

Д.Л. Горбачёв, В.В. Васькевич, Т.Н. Федосенко, Е.А. Федосенко

УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

МОРФОЛОГИЯ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ ОКИСЛОВ СФОРМИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ МЕТОДОМ В ВАКУУМЕ

Введение

Метод электронно-лучевого формирования покрытий в вакууме настоящее время хорошо изучен и позволяет наносить плёнки с контролем большого числа технологических параметров процесса. Благодаря превращению кинетической энергии электронного пучка в зоне его воздействия в тепловую, а также возможностью варьирования мощностью и концентрацией энергии в луче в широком диапазоне, метод позволяет распылить практически любой материал и наносить покрытия на детали с высокой скоростью и степенью однородности. В частности, данный метод является одним из немногих вакуумных методов, позволяющих наносить покрытия из тугоплавких окислов. Применение тугоплавких оксидов в оптическом приборостроении в качестве интерференционных, просветляющих и поляризационных покрытий, предъявляет высокие требования к качеству как отдельных слоёв, так и в целом к многослойным системам на их основе. Оптические свойства покрытий при этом являются наиболее важным целевым параметром и определяются спектральной зависимостью энергетических и амплитудных коэффициентов пропускания и отражения, которые в свою очередь являются функциями показателя преломления и толщины отдельных слоёв [1].

Наряду с природными свойствами материалов, влияющих на спектральные и физико-механические характеристики, важными параметрами формируемых покрытий является шероховатость поверхности, и соблюдение высокой точности при контроле толщины формируемых покрытий. Ужесточение контроля к геометрическим параметрам связано с разработкой новых оптических элементов работающих коротковолновом в диапазоне спектра, когда даже нанометровые неровности на поверхности влияют на существенные потери излучения при переходе через границу из одной среды в другую, а точность соблюдения заданной толщины при нанесении отдельных слоёв должна быть выдержана до долей нанометра [2].

В связи с этим актуальной задачей является поиск новых технологических способов нанесения покрытий обеспечивающих увеличение точности контроля толщины наносимых слоёв и использование новых материалов мишеней, обеспечивающих формирование слоёв с минимальным размером кристаллов в объёме и на поверхности покрытия.

1. Методика нанесения покрытий

В качестве исходных материалов в работе использовались как стандартные промышленно-выпускаемые мишени на основе альфа-оксида алюминия Al_2O_3 , двуокиси кремния SiO_2 , окиси циркония ZrO_2 , диоксида титана TiO_2 , так и мишени диоксида титана TiO_2 сформированные золь-гель методом из металлоорганического соединения титана гидролизованного водой в присутствии изопропилового спирта.

Покрытия формировались на вакуумной установке ВУ-1А, оснащенной источником электронно-лучевого испарения УЭЛИ-I и встраиваемой системой спектрального (широкополосного) оптического контроля серии IRIS (ИРИС) компании ЭссентОптикс (Республика Беларусь) (рисунок 1). Осаждение покрытий осуществлялось при с максимальным ускоряющим напряжением 12 кВ и током эмиссии от 15 до 150 мА при остаточном давлении в камере $6 \cdot 10^{-3}$ Па.

