

УДК 535.8:538.9

## ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ ОКИСЛОВ

Н.Н. Федосенко<sup>1</sup>, А.В. Рогачев<sup>1</sup>, В.Е. Агабеков<sup>2</sup>, Д.Г. Пилипцов<sup>1</sup>, А.С. Руденков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси

## INFLUENCE OF MOLECULAR NITROGEN ON OPTICAL PROPERTIES OF COATINGS BASED ON REFRACTORY OXIDES

N.N. Fedosenko<sup>1</sup>, A.V. Rogachev<sup>1</sup>, V.E. Agabekov<sup>2</sup>, D.G. Piliptsov<sup>1</sup>, A.S. Rudenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>F. Scorina Gomel State University

<sup>2</sup>Institute of Chemistry of New Materials of the NAS of Belarus

Определены особенности влияния легирования азотом на оптические свойства покрытий TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>. Установлены отличия спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения, степени поляризации покрытий, полученных при различных условиях.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение, покрытия оксидов, морфология, коэффициент отражения, показатель преломления, степень поляризации, легирование азотом.

Features of doping influence by nitrogen on optical properties of coatings TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> are defined. Differences of spectral dependences of transmittances and reflection, a degree of polarization of the coatings received under various conditions are established.

**Keywords:** electron beam evaporation, coatings of oxides, morphology, reflectivity, index of refraction, degree of polarization, nitrogen doping.

### Введение

Метод электронно-лучевого испарения (ЭЛИ) металлов, оксидов металлов, керамики, неметаллов широко используется для формирования покрытий в вакууме и при оптимальных режимах его реализации позволяет наносить качественные покрытия различного состава [1]. Применение таких покрытий в оптическом приборостроении в качестве интерференционных, просветляющих и поляризационных, предъявляет высокие требования к качеству как отдельных слоёв, так и в целом к многослойным системам на их основе. Оптические свойства покрытий являются наиболее важным параметром и определяются спектральной зависимостью коэффициентов пропускания и отражения, которые в свою очередь зависят от химического состава и толщины отдельных слоёв. В связи с этим особые требования предъявляются к контролю и управлению в процессе нанесения геометрических параметров слоев, установлению с высокой точностью их оптических характеристик, особенно при формировании многослойных функциональных систем, обеспечивающих высокие свойства в заданном интервале длин волн [2].

Как показано в работах [2], [3], формирование покрытий из TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> со стабильными свойствами связано с определенными трудностями, так как в большинстве случаев оксиды металлов при испарении претерпевают диссоциацию,

интенсивно взаимодействуют с материалом испарителя и подложки и при охлаждении претерпевают полиморфные превращения и т. д. Поэтому разработка методов стабилизации состава оксидных покрытий и, соответственно, их оптических свойств является актуальной задачей. Отметим, что осуществление испарения при избыточном давлении кислорода приводит к интенсивному окислению нагретых элементов технологической оснастки, что влияет на эмиссионные свойства, например, вольфрамовых катодов и приводит к их разрушению. Химическая стабилизация покрытий оксидов переходных металлов или кремния в процессе напыления может быть достигнута путем введения в вакуумную камеру азота, обеспечивающего образование нитридных фаз, что в свою очередь приводит к изменению оптических характеристик покрытия [4].

Целью настоящей работы является установление оптических характеристик слоев SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, нелегированных и легированных азотом на стадии их нанесения, оценка возможности их использования в качестве элементов поляризационных покрытий.

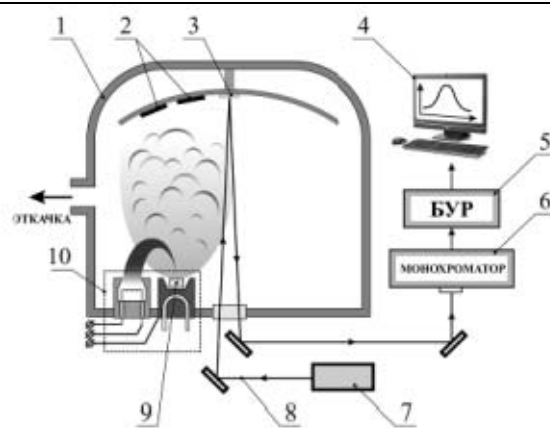
### 1 Методика нанесения покрытий на основе оксидов

В качестве исходных материалов, подвергавшихся электронно-лучевому испарению, использовались мишени на основе двуокиси кремния SiO<sub>2</sub>, окиси циркония ZrO<sub>2</sub>, диоксида титана TiO<sub>2</sub>.

