

Учреждение образования
«Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
О.М. Демиденко
_____ 2021

ОТЧЕТ

о работе студенческой научно-исследовательской лаборатории

«Вакуумно-плазменные технологии»

за 2021 год

Декан факультета физики и ИТ

Д.Л. Коваленко

Зав. кафедрой оптики

В.Е. Гайшун

Научный руководитель

Н.Н. Федосенко

Гомель 2021

СОДЕРЖАНИЕ

1. ИНФОРМАЦИЯ О СНИЛ
2. СОСТАВ СНИЛ
3. ИССЛЕДОВАНИЯ, ВЫПОЛНЕННЫЕ В СНИЛ
 - 3.1 Вакуумные способы синтеза покрытий из тугоплавких окислов
 - 3.2 Методика нанесения покрытий и исследование их свойств
 - 3.3 Оптические и механические свойства однослойных покрытий на основе тугоплавких оксидов
 - 3.4 Механические свойства однослойных оптических покрытий на основе оксидов кремния и циркония
4. КОНФЕРЕНЦИИ, ПУБЛИКАЦИИ И АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

1. ИНФОРМАЦИЯ О СНИЛ

В конце 2014 года в целях повышения эффективности студенческой научной деятельности на кафедре проведена реорганизация студенческого конструкторского бюро «Проектирование систем управления лазерным лучом», которое преобразовано в студенческую научно-исследовательскую лабораторию «Вакуумно-плазменные технологии» (далее СНИЛ).

Научным руководителем СНИЛ с сентября 2015 г. является доцент кафедры оптики, кандидат технических наук Федосенко Николай Николаевич. За СНИЛ закреплены аудитории 1-9, 1-6, 1-14 уч. корп. № 5.

Деятельность СНИЛ направлена на улучшение качества подготовки высококвалифицированных специалистов посредством привлечения студентов к активной научно-исследовательской и научно-производственной деятельности.

Основные направления деятельности СНИЛ:

- изучение высокоэффективных технологических процессов напыления углеродных, диэлектрических, металлических и полупроводниковых материалов;
- разработка физико-химических основ формирования покрытий с требуемыми и управляемыми физическими свойствами;
- совершенствование и дальнейшее развитие методов ионно-лучевых, ионно-плазменных, корпускулярно-фотонных технологий с целью создания высокотехнологичных и конкурентно способных вакуумных установок.

Результаты научных исследований, выполненных студентами в рамках СНИЛ, как правило, ложатся в основу их курсовых и дипломных работ.

Студенты, активно работающие в СНИЛ, проявившие склонность к научной работе и имеющие хорошие показатели в учёбе, могут быть в установленном порядке рекомендованы для поступления в магистратуру и аспирантуру.

2. СОСТАВ СНИЛ

Рашкевич Н.А., Дубовская В.А., Герасименко Д.Г. (факультет физики и информационных технологий, 3 курс); Филипенко К.И., Сомов П.И., Васильев П.А., Хузеев К.Д., Павлюкова К.С. (факультет физики и информационных технологий, 4 курс); аспирант: Бердиев А.Г. (1-й курс).

3. ИССЛЕДОВАНИЯ, ВЫПОЛНЕННЫЕ В СНИЛ

3.1 ВАКУУМНЫЕ СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПОКРЫТИЙ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ ОКИСЛОВ

Тугоплавкие окислы принадлежат к наиболее интересной группе высокотемпературных материалов. Их характеризуют стабильность в окислительной атмосфере, высокая температура плавления, большая прочность при сжатии; при низких температурах это хрупкие кристаллы; их стоимость невысока. Системы окислов являются основой производства керамических и огнеупорных материалов, а также стекла. Хотя решетки большинства кристаллов окислов просты, они гораздо сложнее, чем решетки металлов и полупроводников. Эта сложность структуры, т.е. одновременное присутствие атомов металла и кислорода, а также трудность выращивания монокристаллов окислов высокой чистоты и со строго регулируемой стехиометрией сильно препятствовали расширению фундаментальных исследований, в которых можно было бы дать более точные сведения о свойствах материалов. К тому же, лишь недавно было проведено систематическое изучение влияния малых количеств примесей на строение и электрические свойства окислов.

Окислы обладают высокой механической прочностью и химической стабильностью. Показатели преломления оксидов перекрывают широкий диапазон. Для покрытий с низким показателем преломления используют пленки SiO_2 и Si_2O_3 . Промежуточные значения показателей преломления имеют пленки SiO , Al_2O_3 , MgO , ThO_2 , ZrO_2 и редкоземельные окислы. CeO_2 и TiO_2 обладают высокими показателями преломления.

