

*The system is intended for real-time remote computer control of cloud condition during observations with the optical telescopes of SAO simultaneously all over the sky hemisphere at the 6 m telescope site environment. This work demonstrates technical problems of constructing such systems. The technical parameters of the system devices are given along with description of its work principle.*

УДК 681.7.02

## Применение новых пленкообразующих материалов — цирконата гадолиния и цирконата лютеция для получения высококачественных оптических покрытий

*М. Ф. Васильева, А. К. Герасюк, А. И. Гоев, В. В. Потелов, Б. Н. Сеник, А. Б. Сухачев*  
ФНПЦ ОАО "Красногорский завод им. С. А. Зверева", г. Красногорск, Московская обл., Россия

*В. В. Кириленко, И. Ю. Золотов*  
НТЦ "Спектр" РАН АИН РФ, Москва, Россия

*А. В. Ноздрачев*  
Счетная Палата РФ, Москва, Россия

*Приведена перспектива промышленного освоения покрытий нового поколения — градиентных оптических покрытий и толстых коррекционных слоев, способных изменять ход лучей в оптической среде и требующих синтеза новых пленкообразующих материалов. Изготовлены оптические покрытия с применением цирконата гадолиния ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) и цирконата лютеция ( $Lu_2Zr_2O_7$ ), отличающиеся повышенными оптическими параметрами по сравнению со стандартными и обладающие высокой механической, лучевой и термической стойкостью.*

Оптические тонкие пленки получили широкое распространение в оптико-электронном приборостроении, космической и лазерной технике, в спектроскопии и других отраслях науки и техники [1—15]. Современная технология изготовления вакуумных тонкопленочных покрытий — это сложный физико-химический процесс, функционирование которого определяется многими факторами:

- давлением остаточных газов в вакуумной камере;
- температурой подложки;
- скоростью нанесения слоя;
- составом и качеством пленкообразующих материалов.

Первые три условия зависят от качества работы вакуумного оборудования, и при достаточной стабильности работы этого оборудования (например, в условиях промышленного производства) на первое место выходит фактор состава и качества пленкообразующих материалов.

Известно, что одно из ведущих мест среди веществ, используемых в тонкопленочной технологии, занимают оксиды металлов, так как они не поглощают излучение в широком спектральном диапазоне, обладают высоким показателем преломления, имеют высокую лучевую прочность,

повышенную адгезию к подложке, высокую механическую и химическую стойкость [4, 6]. Однако получение покрытий из таких материалов связано с определенными трудностями, так как в большинстве случаев оксиды металлов испаряются с диссоциацией, интенсивно взаимодействуют с материалом испарителя, имеют фазовые переходы и пр. [7, 11].

В целях стабилизации и повышения оптико-эксплуатационных характеристик оптических покрытий функционального назначения представляет интерес создание композиционных материалов (КМ) на основе соединений оксидов металлов (М) с редкоземельными элементами (РЗЭ) типа М+РЗЭ. Свойства подобных соединений в значительной мере зависят от состава и концентрации составляющих компонентов.

Работа по поиску и созданию нового поколения пленкообразующих материалов (ПОМ), отвечающих уровню современных высоких технологий, была проведена Научно-технологическим центром "Спектр" РАН и АИН РФ [13] совместно с ФНПЦ ОАО "Красногорский завод им. С. А. Зверева". В результате выполненных работ были получены новые пленкообразующие материалы, полностью отвечающие современным технологиям промышленного производства.

В настоящей статье представлены результаты разработок, апробирования и практического использования новых пленкообразующих материалов на основе диоксида циркония  $ZrO_2$  как материала, представляющего наибольший интерес для варьирования различных свойств и параметров оптических покрытий.

Диоксид циркония  $ZrO_2$  принадлежит к наиболее тугоплавким и труднолетучим соединениям. Температура его плавления — 2700 °С, давление пара при 2667 °С — 5,8 н/м<sup>2</sup> ( $5,8 \cdot 10^{-5}$  Па).

Этот материал в виде тонких пленок получают электронно-лучевым испарением или ионно-плазменным распылением [2]. Двоуокись циркония прозрачна в спектральном диапазоне 0,34—12,0 мкм [1], по другим данным [4] — в диапазоне 0,25—7,0 мкм.

