УДК 687.7.022.5

ГИБРИДНОЕ ПРОСВЕТЛЯЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ С АЛМАЗОПОДОБНЫМ СЛОЕМ

© 2015 г. **И. С.Гайнутдинов**[*], доктор техн. наук; **М. Х. Азаматов**[*], канд. техн. наук; **А. В. Михайлов**[**], канд. техн. наук; **А. Н.Галиев**[*]; **И. З. Нуруллин**[*]; **С. Н. Шушарин**

[*]Государственный институт прикладной оптики, г. Казань
[**]Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

E-mail: gipo@telebit.ru

Рассмотрены вопросы разработки защитно-просветляющего покрытия с алмазоподобным слоем для германиевых окон тепловизионных приборов. Разработанное гибридное покрытие имеет повышенное, в сравнении с обычным алмазоподобным покрытием, пропускание в спектральном диапазоне 8–12 мкм.

Ключевые слова: *алмазоподобные пленки углерода, вакуумная установка, показатель преломления, коэффициент экстинкции, коэффициент пропускания.*

Коды OCIS: 160.0160.

Поступила в редакцию 12.11.2014.

Алмазоподобные пленки углерода (АППУ) находят применение в качестве защитно-просветляющих покрытий входных элементов тепловизионных приборов. Востребованность АППУ вызвана сочетанием их уникальных эксплуатационных (механическая прочность, химическая инертность и стойкость к воздействию агрессивных сред) и оптических характеристик (прозрачность в инфракрасном (ИК) спектральном диапазоне). В настоящее время существует несколько технологий получения оптических АППУ, каждая из которых имеет свои достоинства и недостатки.

В применявшейся авторами для получения АППУ вакуумной установке используется технология прямого осаждения из ионного пучка. Источник ионов представляет собой ускоритель ионов с замкнутым дрейфом электронов в анодном слое. Принцип работы источника ионов основан на формировании газового разряда в скрещенных электрическом и магнитном полях над поверхностью анода. Электрическое поле создается подачей на анод напряжения, а магнитное поле создается магнитной системой на основе постоянных магнитов. Рабочий газ поступает непосредственно в разрядную область через газораспределительную систему. Такая компоновка позволяет создать значительный градиент давлений между разрядной областью, где образуются ионы, и объемом вакуумной камеры, что минимизирует влияние внешних процессов на генерацию и ускорение ионов. Это позволяет формировать ионный пучок относительно высокой плотности при незначительном давлении в вакуумной камере. Положительные ионы, образовавшиеся в разрядном промежутке, выталкиваются из него электрическим полем анода, образуя ионный пучок.

В результате деструкции молекул углеводорода происходит осаждение на подложку атомарного углерода. Получаемая при этом пленка является по своей структуре аморфной, содержащей в своем составе кристаллиты как алмазной, так и графитовой фаз углерода, а также связанные и свободные атомы водорода. Из-за наличия атомов водорода в своей структуре такие алмазоподобные пленки называются гидрогенизированными (α-C:H). Соотношение алмазной (sp^3-гибридизация) и графитовой (sp^2-гибридизация) фаз в структуре пленки и относительная доля атомов водорода в ней определяют оптические и прочностные свойства углеродной пленки (прозрачность в ИК области спектра, микротвердость, упругость). Водород в гидрогенизированных α-C:H пленках стимулирует формирование sp^3 связей между атомами углерода, замещая углерод в нанокристаллитах алмазной фазы.

Для просветления германиевых элементов, работающих в окне прозрачности атмосферы 8–12 мкм, по указанной технологии наносился слой алмазоподобного углерода, оптическая

толщина g которого составляет четверть длины волны λ_0, соответствующей середине рабочего спектрального диапазона (g = 10/4 = 2,5 мкм). Максимальное значение коэффициента пропускания в рабочем спектральном диапазоне просветленного таким образом германия составляет 60,5%, а среднее значение коэффициента пропускания в спектральном диапазоне от 8 до 12 мкм равняется 58,3%. Спектральная характеристика пропускания полученного АППУ приведена на рис. 1 (кривая *1*). Нанесение на обратную сторону германиевого элемента широкополосного интерференционного покрытия на основе диэлектрических и полупроводниковых материалов позволяет поднять среднее значение коэффициента пропускания в рабочем спектральном диапазоне до 88,3%, а максимальное значение до 92,5% (кривая *1* на рис. 2).

