

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 539.234

ОПТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ФТОРИДОВ И ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИСПАРЕНИЕМ В ВАКУУМЕ

© 2016 г. В. В. Кириленко^{*}, доктор техн. наук; Б. М. Жигарновский^{*}, канд. хим. наук;
И. П. Малкерова^{*}, канд. хим. наук; В. А. Самохов^{*}, канд. хим. наук;
А. Г. Байрахов^{*}, доктор хим. наук; А. В. Михайлов^{**}, канд. техн. наук;
А. Н. Баранов^{***,****}, аспирант

^{*}Научно-технологический центр “Спектр” Российской академии наук,
Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова, Москва

^{**}АО “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

^{***}Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: a.n.baranov@hotmail.com

Рассмотрены вопросы оптимизации технологических приемов осаждения слоев фторидов и оксидов металлов на оптические элементы. Приведены данные оптических и эксплуатационных характеристик полученных пленок, изготовленных методом испарения в высоком вакууме на серийно выпускаемом оборудовании. Отмечено влияние температуры подложки, остаточного и рабочего давления в вакуумной камере и режима работы ионного источника на перечисленные характеристики.

Ключевые слова: оптические покрытия, оптические характеристики, эксплуатационные характеристики.

Коды OCIS: 160.4760; 310.1860

Поступила в редакцию 13.04.2016.

Основными оптическими параметрами слоев из пленкообразующих материалов являются показатели их преломления и коэффициенты поглощения, определяющие прозрачность покрытия в интересующей области спектра.

Для успешного использования пленок их эксплуатационная прочность должна быть достаточной, чтобы выдерживать последующие этапы технологического процесса и обеспечить необходимый срок службы оптического элемента с покрытием. Важнейшими эксплуатационными характеристиками покрытия являются прочность на истирание и его адгезия. В ряде случаев предъявляются высокие требования к воздействию повышенной влажности, высоких и низких температур и химических реагентов.

Анализ информации как литературной, так и содержащейся в фирменных каталогах, по-

казал, что сведения, касающиеся оптических характеристик тонких пленок, носят противоречивый характер [1–4]. В первую очередь это относится к границам прозрачности, которые в большинстве случаев определяются коэффициентом поглощения материала α . Однако это означает, что при одинаковом коэффициенте поглощения пленки малой толщины будут прозрачны, а при переходе к покрытиям большой толщины (например, в инфракрасной области спектра) – не прозрачны. Кроме того, в различных литературных источниках для одних и тех же материалов зачастую представлены данные о показателе преломления с большим разбросом значений. Это обусловлено различиями методов и условий получения слоев, качества пленкообразующих материалов и несовершенством методик определения оптических констант.

Отсюда вытекает необходимость оптимизации технологии нанесения одиночных слоев, а также необходимость исследования их оптических и эксплуатационных свойств с использованием современных методик.

Оптические и эксплуатационные параметры материала в виде тонкой пленки определяются, прежде всего, составом и чистотой пленкообразующего материала.

Показатель преломления пленки, осажденной методом термического испарения веществ в высоком вакууме, как правило, ниже показателя преломления в массе и может меняться в зависимости от структуры, размера зерна, плотности слоя и других факторов. На микроструктуру, размер зерна и плотность упаковки пленки существенное влияние оказывает температура подложки в момент нанесения покрытия, а также использование и режим работы ионного источника. Пленки, осажденные на нагретую подложку, имеют более высокую плотность и крупнозернистую структуру. На показатель преломления оказывает влияние неоднородность пленки, которая является результатом нестабильности параметров осаждения (давление остаточных газов, скорость осаждения, температура подложки), а также результатом разложения, диссоциации нестойких соединений и смесей в процессе испарения.

Адгезия слоев может быть увеличена за счет предварительной подготовки поверхности детали (очистка, тлеющий разряд, ионная полировка), а также за счет нанесения сверхтонких промежуточных адгезионных слоев. В большинстве случаев адгезия выше у слоев, нанесенных на нагретую подложку.