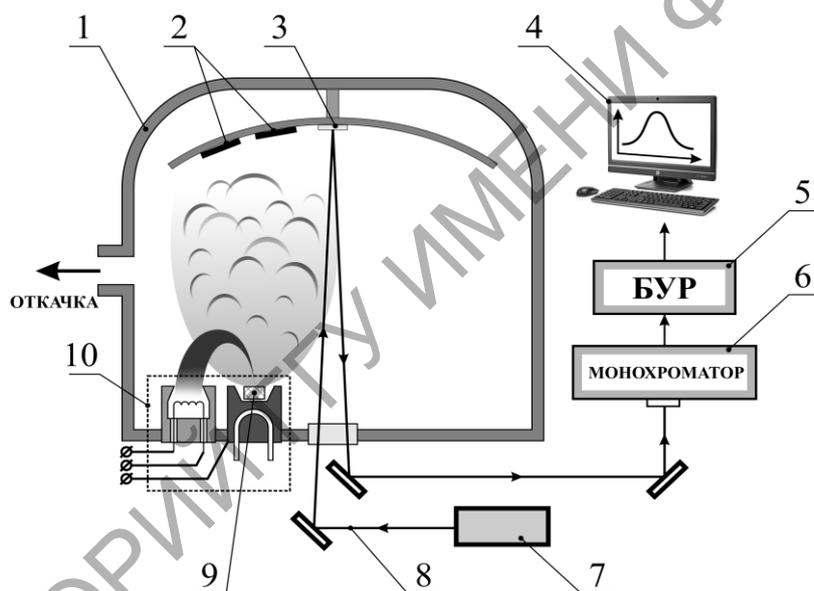


Рисунок 1 – Схема установки для нанесения покрытий;

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

Использование оптической системы контроля толщины IRIS позволяет проводить контроль формирующегося слоя во время процесса нанесения покрытия с точностью измерения до 0,8 нм. Принцип измерения толщины основан на фотоэлектрическом методе регистрации лучистого потока 8 (рисунок 1), отраженного от образца-свидетеля 3. При этом об оптической толщине напыляемого материала можно судить по изменению коэффициента отражения R от по-

верхности образца-свидетеля 3. Экстремальным значениям коэффициента отражения R соответствует оптическая толщина слоя nd рассчитанная по формуле пленки, кратная значениям:

$$nd = \frac{\lambda}{4} \cdot N; \quad N = 1, 2, 3, \dots, \quad (1)$$

где d – геометрическая толщина; n – показатель преломления испаряемого материала; λ – длина волны излучения; N – число слоев. В работе наносились однослойные покрытия с одинаковой оптической толщиной 500 нм.

Исследование оптических свойств проводили на спектрофотометре Photon RT (Essent Optics, Беларусь), имеющим спектральный диапазон длин волн от 200 до 4000 нм, и лазерном эллипсометре ЛЭФ-757 с рабочей длиной волны светового потока 635 нм.

Исследование морфологии покрытий осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 PRO (NT-MDT, Россия). В качестве зондов использовались кремниевые кантилеверы серии NSG11S с типичной силовой константой 5,5 Н/м. Статистические данные поверхности и анализ зёрен осуществлялся с помощью модульной программы анализа данных СЗМ Gwyddion [3].

В качестве подложек для формируемых покрытий использовались полированные пластины кремния и оптического стекла К8. Перед нанесением покрытия поверхность подложек предварительно подвергалась очистке с помощью низкоэнергетического ионного источника типа «АИДА» в вакууме и последующему нагреву с помощью ИК-ламп до температуры 200 °С.

2. Результаты и их обсуждение

Спектры пропускания и отражения сформированных покрытий, измеренные в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм, приведены на рисунках 2 и 3. Как видно из рисунка 2, полученные спектры для всех покрытий имеют высокий коэффициент пропускания в пределах от 85 до 95% в видимом диапазоне длин волн с некоторым снижением интенсивности в длинноволновой части спектра.

Коэффициенты отражения покрытий ZrO_2 , SiO_2 и TiO_2 нанесённых на полированные пластины кремния (рисунок 3) колеблются в пределах от 5 до 40%. Для покрытия Al_2O_3 и покрытия сформированного из мишени TiO_2 синтезированной по золь-гель технологии, наблюдаются более сглаженные спектры отражения без наличия выраженных пиков в видимой области спектра, причём покрытие TiO_2 из золь-гель мишени характеризуется наиболее низкими значениями коэффициента отражения в исследуемом диапазоне по сравнению с другими образцами покрытий.

