

В.Ф. Зінченко¹, В.П. Соболев³, Г.І. Кочерба², Є.В. Тімухін¹

Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд)

¹Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, 86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, E-mail: vfzinchenko@ukr.net

²СНВП "Нові матеріали і технології", 86 Люстдорфська дорога,
Одеса, 65080, Україна, e-mail: nmt@paco.net

³Центральне конструкторське бюро «Арсенал», 8, вул. Московська,
Київ, 02010, Україна, e-mail: borisgor@i.com.ua

Запропоновано концепцію прогнозування та моделювання плівкоутворюючих матеріалів (ПУМ) для інтерференційної оптики, в основу якої покладено уявлення про стабілізацію валентних станів металів внаслідок хімічної взаємодії між складовими. Розроблено низку принципово нових або модифікованих ПУМ, що дозволило одержати покриття на базі ПУМ, що відзначаються надзвичайно високою прозорістю та механічною міцністю. На їх основі створено високоефективні інтерференційні покриття для ІЧ спектроподілювача та ІЧ фільтра.

Ключові слова: плівкоутворюючі матеріали, тонкоплівкові системи, інтерференційна оптика.

Стаття постуила до редакції 15.03.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Зміст

Вступ

I. Концепція прогнозування ПУМ

II. Створення нових ПУМ та тонкоплівкових систем інтерференційної оптики

Висновки

Література

Вступ

Тонкоплівкові покриття здатні суттєво змінювати оптичні та інші фізичні властивості оптичних та напівпровідникових деталей. Оптичні покриття поділяють на відбиваючі, просвітлювальні, фотохромні тощо [1,2]. Уперше покриття для просвітлення оптичних деталей застосував у 40-х роках минулого сторіччя А.Смакула, і відтоді вони дуже широко використовуються в оптиці. Плівкоутворюючими матеріалами (ПУМ) називають речовини, які існують у достатньо компактному вигляді (таблетки, пігулки, драже, уламки, зливки тощо), з яких можна різноманітними способами одержати тонкоплівкові покриття на підкладках. У даній роботі викладено основи концепції цілеспрямованої розробки матеріалів для нанесення покриттів з надвисокими оптичними та експлуатаційними властивостями, а також створення

на їхній основі інтерференційної оптики з високою роздільною здатністю.

I. Концепція прогнозування ПУМ

Основними методами нанесення покриттів є вакуумні та хімічні. Через значні переваги, вакуумні методи вельми широко застосовуються у оптичному приладобудуванні. Вакуумні методи поділяються на: а) термічне-резистивне (РВ) або електронно-променево (ЕПВ)-випаровування ПУМ; б) катодне розпилювання. При резистивному способі встановлюється локальна рівновага біля човника – випарника між ПУМ, що є в конденсованому стані, та парю, що утворилася з випарованого матеріалу.

Слід відзначити неоднаковість механізмів випаровування для різних речовин, яке може бути конгруентним або інконгруентним. Якісним критерієм конгруентності процесу випаровування

може слугувати значення ентропії випаровування:

$$\Delta S_{\text{кип. (субл.)}}^{\circ} = \Delta H_{\text{кип. (субл.)}}^{\circ} / T_{\text{кип. (субл.)}} \quad (1)$$

Зазвичай ця величина становить $\sim 10R$, тобто ~ 83 Дж/моль·К. Очевидно, чим більшим є значення $\Delta S_{\text{кип. (субл.)}}^{\circ}$, тим ймовірнішим є процес деструкції речовини при випаровуванні. У цьому плані показовим є зростання $\Delta S_{\text{кип. (субл.)}}^{\circ}$ фторидних ПУМ при переході від сполук типу MF до MF₂ і, далі, до MF₃ та MF₄ [3].

ПУМ мають відповідати декільком критеріям, а саме: вологостійкість, низький рівень оптичного поглинання, достатньо висока механічна міцність, здатність витримувати високі температури у глибокому вакуумі без значного розкладу тощо. Таким вимогам відповідають переважно матеріали на основі трьох класів сполук: фторидів, оксидів та халькогенідів.

Серед найважливіших оптичних характеристик слід зазначити показник заломлення (n) та ширину області прозорості (λ_1 - λ_2). Параметр n найчастіше вимірюють та використовують саме у тому спектральному діапазоні, в якому матеріал є прозорим, тобто в інтервалі λ_1 - λ_2 . Вплив природи речовини ПУМ на значення показника заломлення найкращим чином описується відомим рівнянням Лорентц – Лоренца. З нього випливає, що речовини, які складаються з частинок (атомів, іонів), здатних до поляризації, мають більші значення n. Отже, фториди металів, особливо, легких (лужних, лужноземельних металів, скандію) володіють незначними величинами n [4,5]. Для оксидів характерні проміжні значення показника заломлення, а халькогеніди (особливо, телуриди) важких металів мають найбільші значення n. Вплив катіонної заміни на показник заломлення матеріалів є суперечливим, і для різних сполук (фториди, оксиди, халькогеніди) – різним [5,6].

Короткохвильова межа (λ_1) області прозорості своїм виникненням завдячує електронному збудженню зв'язків метал-неметал з частковим або повним їх розривом. Оскільки енергія зв'язків (одинарних) метал-неметал у ряді фториди-оксиди-халькогеніди зменшується, значення λ_1 цих сполук мають зростати. Так, для фторидних ПУМ λ_1 лежить у межах $0,15 \div 0,3$ мкм, для оксидних ПУМ – від 0,2 до 0,4 мкм, для халькогенідних ПУМ – від 0,4 до 4 мкм. Серед фторидів найнижчі значення λ_1 має LiF, а серед оксидів – SiO₂. Вплив катіонного заміщення на λ_1 також є суперечливим [5].

