

ВЛИЯНИЕ СОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ НА ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОДИНОЧНЫХ СЛОЕВ И МНОГОСЛОЙНЫХ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ СИСТЕМ

А. Ф. Перевеев, В. М. Золотарев, П. П. Егоров
и Г. А. Муранова

С помощью прямого спектроскопического метода МНПВО определено влагосодержание тонких слоев SiO_2 , MgF_2 , ZnS , полученных методом вакуумного распыления. Установлено, что изменение оптических характеристик (старение) одиночных слоев и многослойных интерференционных систем связано в первую очередь с увеличением показателя преломления слоев за счет заполнения микропор слоев атмосферной водой.

Известно, что многослойные интерференционные системы, состоящие из чередующихся слоев диэлектриков (полупроводников), наносимых испарением в вакууме, меняют со временем свои оптические характеристики [1-4]. Эти изменения (старение) начинаются сразу после пуска воздуха в вакуумную камеру, а характер изменений говорит о росте оптической толщины слоев, образующих интерференционную систему. Особенно заметно изменяются характеристики узкополосных светофильтров (УС) типа Фабри—Перо. Длина волны (λ_0), соответствующая максимальному пропусканию ($T_{\text{макс.}}$) УС, может смещаться со временем на величину, существенно превосходящую полуширину ($\Delta\lambda$) УС, что совершенно недопустимо при эксплуатации (рис. 1). Увеличение показателя преломления ($n_{\text{сл.}}$) и оптической толщины ($n_{\text{сл.}}d_{\text{сл.}}$) со временем наблюдается и у одиночных тонких слоев [6-10]. Полагают, что эти изменения обусловлены структурными изменениями слоев (уплотнение, кристаллизация), которые происходят под воздействием внешней среды [1-6]. Ряд авторов отмечает большую роль воды в процессах старения одиночных слоев фторидов, связывая ее с хемосорбцией [8-10]. В работе [11] оптическими методами вода обнаружена и в одиночных слоях SiO_2 . Адсорбция воды тонкими пленками SiO_2 и TiO_2 , полученными химическим методом, изучалась в работах [12, 13]. В работе [4] было обнаружено смещение λ_0 УС со средним слоем Na_3AlF_6 при пуске в камеру водяного пара. Однако до настоящего времени нет последовательного объяснения механизма старения многослойных систем оптических покрытий, в частности, не выяснена степень влияния различных факторов на старение систем. Фактически только в работе [1] сделана попытка объяснить старение УС, связав его с кристаллизацией слоев.

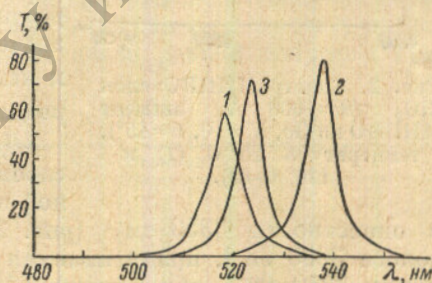


Рис. 1. Спектральная характеристика 15-слойного УС ($\text{SiO}_2\text{—ZnS}$) сразу после изготовления (1), через две недели после изготовления (2), после прогрева при 120°C в течение 2 часов (3).

Нами было проведено исследование воздействия атмосферной влаги на оптические характеристики УС в сочетании с непосредственным прямым методом измерения влагосодержания одиночных слоев веществ, образующих УС. Для определения влагосодержания одиночных слоев использовался метод многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [14]. Коэффициент отражения для тонкого поглощающего слоя, нанесенного на элемент МНПВО, можно представить выражением

$$R = e^{-\alpha_{\text{с.л.}} N d_{\text{эфф.}}}, \quad (1)$$

где $\alpha_{\text{с.л.}} = 4\pi k_{\text{с.л.}}/\lambda$ — показатель поглощения слоя, $\bar{n}_{\text{с.л.}} = n_{\text{с.л.}} - ik_{\text{с.л.}}$ — показатель преломления слоя, N — число отражений, $d_{\text{эфф.}}$ — эффективная толщина слоя, λ — длина волны в вакууме.