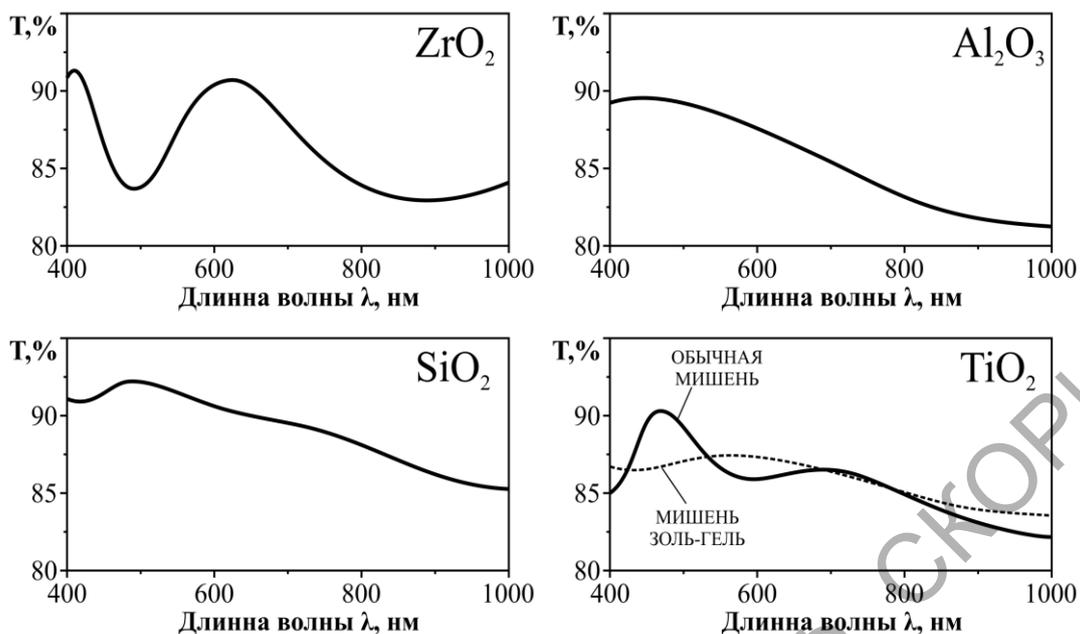


Рисунок 2 – Спектры пропускания покрытий

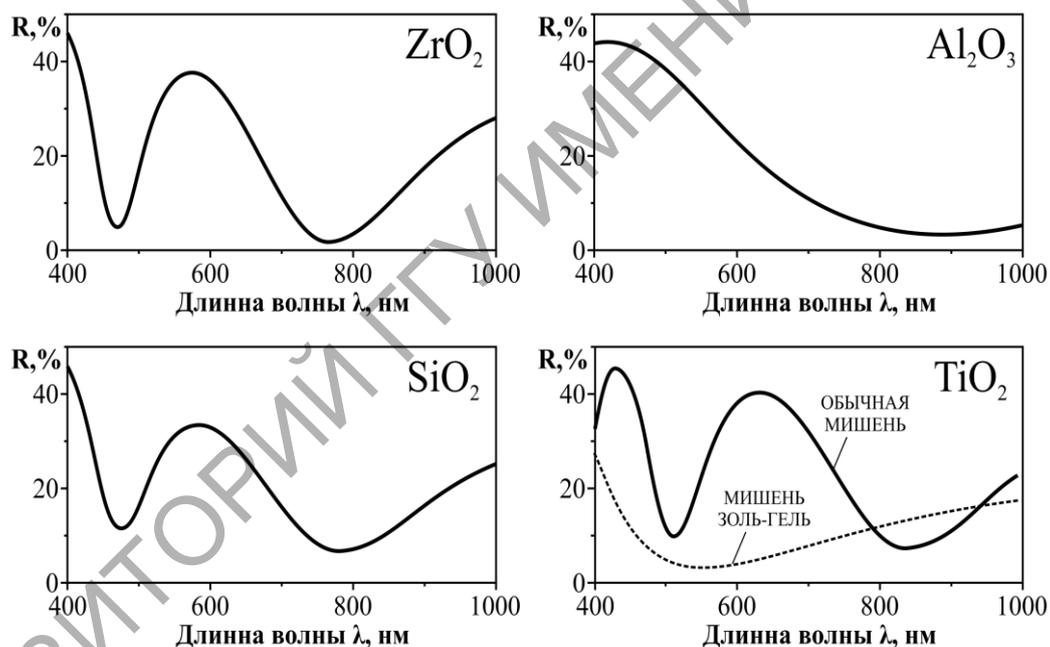


Рисунок 3 – Спектры отражения покрытий

Определение оптических постоянных (коэффициент преломления, физическая толщина покрытий) проводилась на двух приборах – спектрофотометре PhotonRT и эллипсометре ЛЭФ-757. Для сравнения в таблице 1 наряду с полученными данными, представлены также и расчётные значения, вычисленные на основании табличных значений показателя преломления и регистрируемой в процессе нанесения покрытия оптической толщины слоёв.

Таблица 1 – Значения оптических постоянных покрытий

Тип мишени	Расчетные		Спектрофотометрический метод		Эллипсометрический метод	
	n	d, нм	n	d, нм	n	d, нм
ZrO ₂	2,04	261	1,75	335	1,86	230
Al ₂ O ₃	1,98	269	1,53	244,8	1,57	242
SiO ₂	1,46	364	1,46	403	1,46	219
TiO ₂	2,55	208,6	2,01	203	1,87	204,5
TiO ₂ золь-гель	2,55	208,6	2,59	234	2,57	298,6

Как видно из этой таблицы 1, покрытия, для нанесения которых использовались мишень SiO₂ и мишень TiO₂ изготовленная золь-гель методом, имеют значения показателя преломления наиболее близкие к расчётным. Отклонения от табличных значений для других покрытий, вероятнее всего вызвано как некоторым отличием оптических свойств тонких покрытий от значения таковых для объёмных материалов, так и изменению оптических свойств благодаря наличию пор и влиянию на результаты измерения шероховатости поверхности, а также особенностей формирования структуры покрытия и присутствию в объёме покрытия остаточных атмосферных газов.