На довгохвильовому боці положення межі (λ_2) області прозорості визначається валентними коливаннями зв'язків метал-неметал. Значення λ_2 можна приблизно оцінити, знаючи положення першого коливального максимуму поглинання λ_{A_1} [5]. Значення λ_{A_1} , а, отже, й λ_2 має зсуватися у довгохвильовий діапазон при переході від оксидних до халькогенідних ПУМ, а також при катіонній заміні на важчий метал. Що стосується фторидів металів, вони за величиною λ_2 мають бути вельми подібними до оксидів, зважаючи на близькі значення

розмірно-енергетичних параметрів зв'язків метал-неметал.

Характер процесу випаровування складних ПУМ можна оцінити, виходячи з співвідношення енергій зв'язків метал-неметал у компонентах. Виходячи з отриманих для оксидних ПУМ складу Ln₂M₂O₇ (Ln – лантанід, M – Zr, Sn) даних [7], вакуумний конденсат містить більше компоненту з меншою енергією зв'язку метал-оксиген, ніж вихідний ПУМ. При цьому ступінь збагачення на леткіший компонент є тим більшим, чим більшою є різниця у значеннях W₀ (M-A) компонентів.

Іншим (іноді й важливішим) фактором, що впливає на процес випаровування складних ПУМ, є хімічна взаємодія між його компонентами. Відомо, що завдяки донорно-акцепторній взаємодії можна стабілізувати певний валентний стан (ступінь окиснення) атома – комплексоутворювача [7]. Цей принцип покладено нами в основу концепції стабілізації валентного стану металів у складних сполуках, серед яких слід очікувати ПУМ нового типу. Для оцінки здатності бінарних ПУМ до донорно-акцепторної взаємодії з утворенням складних сполук (або реакції подвійного обміну) запропоновано критерій основності:

$$O_{M-A} = \frac{Z_A \cdot r_K^2}{r_A^2 \cdot Z_K} \cdot I \quad (2)$$

Таблиця 1

Іонність зв'язків метал-неметал та їх основність у деяких фторидах, оксидах та сульфідах металів

Сполуки	Іонність зв'язку (I)	Основність (O _{M-A})
LiF	0,65	0,375
MgF ₂	0,86	0,235
CaF ₂	0,80	0,462
SrF ₂	0,80	0,571
BaF ₂	0,79	0,699
PbF ₂	0,59	0,437
AlF ₃	0,93	0,107
ScF ₃ *	0,83	0,210
LaF ₃	0,86	0,391
CeF ₃	0,86	0,379
NdF ₃	0,86	0,360
EuF ₃	0,84	0,329
LuF ₃	0,86	0,292
HfF ₄	0,92	0,165
MgO	0,65	0,301
ZnO	0,60	0,213
AlO _{1,5}	0,76	0,146
LaO _{1,5}	0,79	0,469
CeO _{1,5}	0,79	0,452
NdO _{1,5}	0,79	0,432
EuO _{1,5}	0,76	0,389
GdO _{1,5}	0,79	0,399
LuO _{1,5}	0,80	0,349
SiO ₂	0,90	0,049
TiO ₂	0,70	0,166
ZnS**	0,42	0,080
GdS _{1,5} **	0,64	0,171

Примітка: * КЧ (Sc) = 6, ** КЧ (S) = 6

Таблиця 2
Термічні характеристики дититанатів лантанідів у точках топлення

Сполука	T_L°, K	$\alpha, \%$	$\Delta G_d^\circ, \text{кДж/екв.}$
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2080	4,0	13,6
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2140	3,5	14,8
$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2160	6,5	12,6
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2150	11,0	10,6

де $z_{A(K)}$ – відносний заряд аніону (катиону); $r_{A(K)}$ – ефективний радіус аніону (катиону); I – іонність зв'язку метал-неметал. В свою чергу, іонність зв'язку у кристалі розраховано за формулою:

$$I = 1 - e^{\frac{\Delta H}{KЧ}} \quad (3)$$

де ΔH – ентальпія утворення сполуки, еВ; $KЧ$ – координаційне число атому металу у кристалі даної сполуки. З розрахованих значень O_{M-A} (табл. 1) випливає, що найбільша основність притаманна оксидам, а найменша – сульфідам, тоді як фториди за основністю займають проміжне становище. Очевидно, чим більшою є різниця у основності

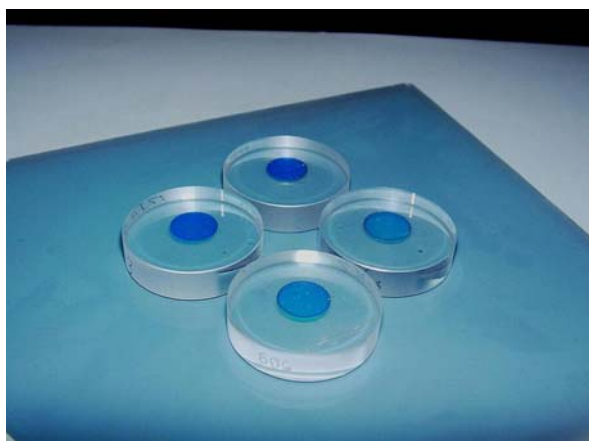


Рис. 1. Експериментальні зразки дзеркал He – Ne лазера з багатошаровими покриттями на основі ПУМ $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та SiO_2 .

сполук, тим більша їх здатність до взаємодії різного типу, а отже – і до стабілізації валентних станів.