Величина $d_{\text{эфф.}}$ зависит от показателей преломления элемента (n_1) и слоя ($\bar{n}_{\text{с.л.}}$), геометрической толщины слоя ($d_{\text{с.л.}}$), угла падения (θ), поляризации света и для тонких слоев может превосходить геометрическую толщину слоя [14]. Это наряду с большим числом отражений обеспечивает высокий контраст спектров МНПВО и дает возможность фиксировать малые значения $\alpha_{\text{с.л.}}$ при малой толщине слоя. Например, удалось количественно определить влагосодержание слоев SiO_2 толщиной 100 Å. Для более толстых слоев для расчета $\alpha_{\text{с.л.}}$ использовались точные формулы [15], а расчет производился с помощью ЭВМ. Были составлены номограммы зависимости R_s и R_p от $k_{\text{с.л.}}$ для различных значений $n_{\text{с.л.}}$ при фиксированных значениях $d_{\text{с.л.}}$ и λ . По этим номограммам и измеренным значениям R_s , R_p и $d_{\text{с.л.}}$ определялось $\alpha_{\text{с.л.}}$ с точностью $\pm 10\%$.

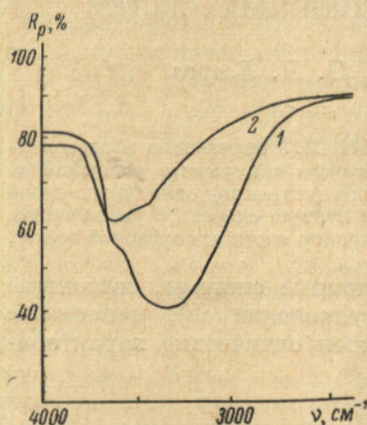


Рис. 2. Спектр МНПВО слоя SiO_2 ($d=1000$ Å, элемент МНПВО из Ge, $N=10$, $\theta=45^\circ$), температура 20°C (1) и 120°C (2).

Для определения влагосодержания тонких слоев удобно воспользоваться очень характерной полосой поглощения воды с максимумом

в окрестности 3350 см^{-1} (рис. 2). На этом рисунке отчетливо видна полоса 3650 см^{-1} , приписываемая гидроксилу, и сильная полоса с максимумом 3350 см^{-1} , обусловленная преимущественно поглощением молекул капиллярной воды [16]. Так как материалы всех исследованных слоев прозрачны в области 3350 см^{-1} , а средний размер пор в слоях много меньше длины волны, то рассеяние в области 3350 см^{-1} мало и величина $\alpha_{\text{с.л.}}$ в центре полосы будет обусловлена преимущественно поглощением капиллярной воды, содержащейся в слое [16]. Так как частоты валентных и деформационных колебаний капиллярной и физически адсорбированной воды, находящейся в порах, незначительно отличаются от частот колебаний обычной жидкой воды, то можно предположить, что соответствующие показатели поглощения также будут близки друг к другу по величине [16].

Поскольку исследуемые слои можно считать оптически однородными, то для расчета оптических постоянных слоев допустимо пользоваться сложением рефракций [17]

$$\frac{\bar{n}_{\text{с.л.}}^2 - 1}{\bar{n}_{\text{с.л.}}^2 + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} (1 - u) + \frac{\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}^2 - 1}{\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}^2 + 2} u, \quad (2)$$

где n — показатель преломления вещества, образующего слой; u — влагосодержание (объем пор заполненных водой/объем слоя); $\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} - ik_{\text{H}_2\text{O}}$ — комплексный показатель преломления воды, находящейся в порах.

Учитывая вышеизложенное и подставляя в формулу (2) известные значения $\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}$ [18], можно рассчитать зависимость $\alpha_{\text{сж}}$ от u . По этой зависимости и экспериментально полученным значениям $\alpha_{\text{сж}}$ определялось влагосодержание слоев. Для слоев SiO_2 и MgF_2 , показатели преломления которых близки показателю преломления воды, при условии полного заполнения пор водой можно с небольшой погрешностью использовать выражение [16]

$$u \approx 0.9\alpha_{\text{сж}}/\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$$

Нами исследовались одиночные слои SiO_2 , MgF_2 и ZnS . Слои наносились на элементы МНПВО из Si, Ge, KRS-5 испарением в вакууме ($p = 1 \div 2 \cdot 10^{-5}$ тор). Температура подложки $50 \div 60^\circ\text{C}$.