Пленки SiO_2 лучше всего получать электроннолучевым способом. При этом для получения плотных и стабильных пленок подложку необходимо нагревать до 150°C . Пленки SiO_2 получают также реактивным испарением SiO в ионизированном кислороде. Пленки SiO_2 прозрачны в области $0,2 \div 9$ мкм, $n = 1,46$ при $\lambda = 550$ нм. Пленки, осажденные на горячие подложки, обладают высокой относительной плотностью, хорошей адгезией и очень высокой химической и механической стабильностью.

Пленки Al_2O_3 получают только электроннолучевым испарением. При тщательном приготовлении пленки имеют полосу пропускания от $0,2$ вплоть до 7 мкм. Пленки аморфны и обладают очень высокой твердостью и адгезией. Показатель преломления пленок $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,6$ в видимом диапазоне

Пленки ZrO_2 обычно получают электроннолучевым испарением. Полоса пропускания лежит в области $0,34 \div 12$ мкм. Показатель преломления пленок до некоторой степени зависит от температуры подложки (при комнатной температуре $n = 1,97$, при $T_s = 200^\circ\text{C}$ $n = 2,05$). При использовании

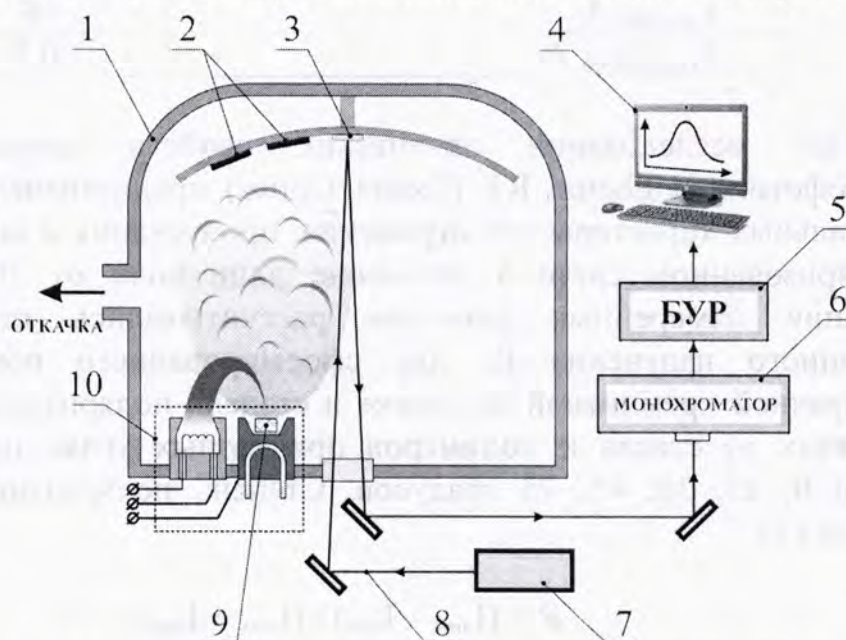
ZrO₂ возникает проблема, связанная с образованием неоднородных пленок, что, вероятно, обусловлено структурными дефектами.

Пленки ZrO₂ обладают прекрасными механическими и химическими свойствами и легко совместимы с пленками других окислов.

3.2 МЕТОДИКА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СВОЙСТВ

В качестве исходных материалов в работе использовались как стандартные промышленно-выпускаемые мишени на основе альфа-оксида алюминия Al₂O₃, двуоксида кремния SiO₂, окиси циркония ZrO₂, диоксида титана TiO₂, так и мишени диоксида титана TiO₂ сформированные золь-гель методом из металлоорганического соединения титана гидролизованного водой в присутствии изопропилового спирта.

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



- 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-1

Рисунок 1 – Схема установки для нанесения покрытий

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 (см. рисунок 1), отраженного от образца-свидетеля 3. При этом об оптической

толщине напыляемого материала можно судить по изменению коэффициента отражения R от поверхности 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.