Одним з методів оцінки термічної стабільності складних сполук у розтопленому стані є

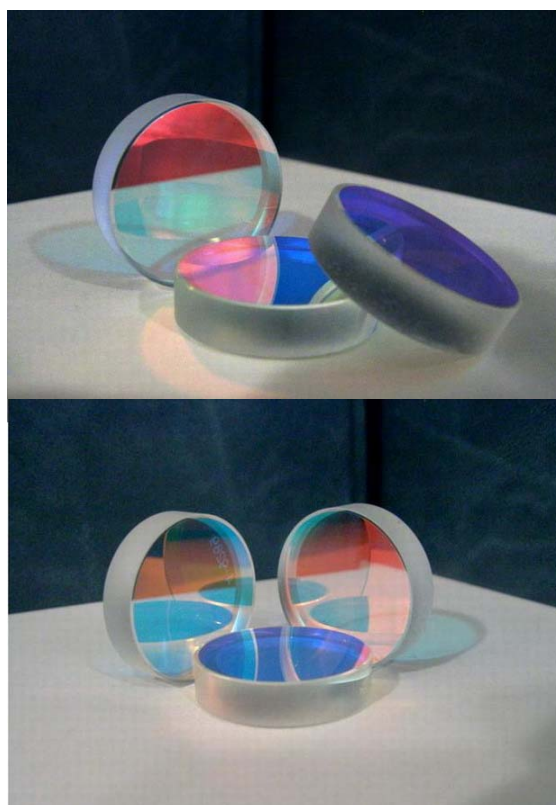


Рис. 2. Експериментальні зразки оптичних елементів ІЧ спектроподілювача з багатошаровими покриттями на основі композитів $\text{ZnS} - \text{GdS}$ та $\text{MgF}_2 - \text{LuF}_3$.

термодинамічний аналіз діаграм стану квазібінарних систем. Аналіз форми кривої ліквідусу, що прилягає до дистектичної точки, проведено за модифікованим рівнянням Шредера [8]. Розраховані параметри

Таблиця 3
Оптичний фактор стабілізації у танталатах лантанідів

Сполука	Оптичні параметри	
	$\lambda_1, \text{мкм}$	$\Delta\lambda_1, \text{мкм}$
PrTaO_4	0,28	0,02
SmTaO_4	0,24	0,02
EuTaO_4	0,29	0,03
DyTaO_4	0,26	0,03
HoTaO_4	0,25	0,02
ErTaO_4	0,25	0,03
TmTaO_4	0,26	0,02

термічної стабільності деяких дититанатів лантанідів у точках топлення (табл. 2) свідчать про те, що зазначені складні сполуки зберігаються і в розтопленому стані, що дозволяє вважати їх за перспективні ПУМ.

Ще одним методом оцінки стабільності складної сполуки є спосіб, що базується на наявності від'ємних відхилень величини λ_1 від адитивного значення [9]:

$$\Delta\lambda_1 = \lambda_{1,ад} - \lambda_1 \quad (4)$$

Таблиця 4
Оптичні властивості покриттів зі складних оксидних ПУМ на основі TiO_2

Вихідний ПУМ	Тонкоплівкове покриття	
	Показник заломлення	Коефіцієнт розсіювання, %
TiO_2	2,30	0,15-0,17
$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2,2	0,04-0,05
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2,15	0,12-0,15
HfTiO_4	2,09	0,05-0,06
$\text{TiO}_2 + 20\% \text{Ta}_2\text{O}_5$	2,20	0,08-0,10

Примітка: Показник заломлення плівок розрахований за результатами спектральних вимірювань у діапазоні 0,5-2,0 мкм.

Таблиця 5
Оптичні властивості покриттів зі складних оксидних ПУМ на основі Ta_2O_5

Вихідний ПУМ	Тонкоплівкове покриття	
	Показник заломлення	Коефіцієнт розсіювання, %
Ta_2O_5	2,10	0,14-0,15
ScTaO_4	2,12	0,08-0,10
NdTaO_4	2,00-2,05	0,11-0,13
EuTaO_4	2,00-2,05	0,10-0,12
YbTaO_4	2,15	0,12-0,13

З наведених у табл. 3 даних випливає, що величина $\Delta\lambda_1$ для складних оксидів типу ортотанталатів РЗМ є помітною, звідси можна припустити, що вони можуть розглядатися як перспективні ПУМ.

II. Створення нових ПУМ та тонкоплівкових систем інтерференційної оптики

Деякі із недоліків традиційних ПУМ обумовлені самою природою матеріалу, а інші – наявністю певних домішок або дефектів складу (структури). Отже зусилля мають бути спрямовані в двох основних напрямках: а) модифікування складу традиційних ПУМ шляхом введення легуючих добавок; б) повна заміна традиційних ПУМ на принципово нові.

Складні оксиди на основі TiO_2 та Ta_2O_5 . Валентний стан традиційного оксидного ПУМ TiO_2 нестабільний, і нанесені з нього покриття мають сильне поглинання у видимому діапазоні спектра. Покращення оптичних та експлуатаційних характеристик плівкових покриттів з TiO_2 реалізується за рахунок створення на його основі

композиційних матеріалів зі стабілізуючими добавками двох типів: а) з більшою, порівняно з TiO_2 , основністю (Ln_2O_3 , HfO_2); б) з меншою, порівняно з TiO_2 , основністю (Ta_2O_5). Введення таких добавок має зміцнити зв'язки титан-кисень та стабілізувати валентний стану титану у його оксиді TiO_2 [10].