Покрытия формировались на вакуумной установке ВУ-1А, оснащенной источником электронно-лучевого испарения УЭЛИ-I и встраиваемой системой спектрального (широкополосного) оптического контроля серии IRIS (рисунок 1.1).

Использование оптической системы контроля толщины IRIS позволяет проводить измерение оптической толщины формирующегося слоя во время процесса нанесения покрытия с точностью измерения до 0,8 нм. Однослойные покрытия наносились с одинаковой оптической толщиной. Осаждение покрытий осуществлялось при ускоряющем напряжении 12 кВ и токе эмиссии от 15 до 150 мА при остаточном давлении в камере  $6 \times 10^{-3}$  Па. В качестве подложек для покрытий использовались полированные пластины кремния и оптического стекла К8, поверхность которых предварительно подвергалась очистке с помощью низкоэнергетического ионного источника типа «АИДА» в вакууме и последующему нагреву с помощью ИК-ламп до температуры 200° С. Для установления влияния азота на оптические свойства осаждаемых слоев в вакуумную камеру напускали молекулярный азот до давления  $2 \times 10^{-2}$  Па.

Спектры отражения и пропускания регистрировали с помощью спектрофотометра Photon RT (Essent Optics, Беларусь), имеющего спектральный диапазон длин волн от 200 до 4000 нм, и лазерного эллипсометра ЛЭФ-757 с рабочей длиной волны светового потока 635 нм. Спектр пропускания определяли при прохождении излучения через подложку из стекла марки К8 с покрытием и без него. Регистрацию спектра отражения проводили для покрытий, нанесенных на подложки из полированного монокристалла кремния.



1 – вакуумная камера; 2 – подложки;  
3 – образец-свидетель;  
4 – персональный компьютер с программой «IrisSoft»; 5 – блок управления и регистрации;  
6 – монохроматор; 7 – источник излучения галогенный; 8 – световой поток;  
9 – распыляемая мишень;  
10 – электронно-лучевой испаритель УЭЛИ-I  
Рисунок 1.1 – Схема установки для нанесения покрытий

## 2 Результаты исследования и их обсуждение

Спектры пропускания на подложках из оптического стекла К8 и отражения покрытий, сформированных на подложках из полированных пластин кремния, измеренные в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм, приведены на рисунках 2.1 и 2.2. Как видно из рисунка 2.1, покрытия имеют высокий коэффициент пропускания в пределах от 82 до 95% в видимом диапазоне длин волн с некоторым снижением интенсивности в длинноволновой части спектра. Коэффициент отражения покрытий  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  и  $TiO_2$ , нанесенных на полированные пластины кремния,