Несмотря на высокую механическую прочность получаемого описанным методом АППУ и его стойкость к воздействию климатических факторов и агрессивных сред, применяемость его в современных тепловизионных приборах ограничена. Сдерживающим фактором является недостаточно высокое пропускание в рабочем спектральном диапазоне. Для сравнения: нанесение двухстороннего широкополосного интерференционного просветляющего покрытия позволяет получить элементы с максимальным значением коэффициента пропускания 99% и средним значением коэффициента пропускания не менее 96%.

Причиной недостаточной прозрачности получаемых пленок является поглощение в рабочем спектральном диапазоне, составляющее 350–370 см$^{-1}$. Анализ результатов спектрофотометрических измерений (коэффициенты пропускания и отражения образцов с алмазоподобными пленками, расчеты по методу Крамерса–Кронига) позволили определить оптические постоянные получаемой пленки в рабочем спектральном диапазоне 8–12 мкм.

Метод Крамерса–Кронига применим для поглощающих пленок, для которых комплексный показатель преломления $\hat{n}$ полностью описывает оптические свойства среды при заданной толщине пленки d

$$\hat{n} = n - ik, \tag{1}$$

где n – показатель преломления, k – коэффициент экстинкции.

Метод позволяет определить n и k в широкой спектральной области на основе измерения спектра отражения $R(\upsilon)$, что выгодно отличает его от других методов, требующих большего числа измеряемых величин.

Комплексный коэффициент отражения на частоте ν может быть представлен в виде

$$\hat{r}(\upsilon) = \left[R(\upsilon)\right]^{1/2} \exp\left(i\Phi(\upsilon)\right), \tag{2}$$

где $R(\upsilon)$ – измеряемое значение коэффициента отражения (по мощности) на частоте υ, $\Phi(\upsilon)$ – фаза комплексного коэффициента отражения. Фаза Φ и амплитуда R комплексного коэффициента отражения связаны между собой соотношением Крамерса–Кронига

$$\Phi(\upsilon_0) = (-\upsilon_0 / \pi) \int \left(\ln R(\upsilon) / \left(\upsilon_0^2 - \upsilon^2\right)\right) d\upsilon. \tag{3}$$

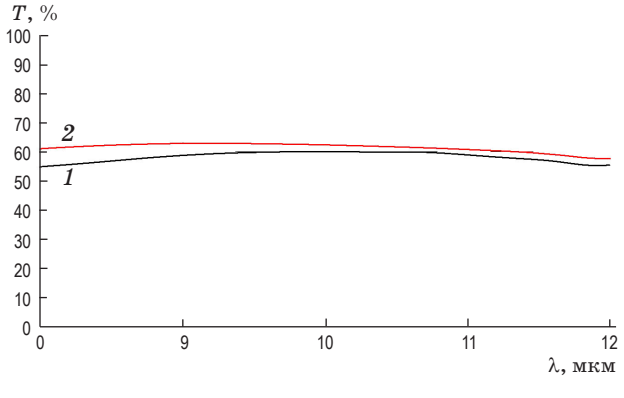

Рис. 1. Спектральная характеристика пропускания германиевой пластины, на одну поверхность которой нанесено алмазоподобное покрытие (*1* – АППУ с оптической толщиной равной 2,5 мкм, *2* – гибридное покрытие).