Оптичні характеристики покриттів одержаних з модифікованих ПУМ на основі TiO_2 досліджено в діапазоні спектру 400-800 нм. На цих же покриттях досліджували експлуатаційні характеристики (механічну міцність, вологостійкість, хімічну стійкість), а також визначали значення показника заломлення та пропускання і розсіювання світла. Наведені в табл. 4 дані показують, що покриття з деяких досліджених модифікованих ПУМ оптимально поєднують достатньо високі значення показника заломлення ($n > 2,2$) та порівняно низькі значення коефіцієнта розсіювання і є перспективними для створення на їх основі багат шарових інтерференційних покриттів. Серед цих ПУМ найбільш високі оптичні та експлуатаційні характеристики виявив $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. На основі розробленого ПУМ $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ для високозаломлюючих шарів та традиційного ПУМ SiO_2 для низькозаломлюючих шарів відпрацьовано технологічні режими створення відбиваючого покриття з низьким рівнем втрат енергії для дзеркал He-Ne лазерів, що випромінюють при $\lambda = 632,8$ нм. За оптимізованою технологією методом електронно-променевого випаровування виготовлено експериментальні зразки відбиваючих покриттів, що забезпечують: коефіцієнт розсіювання на рівні = 0,010-0,015 %; коефіцієнт поглинання – 0,001-0,005 %. Також виготовлено серію експериментальних зразків дзеркал для He-Ne лазерів зі створених ПУМ (рис. 1).

Танталати рідкісноземельних елементів формули RTaO_4 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Yb}$). Сполуки синтезовано методом спільного осадження з хлоридних розчинів RCl_3 і TaCl_5 з наступним високотемпературним обпалом. Рентгенівське дослідження продуктів синтезу оксидів LnTaO_4 показує, що за фазовим складом всі вони практично однофазні і містять або танталати зі структурою фергюсоніту (NdTaO_4 , EuTaO_4), або зі структурою вольфрамита (YbTaO_4 , ScTaO_4) [11]. Згідно даних рентгенівського дослідження, практично всі одержані покриття рентгеноаморфні. Оптичні характеристики покриттів досліджено в діапазоні спектру 400-800 нм [12]. На цих же покриттях досліджували експлуатаційні характеристики (механічну міцність, вологостійкість, хімічну стійкість), а також визначали значення показника заломлення та пропускання і розсіювання світла (табл. 5). На жаль, зазначені ПУМ поки ще не знайшли практичного застосування.

Композити на основі систем MgF_2 - LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Sc}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Lu}$). Результати дослідження цієї серії композитів показують, що основною фазовою складовою в них є фторид магнію (MgF_2). Модельні покриття наносили методом резистивного

термічного випаровування на підкладки з оптичного скла ТФ5 ($\varnothing 20\text{мм}$). Товщина нанесених плівок становила 0,5-1,0 мкм. Згідно даних рентгенівського дослідження, більшість з виготовлених покриттів містить кристалічну складову, переважно, MgF_2 . На цих же покриттях досліджували експлуатаційні характеристики, а також визначали значення показника заломлення та коефіцієнта пропускання і розсіювання світла. Сукупність отриманих результатів (табл. 6) дають підстави вважати, що

композити $\text{MgF}_2\text{-NdF}_3$, і особливо $\text{MgF}_2\text{-LuF}_3$ є перспективними для включення плівок з них в конструкції багатошарових покриттів. Покриття з них характеризуються порівняно низькими значеннями розсіювання та показника заломлення ($n = 1,4$) і, що є дуже важливим, високою міцністю. За даними рентгенівського дослідження, експериментальні зразки ПУМ гетерофазні і містять в основному вихідні компоненти. Дослідження

Таблиця 6

Фазовий склад композитних ПУМ на основі MgF_2 та оптико-експлуатаційні властивості покриттів з них

Вихідний ПУМ		Тонкоплівкове покриття			
Композит	Фазовий склад	Показник заломлення	Розсіювання, %	Експлуатаційні властивості	
				Механічна міцність ²⁾	Термостійкість ³⁾
MgF_2	MgF_2	1,38	0,04-0,06	2500	+
$\text{MgF}_2 - \text{ScF}_3$	$\text{MgF}_2 + \text{ScOF}$	1,40	0,03	17000	+
$\text{MgF}_2 - \text{LaF}_3$	$\text{MgF}_2 + \text{LaOF}$	1,42	0,05-0,06	2000	+
$\text{MgF}_2 - \text{CeF}_3$	$\text{MgF}_2 + \text{CeF}_3$	1,49	0,02	4000	+
$\text{MgF}_2 - \text{NdF}_3$	$\text{MgF}_2 + \text{NdF}_3$	1,43	0,06-0,07	15000	+
$\text{MgF}_2 - \text{LuF}_3$	$\text{MgF}_2 + \text{LuF}_3 + \text{LuOF}$	1,43	0,05-0,06	16000	+

1) Показник заломлення плівок обчислено за результатами спектральних вимірювань у діапазоні 0,5 – 2,0 мкм.

2) Згідно ОСТ3-1901-85 механічну міцність оцінювали за кількістю обертів на тертя, що витримує без пошкоджень покриття при перевірці на приладі СМ-55.

3) Знак “+” означає, що покриття витримували випробування без пошкодження плівки.

