

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СМЕСОВЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

© 2014 г. А. Н. Баранов*, студент; Г. А. Муранова**, канд. тех. наук

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий механики и оптики, Санкт-Петербург

**Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

E-mail: a.n.baranov@hotmail.com

На основе литературных данных рассмотрены возможности создания новых пленкообразующих материалов с использованием смесовых пленок, имеющих сниженные по сравнению с традиционными материалами внутренние механические напряжения. Рассчитаны возможные для реализации диапазоны показателей преломления смесовых пленок с минимальными напряжениями.

Ключевые слова: оптические покрытия, механические напряжения, смесовые пленки.

Коды OCIS: 310.4925

Поступила в редакцию 20.12.2013

Любые тонкие пленки в оптических интерференционных покрытиях обладают внутренними механическими напряжениями, являющимися особенно острой проблемой для покрытий, работающих в инфракрасной (ИК) области спектра: при увеличении толщины покрытие начинает отслаиваться или трескаться. Исследование механических напряжений важно с точки зрения получения надежных и износостойких деталей. Экспериментальные данные показывают, что напряжения зависят от способа осаждения, материалов подложки и слоя, температуры подложки, размера зерен, включений, дефектов, режима отжига, угла между молекулярным пучком и подложкой [1]. Температура подложки при этом является наиболее существенным параметром [2–5].

Существует несколько теоретических моделей описания напряжений в тонких слоях.

Модель границы зерна Хофмана и Пулкера [6] основана на рассмотрении энергетического взаимодействия между границами зерен. Она позволила достаточно точно теоретически вычислить напряжения в слоях MgF_2 , Ni, Cr, но не может объяснить причину возникновения напряжений сжатия. Значение напряжений зависит от размера зерна, средней деформации кристаллической решетки, плотности упаковки пленки.

Модель сжимающих напряжений Дэвиса [7] рассматривает процессы внедрения атомов в пустоты растущей пленки и частичной релаксации при ионной бомбардировке. Факторами, влияющими на напряжения, являются поток и энергия бомбардирующих пленку ионов, скорость осаждения, материал пленки (константы упругости, плотность пленки и др.), температура подложки.

Модель влияния наноразмерных пор Штенцеля [8] указывает на наличие корреляции объемной доли пор в пленке, показателя преломления и напряжений. Пленки, которые обладают малой общей объемной долей пор, характеризуются сильными сжимающими напряжениями и максимальным значением показателя преломления. Небольшое увеличение пористости приводит к снижению сжимающих напряжений. Дальнейшее увеличение пористости происходит в основном за счет образования малых открытых пор – доминируют растягивающие напряжения. После прохождения этого максимума напряжения релаксируют, но сохраняют свой знак. Эти выводы подтверждены результатами исследований пленок из HfO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , SiO_2 , осажденных шестью различными методами [9].

Однако на данный момент ни одна из моделей не может помочь в расчете значений

Таблица 1. Экспериментальные данные по механическим напряжениям в пленках из материалов для ИК области спектра

Материал пленки	Геометрическая толщина, нм	Нагрев подложки, температура, °С	Внутренние напряжения, кг/см ²	Источник
MgF ₂	100	нет	-(5500-4500)	[11]
	760	нет	-1200	ГОИ
PbF ₂	100	нет	+50	[11]
	550	нет	-200	[11]
	610	нет	-260	ГОИ
Ge	100	нет	-2400	[11]
	1680-1720	нет	-2000	[3]
		150	-1250	
CdTe	140	нет	+(1250-1700)	[11]
ZnS	100	нет	+1700	[11]
	460	нет	+2300	ГОИ
	2530-2560	нет	+1800	[3]
		150	+300	
ZnSe	425	нет	+1530	ГОИ
	2700-2720	нет	+125	[3]
		150	+1250	
PbTe	н/д	100-250	+(50-100)	[5]

и знака напряжений для широкого спектра материалов. Для измерения механических напряжений было предложено много косвенных методов [10], но чаще всего на практике используются измерение прогиба специально выполненной тонкой подложки в виде полосы или диска с помощью интерферометра и вычисление напряжений с учетом константы упругости.

Экспериментальные данные по измерениям напряжений в тонких пленках из материалов, прозрачных в ИК области спектра, представлены многими авторами. В ГОИ им. С.И. Вавилова исследованы механические напряжения слоев из MgF₂, PbF₂, ZnS, ZnSe. Как видно из табл. 1, тонкие слои из ZnS, ZnSe, CdTe, PbTe имеют противоположный по отношению к слоям из MgF₂, PbF₂, Ge знак напряжений. На практике, чередуя соответствующие слои, можно добиться снижения общего значения напряжений и тем самым получить возможность осаждения более толстых покрытий.