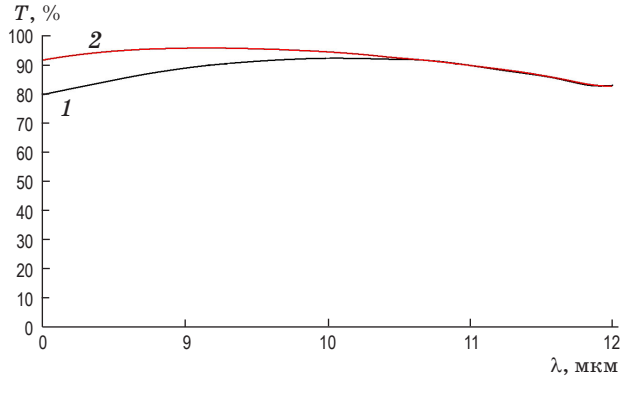

Рис. 2. Спектральная характеристика пропускания германиевой пластины, на одну поверхность которой нанесено алмазоподобное покрытие, а на другую широкополосное просветление (*1* – АППУ с оптической толщиной равной 2,5 мкм, *2* – гибридное покрытие).

Оптические постоянные n и k рассчитываются из формулы Френеля, которая, например, для S -поляризации света имеет вид

$$\hat{n}^2(v)=\left[n(v)-ik(v)\right]^2=$$
$$\left[\left(\left(\hat{r}_s^2(v)+1\right)/\left(\hat{r}_s^2(v)-1\right)\right)^2\cos^2\theta+\sin^2\theta\right], \quad (4)$$

где θ – угол падения света.

В результате проведенных расчетов с учетом погрешностей измерений нами были получены следующие значения оптических постоянных пленки гидрогенизированного алмазоподобного углерода:

– действительная часть комплексного показателя преломления $n = 1{,}96 \pm 0{,}08$;

– мнимая часть комплексного показателя преломления (коэффициент экстинкции) $k = 0{,}03 \pm 0{,}01$.

Поглощение в пленках гидрогенизированного алмазоподобного углерода вызваны физико-химическими особенностями их структуры – валентными колебаниями C-C, C-H связей, наличием атомов с sp^3 и sp^2 связями, атомов свободного водорода, снижающего прозрачность пленки. Изменение технологических параметров осаждения при используемом методе позволяет незначительно уменьшить поглощение за счет изменения структуры пленки [1–3], что может дать увеличение пропускания в рабочем спектральном диапазоне не более чем на 1%.

В последние годы ведутся исследования по разработке так называемых “гибридных” алмазоподобных покрытий, в которых слой алмазоподобного углерода наносится не на чистую подложку, а на предварительно нанесенную комбинацию слоев различных пленкообразующих материалов [4]. Толщины и порядок чередования, предварительно напыленных слоев, рассчитываются таким образом, чтобы нанесение на них алмазоподобного слоя определенной толщины могло обеспечить наибольшее пропускание в рабочем спектральном диапазоне.

Синтез покрытий, обеспечивающих достижение заданных оптических параметров, в настоящее время не представляет технической сложности. Проблема заключается в прочности получаемых при этом покрытий. Вследствие своих физико-химических свойств пленка углерода образует прочное соединение не со всеми материалами. Прежде всего, необходимо отметить, что она обладает меньшей эластичностью (упругостью), чем пленки большинства диэлектрических и полупроводниковых материалов. Вследствие этого, сцепление (когезия) пленок углерода с пленками этих материалов является недостаточной. Коэффициент упругости алмазоподобных пленок зависит от соотношения sp^3 и sp^2 связей между атомами углерода, определяющих соответственно алмазную и графитовую фазу пленок. Варьируя это соотношение, можно изменять такие параметры пленки, как твердость и упругость. Содержание водорода в алмазоподобной пленке также оказывает влияние на ее свойства. Увеличение количества связанного водорода уменьшает показатель преломления пленки и ее твердость. При количественном содержании водорода более 40% пленка становится полимероподобной. Кроме того, важную роль играют большие внутренние напряжения АППУ. Алмазоподобные пленки обладают напряжениями сжатия. Причем, чем большее количество свободных атомов водорода содержит пленка, тем больше значение сжимающих напряжений. Атомы связанного водорода (замещающего в узлах нанокристаллитов атомы углерода), наоборот, способствуют релаксации внутренних напряжений в пленке.

Нами были проведены эксперименты по нанесению слоя алмазоподобного углерода на пленки различных материалов (сульфид цинка, фторид иттрия, оксид иттрия, германий) и исследованы прочностные характеристики таких покрытий. Таким образом, экспериментально было установлено, что из всех проверенных пленкообразующих материалов, используемых для нанесения предварительных слоев гибридного алмазоподобного покрытия наилучшей когезией с пленкой α-C:H обладает германий.

В результате проведенных расчетов с помощью компьютерной программы оптимизации была рассчитана конструкция гибридного алмазоподобного покрытия. Покрытие представляет собой чередующиеся слои ZnS, YF_3, Ge, α-C:H, толщины которых оптимизированы для получения наибольшего пропускания в спектральном диапазоне от 8 до 12 мкм. Рассчитанная конструкция кроме высокого пропускания обеспечивает и хорошие прочностные характеристики покрытия. Нанесение слоя алмазоподобного углерода на германиевый слой дает хорошее сцепление, относительно небольшие толщины слоев способствуют получению пленки с небольшими внутренними напряжениями. Порядок чередования слоев в покрытии обеспечивает компенсацию напряжений слоев и снижение результирующих внутренних напряжений.

Для измерения внутренних напряжений использовался метод прогиба, при котором внутренние напряжения определяются измерением прогиба центра круглой кварцевой пластины после нанесения на нее покрытия.

Измерение прогиба происходило определением разницы количества интерференционных полос, образующихся между диском и оптически плоской поверхностью подложки, до и после нанесения на нее пленки. Измерения проводились на интерферометре ИПК-100, позволяющем регистрировать изменение интерференционной картины с погрешностью не более 0,01 полосы на длине волны $\lambda = 0{,}546$ мкм (излучение ртутной лампы, являющейся источником света). Внутренние напряжения в пленке рассчитывались по формуле

$$\sigma = \left(4Ed^2\Delta\right) / \left(3(1-\upsilon)D^2 t\right), \qquad (5)$$

где E – модуль Юнга, для кварца равный $73{,}6\times10^9$ Па, υ – коэффициент Пуассона ($\upsilon = 0{,}16$), Δ – прогиб поверхности пластины, вызванный наличием напряжений в пленке, D – диаметр пластины (44 мм), d – толщина пластины (1,5 мм), t – толщина пленки, измеренная с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Величина прогиба рассчитывалась согласно выражению

$$\Delta = (\lambda / 2)\Delta N, \qquad (6)$$

где $\lambda = 0{,}546$ мкм; $\Delta N = N_1 - N_2$ – разность количества интерференционных колец до и после нанесения пленки.

Рассчитанное по формуле (5) значение внутренних напряжений сжатия слоя алмазоподобного углерода толщиной 1,2 мкм составляет $0{,}9\times10^9$ н/м^2.

Спектральные характеристики пропускания полученного гибридного алмазоподобного покрытия представлены кривыми *2* на рис. 1 и 2. Спектральные характеристики измерялись на германиевом образце-свидетеле толщиной 1 мм, на обратную сторону которого было нанесено широкополосное просветляющее покрытие. Среднее значение коэффициента пропускания в спектральном диапазоне от 8 до 12 мкм составило 94,0%.

Таким образом, разработанное и изготовленное гибридное просветляющее покрытие со слоем алмазоподобного углерода наряду с отличными прочностными свойствами обладает коэффициентом пропускания, превышающим значения коэффициента пропускания обычного АППУ на 3,7%.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаев А.А, Султанов С.Б., Абдулвагабов М.Ш., Теруков Е.И.* Электрические, оптические и механические свойства аморфного гидрогенизированного углерода, полученного при различных условиях осаждения // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45. Вып. 1. С. 120–122.
2. *Черных П.Н.* Развитие ионно-пучковых методов для исследования нанокомпозитных гидрогенизированных алмазоподобных пленок и многослойных ультратонких структур // Дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2009. 103 с.
3. *Пшеничнюк С.А., Юмагузин Ю.М.* Химическая чистота алмазоподобных пленок, полученных методом ионно-лучевого осаждения // Журнал технической физики. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 99–103.
4. *Degel M., Gittler E.* Multispectal optical coatings are tough, versatile for IR applications // Fotonics spectra. 2013. N. 3. P. 56–58.