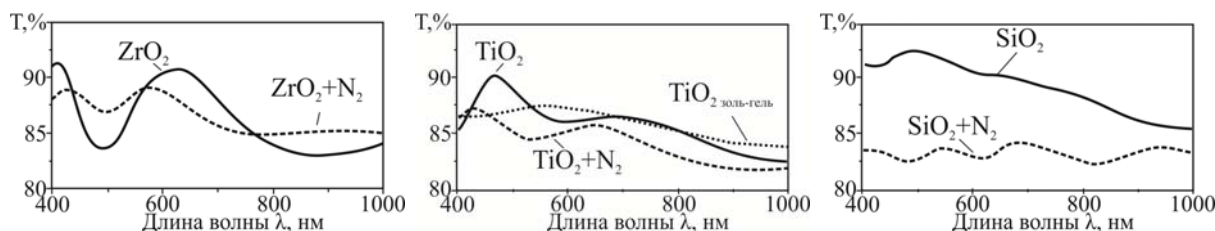


Рисунок 2.1 – Спектры пропускания покрытий

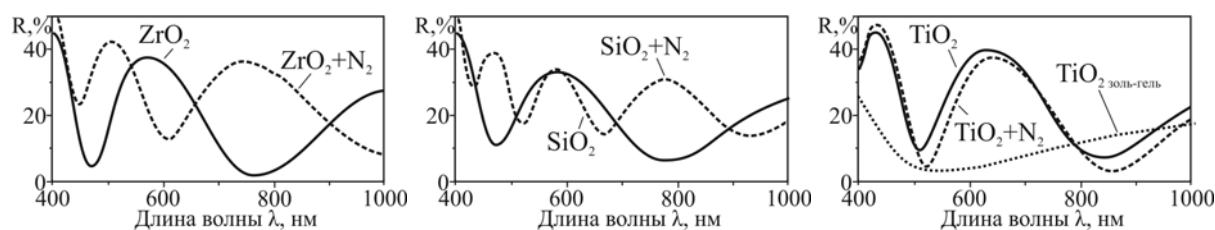


Рисунок 2.2 – Спектры отражения покрытий

изменяется в пределах от 5 до 40% (рисунок 2.2). Установлено, что покрытие  $\text{TiO}_2$ , полученное распылением мишени, приготовленной золь-гель методом, характеризуется наиболее низким значением коэффициента отражения в исследуемом диапазоне по сравнению с другими образцами покрытий.

Известно, что оптические свойства  $\text{TiO}_2$  при его допировании азотом значительно изменяются [3], [4]. Методом РФЭС установлено, что в структуре покрытий при легировании азотом образуются связи Ti-N и N-O, отмечено также наличие в покрытии частично восстановленного титана  $\text{Ti}^{3+}$ . Допирование атомами азота незначительно снижает интенсивность спектра пропускания относительно нелегированного  $\text{TiO}_2$  (рисунок 2.1). Различия в спектрах пропускания для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{:N}$ , в основном, наблюдаются в коротковолновой области спектра. Известно [4], что покрытия на основе  $\text{TiO}_2$  обладают высокой фотокаталитической активностью и при рассмотрении спектров оптического поглощения и пропускания необходимо учитывать изменения полупроводниковых свойств, происходящие при захвате фотогенерированного электрона кислородной вакансией и образовании таким образом F-центров, которые способствуют поглощению видимого излучения.

Проведена оценка эффективности использования нанесенных слоев в качестве элементов многослойного поляризационного покрытия. Графики спектральной зависимости степени поляризации азотсодержащих покрытий для разных углов падения на поверхность и прошедшего через покрытие излучения приведены на рисунках 2.3–2.5.

Максимальное значение степени поляризации со значением около 60% приходится на длины волн от 500 до 700 нм при угле падения излучения  $60^\circ$ . Наиболее равномерным спектральным распределением степени поляризации отражённого излучения обладает однослойное, легированное азотом покрытие  $\text{ZrO}_2$ .

Для всех типов покрытий величина степени поляризации излучения, прошедшего через образцы на стеклянных подложках, характеризуется невысокими значениями, не превышающими 20% при угле падения излучения  $60^\circ$ . Для увеличения степени поляризации и повышения эффективности работы оптического элемента необходимо формировать покрытие на двух рабочих сторонах подложки.

Показатель преломления покрытий также зависит от природы его материала и условий осаждения. Для сравнения в таблице 2.1 наряду с полученными эллипсометрическим методом данными представлены также и расчётные значения,

