

УДК 535.323

© Е. Н. Котликов, Ю. А. Кузнецов, Н. П. Лавровская, А. Н. Тропин

ОПТИЧЕСКИЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

В работе приведены области прозрачности и показатели преломления широко применяемых оптических пленок, полученных термическим испарением в вакууме. Для некоторых наиболее употребительных веществ приведены спектральные зависимости показателей преломления и поглощения, определенных авто-рами для видимого и ИК диапазонов спектра.

ВВЕДЕНИЕ

Для реализации интерференционных покрытий (ИП) в инфракрасной области спектра требуются прозрачные оптические пленки с различными коэффициентами преломления и минимальным коэффициентом поглощения в требуемой области спектра. Оптические свойства пленок сильно зависят от способа получения слоев, от технологических режимов — температуры подложки, скорости осаждения, остаточного давления в вакуумной камере, — используемых при изготовлении пленкообразующих материалов, и отличаются от оптических констант исходных веществ. Поэтому для успешного синтеза любого оптического покрытия должны быть с достаточной степенью точности определены оптические характеристики получаемых на практике тонких пленок. Под оптическими характеристиками понимаются спектральные зависимости показателя преломления $n(\lambda)$ и показателя поглощения $k(\lambda)$. Здесь $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ являются действительной и мнимой частями комплексного показателя преломления $\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) - ik(\lambda)$ соответственно.

Необходимость учета дисперсии показателей преломления и поглощения пленкообразующих веществ при синтезе многослойных ИП продемонстрирована в работах [1, 2]. В связи с этим возникает проблема создания базы данных по оптическим константам тонких пленок, которая может быть также заложена и в программу для расчета покрытий с требуемыми спектральными характеристиками.

Наиболее полный список веществ, которые могут быть использованы в качестве пленкообразующих, содержит более 200 веществ. Реально в видимой области спектра широко используется порядка 20 типов диэлектрических пленок. Примерно такое же количество используется и в ИК-области спектра.

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Известно [1–6], что халькогениды на основе сульфидов, селенидов и теллуридов (ZnS, ZnSe, As₂S₃, As₂Se₃, PbSe, PbTe, GeTe и Ge), а также фториды (BaF₂, PbF₂, SrF₃, YF₃) являются перспективными пленкообразующими материалами для изготовления интерференционных покрытий различного назначения. Также некоторые оксидные пленки типа SiO₂, TiO₂, Y₂O₃, HfO₂, ZrO₂ применяются в ИК-диапазоне вплоть до 10–13 мкм [1, 3, 4]. По литературным данным, особенно успешным является применение этих материалов при совместной ионной бомбардировке инертными газами. Оптические константы массивных образцов хорошо известны и опубликованы в ряде работ [7–9]. Значения показателей преломления некоторых наиболее распространенных материалов в ИК-области спектра, которые также широко используются при изготовлении пленок, приведены в табл. 1.

Свойства оптических пленок зависят в первую очередь от способа изготовления и используемых при их изготовлении пленкообразующих материалов. Наиболее распространенным способом нанесения тонких пленок и интерференционных покрытий является термическое испарение в вакууме. Термическое (резистивное) испарение имеет ряд модификаций. Они включают испарение из тиглей, лодочек, электронно-лучевое испарение, ионное ассистирование. При получении высококачественных интерференционных покрытий к ним в целом и к отдельным пленкам применяется ряд требований по оптическим и механическим свойствам.