Таблиця 7

Фазовий склад композитних ПУМ на основі фторидів металів і EuF_3 та оптико-експлуатаційні властивості покриттів з них

Вихідний ПУМ	Тонкоплівкове покриття				
	Фазовий склад (основні складові)	Показник заломлення	Розсіювання, %	Експлуатаційні властивості	
				Механічна міцність	Термостійкість
$\text{EuF}_3\text{-CeF}_3$	$(\text{Ce,Eu})\text{F}_3$, гекс.- EuF_{2+x} , куб.	1,59	0,07	18000	+
$\text{EuF}_3\text{-ScF}_3$	Рентгеноаморфне	1,49	0,01	1000	+
$\text{EuF}_3\text{-MgF}_2$	MgF_2 , тетра.	1,55	0,003	10000	+
$\text{EuF}_3\text{-AlF}_3$	Рентгеноаморфне	1,45	0,015	3000	+
$\text{EuF}_3\text{-HfF}_4$	Рентгеноаморфне	1,62	0,005	2000	+

Таблиця 8

Фазовий склад композитних ПУМ на основі ZnS та оптико-експлуатаційні властивості покриттів з них

Вихідний ПУМ		Тонкоплівкове покриття			
Матеріал	Фазовий склад (основні складові)	Показник заломлення	Розсіювання, %	Експлуатаційні властивості	
				Механічна міцність	Термостійкість
Базовий матеріал ZnS					
ZnS	ZnS(2H) + ZnS(C)	2,30	0,19-0,20	2600	+
Композити на основі системи ZnS – Sm ₂ S ₃					
ZnS - Sm ₂ S ₃ 2 мол. %	ZnS(3C) + ZnS(4H)	-	0,20-0,28	6000	+
Композити на основі системи ZnS – Gd ₂ S ₃					
ZnS - Gd ₂ S ₃ 10 мол. %	ZnS(3C) + A-Gd ₂ S ₃	2,33	0,03-0,035	4000	+
ZnS - Gd ₂ S ₃ 5 мол. %	ZnS(3C) + ZnS(2H)	2,31	0,10-0,15	3000	+
ZnS - Gd ₂ S ₃ 2 мол. %	ZnS(3C) + ZnS(2H)	2,30	0,18-0,20	2500	+
Композити на основі системи ZnS – GdS					
ZnS - GdS 10 мол. %	ZnS(3C)+A-Gd ₂ S ₃	2,16	0,23-0,30	11000	+
ZnS – GdS 5 мол. %	ZnS(3C)+ZnS(2H)	2,17	0,40-0,50	12000	+
ZnS - GdS 2 мол. %	ZnS(3C)+ZnS(2H)	2,20	0,25-0,35	9000	+

Таблиця 9

Оптичні параметри халькошпінелей та покриттів з них

Халькошпінель	Полікристалічний матеріал		Тонкоплівкове покриття	
	λ_2 , мкм	λ_1 , мкм	λ_1 , мкм	n
ZnIn ₂ S ₄	28,6	0,48	0,48	2,53
MnIn ₂ S ₄	27,8	0,72	0,48	2,55
CdIn ₂ S ₄	30,8	0,55	0,54	2,60
EuIn ₂ Se ₄	44,4	0,54	0,57	2,64
CdGa ₂ Se ₄	37,5	0,64	0,61	2,77
ZnIn ₂ Se ₄	45,5	0,73	0,67	2,84
CdIn ₂ Se ₄	45,5	0,80	0,68	2,86
EuGa ₂ S ₄	25,6	0,50	0,35	–
EuIn ₂ S ₄	29,0	0,52	0,43	–
EuGa ₂ Se ₄	37,7	0,50	0,39	–

Таблиця 10

Оптико-експлуатаційні властивості покриттів з ПУМ на основі халькошпінелей

Халькошпінель	Тонкоплівкове покриття			
	Показник заломлення	Розсіювання, %	Експлуатаційні властивості	
			Механічна міцність	Термостійкість
Yb ₃ S ₄	2,35	0,03-0,04	5000	+
YbIn ₂ S ₄	2,6-2,9	0,03-0,04	3000	+
MnIn ₂ S ₄	2,5-3,0	0,04-0,05	5000	+
ZnIn ₂ S ₄	2,67	0,04-0,05	1000	+
EuIn ₂ S ₄	2,55	–	–	+

залишків після випаровування показує, що при нанесенні покриттів фазовий склад ПУМ якісно не змінюється. Самі ж покриття сформовані з фториду магнію і, згідно даних локального рентгеноспектрального аналізу, практично не містять фториду лютецію. Встановлено, що головною причиною поліпшення властивостей композитного ПУМ порівняно з ПУМ MgF₂ є усунення з нього домішки MgO за рахунок обмінної реакції з утворенням LuOF.

Застосування EuF₃ як легуючої добавки до ПУМ на основі фторидів металів. Індивідуальні фториди металів з різних причин не дозволяють одержувати покриття з низькими оптичними втратами та високою механічною міцністю. У даній роботі показано можливості та переваги застосування у якості ПУМ композицій фторидів металів з фторидом Європію (III), який сам володіє рекордно високим серед фторидів лантанідів значеннями оптичних і експлуатаційних параметрів [13]. Як впливає з табл. 7, покриття суттєво відрізняються за фазовим складом від вихідних матеріалів (а також і від залишків від випаровування). Деяко несподіваним є одержання рентгеноаморфних покриттів у випадку систем, компоненти яких не є схильними до склоутворення (за винятком HfF₄). Покриття на основі систем EuF₃-MeF_x (Me-Mg, Al, Sc, Hf), очевидно, містять певну частку EuF₃ у своєму складі, про що свідчать аномально високі значення показника заломлення [14]. В цілому, за своїми оптичними та експлуатаційними властивостями покриття, одержані з композицій, помітно перевищують аналогічні покриття на основі простих фторидів металів. Для покриттів на основі систем EuF₃-MgF₂ (-AlF₃, -HfF₄), притаманне поєднання високої оптичної прозорості (коефіцієнт розсіювання менший за 10⁻²%), та механічна міцність (яка відповідає вимогам покриттів 0 групи або перевищує їх). Процеси, що відбуваються при одержанні покриттів шляхом термічного випаровування у вакуумі композитів з EuF₃, обумовлені стабілізацією певного валентного стану металів у покриттях та зменшенням через це дефектності фторидних покриттів.

