



**В.Ф. Зінченко¹, В.П. Антонович¹, І.Р. Магунов¹,
Г.І. Кочерба², В.П. Соболев³, О.В. Мозкова³, Б.А. Горштейн³**

¹ Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України, Одеса

² СНВП "Нові матеріали і технології", Одеса

³ КП „Центральне конструкторське бюро „Арсенал”, Київ

ПЛІВКОУТВОРЮЮЧІ МАТЕРІАЛИ ТА БАГАТОШАРОВІ ПОКРИТТЯ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ОПТИКИ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ІЧ-ЛАЗЕРІВ



Наведено результати робіт по впровадженню розроблених плівкоутворюючих матеріалів (ПУМ) для інтерференційної оптики приладів ІЧ-діапазону, зокрема технологічних лазерів. Розроблено технології синтезу та технічні умови ПУМ на основі BaY_2F_8 і $ZnS-Gd_2S_3$, оптимізовано умови нанесення з них тонкоплівкових покриттів. Установлено, що інтерференційні покриття на основі створених ПУМ за своїми оптичними і експлуатаційними властивостями не поступаються, а за шириною області прозорості (7,5–12,5 мкм) і механічною міцністю (0 група) перевершують покриття зі стандартних ПУМ (ZnS , YF_3 , ThF_4).

Ключові слова: плівкоутворюючі матеріали, технології синтезу, технічні умови, інтерференційна оптика, параметри покриттів, ІЧ-лазери.

Науково-технічний прогрес нерозривно пов'язаний з розвитком лазерної техніки та широким застосуванням лазерних технологій, зокрема у медицині (офтальмологія, хірургія), фотолітографії, приладобудуванні та машинобудуванні (зварювання, різання тощо). До технологічних лазерів відносяться лазери з високою потужністю та густиною світлового потоку, найчастіше — безперервної дії [1]. В найпоширеніших технологічних лазерах використовують газові речовини. Таким є CO_2 -лазер, що випромінює у середньому ІЧ-діапазоні спектру (10,6 мкм). Тому пошук матеріалів для оптичних систем таких лазерів спирається на зазначений робочий діапазон довжин хвиль. Вибір матеріалів для виготовлення оптичних

елементів лазерних систем є відносно складнішою проблемою порівняно з оптичними приладами іншого типу. Крім основних вимог високої оптичної прозорості у даному спектральному діапазоні (а по можливості — й у видимій області спектру для полегшення юстировки приладів), а також заданих значень показника заломлення до оптичних середовищ лазерних систем висувається така специфічна вимога (пов'язана, безумовно, з попередніми), як необхідний рівень променевої міцності. Так, для технологічних CO_2 -лазерів він має становити 10^2 – 10^3 Вт/см² при безперервному режимі та 10^4 – 10^7 Вт/см² при імпульсно-періодичному режимі (тривалість імпульсу — 1–20 мкс) [1]. Це приводить до того, що показник оптичного поглинання в об'ємі матеріалу (у випадку його застосування у прохідній оптиці) не має перевищувати значень порядку 10^{-5} см⁻¹.