Ниже, на рис. 1, мы приводим основные характеристики 22 пленкообразующих материалов [1–6]. Все материалы, кроме радиоактивного ThF₄, апробированы и использовались нами при проектировании и изготовлении интерференционных

Табл. 1. Значения показателей преломления некоторых оптических материалов, прозрачных в ИК-области спектра [7–9]

Материал	$n_{\lambda = 1 \text{ мкм}}$	$n_{\lambda = 2 \text{ мкм}}$	$n_{\lambda = 5 \text{ мкм}}$	$n_{\lambda = 10 \text{ мкм}}$
Ge	—	4.12	4.02	4.00
Si	3.57	3.46	3.42	3.42
ZnS	2.29	2.26	2.25	2.20
ZnSe	2.48	2.43	2.42	2.41
BaF ₂	1.47	1.46	1.45	1.40
CaF ₂	1.43	1.42	1.40	—
PbF ₂	1.74	1.72	1.71	1.63
PbTe	—	—	5.83	5.71
As ₂ S ₃	2.48	2.43	2.41	2.38
As ₂ Se ₃	2.92	2.81	2.78	2.76

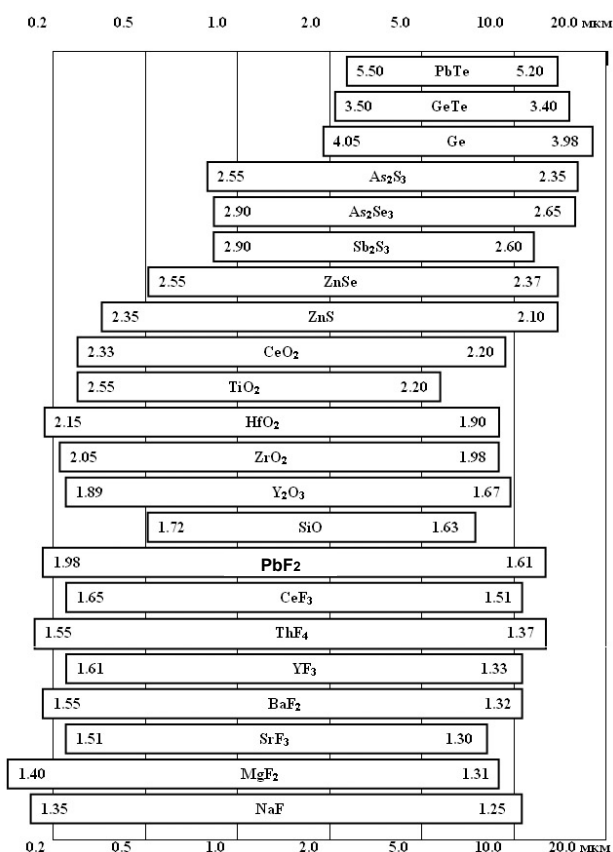


Рис. 1. Область прозрачности и показатели преломления пленок

покрытий ИК-диапазона спектра. Наиболее важной характеристикой пленок является область прозрачности и показатель преломления пленок в этой области. Приведенные на рис. 1 результаты относятся к пленкам, полученным резистивным и электронно-лучевым испарением в типичных условиях, т. е. при температуре подложек порядка 50–150 °С. Верхний предел температуры подложки, как правило, определяется температурой испарения пленкообразующего вещества. Чем она выше, тем выше можно нагревать подложку во время напыления. Максимальный нагрев подложки (до 350 °С) используется для получения плотных пленок оксидов.

Данные по физическим свойствам пленок приведены в табл. 2 [1–6]. В этой же таблице даны способы испарения материалов. Электронно-лучевое испарение (ЭЛИ) является предпочтительным перед испарением из лодочек или тиглей с прямым нагревом, т. к. дает более чистые пленки. В электронно-лучевом испарителе поток электронов в электрическом поле ускоряется до энергии 6–12 кэВ и фокусируется на поверхность испаряемого материала, помещенного в тигель. При столкновении большая часть кинетической энергии превращается в тепловую энергию, и при этом могут быть получены температуры свыше 3000 °С. Тигель непрерывно охлаждается водой, следовательно, взаимодействие между испаряемым веществом и материалом тигля практически отсутствует. Кроме того, при электронно-лучевом испарении на подложку попадает поток как нейтральных частиц,