Композити на основі систем ZnS-Ln₂S₃ (LnS).

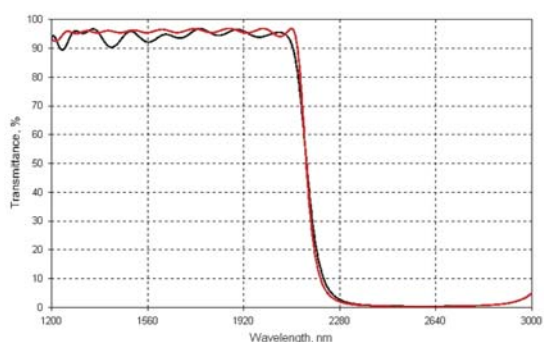
Серію зразків композитів на основі зазначених систем готували з окремих сульфідів (ZnS та Sm₂S₃, Gd₂S₃, GdS) методом високотемпературного твердофазного синтезу. Основною фазовою складовою продуктів синтезу є сфалеритна модифікація сульфиду цинка ZnS(3C) [15]. В невеликій кількості усі зазначені матеріали містять ZnS(2H) та окисульфід самарію та гадолінію (Ln₂O₂S). Модельні покриття наносили методом термічного випаровування на підкладки з оптичного скла К8 (Ø 20 мм). Товщина нанесених плівок становила 0,85 мкм. Згідно даних рентгеновського дослідження, більшість з виготовлених покриттів містили кристалічну складову (ZnS). На цих же покриттях досліджували експлуатаційні характеристики (механічну міцність, вологостійкість, хімічну стійкість), а також вивчали розсіювання та пропускання світла і визначали значення показника заломлення. Покриття практично не містять, крім ZnS, фаз інших сульфідів. Наведені в табл. 8 дані показують, що покриття з деяких досліджених ПУМ оптимально поєднують достатньо високі значення показника заломлення та порівняно низькі значення коефіцієнта розсіювання з високою механічною міцністю і є перспективними для створення на їх основі багат шарових інтерференційних покриттів. Серед цих ПУМ найбільш перспективними є композити на основі системи ZnS-GdS. Як і у випадку модифікування ПУМ MgF₂, значне покращення властивостей покриттів з модифікованою ZnS пояснюються вилученням ZnO з ПУМ завдяки обмінним реакціям з сульфідами лантанідів.

Бінарні халькогеніди, попри зусилля з їх модифікування, мають обмеження щодо поліпшення їх оптичних та експлуатаційних властивостей. Саме тому дослідження останнім часом були спрямовані на розробку плівкоутворюючих матеріалів на основі складних халькогенідів. Основними вимогами до цих матеріалів були: висока технологічність як процесу синтезу, так і випаровування, а також високі оптичні та експлуатаційні параметри. Цим вимогам серед значної кількості досліджених складних

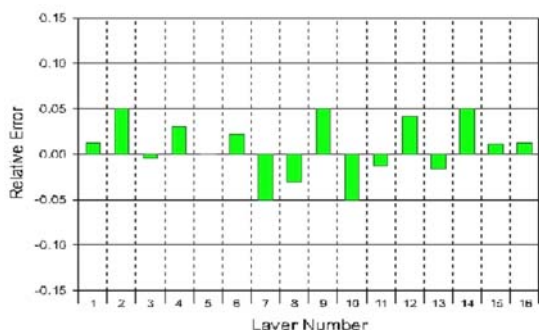
халькогенідів найповніше відповідають потрібні сполуки халькошпінельного складу MM'_2X_4 , де М – двовалентний метал, зокрема, Zn, Cd, Mn(II), Eu(II), Yb(II), що не має смуг d-d-переходів; М' – трохвалентний метал, найчастіше, – Ga або In, X – халькоген, (S або Se) [16]. Як впливає з даних табл. 9, катіонна або аніонна заміна на важчий аналог (тобто Zn на Cd, Ga на In, S на Se) призводить до закономірного зсуву λ_1 та λ_2 у довгохвильовий діапазон; те ж стосується й показника заломлення, який зростає у тому ж напрямку. Спостерігається певна невідповідність між значеннями λ_1 для покриттів та вихідних матеріалів, особливо для $MnIn_2S_4$, $CdIn_2Se_4$ та $EuGa_2Se_4$, очевидно, пов'язане з відхиленням від конгруентності випаровування. Визначення довгохвильової межі прозорості матеріалів показує, що вона є значно більшою, ніж для ZnS (а отже, і для розглянутих вище композитних матеріалів на його основі). Область прозорості цих сполук простягається майже до 400 см^{-1} (25 мкм), а її межа лімітується валентними коливаннями зв'язків Me-S [17]. Одержані з халькошпінелей покриття володіють оптичними та експлуатаційними властивостями, що перевищують такі для ZnS (табл. 10). Проте, вони поки що не знайшли широкого застосування у інтерференційній оптиці.