Показатель преломления пленок  $ZrO_2$  в зависимости от условий изготовления колеблется в интервале 1,8—2,1 [2]. Относительная плотность пленок двоуокиси циркония невелика и сильно зависит от температуры подложки. Так, по некоторым данным [9], при  $T = 30$  °С плотность пленок  $ZrO_2$  составляет 0,67 г/см<sup>2</sup>, при  $T = 300$  °С плотность возрастает до 0,82 г/см<sup>2</sup>. Показатель преломления пленок  $ZrO_2$  увеличивается с уменьшением давления в вакуумной камере и увеличением скорости конденсации при постоянном давлении [4].

Существенный недостаток двоуокиси циркония при приготовлении из нее тонких пленок — неоднородность показателя преломления по толщине, что обусловлено структурными несовершенствами [5].

Необходимо отметить, что длинноволновая граница прозрачности пленок  $ZrO_2$ , равная 12,0 мкм, относится к пленкам толщиной не более 0,6—0,8 мкм [1, 4, 13]. У более толстых пленок (толщиной 1,5—2,0 мкм) из-за потерь излучения на поглощение и рассеяние длинноволновая граница прозрачности находится в пределах 7,0—8,0 мкм.

Пленкам  $ZrO_2$  свойственны внутренние напряжения растяжения, величина которых достигает значений 200—300 кг/см<sup>2</sup>. Область использования  $ZrO_2$  — многослойные оптические конструкции в диапазоне 0,3—2,0 мкм, а также просветление в видимой и ближней ИК-областях спектра до 6,0—7,0 мкм [9].

Материал — двоуокись циркония ( $ZrO_2$ ) — был взят разработчиками НТЦ "Спектр" РАН и АИН РФ за основу при создании композиционных сложно-оксидных систем типа оксид М+оксид РЗЭ (соединения  $ZrO_2 + Gd_2O_3$ ,  $ZrO_2 + Lu_2O_3$ ). В результате были получены такие новые материалы, как: цирконат гадолиния ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) и цирконат лютеция ( $Lu_2Zr_2O_7$ ).

В процессе синтезирования новых материалов разработчиками было отмечено, что в зависимости от заполнения *f*-оболочки РЗЭ наблюдается изменение прочностных величин и адгезии оптических пленок, изготовленных из смесей М+РЗЭ. Так, взаимодействия диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) с оксидом РЗЭ ( $Gd_2O_3+Lu_2O_3$ ) приводит к повышению прочностных характеристик покрытий [15]. Добавки оксидов РЗЭ к  $ZrO_2$  расширяют границы прозрачности в УФ-области, в частности, для чистого  $ZrO_2$  она составляет 0,34 мкм, а для цирконата лютеция ( $Lu_2Zr_2O_7$ ) — 0,28—0,31 мкм [5, 8, 10].

Одной из важнейших характеристик, обуславливающих возможность применения пленкообразующих материалов для оптических покрытий в ИК-диапазоне, является граница максимального пропускания. Для чистого оксида циркония она составляет 12 мкм, а для систем цирконатов лютеция ( $Lu_2Zr_2O_7$ ) и гадолиния ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) доходит до 14 мкм [6].

Как показали исследования разработчиков [11, 13], среди оксидов РЗЭ наивысшее значение энергии связи металл—кислород имеют оксиды лютеция и гадолиния. В сочетании их с диоксидом циркония и покрытия на их основе обладают повышенной лучевой и механической прочностью, климатической стойкостью и расширенной областью пропускания [11]. Физико-химические характеристики соединений  $Gd_2Zr_2O_7$ ,  $Lu_2Zr_2O_7$  [13] представлены в табл. 1.

Получение покрытий из новых пленкообразующих материалов цирконатов лютеция ( $Lu_2Zr_2O_7$ ) и гадолиния ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) проводилось на вакуумных установках ВУ-1А, ВУ-2М методом электронно-лучевого испарения. Давление в вакуумной камере регулировалось в пределах  $2 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-5}$  Па, ток эмиссии 80—90 мА. Основные параметры технологического процесса нанесения покрытия приведены в табл. 2.

Таблица 1

РЗЭ	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Микротвердость	Коэффициент линейно-термического расширения $10^6$ а·кт (20—900 °С)
Gd	6,69	2450	1450	11,519
Lu	7,50	2520	1450	10,025