Нанесение покрытий в среде азота осуществлялось при следующих параметрах процесса, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры процесса осаждения покрытий в среде азота

Параметр	Значение
Парциальное давление азота P_{N_2}	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Ток разряда I_p , А	0,3
$U_{\text{анода}}$, В	200
$I_{\text{накала}}$, А	18
$I_{\text{соленоида}}$, А	0,7

При исследовании оптических свойств покрытий использовали спектрофотометр Photon RT (Essent Optics) предназначенный для измерения спектральных характеристик отражения, пропускания и оптической плотности в поляризованном свете в диапазоне длин волн от 200 до 4000 нм. На основании измеренных спектров рассчитывались степень поляризации отражённого излучения P_R для сформированного образца покрытия на непрозрачной кремниевой подложке и степень поляризации P_T на прозрачных подложках из стекла и полимеров при разных углах падения излучения, а именно 0, 15, 30, 45, 75 градусов. Степень поляризации рассчитывали по формуле (2):

$$P = (I_{\max} - I_{\min}) / (I_{\max} + I_{\min}). \quad (2)$$

Также при исследовании оптических свойств использовались лазерный эллипсометр ЛЭФ-757 с рабочей длиной волны светового потока 635 нм и спектрофотометр видимого диапазона излучения Cary-50 (Varian).

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.

В качестве подложек для формируемых покрытий использовались полированные пластины кремния, кварца, полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, предметного стекла и оптического стекла К8.

3.3 Оптические и механические свойства однослойных покрытий на основе тугоплавких оксидов

Разработка структуры многослойных покрытий на основе тугоплавких оксидов, заключается в комбинировании слоев различного стехиометрического состава, отличающихся значениями оптических постоянных каждого слоя, что определяет требования не только к их оптическим, но и механическим свойствам, постольку распределение напряжений в слое, адгезионная прочность между слоями определяет эксплуатационные свойства покрытия. В некоторых случаях большая разница в коэффициентах термического расширения слоев приводит к образованию трещин, отслаиванию слоев и разрушению покрытий. В качестве основных оптических параметров, контролируемых как на стадии осаждения, так и после, можно выделить контроль спектрального диапазона на пропускание (отражение), определение значений показателей преломления.

Для удовлетворения требований к оптическим элементам, входящих в состав оптических приборов или лазерных систем, необходимо сочетание высоких механических свойств, лучевой прочности покрытий, а также оптимального пропускания и отражения в различных спектральных областях.

Применение оптических покрытий в качестве просветляющих и поляризационных требует высоких значений пропускания и величины спектрального контраста в рабочем диапазоне длин волн, при использовании в качестве отражающих – высокого коэффициента отражения.

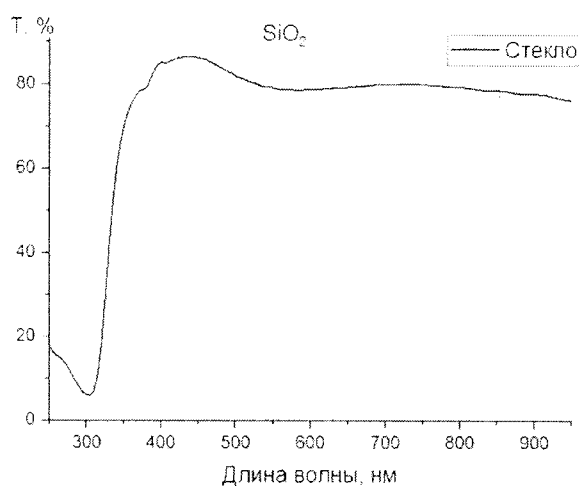
Природа подложки также оказывает влияние на свойства покрытия и долговечность работы оптической детали с осажденным покрытием.

Поскольку применение однослойных покрытий в качестве просветляющих ограничено достаточно узким перечнем решаемых с их помощью задач, но при этом такие слои являются элементами многослойных покрытий, то изучение влияния однослойных покрытий на изменение оптических параметров является актуальной задачей поскольку позволяет провести оптимизацию многослойных систем.