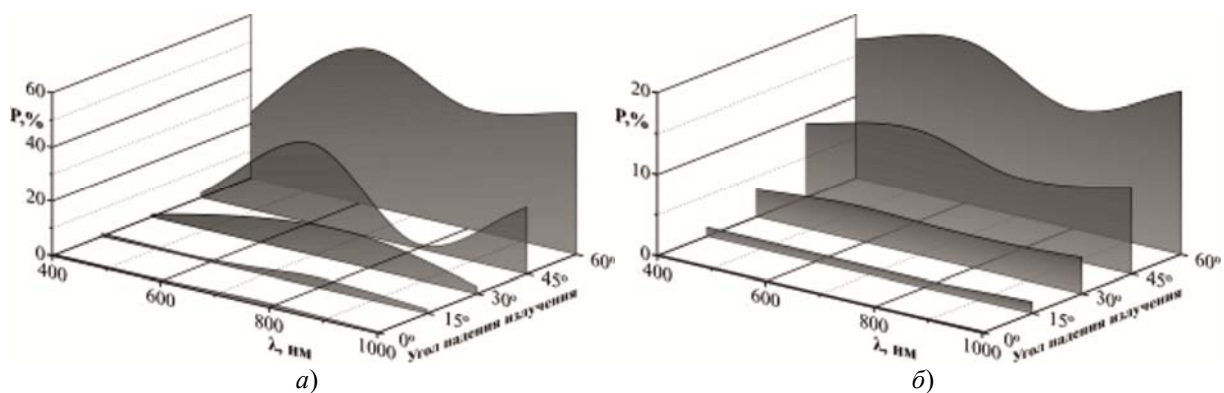


Рисунок 2.3 – Зависимость степени поляризации  $\text{ZrO}_2\text{+N}_2$  от угла падения излучения: а) – отражённого излучения; б) – прошедшего через покрытие излучения

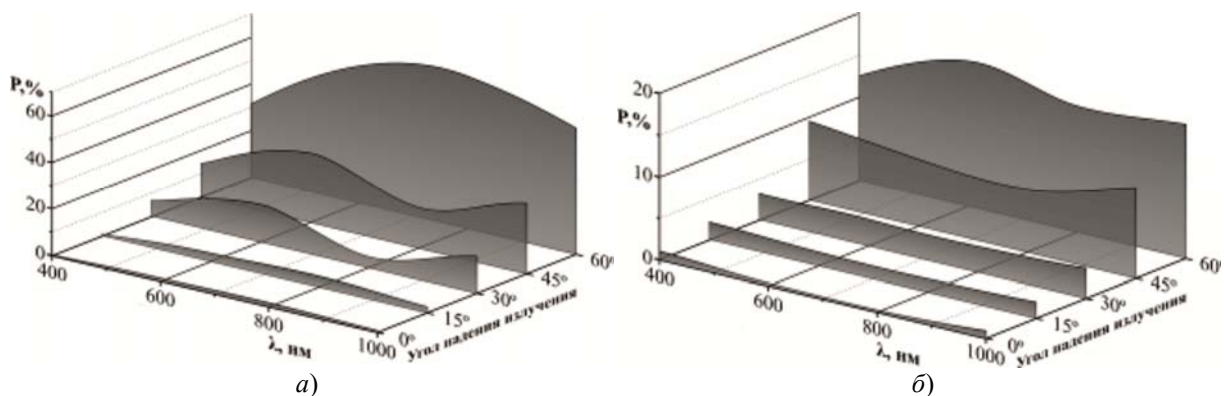


Рисунок 2.4 – Зависимость степени поляризации  $\text{SiO}_2\text{+N}_2$  от угла падения излучения: а) – отражённого излучения; б) – прошедшего через покрытие излучения