Композити ПУМ у інтерференційній оптиці. За оптимізованою технологією було виготовлено серію зразків оптичних елементів спектроподілювача

(рис. 2) та вузькосмугового фільтру з інтерференційними покриттями на основі композитів ZnS-GdS та $MgF_2\text{-LuF}_3$ [18]. За підкладки було взято плоскопаралельні кружальця з плавленого кварцу марки КІ ($\varnothing 30\text{ мм}$ та товщиною 6 мм для спектроподілювача і товщиною 2 мм для фільтру), обидві сторони яких було відполіровано (величина шорсткості $R_z = 0,05\text{ мкм}$). Покриття для спектроподілювача складається з 16 нанесених діелектричних шарів з високим та низьким показниками заломлення, які послідовно чергуються. Таке інтерференційне покриття призначене для відбивання ІЧ випромінювання у спектральному діапазоні 2,2-3,0 мкм та пропускання ІЧ випромінювання з довжиною хвилі 1,2-2,1 мкм. Спектральні характеристики експериментальних зразків оптичних елементів ІЧ спектроподілювача, які виготовлено за оптимізованою технологією показані на рис. 3а. Слід зазначити, що повного виключення розбіжностей між розрахованими та реальними товщинами шарів було практично неможливо досягти. За рахунок оптимізації технології нанесення плівок ці розбіжності було зведено до мінімуму. Діаграма розрахованих відносних похибок у товщинах шарів виготовлених покриттів показана на рис. 3б. (Ці розрахунки було зроблено шляхом комп'ютерної обробки вимірних спектральних характеристик зразків). Аналогічним чином було оптимізовано технологію нанесення

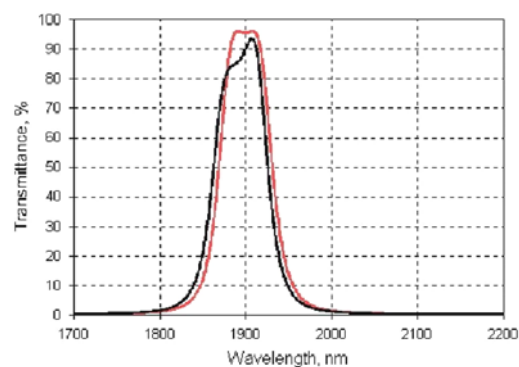


а

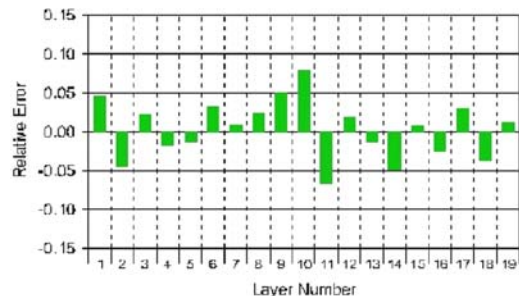


б

Рис. 3. Спектральні криві пропускання інтерференційного ІЧ спектроподілювача (сіра крива – розрахунок, чорна крива – експеримент) (а) та діаграма відносних похибок у нанесених товщинах шарів (б).



а



б

Рис. 4. Спектральні криві пропускання інтерференційного ІЧ фільтру (сіра крива – розрахунок, чорна крива – експеримент) (а) та діаграма відносних похибок у нанесених товщинах шарів (б).

плівок на експериментальні зразки оптичних елементів ІЧ вузькосмугових фільтрів. Подвійний фільтр складається з двох чвертьхвильових систем з розділюючим високозаломлюючим шаром подвійної товщини. Між цими двома системами розташований чвертьхвильовий шар з низьким показником заломлення. Таке інтерференційне покриття призначене для пропускання ІЧ випромінювання з довжиною хвилі $\lambda_{\max} = 1,9$ мкм. Отримані спектральні характеристики наведено на рис. 4а. Діаграма розрахованих відносних похибок у товщинах шарів виготовлених за удосконаленою технологією покриттів представлена на рис. 4б.

Слід зазначити, що покриття, які було виготовлено за оптимізованою технологією, показали високу механічну міцність. Зокрема, багатошаровий спектроподілювач під час випробування на тертя витримав 20000 обертів на приладі СМ-55, а вузькосмуговий інтерференційний фільтр – 14000 обертів, що значно перевищує показники механічної стійкості стандартних покриттів.

Висновки

1. Виходячи з концепції стабілізації валентних станів металів у складних сполуках проведено

прогнозування композитних ПУМ та принципово нових ПУМ на основі складних сполук та запропоновано критерій основності сполук для оцінки їх здатності до донорно-акцепторної взаємодії та обмінних реакцій.

2. Апробовано синтезовані сполуки на придатність їх використання в ролі плівкоутворюючих матеріалів. Досліджено оптичні та експлуатаційні характеристики нанесених плівкових покриттів, а також оптимізовано технологічні режими нанесення покриттів на поверхню оптичних елементів.

3. На основі розробленого нами складнооксидного ПУМ $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ та традиційного ПУМ SiO_2 розраховано конструкцію багатошарового відбиваючого покриття. Виготовлено експериментальні зразки дзеркал з низьким рівнем оптичних втрат для He-Ne лазера.

4. Виготовлено експериментальні зразки оптичних ІЧ спектроподілювача та вузькосмугового фільтру з розробленими на основі ПУМ ZnS-GdS та $\text{MgF}_2\text{-LuF}_3$ інтерференційними покриттями, механічна міцність яких на порядок перевищує міцність аналогічних покриттів із застосуванням стандартних ПУМ.