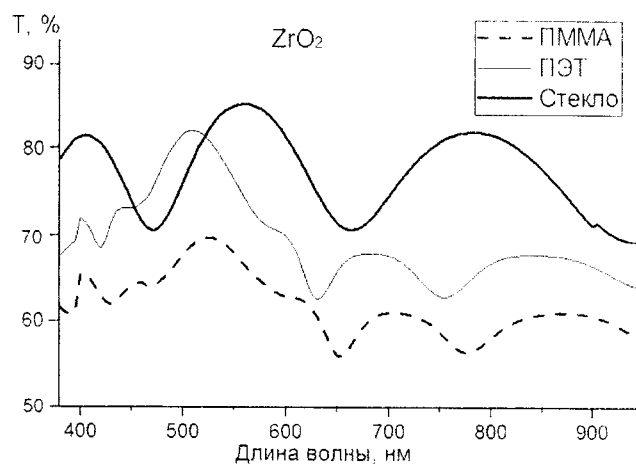
Как отмечалось ранее, покрытия на основе чередующихся слоев ZrO_2/SiO_2 благодаря большой разнице в показателях преломления для достижения определенных оптических свойств требуют нанесения меньшего количества слоев по сравнению со слоями HfO_2/SiO_2 , и в то же время обладают высокой лучевой стойкостью.

Таким образом, по методике, описанной в пункте 3.2, методом электронно-лучевого испарения были осаждены однослойные покрытия на основе ZrO_2 и SiO_2 слоев. В качестве подложек использовали стеклянные и полимерные (ПММА, ПЭТ) пластинки толщиной 3 мм. Толщины осажденных однослойных покрытий коррелировали с расчетными толщинами разрабатываемых многослойных покрытий.

На рисунках 2 и 3 приведены спектральные зависимости показателей пропускания и отражения однослойных покрытий SiO_2 и ZrO_2 .

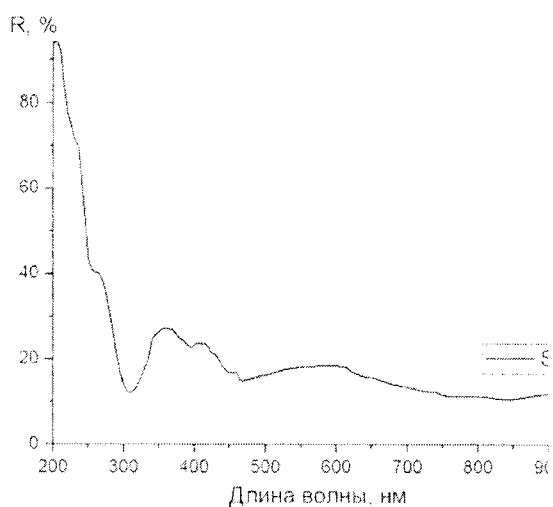


а

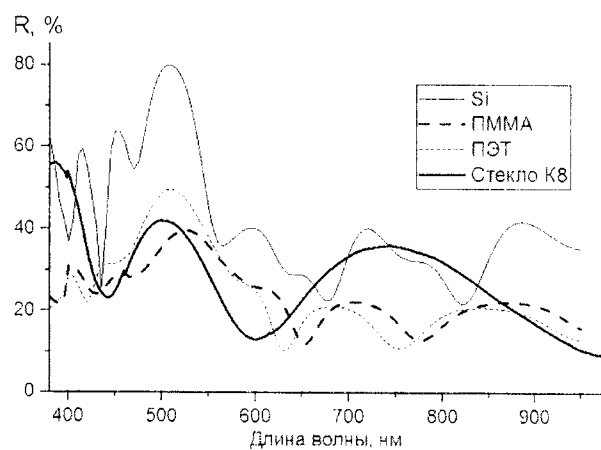


б

Рисунок 2 – Спектры пропускания однослойных покрытий:
а – SiO_2 , б – ZrO_2



а



б

Рисунок 3 – Спектр отражения однослойных покрытий:
а – SiO_2 , б – ZrO_2

Как видно из спектров пропускания (рисунок 2) однослойные покрытия SiO_2 , осажденные на подложку из стекла К8, характеризуются равномерным спектром пропускания в диапазоне 350–900 нм, при этом средние значения коэффициента пропускания не менее 80 %. Средний коэффициент пропускания однослойных покрытий ZrO_2 на подложке из стекла К8 в диапазонах спектра 380–980 нм составляет около 80 %, на подложке из ПЭТ в том же спектральном диапазоне – 60 %, на подложке из ПММА – 70 %.

Среднее значение коэффициента отражения однослойного SiO_2 покрытия, осажденного на кремниевую подложку (рисунок 3, а), в видимой и ближней ИК-области спектра составило около 17 %. В спектре отражения покрытия ZrO_2 (рисунок 3, б) наблюдаются интерференционные пики с максимумом отражения 80 % на длине волны 500 нм для покрытия на кремниевой подложке. Также для спектрального диапазона от 380 до 980 нм установлено,

что для покрытия на подложке из ПММА средний коэффициент отражения составил около 20 %, с максимумом отражения в 40 % на длине волны 520 нм, на подложке из ПЭТ максимум также 40 % на длине волны 500 и 750 нм, а средний коэффициент отражения составил около 30 %.