Смесовые пленки

Решение задачи синтеза оптических покрытий для ИК области спектра неизбежно связано с проблемой ограниченного набора пленкообразующих веществ. Одним из способов создания

покрытий с необходимым показателем преломления является использование смесовых пленок. Смесовые пленки – оптически однородные материалы, образованные двумя или более пленкообразующими веществами при одновременном испарении. Смесь материалов можно считать оптически однородной, если размер негомогенностей в ней не превышает $\lambda_0/40 - \lambda_0/20$ [12]. При изменении пропорции исходных веществ получают пленки различного состава и, как следствие, с различными показателями преломления. В работе [13] было отмечено, что помимо оптических свойств в смесовых пленках за счет преобразований структуры часто изменяются и механические свойства, причем некоторые пары веществ представляют особый интерес. Рассмотрим подробно внутренние механические напряжения в смесовых пленках из часто используемых на практике веществ для ИК области.

Смесовые пленки на основе германия

Тонкие пленки из резистивно испаренного Ge без нагрева подложки характеризуются растягивающими напряжениями, как и пленки из CeF₃, MgF₂, испаренные лазерным пучком, а пленка из ZnS – сильными сжимающими

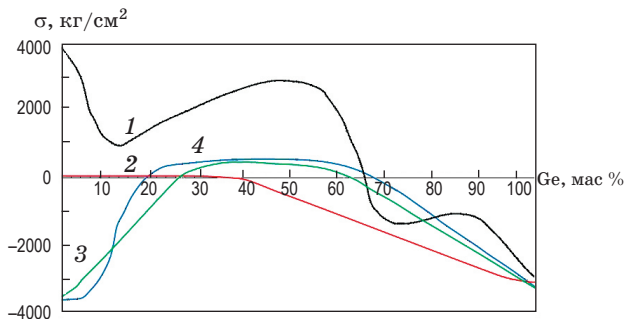


Рис. 1. Зависимости механических напряжений (σ) в смешанных пленках Ge-ZnS (1), Ge-CdTe (2), Ge-CeF₃ (3), Ge-MgF₂ (4) от массовой доли Ge.

напряжениями [14]. Как видно из графика (рис. 1), в смешанных пленках Ge-MgF₂ и Ge-CeF₃ с содержанием Ge порядка 50 мас % значение напряжений сильно уменьшается и меняет свой знак. Причина заключается в увеличении размера зерен обеих фаз, что согласуется с теоретическими положениями модели [6]. Показатели преломления изменяются у пленок Ge-MgF₂ в диапазоне от 1,38 до 4, у Ge-CeF₃ от 1,52 до 4. Смешанная пленка Ge-ZnS имеет промежуточные значения напряжений, причем при массовой доле Ge 10% локальный минимум связан со структурными изменениями в смешанной пленке – сменой кристаллической фазы на аморфную. В другой работе [15] исследована пленка, осажденная из синтезированной смеси 10% Ge с ZnS, и также отмечены повышенные эксплуатационные характеристики. Смешанная пленка CdTe-Ge обладает незначительными напряжениями вплоть до содержания Ge 40 мас %, что безусловно связано с доминированием свойств мягкого CdTe в общем составе. Показатели преломления смешанных пленок изменяются от 2,4 до 4 у Ge-ZnS и от 3,05 до 4 у CdTe-Ge.

Смешанные пленки на основе ZnSe

В смешанной пленке ZnSe-LaF₃ при резистивном испарении компонентов наблюдается переход от растягивающих к сжимающим напряжениям с увеличением объемной доли ZnSe [16]. Локальный минимум при объемной доле ZnSe порядка 65% связан с изменением размера зерен LaF₃. Хорошо видно, что можно получить систему с почти нулевыми значениями внутренних напряжений. Как показал опыт, пленка толщиной 2–3 мкм, изготов-

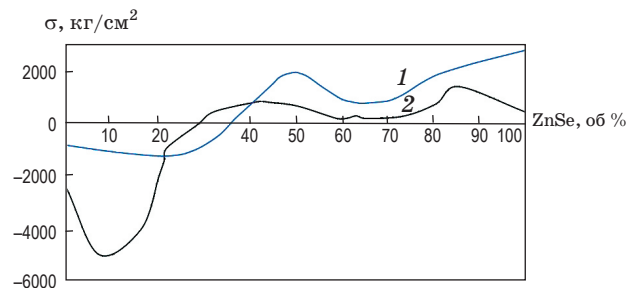


Рис. 2. Зависимости механических напряжений в смешанных пленках ZnSe-LaF₃ (1), Si-ZnSe (2) от объемной доли ZnSe.