Табл. 2. Физические свойства оптических пленок

№	Материал	ρ_f , г/см ³	Растворимость в воде при 20 °С, г/(100 см ³)	$T_{пл}$, °С	$T_{усл}^*$, °С	Метод нанесения	Отн. плотность q при $T_{подл}$
1	PbTe	8.2	Малорастворим	917	800	Мо	—
2	GeTe	—	Не растворяется	—	—	Та, Мо	≥ 0.99 при 100 °С
3	Ge	5.4	Не растворяется	940	1400	ЭЛИ	≥ 0.97 при 250 °С
4	As ₂ S ₃	3.20	$1.7 \cdot 10^{-3}$ при 100 °С	200	200	Та, Мо	1 при 50 °С
5	As ₂ Se ₃	—	$1.5 \cdot 10^{-3}$ при 100 °С	200	200	Та, Мо	1 при 50 °С
6	Sb ₂ S ₃	4.1	—	550	550	Та, Мо	≥ 0.99 при 100 °С
7	ZnSe	5.4	Не растворяется	1526	850	Та, Мо, ЭЛИ	1 при 100 °С
8	ZnS	4.8	$6.5 \cdot 10^{-5}$	1850	970	Та, Мо, ЭЛИ	≥ 0.85 при 25 °С ≥ 0.95 при 150 °С
9	CeO ₂	7.13	Малорастворим	1950	1850	ЭЛИ	> 0.90 при 250 °С
10	TiO ₂	4.17	Малорастворим	1870	1700	ЭЛИ	> 0.90 при 250 °С
11	HfO ₂	—	Малорастворим	2770	2100	ЭЛИ	—
12	ZrO ₂	5.9	Малорастворим	2700	2000	ЭЛИ	0.67 при 25 °С ≥ 0.82 при 200 °С
13	ThO ₂	—	Малорастворим	—	—	ЭЛИ	—
14	Y ₂ O ₃	4.84	Не растворяется	2410	2400	ЭЛИ	≥ 0.95 при 350 °С
15	SiO	2.1	Не растворяется	1705	1100	Та, W, ЭЛИ	≥ 0.95 при 250 °С
16	PbF ₂	8.2	$6.4 \cdot 10^{-2}$	855	750	Pt, C, ЭЛИ	≥ 0.97 при 150 °С
17	CeF ₃	6.2	Малорастворим	1460	1250	Та, W, ЭЛИ	0.80 при 25 °С
18	ThF ₄	6.3	Малорастворим	1110	950	Та, Мо	≥ 0.94 при 150 °С
19	YF ₃	—	Малорастворим	—	—	Та, W, ЭЛИ	—
20	BaF ₂	4.83	0.17	1280	1130	Та, W, ЭЛИ	0.82 при 25 °С
21	CaF ₂	3.18	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1360	1200	Та, W	0.75 при 25 °С
22	SrF ₃	4.24	0.011	1190	1100	Та, W	0.7 при 25 °С
23	MgF ₂	3.1	$7.6 \cdot 10^{-3}$	1263	1150	Та, W, ЭЛИ	0.7 при 25 °С ≥ 0.95 при 300 °С
24	NaF	2.85	4.22	988	850	Pt, C, ЭЛИ	≥ 0.95 при 70 °С

* $T_{усл}$ — приблизительная температура испарения

так и ионов испаряемого вещества. Таким образом, косвенно реализуется метод ионного ассистирования, в котором одновременно с потоком атомов на подложку подается поток ионов с энергией, выше тепловой. Дополнительная бомбардировка ионами поверхности увеличивает адгезию пленок к подложке и между собой и увеличивает плотность пленок.

В табл. 2 указан материал, из которого может быть испарено вещество. Наиболее распространенными материалами для лодочек и тиглей являются тантал, вольфрам и молибден (Ta, W, Mo). При напылении диэлектриков определяющим при выборе материала является температура испарения вещества. При выборе материала лодочек на первое место выходит вольфрам.