© В.Ф. ЗІНЧЕНКО, В.П. АНТОНОВИЧ, І.Р. МАГУНОВ,
Г.І. КОЧЕРБА, В.П. СОБОЛЬ, О.В. МОЗКОВА,
Б.А. ГОРШТЕЙН, 2009



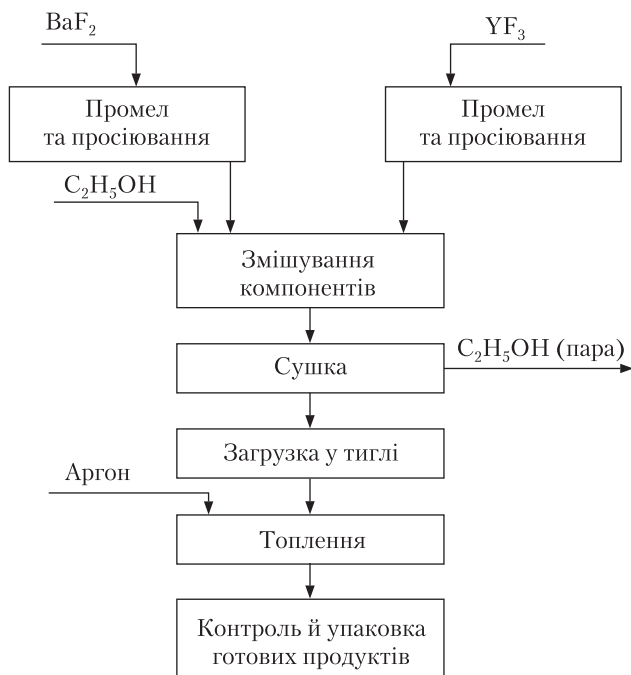


Рис. 1. Принципова технологічна схема виробництва ПУМ на основі BaY_2F_8

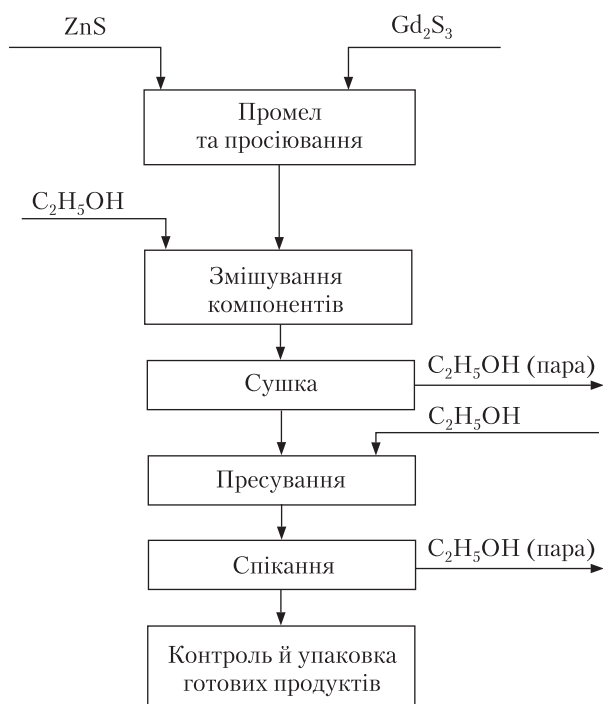


Рис. 2. Принципова технологічна схема виробництва ПУМ на основі $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$

Одними з найважливіших матеріалів для прохідних (пропускаючих) оптичних елементів технологічних лазерів є плівкоутворюючі матеріали (ПУМ) для інтерференційних покриттів. Багат шарове інтерференційне покриття складається з шарів, що чергуються, з високим (n_h) та низьким (n_l) показниками заломлення. Оптимальним є виконання співвідношення $n_h \approx n_l^2$, або $n_l = \sqrt{n_h}$, що дає можливість мінімізувати кількість шарів, а отже підвищити надійність інтерференційного покриття. Товщини цих шарів розраховуються на базі законів інтерференції та поляризації світла у тонких плівках. Найпоширенішими способами нанесення покриттів є нанесення з розчинів (*піроліз*); нанесення у вакуумі – термічне (*резистивне* або *електронно-променево*) випаровування та іонно-плазмове (*катодне*) розпилення. Застосовують також *лазерну абляцію* [2]. Якість покриттів залежить від технології нанесення покриття, природи матеріалів, з яких одержують покриття, а також сумісності покриття з підкладкою. Оскільки всі фактори залежать прямо або опосередковано від плівкоутворюючих матеріалів, то прогнозуванню їхньої природи, оптимізації складу та створенню технологій одержання і контролю якості останнім часом приділяється значна увага [3–6].