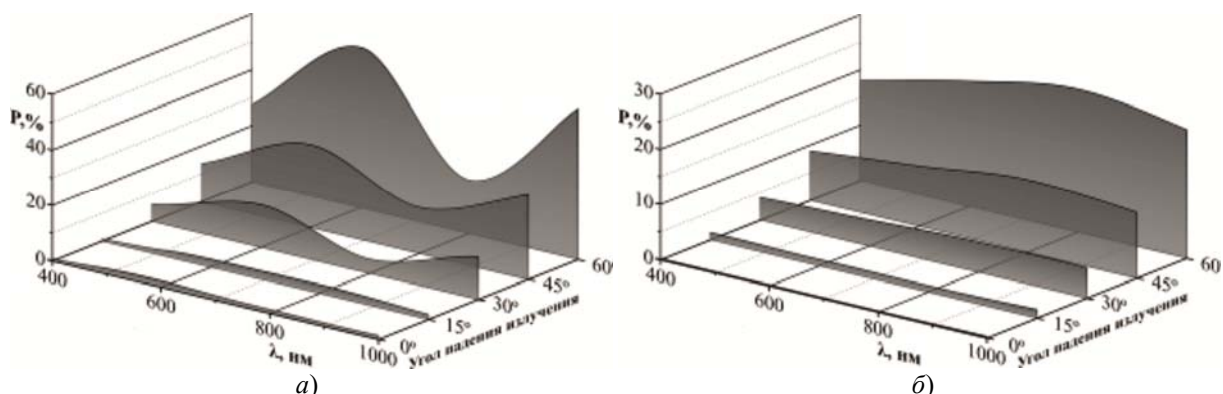


Рисунок 2.5 – Зависимость степени поляризации  $\text{TiO}_2+\text{N}_2$  от угла падения излучения: а) – отражённого излучения; б) – прошедшего через покрытие излучения

вычисленные на основании измерений геометрической толщины покрытий и регистрируемой в процессе их нанесения оптической толщины слоёв.

Таблица 2.1 – Значения показателя преломления  $n$  и толщины покрытий  $d$

Тип мишени	Расчетные		Эллипсометрический метод	
	$n$	$d, \text{nm}$	$n$	$d, \text{nm}$
$\text{ZrO}_2$ ( $\text{ZrO}_2+\text{N}_2$ )*	2,04	261	1,68 (1,46*)	230 (222*)
$\text{SiO}_2$ ( $\text{SiO}_2+\text{N}_2$ )	1,46	364	1,46 (1,31)	219 (246)
$\text{TiO}_2$ ( $\text{TiO}_2+\text{N}_2$ )	2,55	208,6	1,87 (1,29)	204,5 (273)
$\text{TiO}_2$ золь-гель	2,55	208,6	2,57	298,6

\*– в скобках приведены значения показателя преломления  $n$  и толщины покрытий  $d$ , легированных азотом

Покрытия, для нанесения которых использовались мишень  $\text{SiO}_2$  и мишень  $\text{TiO}_2$ , изготовленная золь-гель методом, имеют наиболее близкие значения показателя преломления, определенные различными методами. Различие значений  $n$  для покрытий  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2+\text{N}_2$ , вероятно всего вызвано их структурной неоднородностью, градиентным размещением дефектов, нитридных фаз по толщине слоя.

### Выводы

Определены особенности влияния легирования азотом на стадии нанесения покрытий  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  на их оптические свойства. Показано, что, как правило, коэффициент пропускания азотсодержащих покрытий снижается и заметные изменения спектральных зависимостей коэффициента пропускания и отражения регистрируются в

коротковолновой части оптического спектра. При этом установлено достаточно высокое совпадение значений показателя преломления, определенные различными методами, для покрытий  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , что может свидетельствовать об их высокой структурной однородности. Показано, что наиболее равномерным спектральным распределением степени поляризации отражённого излучения обладает однослойное, легированное азотом покрытие  $\text{ZrO}_2$ .

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Amotchkina, T.* Empirical expression for the minimum residual reflectance of normal- and oblique-incidence antireflection coatings / *T. Amotchkina // Appl. Opt. – 2008. – Vol. 47. – P. 3109–3113.*
2. *Морфология и оптические свойства многослойных покрытий из тугоплавких оксидов / А.В. Рогачев [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2013. – № 4 (17). – С. 21–27.*
3. *Гайнутдинов, И.С.* Назначение и свойства оптических интерференционных покрытий / *И.С. Гайнутдинов, В.П. Иванов, Е.А. Несмелов. – Казань: Изд-во ФЭН, 2002. – 112 с.*
4. *Гайнутдинов, И.С.* Влияние ионного асистирирования на эксплуатационные характеристики оптических покрытий / *И.С. Гайнутдинов, Р.М. Мустаев, А.В. Михайлов, А.Г. Гусев // Оптический журнал. – 2001. – Т. 68, № 5. – С. 29–32.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РБ в рамках задания 1.2.07 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника».*

*Поступила в редакцию 04.05.17.*