Таким образом, нанесение покрытий на основе одиночных слоев SiO_2 и ZrO_2 позволяет изменить как спектр отражения от поверхности подложек, так и спектр пропускания в видимом и в ближнем ИК-диапазоне.

Измеренные методом эллипсометрии показатели преломления составили для покрытия SiO_2 – 1,49, а для покрытия ZrO_2 – 2,0.

3.4 Механические свойства однослойных оптических покрытий на основе оксидов кремния и циркония

Наряду с необходимостью воспроизведения оптических параметров покрытий, таких как оптическая толщина слоя и его показатель преломления, актуальной задачей является изменение поверхностных свойств подложек, в частности, изготовленных из полимеров. Необходимо при формировании покрытий обеспечить высокую прочность адгезионного соединения, увеличение поверхностной твердости, износостойкости и, что особенно важно, в процессе осаждения создать необходимые условия для снижения уровня внутренних напряжений, что является актуальной задачей при формировании многослойных покрытий с большим количеством слоев, изготовленных из различных материалов.

Как правило, снижение толщины покрытий накладывает ограничения на точность определения значений механических и оптических величин. Существующие методы оценки механических свойств покрытий, применяющихся для оптических систем, во многих случаях являются косвенными или характеризуют определённые типы оптических элементов, работа которых ограничена специальными условиями. Формирование на поверхности оптических деталей покрытий приводит к изменению поверхностных механических свойств, что позволит увеличить износостойкость, микротвёрдость, и при определенных условиях эксплуатации приведет к увеличению ресурса работы оптического элемента. Исследование механических свойств однослойных покрытий является актуальной задачей, поскольку данные слои выступают в качестве базисных при нанесении многослойных покрытий.

В таблице 2 представлены результаты определения микротвёрдости покрытий ZrO_2 и SiO_2 , осажденных на различные подложки и подложек без покрытий.

Таблица 2 – Зависимость микротвердости покрытий ZrO_2 , SiO_2 и подложек от величины нагрузки на индентор (по Кнупу)

Образец	Нагрузка		
	245,2 мН	490,3 мН	980,7 мН
<i>Микротвердость покрытий по Кнупу Н, ГПа</i>			
SiO_2 (Si)	6,91	7,60	7,86

SiO ₂ (кварц)	2,82	3,35	3,23
ZrO ₂ (Si)	1,88	2,14	2,86
ZrO ₂ (стекло К8)	1,01	1,36	1,69
ZrO ₂ (К-8)	1,27	1,85	2,18
ZrO ₂ (кварц)	1,00	1,30	1,75
ZrO ₂ (ПММА)	0,17	0,21	0,19
ZrO ₂ (ПЭТ)	0,11	0,11	0,15
<i>Микротвердость подложек по Кнупу Н, ГПа</i>			
Si	9,34	9,10	9,52
Стекло К8	7,41	5,80	5,37
Кварц	3,20	4,14	4,10
ПММА	0,16	0,16	0,18
ПЭТ	0,04	0,08	0,15

При интерпретации результатов учитывалось, что измерения микротвердости твердых покрытий на микротвердомере DM-8 носят относительный характер, так как этот метод достоверен при глубине индентирования составляющей менее 10 % толщины покрытия. Таким образом наблюдается существенное влияние механических характеристик подложек на измерение микротвердости покрытий. Из таблицы 2 следует, что максимальные значения микротвердости характерны для покрытия SiO₂, осажденного на кремниевую подложку, и достигают значений 7,86 ГПа при нормальной нагрузке на индентор 980,7 мН.

Проводя измерение микротвердости при различных нагрузках, в частности, при ее увеличении можно определить зависимость микротвёрдости от толщины покрытия. Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением нагрузки происходит изменение композиционной твердости системы подложка-покрытие ZrO₂ и SiO₂, что объясняется прокалывание тонкого слоя покрытия увеличением влияния подложки на полученные значения микротвердости. Показано, что твердость подложек, изготовленных из кремния, кварца, стекла К-8 превышает твердость системы подложка-покрытия. Тем не менее, для полимерных подложек с осажденным ZrO₂ покрытием наблюдается незначительное повышение значений микротвердости системы по сравнению с полимерной подложкой без покрытия.