Также в табл. 2 приведена относительная плотность q для фиксированной температуры, которая определяется отношением плотности пленки ρ_f к плотности массивного образца ρ_m . Относительная плотность (коэффициент упаковки, коэффициент заполнения) связана с показателем преломления массивного образца и пленки соотношением [10]

$$q = \frac{\rho_f}{\rho_m} = \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \cdot \frac{n_m^2 + 2}{n_m^2 - 1}, \quad (1)$$

где n_f и n_m — показатели преломления пленки и массивного образца соответственно. Используя формулу (1) и значение q для фиксированной температуры подложки из табл. 2, можно определить значение коэффициента преломления пленки при известном значении коэффициента преломления монокристалла. Такую же простую связь между одним параметром при напылении и спектром поглощения найти не удастся.

Поведение показателя преломления практически одинаково у всех веществ. Справа от коротковолновой полосы поглощения показатель преломления сначала быстро убывает, затем остается практически постоянным или незначительно убывает до длинноволновой полосы поглощения, вблизи которой он снова начинает резко уменьшаться.

Исследование оптических свойств пленок элементарного германия, теллуридов свинца и германия представляет особый интерес по той причине, что из всех известных пленкообразующих материалов эти вещества обладают самыми большими значениями показателя преломления (рис. 2). В процессе конструирования интерференционной системы использование пары материалов с большим значением отношения показателей преломления позволяет при относительно небольшом числе слоев интерференционного покрытия обеспечить широкую область фильтрации излучения и высокую контрастность фильтров.

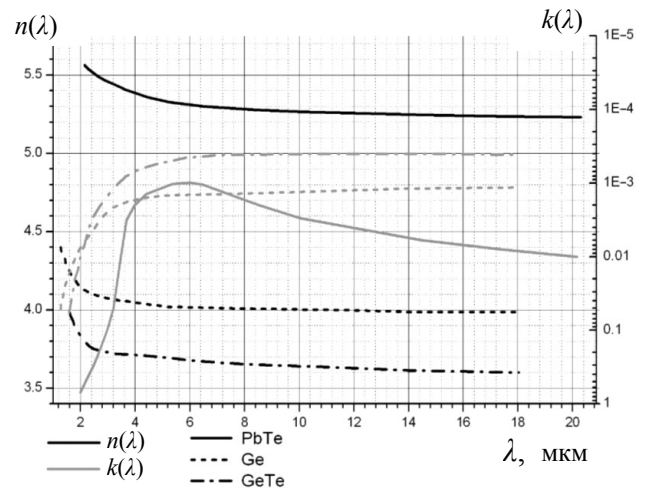


Рис. 2. Дисперсия оптических констант пленок PbTe, Ge и GeTe

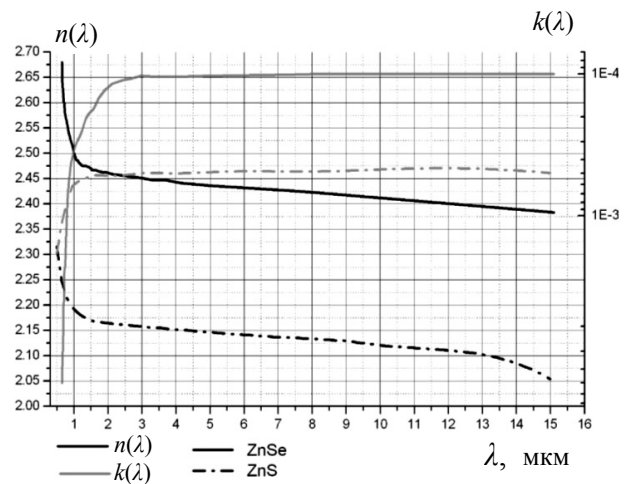


Рис. 3. Дисперсия оптических констант пленок ZnS и ZnSe

Оптические свойства пленок сульфида и селенида цинка достаточно хорошо изучены. Отсутствие линий поглощения в широком рабочем диапазоне позволяет успешно использовать пленки этих веществ для изготовления оптических покрытий для области спектра от 0.6–0.7 до 15–17 мкм. На рис. 3 представлены спектральные зависимости оптических констант (ОК) для пленок ZnSe и ZnS.

Важную группу материалов для оптических применений представляют собой оксиды. Они обладают высокой механической прочностью и химической стабильностью. Показатели преломления пленок оксидов перекрывают широкий диапазон значений. Традиционный способ их получения — испарение электронным лучом. Пленки CeO_2 и TiO_2 применяются в качестве высокопреломляющих

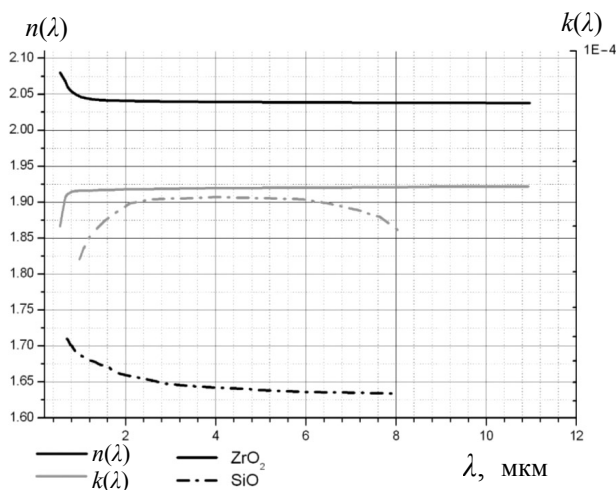


Рис. 4. Дисперсия оптических констант пленок ZrO₂ и SiO

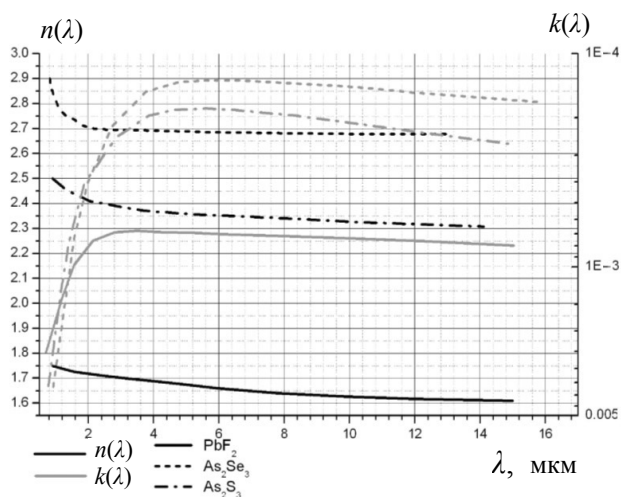


Рис. 5. Дисперсия оптических констант пленок PbF₂, As₂S₃ и As₂Se₃

при использовании в паре с пленками SiO₂. Пленки CeO₂ наносятся термическим испарением из лодочек и электронным лучом. Полоса пропускания пленок CeO₂ простирается от видимой области до 12 мкм. Пленки TiO₂ имеют хорошую адгезию и химически устойчивы, прозрачны в видимой и ближней ИК областях. Тонкие пленки могут быть использованы до λ = 12 мкм. Испарение исходного TiO₂ во избежание образования высших окислов следует проводить в атмосфере кислорода.

Пленки SiO, Y₂O₃ и ZrO₂ имеют среднее значение показателя преломления. Полоса пропускания пленок ZrO₂ лежит в области от 340 нм до 12 мкм. Показатель преломления пленок ZrO₂ зависит от

температуры подложки и составляет при λ = 550 нм n = 1.97 при осаждении на холодные подложки и n = 2.05 при температуре 200 °С. Пленки монооксида кремния SiO в сочетании с пленками германия образуют прочные покрытия, обладающие хорошими эксплуатационными характеристиками. В процессе изготовления пленок SiO следует уделять особое внимание величине остаточного давления в рабочей камере. При недостаточном вакууме при испарении исходного SiO происходит более глубокое окисление кремния, и конденсируется пленка состава Si₂O₃ с отличным от расчетного показателем преломления и сильным поглощением в полосе воды вблизи λ = 2.9 мкм. Без принятия специальных мер пленки SiO получают пористыми и также обнаруживают поглощение на этой длине волны. Область прозрачности для пленок SiO составляет от 0.7 до 8 мкм. На рис. 4 представлены спектральные зависимости ОК для пленок SiO и ZrO₂.