- [1] И.Я. Бубис, В.А. Вейденбах, И.И. Духопел, В.Г. Зубаков, С.С. Качкин, С.М. Кузнецов, Ю.В. Лисицын, М.А. Окатов, Г.Т. Петровский, Г.Д. Придатко, Л.В. Сергеев, В.И. Смирнов, Н.В. Суйковская, И.Д. Торбин, Б.А. Чунин. *Справочник технолога-оптика*: Справочник. Под общ. ред. С.М. Кузнецова и М.А. Окатова. Машиностроение, Ленингр. отд-ие, Л. 414 с. (1983).
- [2] Г.А. Абильтитов, В.Г. Гонтарь, Ю.А. Горохов, А.А. Колпаков, В.С. Майоров, Л.А. Новицкий, Г.И. Рукман, А.Н. Сафонов, В.В. Сумерин, В.П. Якунин. *Технологические лазеры*. Справочник в двух томах. Под общ. ред. Г.А. Абильтитова. 2. Машиностроение, М. 436 с. (1991).
- [3] Э.Г. Раков, Ю.Н. Туманов, Ю.П. Бутылкин, А.А. Цветков, Н.А. Велешко, Е.П. Поройков. *Основные свойства неорганических фторидов*. Справочник под ред Н.П. Галкина. Атомиздат, М. 400 с. (1976).
- [4] C. Fouassier. *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*. In Chap. *Optical properties of fluorides*. Academic Press Inc., pp. 477-487, Orlando Ca. (1985).
- [5] A. Smakula. *Einkristalle. Wachstum, Herstellung und Anwendung*. Springer-Verlag, Berlin. Göttingen - Heidelberg, J.F. Bergmann, München, 428 p. (1962).
- [6] Г.В. Самсонов, А.Л. Борисова, Т.Г. Жидкова, Т.Н. Знатокова, Ю.П. Калошина, А.Ф. Киселева, П.С. Кислый, М.С. Ковальченко, Т.Я. Косолапова, Я.С. Малахов, В.Я. Малахов, А.Д. Панасюк, В.И. Славута, Н.И. Ткаченко. *Физико-химические свойства окислов*. Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия, М. 472 с. (1978).
- [7] В.Ф. Зинченко. Научные основы прогнозирования и создания пленкообразующих материалов для интерференционной оптики // *Оптический журнал*, **73** (12), сс. 72-77 (2006).
- [8] В.Ф. Зинченко, Г.А. Тетерин, А.В. Загороднюк, И.М. Минаев. Оценка термической устойчивости дититанатов лантанидов в высокотемпературной области // *Укр. хим. журнал*, **54** (3), сс. 252-255 (1988).
- [9] Н.П. Ефрюшина, В.Ф. Зинченко, Л.В. Садковская, И.Р. Магунов, Е.М. Менчук. Влияние химического взаимодействия на оптическую прозрачность ортотанталатов лантанидов в УФ диапазоне // *Укр. хим. журнал*, **67**(1), сс. 27-30 (2001).
- [10] В.Ф. Зинченко, Н.П. Ефрюшина, Г.И. Кочерба, Е.П. Галькевич, В.П. Соболев, Б.А. Горштейн. Разработка материалов для нанесения покрытий оптических деталей лазеров для видимого и ближнего ИК-диапазона спектра // *Оптический журнал*, **73**(12), сс. 78-81 (2006).
- [11] К.И. Портной, Л.И. Тимофеева. *Кислородные соединения редкоземельных элементов*. Справочник. Металлургия, М. 480 с. (1986).
- [12] Е.М. Менчук, Н.П. Ефрюшина, В.Ф. Зинченко, Ю.В. Воробьев, В.В. Менчук, Л.В. Садковская. Физико-химические и оптические свойства материалов и тонких плёнок на основе ортотанталатов РЗЭ // *Укр. хим. журнал*, **65**(3), сс. 21-26 (1999).

- [13] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, Г.І. Кочерба, О.Г. Єрьомін, В.П. Соболю, О.В. Мозкова, В.Я. Марків, Н.М. Білявіна. Оптичні і експлуатаційні властивості тонкоплівкових покриттів, отриманих методом вакуумного випаровування фторидів РЗМ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(3), сс. 351-360 (2001).
- [14] В.Ф. Зінченко, О.Г. Єрьомін, Є.В. Тімухін, Н.П. Єфрюшина, О.В. Мозкова, Н.М. Білявіна. Тонкоплівкові покриття на основі складних фторидів РЗЕ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **6**(3), сс. 442-447 (2005).
- [15] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфід цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 200 с. (1987).
- [16] V.F. Zinchenko. Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings // *Functional Materials*, **7**(2), pp. 353-355 (2000).
- [17] H.D. Lutz, M. Fecher. Gitterschwingungsspektren von Chalkogenspinellen in langwelligen Infrarot // *Spectrochim. Acta*, **27A**, pp. 357-365 (1971).
- [18] В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, В.П. Соболю, О.В. Мозкова, Б.А. Горштейн, Г.І. Кочерба. Інтерференційне покриття (варіанти) та матеріал для його виготовлення (варіанти) // *Патент України на винахід*, № 68929 (2006).

V.F. Zinchenko¹, V.P. Sobol³, G.I. Kocherba², Ye.V. Timukhin¹

Optical and Operational Properties of Thin-Film Systems for Interference Optics (Review)

¹A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute (PCI) of NAS of Ukraine, 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, vfzinchenko@ukr.net

²JV "New Materials and Technologies", 86 Lustdorfska Doroga Str., 65080, Odesa, Ukraine, e-mail: nmt@paco.net

³Central Design Office "Arsenal", 8, Moscovska Street, 02010, Kyiv, Ukraine, borisgor@i.com.ua

A concept of prognostication and modelling of film-forming materials (FFM) for interference optics based on the stabilization of the valence state of metals due to chemical interaction between components, was proposed. A series of principally new or modified FFM was developed, that made it possible obtaining of coatings with superior high transparency and mechanical durability. High-efficient interference coatings on their basis for IR spectral divisor and IR filter were created.