Для одержання шарів із низьким показником заломлення, прозорих при 10,6 мкм, найчастіше використовують PbF_2 , BaF_2 , BiF_3 , YF_3 , а також ThF_4 [2, 5]. Останній має досить високу променево міцність (до 20 Дж/см²) в одношаровому покритті, проте він є радіоактивним, отже екологічно небезпечним. Нещодавно [7] розроблено перспективний складний фторид BaY_2F_8 . З роботи [8] відомо про утворення у системі $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ сполуки BaY_2F_8 , яка має такі характеристики: температура топлення 960 °С, структура відповідає моноклінній сингонії. При утворенні складної комплексної сполуки, формулу якої можна записати як $\text{Ba}[\text{YF}_4]_2$, має відбуватися збільшення довжини зв'язків Y-F і, отже, батохромний зсув довгохвильової межі області оптичної прозорості та відпо-



відне зменшення поглинання. Випаровування BaY_2F_8 відбувається конгруентно, тобто склад конденсату відповідає складові випаровуваного матеріалу. Це обумовлено, по-перше, вельми високою термічною міцністю сполуки як складного фториду, по-друге — достатньо близькими значеннями пружності пари BaF_2 та YF_3 .

За базовий ПУМ з високим показником заломлення обрано ZnS . Відомо, що ZnS кристалізується в двох основних поліморфних модифікаціях ($ZnS-3C$ — сфалерит, $ZnS-2H$ — вюртцит) і є малотоксичним (3-й клас небезпеки) [9]. Вихідний сульфід цинку ZnS як основа плівкоутворюючого матеріалу виготовлявся з елементних цинку й сірки самопоширюваним високотемпературним синтезом (СВС) [10] в атмосфері аргону. При цьому наявність вільного кисню в технологічному ланцюзі було зведено до мінімуму (проте не було виключено наявність хімічно зв'язаного кисню у формі ZnO на поверхні металевго цинку). Сульфід цинку, синтезований за СВС-методом, містить певну кількість оксиду цинку, який утворює твердий розчин з ZnS [11]. Його досить важко

визначити методом рентгенівського фазового аналізу (РФА), хіба що за зміною параметрів кристалічної комірки. Наявність домішки ZnO у сульфіді цинку робить необхідним застосування спеціальних легуючих добавок. Основними вимогами до них є такі: а) вони мають сприяти наближенню до стехіометрії сульфиду цинку у покритті; б) сульфідувати домішку ZnO , зв'язуючи кисень у нелеткі форми; в) бути малолеткими, аби не спотворювати властивостей покриття з ZnS . Як показано нами раніше [4], такими властивостями володіють сульфід лантанідів середини лантанідного ряду, тобто Ln_2S_3 ($Ln-Sm, Gd, Dy$).

Плівкоутворюючий матеріал BaY_2F_8 синтезували шляхом топлення при $1\ 150\ ^\circ C$ у графітовому тиглі протягом 3–5 хв. у печі з індукційним надвисокочастотним нагріванням попередньо синтезованих бінарних фторидів у співвідношенні (мас. %): BaF_2 — 37,47, YF_3 — 62,53. Принципову технологічну схему виробництва ПУМ наведено на рис. 1. За даними РФА, зразки матеріалу були гомогенними і містили тільки фазу сполуки BaY_2F_8 .

Таблиця 1

Характеристики покриттів з розроблених плівкоутворюючих матеріалів

ПУМ	Товщина оптична, нм	Показник заломлення	Коефіцієнт розсіювання для 630 нм, %	Механічна міцність, оберти	Сталість до термоудару
BaY_2F_8	2 670	1,37–1,34 (1,33–12 мкм)	0,5	2 500–3 000	+
$ZnS-Gd_2S_3$	1 312	2,375 (для 500 нм)	0,052–0,054	21 000–24 500	+

Таблиця 2

Оптичні характеристики та променева міцність покриттів в ІЧ-діапазоні спектру

Матеріал	Показник заломлення (n) при довжині хвилі (λ), мкм		Область оптичної прозорості ($\lambda_1-\lambda_2$), мкм	Оптичне поглинання при $\lambda = 10,6$ мкм, % (у перерахунку на $d_{\text{опт.}} = \lambda/4$)	Променева міцність (E_a), Дж/см ²
	0,5	10,6			
ThF_4	1,52	1,37	0,25–13	0,36	14,3–16,5
BaF_2	1,47	1,39	0,2–14	0,12	—
YF_3	1,51	1,36	0,25–11,5	0,69	—
BaY_2F_8	1,49	1,36	0,2–12,5	0,36	14,0–15,0