Многослойные интерференционные системы на основе комбинации веществ SiO_2 — ZnS наносились в тех же условиях. Для испарения MgF_2 и ZnS использовались резистивные испарители, для испарения SiO_2 — электронный испаритель с кольцевым катодом. Толщина слоев измерялась на многолучевом интерферометре по методу Толанского [13], на гониометре по методу Друде [14] и по спектральным кривым отражения и пропускания слоев [18]. Спектральные характеристики УС снимались на спектрофотометре СФ-8, спектры МНПВО на приборах Perkin-Elmer 225 и Hitachi EPI-G₃ с помощью серийной приставки МНПВО-1 [19].

При вакуумном напылении диэлектриков (полупроводников) образуются обычно пористые слои, значения плотности и показатели преломления которых меньше, чем у испаряемого вещества [6-10]. При контакте с влажной атмосферой эти поры частично или полностью заполняются водой. Было установлено, что при пуске в вакуумную камеру воздуха относительной влажности $60 \div 70\%$ все исследованные слои за несколько минут полностью насыщались водой, причем дальнейшее повышение влажности до 100% не приводило к заметному увеличению влагосодержания. Значения влагосодержания исследованных слоев разной толщины приведены в таблице.

Одиночные слои				Многослойные УС					
Вещество	Геометрическая толщина d , Å	Влагосодержание, %	$\Delta n/d$, %	Композиция вещества	Число слоев	Вещество среднего слоя	Геометрическая толщина среднего слоя, d , Å	$\Delta n/\lambda$, по сдвигу λ_D , %	$\Delta n/\lambda_0$, расчет
SiO_2	100	14	3.3	SiO_2 — ZnS	11	SiO_2	2030	3.0	2.25
	300						1810	3.7	2.25
	500						1780	4.0	2.25
	1000						1780	4.5	2.25
	2000								
	4000								
MgF_2	1000	12	3	MgF_2 — ZnS *	19	MgF_2	1800	4.0	2.1
	1500								
	2000								
	2500								
ZnS	500	$1 \div 4\%$	0.13—	SiO_2 — ZnS	9	ZnS	1500	1.7	1.66
	1000						1130	2.3	1.66
							1700	2.5	1.5
							1170	0.5	—
	1500						1080	1.2	1.5
		0.59	MgF_2 — ZnS [2]	21					
			Na_3AlF_6 — ZnS [4]	17					
			MgF_2 — ZnS *	21					

* По данным М. Н. Черепановой.

Используя известные из литературы значения показателей преломления испаряемых веществ и воды, а также значения пористости слоев, полученные из выражения (2), можно определить n слоя в видимой части спектра по формулам сложения рефракций [17, 20]. В таблице показано изменение оптической толщины слоев (Δnd), вызванное увеличением n слоя за счет заполнения пор слоя водой при пуске влажного воздуха в вакуумную камеру. Во второй части таблицы приведены данные по старению УС различного состава. В девятом столбце даны значения $\Delta\lambda/\lambda_0$ УС, найденные экспериментально, в десятом столбце $\Delta\lambda/\lambda_0$ тех же УС, вызванное изменением nd образующих систему слоев, рассчитанное по методу, описанному в работе [21]. Значения Δnd для расчета взяты из четвертого столбца таблицы.

При сопоставлении данных таблицы обращает на себя внимание малое различие значений $\Delta\lambda/\lambda_0$, полученное экспериментально, и $\Delta\lambda/\lambda_0$, рассчитанное на основании изменения Δnd одиночных слоев для УС с малым числом слоев. По мере роста числа слоев УС это расхождение растет, что, очевидно, связано с тем, что микроструктура и пористость средних слоев УС, которые осаждаются на систему слоев с развитым микро- рельефом, отличаются от структуры одиночных слоев, нанесенных на полированную поверхность элемента МНПВО.

При пуске воздуха относительной влажности $60 \div 70\%$ смещение λ_0 происходит в первые 24 часа на 80% от величины $\Delta\lambda$. В вакууме и при нулевой влажности смещение λ_0 в длинноволновую часть спектра вообще не наблюдается. Процесс старения УС обычно заканчивается через несколько суток, а скорость старения зависит от внешних условий (влажность, температура). Относительно медленное изменение оптических характеристик УС по сравнению с одиночными слоями вызвано тем, что средние слои УС, которые в основном вызывают смещение λ_0 [22], защищены от атмосферной влаги первым многослойным зеркалом и заполнение пор водой происходит в них медленнее.