Невысокие значения коэффициента трения определяют низкую температуру в зоне трения и, соответственно, приводят к снижению разрушения поверхности покрытия, за счет, например, термоокислительной деструкции или выгорания поверхности покрытия.

Покрытие SiO₂ показало наибольший коэффициент трения (0,3–0,4). Тем не менее, коэффициент трения покрытия SiO₂ стабилен в течении 2000 циклов истирания, что может свидетельствовать о повышении износостойкости за счет более высокой термостойкости поверхности данного покрытия.

В таблице 3 приведены параметры трения однослойных покрытий ZrO₂ и SiO₂ на кремниевых подложках. -0

Таблица 3 – Параметры трения однослойных покрытий ZrO_2 и SiO_2 на кремниевых подложках

Образец	Коэффициент трения, μ	Коэффициент объемного изнашивания контртела, $j \cdot 10^{-11}, \text{ м}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$
Si	0,180	8,12
ZrO_2	0,177	3,04
SiO_2	0,393	2,72

Максимальный коэффициент объемного изнашивания контртела определен для пары трения ШХ15-кремниевая подложка и достигает значений $8,12 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$. Покрытие SiO_2 характеризуется минимальным коэффициентом объемного износа контртела – $2,72 \cdot 10^{-11} \text{ м}^3/(\text{Н}\cdot\text{м})$, что объясняется низкими значениями шероховатости поверхности покрытия и малыми размерами зерен по сравнению с покрытием двуокиси циркония.

Таким образом, покрытия на основе двуокисей кремния и циркония обладают оптимальными механическими и трибологическими характеристиками для применения в областях оптики и лазерной техники, и можно предположить, что данные покрытия эффективно использовать в качестве защитных покрытий полимерных элементов оптики.

Заключение

С использованием метода электронно-лучевого испарения получены покрытия на основе оксидов циркония и кремния. На основе исследований по оптимизации оптических и механических свойств однослойных покрытий оксидов циркония и кремния были разработаны конструкции и осаждены с использованием метода электронно-лучевого испарения многослойные покрытия.

Проведенный методом АСМ анализ поверхностной морфологии, показал, что происходит формирование покрытий с низкими значениями субшероховатости (R_a не более 6 нм) при этом наблюдается равномерное поверхностное распределение зерен.

Значения коэффициента трения для пары трения ШХ15-кремниевая подложка после выхода на стационарный режим характеризуются стабильными значениями около 0,08.

В процессе трения после прохождения 1000 циклов истирания коэффициент трения для покрытий снижается и стабилизируется. Исследования показали, что после выхода на стационарный режим трения происходит стабилизация коэффициента трения в паре трения ШХ15- SiO_2 покрытие и достигает значений равных 0,4.

После приработки пары трения ШХ15- ZrO_2 покрытие происходит значительное снижение коэффициента трения, и наблюдается отсутствие пилообразных всплесков на кривой трения, приводящих к разрушению поверхности трения за счет абразивного износа.

4. КОНФЕРЕНЦИИ, ПУБЛИКАЦИИ И АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ

1. Механические свойства нитридных покрытий / А. Г. Бердиев, Н. Н. Федосенко // Материалы научной конференции, посвященной 110-летию со дня рождения Ф. И. Федорова, Гомель, 25 июня 2021 года: сборник материалов / Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины, отделение физики, математики и информатики Национальной академии наук Беларуси, государственное научное учреждение «Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси»; редкол.: С. А. Хахомов (гл. ред.) [и др.]. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2021. – С. 304 – 308.
2. Хузеев К.Д. Разработка лабораторного стенда по исследованию характеристик термосопротивлений. Дни студенческой науки: материалы L студ. науч.- практ. конф., Гомель, 13-14 мая 2021 г.: в 2 ч. / УО «ГГУ им. Ф. Скорины»; гл. ред, Р.В.Бородич. –Гомель, 2021.–Ч. 1. –С. 120.
3. Павлюкова А.С. Разработка и апробация методики калибровки дозаторов пипеточных. Дни студенческой науки: материалы XLVIII студ. науч.- практ. конф., Гомель, 13-14 мая 2021 г.: в 2 ч. / УО «ГГУим. Ф. Скорины»; гл.ред. Р.В.Бородич –Гомель, 2021–Ч.1–С. 117

Отчет утвержден на заседании кафедры оптики
Протокол № 5 от "23" декабря 2021.