Для оценки морфологии поверхности покрытий в работе использовалась атомно-силовая микроскопия. Статистические данные полученные при анализе снимков поверхности представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Статистические данные поверхности покрытий

Тип мишени	Среднее значение по высоте, нм	Субшероховатость Ra, нм	Средний размер зерна, нм	Фрактальная размерность поверхности
ZrO ₂	33,4	4,0	57,0	2,37
Al ₂ O ₃	30,8	6,2	25,0	2,39
SiO ₂	11,5	2,5	34,5	2,44
TiO ₂	26,3	5,2	49,0	2,37
TiO ₂ золь-гель	4,2	1,0	21,5	2,58

Как видно из данных представленных в таблице 2, наименьшими значениями шероховатости поверхности обладают покрытия, сформированные из мишени SiO₂ и мишени TiO₂ изготовленной золь-гель методом. Эти же покрытия обладают наибольшей фрактальной размерностью поверхности рассчитанной по методике подсчёта кубов [3]. Покрытие, сформированное путём распыления мишени TiO₂ изготовленной золь-гель методом, обладает также наименьшим, относительно других, размером зёрен, формирующих его поверхность.

На рисунке 4 приведены снимки поверхности сформированных покрытий

(а), соответствие объёмов частиц к площади их поверхности (б), а также распределение значений высоты неровностей (в).