Сорбированная вода относительно прочно удерживается как одиночными слоями, так и УС. При последующем изменении относительной влажности в пределах $30 \div 100\%$ влагосодержание одиночных слоев практически не меняется. Прогрев слоев и УС вызывает десорбцию части капиллярной воды, что приводит к уменьшению nd и λ_0 (УС, склеенные с защитным стеклом, λ_0 в результате нагрева не изменяют). Влагосодержание одиночных слоев после прогрева при относительной влажности $60 \div 70\%$ полностью восстанавливается при остывании, т. е. за несколько минут. Поэтому влагосодержание слоев измерялось либо в нагретом состоянии, либо в специальных осушаемых кюветах. УС восстанавливает свои характеристики через $20 \div 40$ час. после прогрева. Прогрев слоев MgF_2 , SiO_2 и УС со средним слоем SiO_2 или ZnS на воздухе при температуре $100 \div 120^\circ C$ приводит к уменьшению влагосодержания слоев на $60 \div 70\%$ и соответствующему изменению nd и λ_0 (рис. 1, 2). Следовательно, до 30% воды прочно удерживается слоями. Опыты по дейтерированию воды, заполняющей поры слоя SiO_2 , также указывают на то, что часть воды заполняет микропоры, доступ в которые затруднен: дейтерозамещение не происходит полностью даже после пребывания слоя в насыщенных парах D_2O в течение нескольких часов (рис. 3).

Таким образом, можно считать установленным, что основное изменение оптических характеристик многослойных интерференционных систем, получаемых напылением в вакууме, связано с увеличением оптической толщины образующих систему слоев вследствие сорбции воды порами слоев. Причем механизм старения оказывается общим для слоев различного химического состава (MgF_2 , SiO_2 , ZnS). Такие факторы старения, как, например, уплотнение, кристаллизация, оказывают значительно более слабое воздействие на оптические характеристики тонких диэлектрических слоев и, как правило, в сторону уменьшения оптической толщины слоя (старение в вакууме и в осушенной атмосфере). Следовательно,

для повышения стабильности оптических характеристик многослойных систем прежде всего необходима их надежная герметизация.

Следует подчеркнуть, что, как видно из вышеописанных данных, тонкие слои сорбируют большое количество воды уже в первый момент контакта с влажным атмосферным воздухом, так что при исследовании тонких слоев практически всегда приходится иметь дело со слоями, поры которых в значительной мере заполнены водой. Поэтому различные оптические методы для оценки пористости слоев, которые не учитывают влагосодержание, могут приводить к ошибочным результатам, особенно для слоев с малым n . Влияние сорбированной воды на оптические характеристики тонких слоев также

следует учитывать при изучении многослойных интерференционных систем, в противном случае возможны серьезные просчеты. Например, в работе [1] автор, изучая старение УС из веществ $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--ZnS}$ со средним слоем Na_3AlF_6 , наносимых испарением в вакууме на подложки, прогретые до разных температур, делает вывод, что сдвиг λ_0 в длинноволновую область спектра обусловлен кристаллизацией слоев. Вывод сделан на том основании, что чем выше температура подложки, тем стабильнее УС, и что старение происходит несмотря на гер-

метизацию путем заклеивания защитной пластиной. Однако, во-первых, стабилизация УС при нанесении на подогретые подложки связана с получением более плотных слоев с меньшим объемом пор. Например, полученные нами пленки SiO_2 ($d_{\text{сл.}}=500 \text{ \AA}$) на подложках, прогретых до 200°C , имели влагосодержание в 2.5 раза меньше, чем нанесенные при 50°C . Во-вторых, старение УС возможно и при герметизации, так как уже в первый момент многослойная система захватывает большое количество воды и в дальнейшем возможно ее перераспределение в слоях. При склейке УС с защитным стеклом мы наблюдали некоторое смещение λ_0 , если УС был заклеен на первой стадии старения (первые несколько часов после изготовления). В-третьих, приведенная автором [1] зависимость скорости старения участков образца от его диаметра явно указывает на то, что герметизация УС не была надежной, в силу чего изменение оптических характеристик начиналось у края образца и замедлялось к центру. Кроме того, с точки зрения теории кристаллизации, невозможно объяснить обратимое уменьшение λ_0 при прогреве УС, так как пришлось бы предположить, что при нагреве происходит обратимая рекристаллизация средних слоев УС. В заключение авторы выражают благодарность В. В. Веремею и Т. А. Горбуновой за помощь в расчетах на ЭВМ и Б. П. Крыжановскому за ценные замечания и обсуждение результатов.