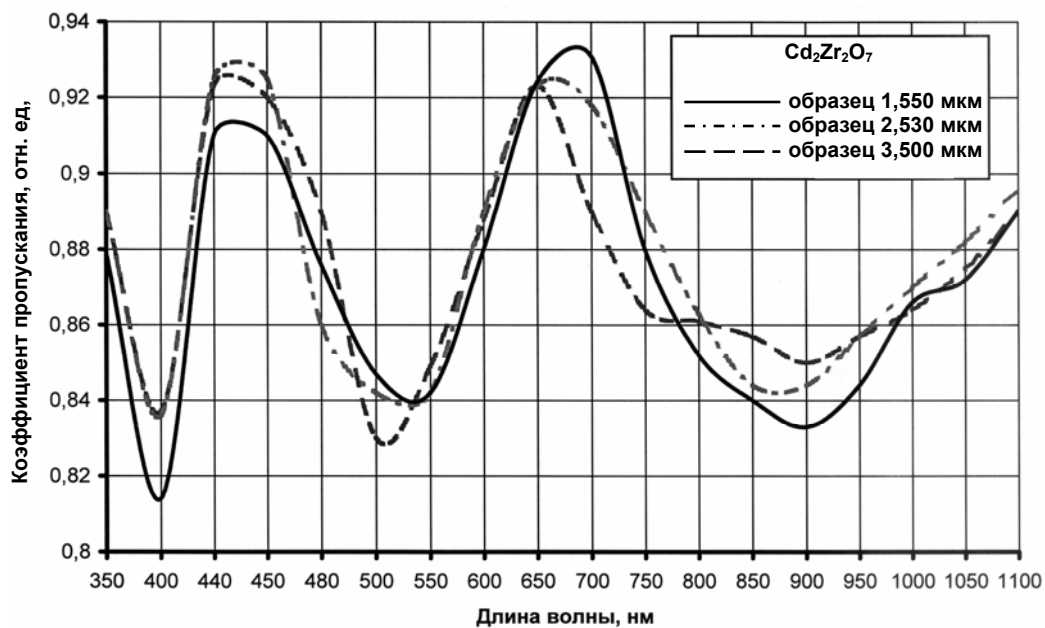


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента пропускания образцов с покрытием из  $Gd_2Zr_2O_7$

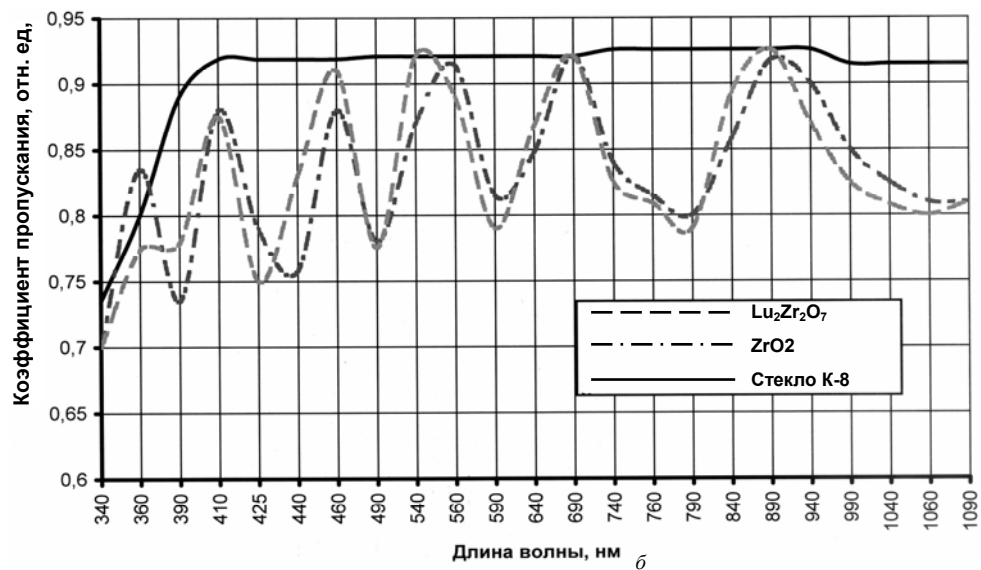
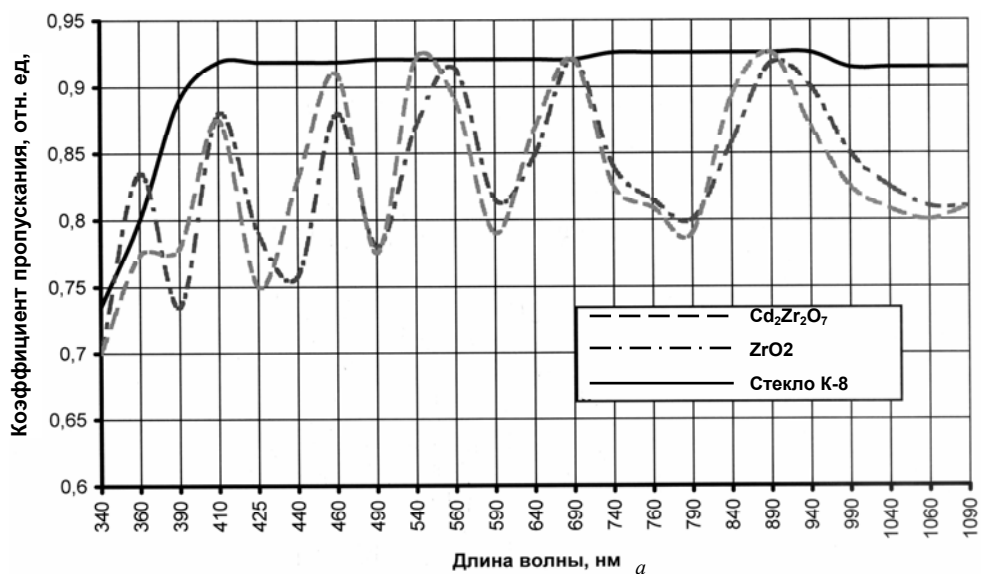