Осажденные пленки обычно находятся в напряженном состоянии. Возникающие напряжения обусловлены структурой слоя (внутренние напряжения) и различием термических коэффициентов растяжения пленки и подложки (термические напряжения). Напряжения могут приводить к растрескиванию и отслаиванию покрытия от подложки, к несовместимости тонкопленочных комбинаций и к деформации подложки.

Существенное влияние на оптические параметры покрытия оказывают тип и форма источника испарения и материал, из которого он изготовлен.

Все сказанное выше указывает на необходимость тщательной отработки технологических приемов нанесения тонких слоев для обеспече-

ния заданных оптических и эксплуатационных параметров с удовлетворительной воспроизводимостью.

В работе представлены результаты оптимизации технологических приемов нанесения одиночных слоев и исследования их оптических и эксплуатационных характеристик.

Оборудование и методы

Разработка технологии велась на вакуумных установках серии ORTUS-700 (ООО “Изовак”, Беларусь). Установки снабжены откачной системой с турбомолекулярным насосом, позволяющей достичь давления остаточных газов в рабочей камере до 4×10^{-4} Па в автоматическом режиме, нагревателем рабочих образцов до 300 °C, устройством вращения держателя образцов со скоростью до 30 об/мин, двумя электронно-лучевыми испарителями с ускоряющим напряжением до 10 кВ, резистивным испарителем, ионным источником холловского типа для очистки поверхности образцов перед нанесением покрытия и ассистирования слоев во время осаждения. Установки содержат систему фотометрического контроля, осуществляющую контроль оптической толщины слоя в процессе его нанесения на длинах волн видимого и ближнего инфракрасного диапазонов спектра. Покрытия наносились с использованием резистивных и электронно-лучевых испарителей. В качестве резистивных испарителей применялись “лодочки” из молибденовой и tantalовой фольги различных форм и размеров.

Оптические параметры слоев определялись спектрофотометрическими методами [5–7]. Для расчетов по спектрам пропускания пленки наносились на плоскопараллельные пластины из прозрачных в области исследования оптических материалов. Для расчетов по спектрам отражения покрытия наносились на диски клиновидного сечения, показатель преломления определялся в экстремуме первого порядка. Точность определения показателя преломления составляла около 0,005.

Дисперсия показателя преломления рассчитывалась по спектрам отражения, содержащим несколько порядков интерференции в интересующем диапазоне спектра.

Потери на поглощение определялись из спектров пропускания пленок, нанесенных на плоскопараллельные диски, в экстремумах второго и четвертого порядков как разница коэффици-

ентов пропускания подложки с покрытием и чистой подложки [8].

Измерения спектральных коэффициентов отражения и пропускания выполнены на спектрофотометрах *Photon RT*, *Perkin-Elmer-457* и *Specord 75 IR*.

Эксперимент

Фторид магния

Пленки фторида магния, достаточно прозрачные в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) областях спектра от 0,12 до 7 мкм, широко используются в оптическом приборостроении. Особый интерес представляет использование этих пленок в УФ области спектра, так как перечень прозрачных материалов по мере уменьшения длины волны значительно сокращается. Кроме того, пленки MgF₂ по многим своим характеристикам превосходят другие материалы. Для нанесения пленок MgF₂ использовались методы электронно-лучевого и резистивного испарения. Необходимым условием получения небольшого поглощения в слоях MgF₂ в УФ области спектра являлась низкая скорость его осаждения на подложку. Слой MgF₂ осаждался на подложки из флюорита со скоростью конденсации около 1 Å/с при давлении в камере порядка 4×10⁻⁴ Па.

В видимой области спектра показатель преломления пленок MgF₂ составляет 1,38, и дисперсия показателя преломления практически нет. В табл. 1 отражена зависимость показателей преломления и поглощения пленок MgF₂ от длины волны в УФ области спектра, а в табл. 2 – в ИК области при нанесении на холодную и нагретую до 200 °С подложку.

В ИК области спектра используются относительно тонкие слои MgF₂ (менее 1 мкм), так как с увеличением толщины пленки становятся зернистыми и непрочными. Кроме того, в спектральной области 2,7–3,0 мкм отмечается полоса поглощения воды.

Предыдущие работы [9] показывают перспективность использования ионной обработки пленок из MgF₂. Обработка просветляющего покрытия с соответствующим верхним слоем с помощью источника ИОП-2 позволяет получить механическую прочность, оцениваемую значением более 2000 оборотов на приборе СМ-55. Однако одновременно с этим в пленках

Таблица 1. Зависимости показателей преломления (*n*) и поглощения (*k*) пленок MgF₂ от длины волны в УФ области спектра

Длина волны, нм	190	220	250
<i>n</i>	1,43	1,42	1,41
<i>k</i>	0,0002	0,0001	0,00007

Таблица 2. Зависимости показателей преломления (*n*) и поглощения (*k*), коэффициента поглощения (α) пленок MgF₂ от длины волны в ИК области спектра и температуры (*T*) подложки

Длина волны, мкм	1,5	2,5	7	3
<i>T</i> = 25 °C				
<i>n</i>	1,36	1,32	1,28	–
<i>k</i>	0,0001	0,0002	0,0001	–
α , см ⁻¹	–	–	–	2×10 ³
<i>T</i> = 200 °C				
<i>n</i>	1,37	1,35	1,32	–
<i>k</i>	0,0003	0,0006	0,0003	–
α , см ⁻¹	–	–	–	1,5×10 ²

появляется поглощение, связанное с нарушением стехиометрического состава с образованием вакансий фтора [10].

Фторид иттербия

Слои фторида иттербия (YbF₃) наряду со слоями фторида иттрия (YF₃) широко используются в качестве низкопреломляющих покрытий в ИК области спектра. YbF₃ может заменить в тонкопленочной технологии распространенный прежде радиоактивный фторид тория (ThF₄) как безопасный его аналог. Область прозрачности фторида иттербия простирается от видимого диапазона спектра до 12 мкм.

Пленки фторида иттербия осаждались со скоростью 5 Å/с методами электронно-лучевого и резистивного испарения на нагретые до 200 °C подложки из стекла марки СТК-16 и селенида цинка. В табл. 3 приведены зависимости показателей преломления и поглощения пленок YbF₃ от длины волны.

Таблица 3. Зависимости показателей преломления (*n*) и поглощения (*k*) пленок YbF₃ от длины волны

Длина волны, нм	500	2500	10000
<i>n</i>	1,52	1,5	1,48
<i>k</i>	0,0002	0,0001	0,00007

Фторид свинца

Широкое применение в отечественных и зарубежных разработках тонкопленочных покрытий нашли слои фторида свинца. Слои прозрачны в спектральной области 0,3–17 мкм, механически прочны и влагоустойчивы. Оптические характеристики пленки PbF_2 представлены в табл. 4.

Таблица 4. Зависимости показателей преломления (n) и поглощения (k) пленок PbF_2 от длины волны

Длина волны, мкм	0,55	1–2	3–5	8–12	15
n	1,75	1,7	1,68	1,65	1,64
k	0,0006	0,0004	0,0003	0,0004	0,0008

При прогреве подложки перед нанесением пленки значительно увеличивается плотность и прочность слоев PbF_2 , что подтверждается отсутствием полосы поглощения воды в области спектра 2,7–3,0 мкм. Пленки PbF_2 , нанесенные на подложку при температуре 25 °С, на длине волны 3 мкм имели поглощение $1,5 \times 10^2 \text{ см}^{-1}$.

Для нанесения пленок на подложку из германия использовался как метод резистивного испарения из платиновой лодочки, так и электронно-лучевое испарение таблеток при давлении в рабочей камере 4×10^{-4} Па со скоростью конденсации 120–180 нм/мин.