Литература

- [1] I. Meaburn. Appl. Opt., 5, 1757, 1966.
- [2] М. А. Валидов. Ж. прикл. спект., 12, 74, 1970.
- [3] В. Ф. Суетин, М. Н. Черепанова, А. Ф. Первеев. Опτικο-механич. промышл., № 6, 16, 1963; Ш. А. Фурман, М. Д. Левина. Опт. и спект., 28, 767, 1970.
- [4] I. Dyff, P. Peretti, R. Dupleurot. Rev. d'Optique, 43, 613, 1964.
- [5] F. Abeles. J. Phys. Rad., 11, 310, 1950.
- [6] I. F. Hall, W. F. C. Ferguson. J. Opt. Soc. Am., 45, 75, 1955.
- [7] I. R. Gonella, R. Robrienx. Opt. Acta, 9, 101, 1962.
- [8] I. Walter, R. Heitmann. Thin solid Films, 5, 61, 1970.

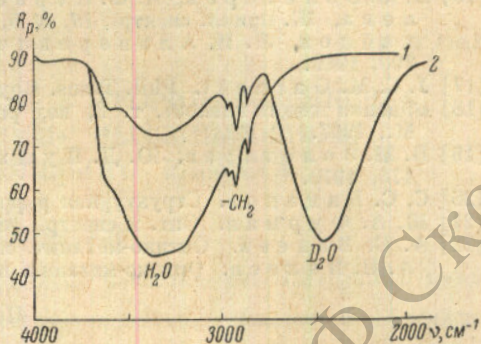


Рис. 3. Спектр МНПВО слоя SiO_2 ($d=1000 \text{ \AA}$, элемент МНПВО из Si, $N=10$, $\theta=45^\circ$), исходный спектр (1), после дейтерирования в течение 120 мин. в насыщенных парах D_2O (2).

- [10] E. Ritter, R. Hoffman. J. Vac. Sci. Tech., 6, 773, 1969.
- [11] «Физика тонких пленок», т. 4, под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна, 303. Изд. «Мир», М., 1970.
- [12] А. К. Погодаев. Оптико-механич. промышл., № 2, 49, 1960.
- [13] Д. М. Добычин, А. К. Погодаев. Оптико-механич. промышл., № 12, 27, 1959.
- [14] Н. Харрик. Спектроскопия внутреннего отражения. Изд. «Мир», М., 1970; Д. Кендалл. Прикладная инфракрасная спектроскопия. Изд. «Мир», М., 1970.
- [15] И. В. Гребенщиков, А. Г. Власов, Б. С. Непорент, Н. В. Суйковская. Просветление оптики. Гостехиздат, М.—Л., 1946.
- [16] В. М. Золотарев, А. Ф. Первеев, Т. Г. Аркатова, Г. А. Муранова, Ж. прикл. спектр., 16, № 5, 1972; В. М. Золотарев, Б. М. Михайлов, Л. И. Альперович, С. И. Попова. Опт. и спектр., 27, 790, 1969.
- [17] J. C. M. Garnett. Phil. Trans. Roy. Soc., A205, 237, 1906.
- [18] «Физика тонких пленок», т. 2, под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна, 136. Изд. «Мир», М., 1967.
- [19] В. М. Золотарев, Ю. Д. Пушкин, И. В. Пейсахсон. ПТЭ, № 5, 176, 1970.
- [20] С. С. Баданов. Структурная рефрактометрия. Изд. МГУ, М., 1959.
- [21] Ш. А. Фурман. Опт. и спектр., 28, 407, 1970.
- [22] А. С. Валеев. Оптико-механич. промышл., № 7, 8, 1964; П. Г. Кард, А. В. Валеев. Оптико-механич. промышл., № 7, 22, 1962.

Поступило в Редакцию 24 декабря 1970 г.

ЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИН