

Л. А. ГУБАНОВА, В. А. ЗВЕРЕВ

СОЗДАНИЕ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СМЕСОВЫХ ПЛЕНОК

Рассмотрены возможности создания новых пленкообразующих материалов с улучшенными, по сравнению с традиционными материалами, механическими свойствами (адгезия к подложке, механические напряжения, твердость и т.д.) на основе смесовых пленок.

***Ключевые слова:** смесовые пленки, вакуумное напыление, механические напряжения, адгезия, микротвердость.*

Основным для получения заданной спектральной характеристики осаждаемого покрытия параметром пленкообразующего материала (ПОМ) является показатель преломления. Однако при практическом применении покрытий не менее важную роль играет адгезия к подложке, стойкость к воздействию окружающей среды, механическая прочность. Лишь немногие материалы в достаточной степени удовлетворяют всем предъявляемым требованиям. При

создании систем слоев, формирующих интерференционное покрытие, требуется большая разница между показателями преломления ПОМ, формирующих данное покрытие. Для создания различных типов интерференционных покрытий с требуемыми оптическими характеристиками используются материалы с предельным значением показателя преломления: высоким показателем преломления обладает диоксид титана (TiO_2), низким — фторид кальция (CaF_2), пленки, образованные из диоксида кремния (SiO_2), отличаются стабильностью показателя преломления при формировании их любым методом. Перечисленные ПОМ характеризуются отсутствием поглощения в видимой области спектра. Ряд других ПОМ характеризуется сильно выраженными механическими свойствами: хорошей адгезией к подложке — диоксид кремния (SiO_2), высокой твердостью — диоксид гафния (HfO_2) и т.д.

Для создания покрытий с нужным сочетанием оптических и механических свойств используются смесовые пленки, т.е. оптически однородные материалы, образованные двумя или более ПОМ. Смесью материалов можно считать оптически однородной, если размер неоднородностей в ней не превышает $1/10$ длины волны.

В общем случае зависимость механических свойств от состава смесовой пленки меняется нелинейным и довольно сложным образом. Особого внимания заслуживает тот факт, что небольшие изменения состава могут приводить к значительным изменениям механических свойств.

Снижение механических напряжений осаждаемых пленок. Механические напряжения, возникающие в осаждаемых пленках, могут приводить к негативным последствиям, таким как отслаивание осажденных покрытий, деформация или даже разрушение подложки. При синтезе многослойных систем это требует ограничения геометрической толщины слоев, формирующих интерференционное покрытие, и ограничения их числа.

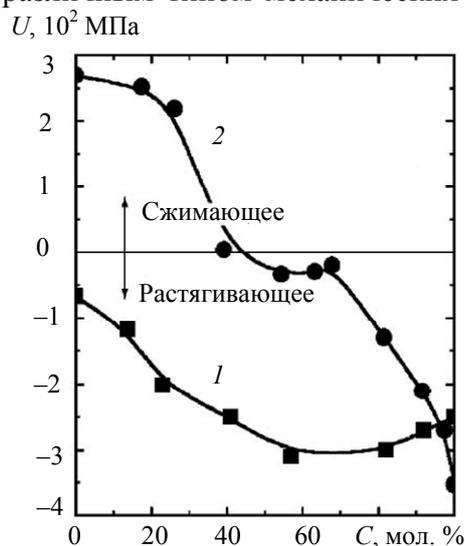
Различают два типа механических напряжений: сжимающие и растягивающие. Наличие напряжений в пленке может привести к искажению поверхности оптического элемента и разрушению покрытия. Для устранения этого дефекта целесообразно использовать слои, у которых напряжения имеют противоположные знаки, и подбирать конструкцию покрытия такую, чтобы в нем происходила взаимная компенсация напряжений.

Можно выделить два подхода к снижению остаточных напряжений при осаждении смесовых пленок: смешивание материалов с одинаковым или различным типом механических напряжений. В обоих случаях чаще всего возникает сильно нелинейная зависимость напряжений смесовых пленок от их состава.

При смешивании материалов с одинаковым типом механических напряжений остаточное напряжение U смесовой пленки может и уменьшаться ($\text{SiO}_2\text{—ZrO}_2$ [1], $\text{MgF}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ см. рисунок, кривая 1 [2]), и увеличиваться ($\text{SiO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ [3]) по сравнению с чистыми компонентами (C — концентрация MgF_2).

При смешивании материалов с различным типом механических напряжений всегда возможно получить состав, при котором происходит полная взаимная компенсация напряжений и остаточное напряжение смесовой пленки равно нулю ($\text{MgF}_2\text{—ZnS}$, кривая 2 [2], Si—ZnSe [4]).

Возникающие в многослойных системах механические напряжения пропорциональны разнице в значениях напряжения образующих их пленок. В ряде работ [4, 5] сравнивались остаточные напряжения в двуслойных системах с различными значениями показателя преломления. Было установлено, что чем больше разница показателей преломления образующих эти системы пленок, тем выше возникающие механические напряжения.



Повышение твердости материалов. Фториды магния (MgF_2) и кальция (CaF_2) — материалы с низким показателем преломления. Однако их низкая твердость снижает механические свойства получаемых покрытий. Для повышения твердости было предложено [7, 8] смешивать их с материалами с высокой твердостью. Однако стоит учитывать, что добавление других материалов не должно приводить к значительному увеличению показателя преломления, так как в этом случае теряется основное преимущество этих материалов. Для повышения твердости данной смеси были предприняты попытки добавления HfO_2 [7] и TiO_2 [8] к MgF_2 .

Добавление 16 % по массе диоксида гафния (HfO_2) к фториду магния (MgF_2) приводит к увеличению показателя преломления на 5 % по сравнению с чистым MgF_2 (с 1,380 до 1,447). Твердость таких пленок возрастает на 75 % (с 1920 до 3407 МПа). Однако дальнейшее увеличение содержания HfO_2 нецелесообразно, так как в этом случае образуется материал, показатель преломления которого больше, чем у SiO_2 (1,45), который обладает отличными механическими свойствами.

Твердость смесовых пленок $MgF_2—TiO_2$ [8] может быть даже больше, чем у исходных материалов. Аналогичная зависимость наблюдается для смесовой пленки из диоксида титана и фторида кальция [9]. Однако и в этих случаях возможности применения ПОМ с высоким значением показателя преломления ограничены показателем преломления SiO_2 .

Получение аморфной структуры. Для практического использования тонкопленочных структур предпочтительно аморфное состояние пленок. По сравнению с аморфными микрокристаллические пленки обладают большей площадью свободной поверхности, на которой происходит адсорбция воды, при этом возможно достаточно существенное изменение оптических свойств пленок. Кроме того, шероховатость аморфных пленок ниже, чем микрокристаллических, что приводит к уменьшению рассеяния света. Зачастую поглощение в пленках с аморфной структурой также меньше, в основном за счет меньшего количества ненасыщенных связей.

Особый интерес представляет тот факт, что при совместном осаждении двух материалов, один из которых образует аморфную фазу, а второй — микрокристаллическую, возможно формирование полностью аморфной смесовой пленки. Для этого доля компонента, образующего микрокристаллическую пленку, должна быть достаточно малой. При дальнейшем увеличении содержания компонента, осаждающегося в микрокристаллической фазе, происходит образование структуры, в которой микрокристаллы расположены в аморфной матрице [8].

Стабилизация в определенной кристаллохимической фазе. Кристаллохимическое состояние материалов в смесовой пленке может отличаться от состояния, характерного для чистых веществ.

Например, при добавлении TiO_2 к CaF_2 происходит смена преимущественного направления роста с (311) на (220) [9].

Некоторые ПОМ могут иметь несколько стабильных кристаллохимических модификаций и/или стехиометрических составов с различным значением показателя преломления. Это приводит к непредсказуемой погрешности показателя преломления осаждаемых пленок. Известно [10], что добавка различных компонентов может приводить к стабилизации таких материалов в определенной кристаллохимической фазе.

Оксид магния стабилизирует диоксид циркония в кубической фазе, а оксид алюминия — в тетрагональной. Одновременное добавление обоих оксидов в определенном соотношении приводит к формированию аморфной структуры на основе диоксида циркония [11].

Улучшение адгезии пленок и подложки. Одной из эксплуатационных характеристик интерференционных покрытий является адгезия, на нее оказывают влияние не только качество поверхности оптического элемента и его чистота, но и совместимость ПОМ с материалом подложки. Поскольку оптические стекла являются многокомпонентными материалами, то для увеличения адгезии необходимо вводить в состав ПОМ химические соединения, присутствующие в материале, из которого изготовлен оптический элемент.