Сульфид цинка

Область прозрачности пленок ZnS составляет 0,4–13 мкм. В случае нанесения на нагретую подложку слои характеризуются высокими эксплуатационными параметрами. Пленки сульфида цинка прозрачны в широком диапазоне ИК спектра. Полоса поглощения воды в спектральной области 2,7–3,0 мкм отсутствует. Оптические характеристики пленок ZnS приведены в табл. 5.

К недостаткам пленок сульфида цинка можно отнести существенную температурную зависимость оптических (показатель преломления, оптическая толщина) и эксплуатационных параметров, что снижает их технологичность. Возможным решением данной проблемы на сегодняшний день является применение ионного ассистирования. Опыт показал, что нанесение ZnS с одновременной бомбардировкой ионами Ar, обладающими в среднем энергией 100 эВ,

Таблица 5. Зависимости показателей преломления (n) и поглощения (k) пленок ZnS от длины волны

Длина волны, мкм	0,55	1,06	3–5	8–12
n	2,3	2,25	2,16	2,12
k	0,0003	0,00004	0,0002	0,0003

Таблица 6. Зависимость показателя преломления (n) пленок ZnS в ИК области спектра (4 мкм) от температуры подложки (T)

$T, ^\circ\text{C}$	n
25	2,16
150	2,18
250	2,22

позволяет получить прочные слои с показателем преломления 2,24 на длине волны 4 мкм при сравнительно низкой температуре в 100 °С.

В табл. 6 отражена зависимость показателя преломления пленок ZnS в ИК области спектра (4 мкм) от температуры.

Для осаждения пленок ZnS на подложки из Si и BaF_2 использовались методы электронно-лучевого и резистивного испарения из молибденовой лодочки при давлении в вакуумной камере 4×10^{-4} Па со скоростью конденсации 120–180 нм/мин.

Оксид иттрия

Пленки оксида иттрия характеризуются низким поглощением в тонких слоях, что позволяет использовать их в спектральной области 0,3–12 мкм. Экспериментально установлено, что сверхтонкие слои Y_2O_3 , нанесенные на подложку, значительно увеличивают адгезию при последующем нанесении других пленок. Пленки имеют значительную полосу поглощения воды в области спектра 2,7–3,0 мкм, что свидетельствует об их значительной пористости при большой толщине. Оптические характеристики пленок Y_2O_3 приведены в табл. 7.

Таблица 7. Зависимости показателей преломления (n) и поглощения (k) пленок Y_2O_3 от длины волны

Длина волны, мкм	0,25	0,33	0,55	1
n	1,82	1,82	1,8	1,78
k	0,0002	0,0003	0,0008	0,0001

Для нанесения пленок Y_2O_3 на подложки из флюорита использовался метод электронно-лучевого испарения при давлении в вакуумной камере 4×10^{-4} Па и скорости конденсации 30–40 нм/мин.

Оксид циркония

Оксид циркония получил широкое распространение в качестве пленкообразующего материала с высоким показателем преломления. Область прозрачности составляет 0,34–7,0 мкм. Однако, как правило, слои используются в диапазоне спектра 0,35–2 мкм. С ростом толщины слоя увеличивается неоднородность показателя преломления ZrO_2 . От условий изготовления существенно зависят показатель преломления и плотность пленок. При температуре подложки 30 °С плотность упаковки пленки ZrO_2 составляет 0,67, при температуре 300 °С – 0,82 [11]. Для получения пленок ZrO_2 использовался метод электронно-лучевого испарения с одновременной бомбардировкой ионами кислорода со средней энергией 100 эВ.

Для получения пленок с малым поглощением в УФ области спектра ZrO_2 следует осаждать с низкой скоростью 2–3 Å/с и поддерживать давление в вакуумной камере $2,66 \times 10^{-3}$ Па постоянной подачей кислорода. Оптические характеристики пленок ZrO_2 приведены в табл. 8.