ленная из LaF₃, разрушается под действием собственных напряжений. В противоположность этому, смешанная пленка ZnSe-LaF₃ толщиной более 20 мкм может быть нанесена без разрушения. Показатель преломления пленки ZnSe-LaF₃ практически линейно изменяется от 1,38 до 2,4.

При резистивном испарении электронным лучом ZnSe и Si на нагретую до 150 °C подложку можно получить смешанные пленки Si-ZnSe, представляющие большой практический интерес [16]. Как видно из графика (рис. 2), в широком диапазоне концентраций ZnSe от 25 до 80 об % пленки обладают очень малыми сжимающими напряжениями. Опыт показывает, что возможен рост толщины смешанной пленки Si-ZnSe до более 80 мкм без разрушения. Показатель преломления пленок Si-ZnSe находится в диапазоне от 2,4 до 3,4.

Смешанные пленки на основе ZnS

При резистивном испарении электронным лучом ZnS и MgF₂ в смешанных пленках ZnS-MgF₂ с увеличением в составе доли MgF₂ наблюдается переход от растягивающих к сжимающим напряжениям (рис. 3) [17]. Показатель преломления хорошо описывается с помощью модели Друде и лежит в диапазоне от 1,37 до 2,37. Поверхность пленок из MgF₂ и ZnS разрушается при пятичасовой выдержке в среде с относительной влажностью 90 %, в то время как в смешанной пленке MgF₂-ZnS разрушение не наблюдается (рис. 4). Пленка из MgF₂ по данным анализа поверхности обладает большим количеством открытых пор, из ZnS – сравнительно малым, а смешанная пленка ZnS-MgF₂ имеет минимальную пористость,

что является причиной высокой влагостойкости по данным испытаний.

С использованием имеющихся данных были рассчитаны промежуточные показатели преломления рассмотренных смесовых пленок. Аппроксимация данных при необходимости проводилась по модели Друде. Из полученных значений были отобраны те, которые соответствовали смесовым пленкам с минимальным или

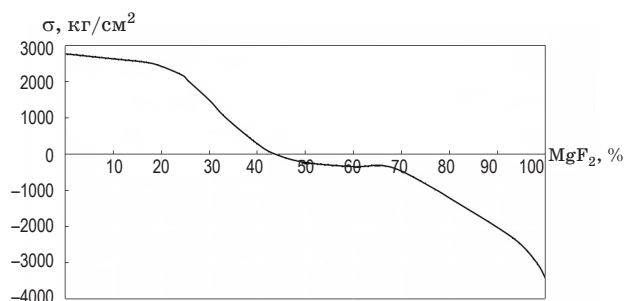


Рис. 3. Зависимость механических напряжений в смесовых пленках ZnS-MgF₂ от доли MgF₂.

близким к нулю значением внутренних напряжений (табл. 2). Хорошо видно, что при этом условии у некоторых пленок можно выбрать только дискретные значения показателя преломления, например у Ge-ZnS или ZnSe-LaF₃, у других – сравнительно широкие диапазоны, например у Ge-CeF₃ или Ge-MgF₂.

Таким образом, анализ имеющихся данных показал, что смесовые пленки могут быть интересны при синтезе оптических покрытий не только с точки зрения увеличения диапазона показателей преломления материалов, но и снижения внутренних напряжений в покрытии. Напряжения сильно зависят от состава и получаемой структуры смесовой пленки. Смена кристаллической фазы в пленке на аморфную, увеличение размера зерен, уменьшение пористости часто сопровождаются снижением напряжений. Актуальным на данный момент представляется дальнейшее исследование механических свойств смесовых пленок.

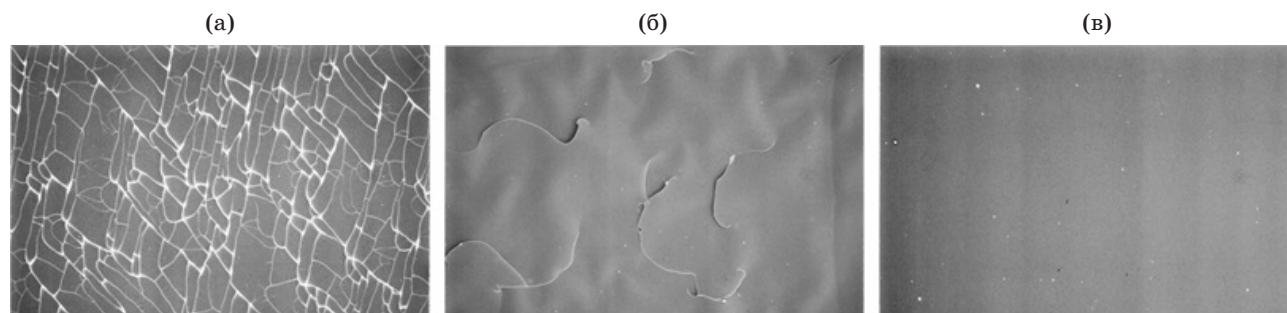


Рис. 4. Вид поверхностей пленок MgF₂ (а), ZnS (б), ZnS-MgF₂ (54% MgF₂) (в) после пятичасовой выдержки в среде с относительной влажностью 90%.