Фторид кальция обладает очень плохой адгезией с большинством оптических материалов, что является причиной малого использования при конструировании интерференционных покрытий, несмотря на его уникальные оптические свойства: прозрачность в ультрафиолетовой области спектра и низкий показатель преломления.

Для улучшения адгезии применяется диоксид титана: например, добавка 6 % диоксида титана к фториду кальция по массе приводит к увеличению показателя преломления смешанной пленки с 1,198 до 1,297, при этом адгезия к подложке возрастает с 19,1 до 64,1 Н/мм² [9].

Таким образом, смешанные пленки являются перспективным материалом для создания всех видов интерференционных покрытий, а также для получения покрытий, обладающих выдающимися сочетаниями оптических и механических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pond B. J., DeBar J. I., Carniglia C. K., Raj T. Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films // *Applied Optics*. 1989. Vol. 28, N 14/15. P. 2800—2805.
2. Tae Uk Ryu, Sung Hong Hahn, Sok Won Kim, Eui Jung Kim. Optical, mechanical and thermal properties of MgF₂-ZnS and MgF₂-Ta₂O₅ composite thin films deposited by coevaporation // *Opt. Eng.* 2000. Vol. 39, N 12. P. 3207—3213.
3. Chien-Jen Tang, Cheng-Chung Jaing, Kai Wu, Cheng-Chung Lee. Residual stress of graded-index-like films deposited by radio frequency ion-beam sputtering // *Thin Solid Films* 517 (2009) 1746—1749.
4. Gluck N. S., Taber D. B., Heuer J. P., Hall R. L., Gunning W. J. Properties of mixed composition Si/ZnSe and ZnSe/LaF₃ infrared optical thin films // *Applied Optics*. 1992. Vol. 31, N 28. P. 6127—6132.
5. Chien-Jen Tang, Cheng-Chung Jaing, Kun-Hsien Lee, Cheng-Chung Lee. Effect of thermal annealing on the optical properties and residual stress of graded-index-like films deposited by radio-frequency ion-beam sputtering // *Applied Optics*. 2011. Vol. 50, N 9. P. C62—C68.
6. Chien-Jen Tang, Cheng-Chung Jaing, Kuan-Shiang Lee, Cheng-Chung Lee. Residual stress in Ta₂O₅-SiO₂ composite thin-film rugate filters prepared by radio frequency ion-beam sputtering // *Applied Optics*. 2008. Vol. 47, N 13. P. C167—C171.
7. Tsou Y., Ho F. C. Optical properties of hafnia and coevaporated hafnia:magnesium fluoride thin films // *Applied Optics*. 1996. Vol. 35, N 25. P. 5091—5094.
8. Rung-Ywan Tsai, Mu-Yi Hua. Microstructural, optical, and mechanical properties of reactive electron-beam-coevaporated TiO₂-MgF₂ composite films // *Applied Optics*. 1996. Vol. 35, N 25. P. 5073—5079.
9. Rung-Ywan Tsai, Sen-Chrong Shiau, Doris Lin, Fang Chuan Ho, and Mu-Yi Hua. Ion-assisted codeposition of CaF₂-rich CaF₂-TiO₂ composites as infrared-transmitting films // *Applied Optics*. 1999. Vol. 38, N 25. P. 5152—5457.
10. Shih Chao, Wen-Hsiang Wang, and Cheng-Chung Lee. Low-loss dielectric mirror with ion-beam-sputtered TiO₂-SiO₂ mixed films // *Applied Optics* 2001. Vol. 40, N 13. P. 2177—2182.
11. Sahoo N. K. and Shapiro A. P. MgO-Al₂O₃-ZrO₂ amorphousternary composite: a dense and stable optical coating // *Applied Optics*. 1998. Vol. 37, N 34. P. 8043—8056.

Сведения об авторах

- Людмила Александровна Губанова** — д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптических технологий;
E-mail: LA7777@mail.ru
- Василий Александрович Зверев** — аспирант; Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра оптических технологий; E-mail: zverev.vasily35530@gmail.com

Рекомендована факультетом ОИСТ

Поступила в редакцию
25.11.11 г.