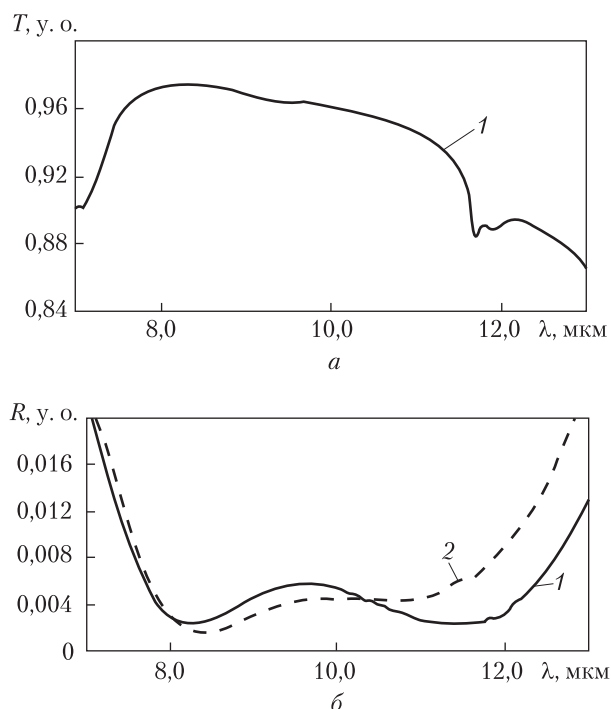
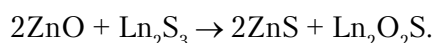


Рис. 3. Спектри пропускання (а) та відбиття (б) багатшарових інтерференційних покриттів на підкладці з германію, одержаних з ПУМ: 1 – BaY_2F_8 та $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$, 2 – YF_3 та ZnS

Композитні ПУМ на основі системи $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ готували з окремих сульфідів (сульфіду цинку ZnS та сульфід гадолінію Gd_2S_3) методом високотемпературного твердофазного синтезу. Принципову технологічну схему виробництва ПУМ наведено на рис. 2. Основною фазовою складовою продуктів синтезу є вюрцитна модифікація сульфід цинку $\text{ZnS}(2\text{H})$ та оксосульфід гадолінію $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$. У невеликій кількості зазначені матеріали містять перехідну фазу $\text{ZnS}(4\text{H})$. Виникнення оксосульфід пов'язане з перебігом обмінної реакції між домішкою оксиду цинку і легуючою добавкою за схемою



Матеріали після термічного випаровування терплять суттєві зміни фазового складу. Так, матеріал з човника-випарювача окрім BaY_2F_8

містить деяку кількість YF_3 . Дифракційний спектр плівкового покриття містить єдине, сильно розмите гало сполуки BaY_2F_8 , що вказує на його рентгеноаморфність. Суттєві зміни фазового складу відбуваються й у ПУМ на основі $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ після термічного випаровування. Цілоком зникає фаза $\text{ZnS}(4\text{H})$, поступаючись місцем сфалеритній модифікації. Слід також відзначити суттєве зменшення вмісту фази $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ у залишках ПУМ після випаровування. Неочікуване зменшення вмісту цієї фази у процесі випаровування, очевидно, обумовлене як процесами термодеструкції та випарника оксосульфід, так і його відновленням матеріалом випарника (танталом). Утворюваний при цьому металевий лантанід розчиняється у матеріалі випарника й таким чином виводиться із залишку.

З дифракційного рентгенівського спектру покриття, одержаного з ПУМ на основі $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$, впливає факт суттєвого вмісту у ньому аморфної компоненти. У будь-якому випадку кристалічна компонента покриття складається з кубічної модифікації ZnS-3C (сфалериту).