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента пропускания покрытий из стандартного  $ZrO_2$  и нового пленкообразующего материала: а —  $Gd_2Zr_2O_7$ ; б —  $Lu_2Zr_2O_7$

В условиях промышленного производства на установках ВУ-1А, ВУ-2М были проверены стабильность и воспроизводимость технических процессов испарения  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Lu_2Zr_2O_7$ . Спектральные характеристики коэффициента пропускания образцов пленок на стекле К8 для нескольких процессов испарения представлены на рис. 3, а — для  $Lu_2Zr_2O_7$  и на рис. 3, б — для  $Gd_2Zr_2O_7$ .

Таким образом, пленки  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Lu_2Zr_2O_7$  сохраняют стабильные спектральные параметры и высокую воспроизводимость в условиях промышленного производства.

Главным прогнозируемым качеством новых сложно-оксидных КМ отмечена повышенная (по сравнению со стандартным  $ZrO_2$ ) лазерная проч-

ность покрытий. Для проверки этого прогноза в ФНПЦ ОАО "Красногорский завод им. С. А. Зверева" были изготовлены просветляющие и светоделительные лазерные покрытия из материалов  $Gd_2Zr_2O_7$ ,  $Lu_2Zr_2O_7$  и  $SiO_2$ . Конструкции светоделительных и просветляющих покрытий выбирались в соответствии с рекомендациями нормативно-технической документации ОСТ 3-6186—86 и ОСТ 3-1901—85. Конструкция просветляющего покрытия имеет вид  $HL$ , где  $H$  — слой с высоким показателем преломления ( $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Lu_2Zr_2O_7$ ) и оптической толщиной  $0,44 \lambda_0$ ;  $L$  — слой материала с низким показателем преломления (оксид кремния  $SiO_2$ ) и оптической толщиной  $1,24 \lambda_0$ , где  $\lambda_0$  — рабочая длина лазерного излучения (1064 нм).