Таблица 2. Показатели преломления, получаемые в смесовых пленках, при условии минимальных внутренних напряжений

Состав	Содержание, мас %	Показатель преломления	Параметры осаждения
Ge-ZnS	10 Ge	2,48	Ge и ZnS, РИ
Ge-ZnS	64 Ge	3,4	
Ge-CdTe	0–50 Ge	3,05–3,53	Ge и CdTe, РИ
Ge-CeF ₃	24–60 Ge	2,2–3,4	Ge, РИ; CeF ₃ , ЛИ
Ge-MgF ₂	18–66 Ge	1,8–3,3	Ge, РИ; MgF ₂ , ЛИ
ZnSe-LaF ₃	35 ZnSe	1,74	ZnSe и LaF ₃ , РИ
ZnSe-Si	25–35 ZnSe	2,4–2,5	ZnSe, РИ; Si, ЭЛИ; нагрев подложки до 150 °С
ZnSe-Si	55–75 ZnSe	2,9–3,15	
ZnS-MgF ₂	40–70 MgF ₂	1,7–1,95	ZnS, РИ; MgF ₂ , ЭЛИ

Примечание. РИ – резистивное испарение, ЛИ – лазерное испарение, ЭЛИ – электронно-лучевое испарение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник технолога-оптика / Под ред. Окатова М.А. СПб.: Политехника, 2004. 680 с.
2. Косевич В.М., Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.
3. Гусев А.Г., Гайнутдинов И.С., Несмелов Е.А., Никитин А.С. Внутренние напряжения в тонких пленках Ge, ZnS, ZnSe // ОМП. 1982. № 8. С. 35–37.
4. Валидов Р.М., Гусев А.Г., Иванов О.Н., Несмелов Е.А. Коэффициенты линейного расширения пленок // ОМП. 1986. № 9. С. 50–52.
5. Гусин М.А., Егоров А.Л., Мустаев Р.М. Внутренние напряжения и адгезия пленок PbTe, полученных вакуумным испарением // ОМП. 1992. № 2. С. 48–50.
6. Pulker H.K. Coatings on glass, second edition. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1999. 568 p.
7. Davis C.A. A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment // Thin Solid Films. 1993. V. 226. № 1. P. 30–34.
8. Stenzel O. A model for calculating the effect of nanosized pores on refractive index, thermal shift and mechanical stress in optical coatings // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. № 5. P. 055312.
9. Stenzel O., Wilbrandt S., Kaiser N., Vinnichenko M., Munnik F., Kolitsch A., Chuvilin A., Kaiser U., Ebert J., Jakobs S. The correlation between mechanical stress, thermal shift and refractive index in HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅ and SiO₂ layers and its relation to the layer porosity // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 21. P. 6058–6068.
10. Технология тонких пленок / Под ред. Майссела Л., Глэнга Р. Т. 2. М.: Сов. радио, 1977. 768 с.
11. Ennos A.E. Stresses developed in optical film coatings // Appl. Opt. 1966. V. 5. № 1. P. 51.
12. Путилин Э.С. Оптические покрытия / Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО, 2010. 227 с.
13. Губанова Л.А., Зверев В.А. Создание интерференционных покрытий с улучшенными механическими свойствами на основе смесовых пленок // Изв. вузов. Приборостроение. 2012. Т. 55. № 4. С. 46–49.
14. Sankur H., Gunning W.J., Denatale J.F. Intrinsic stress and structural properties of mixed composition thin films // Appl. Opt. 1988. V. 27. № 8. P. 1564–1567.
15. Горбунов А.Ф., Карфидов В.П., Кочерба Г.И., Фейгин Д.М., Фурман Ш.А. Материал для оптических покрытий // А. с. № 1679451. Бюл. изобр. 1991. № 35.
16. 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 // Appl. Opt. 1992. V. 31. № 28. P. 6127–6132.
17. Ryu T.U., Hahn S.H., Kim S.W., Kim E.J. Optical, mechanical and thermal properties of MgF₂-ZnS and MgF₂-Ta₂O₅ composite thin films deposited by coevaporation // Opt. Eng. 2000. V. 39. № 12. P. 3207.