Згадані перетворення у фазовому складі ПУМ на основі $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ позначаються й на спектрах дифузного відбиття залишків після його випаровування. Найсуттєвіші зміни спостерігаються в УФ-діапазоні спектру, де замість слабкої смуги ZnS з'являється смуга поглинання надзвичайно високої інтенсивності. При цьому характерне для домішок Gd_2S_3 «плече» у видимому діапазоні стає більш похилим; знижується загальне тло спектральних кривих.

Властивості (оптичні й експлуатаційні) покриттів суттєво залежать від природи плівкоутворюючого матеріалу (табл. 1) й типу підкладки. Так, покриття з BaY_2F_8 має добру адгезію до підкладки з оптичного скла К8, а на підкладках з ZnSe (ПО4) та кварцу покриття тримається не досить добре й за певний проміжок часу починає відлущуватися. Покриття із зазначеного матеріалу залишається достатньо

прозорим у робочому діапазоні спектру. Воно дещо поступається покриттю з YF_3 за механічною міцністю, проте має нижчий коефіцієнт розсіювання, особливо у робочому діапазоні. Променева міцність покриттів, отриманих із застосуванням BaY_2F_8 , виявилася досить близькою до такої для покриттів на основі стандартного матеріалу — торію тетрафториду (табл. 2). Але зважаючи на цілковиту безпечність застосовуваного матеріалу (клас небезпеки 3), можна вважати його альтернативою до базового матеріалу — ThF_4 .

Покриття, одержане з ПУМ на основі $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$, виявило високі оптичні (коефіцієнт розсіювання та показник заломлення) і експлуатаційні властивості. Покриття з $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ не поступається базовому матеріалу ZnS за коефіцієнтом розсіювання, а оптична неоднорідність при цьому значно нижча. Механічна міцність значно перевищує значення для групи 0 (3 000 обертів на приладі СМ-55 до появи подряпини).

Розроблені матеріали також випробувано для створення багатшарового (інтерференційного) покриття на підкладці з германію. Як впливає з рис. 3, а, покриття суттєво підвищує прозорість підкладки (зазвичай без просвітлювання вона не перевищує 60 %) за рахунок зменшення френелівського відбиття. В цілому, область задовільного пропускання інтерференційного покриття охоплює робочий діапазон технологічного ІЧ-лазера ($T_{\lambda=10,6 \text{ мкм}} > 95\%$). Співставлення спектрів відбиття двох інтерференційних покриттів — зі стандартних ПУМ на основі YF_3 і ZnS та розроблених у даній роботі ПУМ на основі BaY_2F_8 і $\text{ZnS-Gd}_2\text{S}_3$ (рис. 3, б) — засвідчує суттєві переваги останнього. Дійсно, при майже однакових значеннях короткохвильової межі (~7,5 мкм) довгохвильова межа покриття з розроблених матеріалів простягається суттєво далі (аж до ~12,5 мкм) у довгохвильовий діапазон порівняно з покриттям зі стандартних ПУМ (ZnS, YF_3) — 11,5 мкм. Можливо, саме завдяки цьому відбиття у робочому діапазоні розробленого по-

криття є дещо нижчим, ніж у стандартного і не перевищує 4 %.