Таблица 8. Зависимости показателей преломления (n) и поглощения (k) пленок ZrO_2 от длины волны

Длина волны, мкм	0,35	0,55	1
n	2,05	1,99	1,95
k	0,0001	0,0001	0,0001

Определение эксплуатационных характеристик пленок

Определение механической прочности проводилось в соответствии с методикой ОСТ 3-1901-95 [12] на приборе СМ-55. По количеству оборотов (истирание резиновым наконечником), которое испытуемое покрытие выдержало без нарушения целостности, определяют группу механической прочности покрытия. На покрытии после испытания не должно быть сквозной кольцевой, сплошной или прерываю-

Таблица 9. Основные эксплуатационные характеристики исследованных покрытий

Состав покрытия	Температура подложки, °С	Механическая прочность, группа	Влагопрочность, группа
MgF_2	25	III	II
	200	I	I
YbF_3	200	I	I
PbF_2	25	I–II	I–II
	150	I	I
ZnS	25	III	II
	200	I	I
Y_2O_3	25	I	I
	250	I	I
ZrO_2	25	I	I
	250	I	I

щейся царапины. Покрытие I группы прочности должно выдерживать не менее 2000 оборотов на приборе СМ-55, а покрытие II группы – не менее 1000 оборотов. Кроме того, покрытия I–III группы механической прочности допускают чистку батистовой салфеткой с применением спирта или спирто-эфирной смеси.

Определение влагопрочности проводилось в соответствии с методикой ОСТ 3-1901-95 [12] в камере влажности. Первой группе влагопрочности соответствуют пленки, которые сохраняют работоспособное состояние после пребывания в течение 10 сут при относительной влажности 98% и температуре 35 °С, второй – при относительной влажности 80% и температуре 25 °С.

В табл. 9 приведены основные эксплуатационные характеристики исследованных покрытий.

Светорассеяние образцов, измеренное на фотоэлектрическом фотометре ЮС-36, составляет не более 0,025–0,03%.

В заключение отметим, что исследуемые пленкообразующие материалы показали стабильный характер испарения, высокие эксплуатационные параметры, имеют хорошую воспроизводимость по показателю преломления и могут быть предложены для серийных технологических процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.579.21.0015)

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pulker H.K.* Characterization of optical thin films // Appl. Opt. 1979. V. 18. № 19. P. 1969–1977.
2. *Ritter E.* Properties of optical film materials // Appl. Opt. 1991. V. 20. № 1. P. 21–25.
3. *Котликов Е.Н., Иванов В.А., Погарева В.Г., Хонинева Е.В.* Исследование оптических констант пленок из теллуридов свинца и германия // Опт. спектр. 2000. Т. 88. № 5. С. 795–977.
4. *Гусев А.Г., Афанасьев А.Г., Валидов Р.М., Несмелов Е.А.* Оптико-физические свойства пленок фторида висмута // ОМП. 1990. № 5. С. 55–57.
5. *Крылова Т.Н.* Интерференционные покрытия. Л.: Машиностроение, 1973. 224 с.
6. *Хевенс О.С.* Измерение оптических констант тонких пленок / Физика тонких пленок. Т. 2. М.: Мир, 1967. С. 136–185.
7. *Гайнутдинов И.С., Несмелов Е.А., Михайлова А.В., Иванов В.П., Абзалова Г.И.* Свойства и методы получения интерференционных покрытий для оптического приборостроения. Казань: Фэн, 2003. 424 с.
8. *Соколова Р.С.* Светопоглощение в тонких слоях окислов тория, гафния и циркония в ультрафиолетовой области спектра // ОМП. 1974. № 10. С. 20–24.
9. *Миллер В.Т., Первое А.Ф.* Устройство для ионной очистки подложек и полировки слоев // Оптический журнал. 1993. Т. 60. № 2. С. 72–75.
10. *Dumas L.* Optical properties of magnesium fluoride thin films produced by argon ion-beam assisted deposition // J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 2002. V. 20. № 1. P. 102–106.
11. *Ritter E.* Optical film materials and their applications // Appl. Opt. 1976. V. 15. № 10. P. 2318–2327.
12. ОСТ 3-1901-95. Покрытия оптических деталей. Типы, основные параметры и методы контроля. М.: ВНИИМС, 1995. 166 с.