Галогениды и, в частности фториды, принадлежат к классу материалов, которые легко испаряются и конденсируются, сохраняя стехиометрию [3]. Они используются в оптике с момента первого применения диэлектрических пленок в качестве просветляющих покрытий. Некоторые фториды растворимы в воде, что является недостатком, ограничивающим их широкое применение. Для пленки PbF₂ спектральные зависимости ОК представлены на рис. 5.

Среди известных материалов минимальными потерями в средней части ИК-области спектра обладают пленки As₂S₃, As₂Se₃ [6] и некоторых других халькогенидов. Значение оптических потерь на поглощение и рассеивание для них на длине волны 10 мкм менее 10⁻⁴. Это позволяет использовать их при изготовлении силовой оптики СО₂-лазеров. Несмотря на хорошие эксплуатационные характеристики и малые оптические потери, многие соединения из халькогенидов мышьяка не получили должного распространения. Одной из причин этого факта является отсутствие данных по оптическим константам пленок этих веществ, которые сильно зависят от способа и условий изготовления и отличаются от ОК исходных монокристаллов. На рис. 5 представлена дисперсия ОК для наиболее часто употребляемых пленок As₂S₃ и As₂Se₃.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оптические свойства тонких пленок зависят от условий их получения и зачастую отличаются от известных справочных данных, приведенных для монокристаллов или массивных образцов, поэтому для проектирования и изготовления оптических покрытий необходимо исследование оптических

свойств тонких пленок во всем рабочем диапазоне спектра и составление базы данных по используемым пленкообразующим материалам, получаемых на данном конкретном вакуумном оборудовании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев П.П., Мешков Б.Б. Проектирование интерференционных покрытий. М.: Машиностроение, 1987. 186 с.
2. Котликов Е.Н., Терещенко Г.В. Исследование оптических констант пленок, используемых для синтеза широкополосных просветляющих покрытий // Оптика и спектроскопия. 1997. Т. 82, № 4. С. 653–659.
3. Риттер Э. Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений // Физика тонких пленок. Т. 2. (Пер. с англ.). М.: Мир, 1972. С. 7–60.
4. Справочник технолога-оптика / Под общ. ред. М.А. Окатова. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.
5. Котликов Е.Н., Иванов В.А., Погарев Д.Е., Хонина Е.В. Исследование оптических констант пленок теллуридов свинца и германия // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88, № 5. С. 795–797.
6. Котликов Е.Н., Иванов В.А., Крупенников В.А., Таллерчик Б.А., Тропин А.Н. Исследование оптических констант пленок халькогенидов мышьяка в области длин волн 0.5–2.5 мкм // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 103, № 6. С. 983–987.
7. Воронкова Е.М., Дистлер Г.И., Гречушников Б.Н., Петров И.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. М.: Наука, 1965. 336 с.
8. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. 216 с.
9. Handbook of Optical Constants of Solids / Ed. E.D. Palik. Acad. Press, San Diego, 1991.
10. Варфоломеев Г.А., Котликов Е.Н. Оптика лазеров: учебно-методическое пособие / Ред. Е.Н. Котликов. СПб.: ГУАП, 2007. 68 с.

Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения

Материал поступил в редакцию 8.06.2008.

THE OPTICAL FILM-FORMING MATERIALS FOR INFRA-RED AREA OF THE SPECTRUM

E. N. Kotlikov, Yu. A. Kuznetsov, N. P. Lavrovskaya, A. N. Tropin

Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation

The work describes the areas of a transparency and refraction parameters for the widely used optical films, produced by thermal evaporation in vacuum. The spectral dependences of refraction and absorption parameters for some most common substances are given, defined by authors for visible and IR ranges of a spectrum.