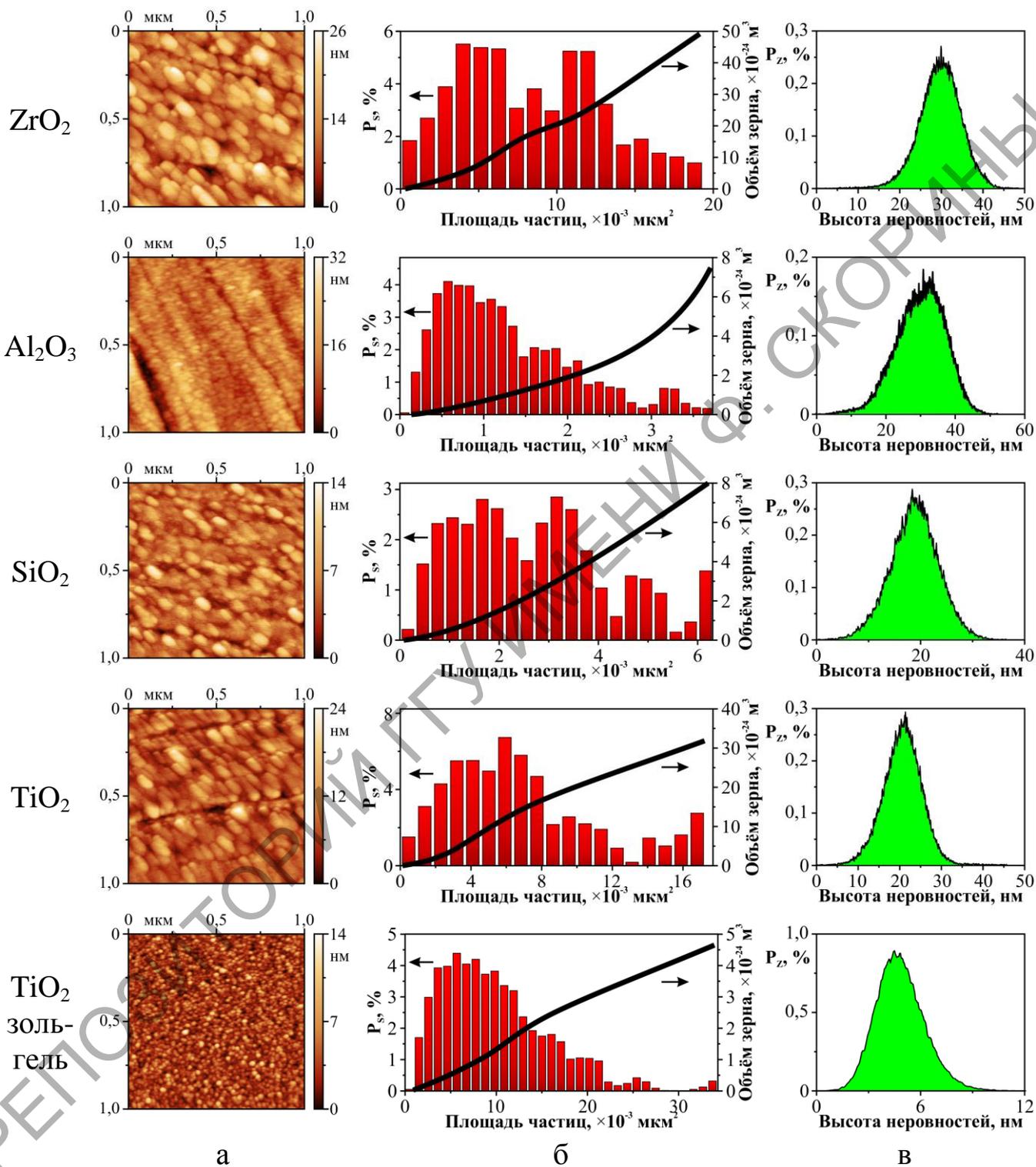


Рисунок 4 – Статистический анализ зёрен на поверхности покрытий:
 а – морфология поверхности; б – корреляция объёма к площади поверхности зёрен;
 в – распределение значений высоты неровностей

При анализе распределения размеров зёрен (рисунок 4,б) использовался коэффициент P_s , характеризующий долю частиц, площади поверхности которых находятся в заданном интервале значений относительно общей площади поверхности снимка:

$$P_s = \frac{\Delta S_i \cdot N_i}{S} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где ΔS_i – заданный интервал значений площадей; N_i – количество частиц в заданном интервале; S – общая площадь снимка.