Таким чином, розроблені ПУМ для інтерференційної оптики мають значно кращі оптичні й експлуатаційні параметри порівняно зі стандартними матеріалами, що дає можливість розширити асортимент матеріалів ІЧ-оптики. Розроблені нами ПУМ рекомендовані для впровадження та подальшого застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Технологические лазеры*. Справочник / Абильтситов Г.А., Гонтарь В.Г., Колпаков А.А. и др. / Под общ. ред. Абильтситова Г.А. — М.: Машиностроение, 1991. — Т. 2. — 436 с.
2. *Справочник технолога-оптика* / Окатов М.А., Антонов Э.А., Байгожин А. и др. / Под ред. Окатова М.А. — 2-е изд., перераб.и доп. — СПб.: Политехника, 2004. — 679 с.
3. *Зинченко В.Ф.* Научные основы прогнозирования и создания пленкообразующих материалов для интерференционной оптики / Оптич. журн. — 2006. — Т. 73, № 12. — С. 72–77.
4. *Зинченко В.Ф., Соболев В.П., Кочерба Г.И., Тимухин С.В.* Оптичні та експлуатаційні властивості тонкоплівкових систем інтерференційної оптики (огляд) / Фіз. і хім. тверд. тіла. — 2007. — Т. 8, № 3. — С. 441–450.
5. *Friz M., Waibel F.* Coating materials / Optical Interference Coatings / Kaiser N. and Pulker H.K. (Eds) — Berlin: Springer-Verlag, 2003. — P. 105–130.
6. *Handbook of Infrared Optical Materials* / Klocek P. (Ed.) — New-York. Basel. Hong Kong: Marcel Dekker Inc., 1991. — 613 p.
7. *Кочерба Г.И., Зинченко В.Ф., Галькевич Є.П.* Застосування барію октафтородітріату як матеріалу для оптичних покриттів / Патент України на корисну модель від 11.03.2008 р. за № 30805.
8. *Кузнецов Б.А., Сафонов В.В.* Галогениды (Диаграммы плавкости). Справочник. — М.: Металлургия, 1991. — С. 148.
9. *Морозова Н.К., Кузнецов В.А.* Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. — М.: Наука, 1987. — 200 с.
10. *Козицкий С.В., Писарский В.П., Полищук Д.Д. и др.* Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения / Неорган. материалы. — 1980. — Т. 26, № 12. — С. 2472–2475.
11. *Томашик В.Н., Грыцив В.И.* Диаграммы состояния систем на основе полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. — К.: Наук. думка, 1982. — 168 с.



*В.Ф. Зинченко, В.П. Антонович,
И.Р. Магунов, Г.И. Кочерба, В.П. Соболев,
О.В. Мозговая, Б.А. Горштейн*

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ
И МНОГОСЛОЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ
ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ОПТИКИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ИК-ЛАЗЕРОВ

Приведены результаты работ по внедрению разработанных пленкообразующих материалов (ПОМ) для интерференционной оптики приборов ИК-диапазона, в частности технологических лазеров. Разработаны технологии синтеза и технические условия ПОМ на основе BaY_2F_8 и $ZnS-Gd_2S_3$, оптимизированы условия нанесения из них тонкопленочных покрытий. Показано, что интерференционные покрытия на основе созданных ПОМ по своим оптическим и эксплуатационным свойствам не уступают, а по ширине области прозрачности (7,5–12,5 мкм) и механической прочности (0 группа) превосходят покрытия из стандартных ПОМ (ZnS , YF_3 , ThF_4).

Ключевые слова: пленкообразующие материалы, технологии синтеза, технические условия, интерференционная оптика, параметры покрытий, ИК-лазеры.

*V.F. Zinchenko, V.P. Antonovych,
I.R. Magunov, G.I. Kocherba, V.P. Sobol',
O.V. Mozkova, B.A. Gorshtein*

FILM-FORMING MATERIALS AND MULTI-LAYER
COATINGS OF INTERFERENCE OPTICS
FOR IR-TECHNOLOGICAL LASERS

The results of the introduction of the developed film-forming materials (FFM) for interference optics for IR range devices, technological lasers, in particular, are presented. Technologies of synthesis and technical conditions for FFM based on BaY_2F_8 and $ZnS-Gd_2S_3$ are developed, and conditions of drawing thin-film coatings from them are optimized. It is shown, that interference coatings based on created FFM according to their optical and operational properties do not concede, but out-perform the coatings from standard FFM (ZnS , YF_3 , ThF_4) for the transparency domain width (7,5–12,5 microns) and mechanical durability (0 group).

Key words: film-forming materials, synthesis technologies, technical conditions, interference optics, parameters of coatings, IR-lasers.

Надійшла до редакції 10.04.09.