Как видно из рисунка 4 данные, полученные при расчёте корреляции объёма к площади частиц, показывают, что для покрытий, сформированных из мишени TiO_2 изготовленной золь-гель методом, мишеней SiO_2 и Al_2O_3 формируются плоские зёрна с малой высотой, и соответственно малыми значениями объёма зерна. Для покрытий ZrO_2 характерен увеличенный в 4–5 раз объём зерна, что свидетельствует о формировании зёрен, стремящихся образовывать более сферическую форму.

Заключение

В ходе проведённых исследований, показано, что покрытия, сформированные из мишени SiO_2 и мишени TiO_2 изготовленной золь-гель методом, обладают морфологией поверхности и оптическими свойствами, наиболее подходящими для формирования на их основе многослойных интерференционных систем с заданными свойствами. Низкая шероховатость поверхности, однородность структуры, а также стабильность оптических свойств в видимом диапазоне длин волн позволяют свести к минимуму потери, возникающие при переходе излучения из одной среды в другую, а большая разница между показателями преломления для данных покрытий позволяет проектировать интерференционные системы с минимально возможным количеством слоёв.

Сочетание простоты подготовки исходных материалов по золь-гель технологии и вакуумного электронно-лучевого нанесения покрытий, позволяет создавать слои и многослойные системы на их основе, обладающие повышенными оптическими характеристиками, что открывает новые возможности при создании высокоэффективных оптических элементов.

Литература

1. Крылова, Т.Н. Интерференционные покрытия / Т.Н. Крылова. – Л. : Машиностроение. – 1973. – 224 с.
2. Гайнутдинов, И.С. Свойства и методы получения интерференционных покрытий для оптического приборостроения / И.С. Гайнутдинов, Е.А. Несмелов – Казань : Изд-во ФЭН, 2003. – 424 с.

3. Клапетек, П. Руководство пользователя Gwyddion / П. Клапетек, Д. Нечас, К. Андерсон // Gwyddion – [Электронный ресурс]. – 2004. – Режим доступа: <http://gwyddion.net/download/user-guide/gwyddion-user-guid>. – Дата доступа: 13.10.2016.

Д.Л. Горбачёв, М.А. Ярмоленко

УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Введение

Кремнийорганические смолы широко используются во всех отраслях народного хозяйства. На их основе изготавливаются различные смазки, лаки, каучуки, имеющие высокую стойкость к воздействию неблагоприятных агрессивных факторов и увеличенным сроком службы. Молекулярная структура таких соединений представляет собой цепочку чередующихся атомов кремния и кислорода, в составе боковых групп которой находятся атомы углерода связанные с атомом кремния.

В связи с этим актуальной задачей является изучение физико-химических процессов, протекающих при вакуумных методах формирования покрытий на основе кремнийорганических соединений, с целью определения возможностей направленного влияния на структуру и свойства формируемых слоёв. Технологические преимущества вакуумных технологий, а также применение композиционных кремнийорганических мишеней с использованием других полимеров, открывают возможности синтеза новых материалов с заданным комплексом физико-механических и оптических характеристик.

1. Методика эксперимента

Покрытия осаждали из газовой фазы, формируемой воздействием на мишень низкоэнергетического потока электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см². Процесс осаждения покрытий производился в вакуумной камере при начальном давлении остаточных газов $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па. Температура подложек при осаждении тонких слоев соответствовала комнатной. Анализу подвергались покрытия с одинаковой эффективной толщиной, определяемой на основании показаний кварцевого измерителя толщины.