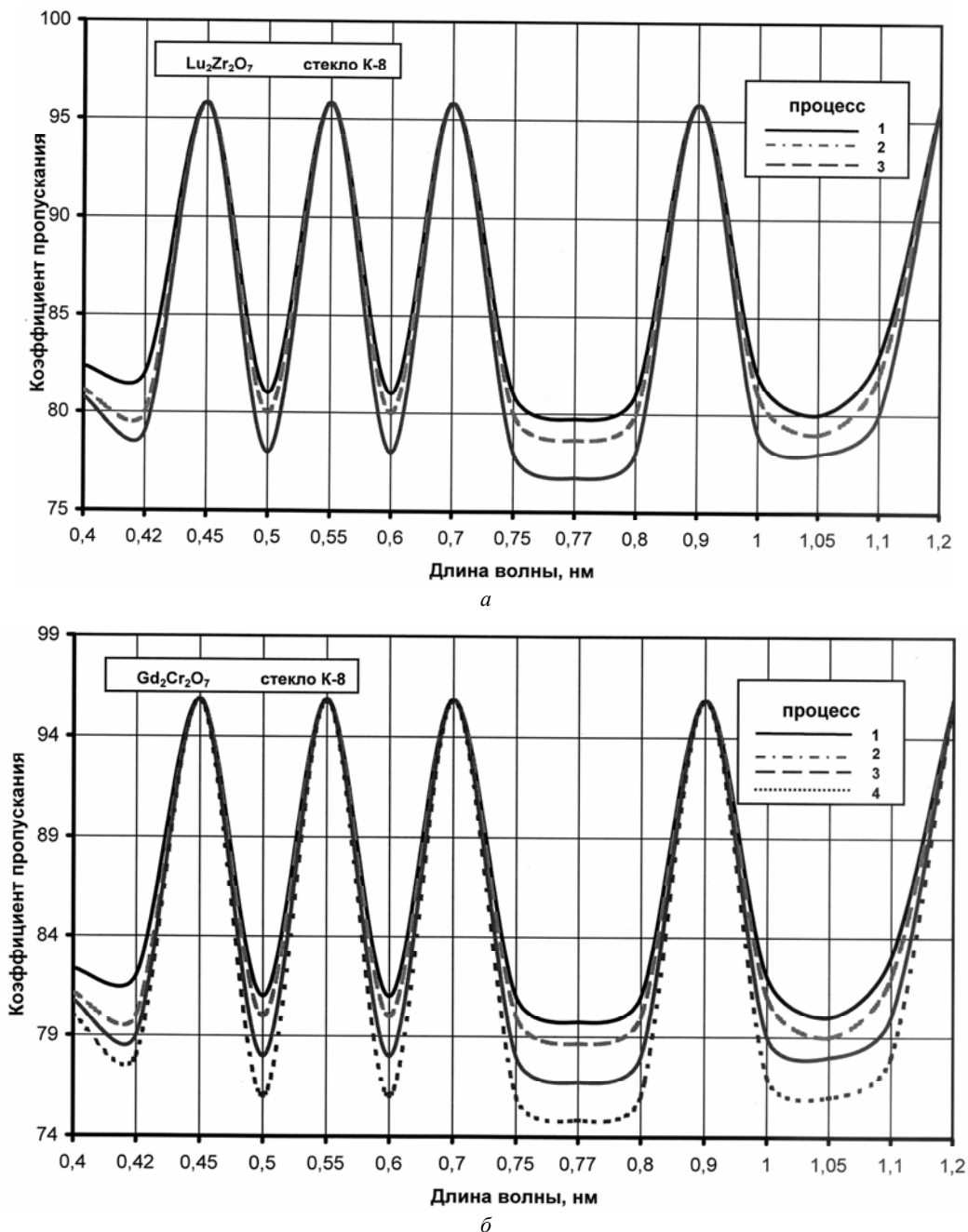


Рис. 3. Спектральные характеристики коэффициента пропускания образцов пленок: а —  $Lu_2Zr_2O_7$  на стекле К8 для трех процессов; б —  $Gd_2Zr_2O_7$  на стекле К8 для четырех процессов

Конструкция светоделительного покрытия имеет вид  $HL...HLL$ , где  $H$  — слой материала с высоким показателем преломления ( $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Lu_2Zr_2O_7$ ) и оптической толщиной, равной четверти рабочей длины лазерного излучения (1064 нм);  $L$  — слой материала с низким показателем преломления ( $SiO_2$ ) и оптической толщиной, равной одной четвертой длины волны лазерного излучения (1064 нм), выполняющий функции как рабочего слоя в покрытии, так и защитного на границе воздух—покрытие. Покрытия для силовой оптики наносили на детали, прошедшие специальную обработку ГШП (глубокая шлифовка—полировка). Основные параметры технологического процесса изготовления покрытий представлены в табл. 2.

Оксид кремния  $SiO_2$  [1, 2, 4, 12] как материал с низким показателем преломления наносили по нормам ОСТ 3-6186—86 и испаряли при температуре 1250—1700 °С. Учитывали, что  $SiO_2$  относится к небольшой группе оксидов, которые в паровом состоянии диссоциируют лишь незначительно, т. е. имеют молекулярный состав пара. Все получаемые пленки диоксида кремния, как правило, рентгеноаморфны, поэтому потери излучения на рассеяние в них довольно малы. Двоукись кремния в виде тонких пленок прозрачна в спектральном диапазоне 0,2—8,0 мкм [1]. Пленкам свойственны внутренние напряжения сжатия, равные 250—300 кг/см<sup>2</sup>. При напуске в вакуумную камеру воздуха или кислорода значения напряжений резко возрастают, поэтому напуск газов не проводят.

Кроме изготовленных деталей, покрытие наносили на образцы-свидетели, по которым проводили измерения оптических характеристик, определение механической прочности и влагостойкости покрытий.

Механическая прочность, проверенная на приборе СМ-55, соответствует I группе по ОСТ 3-1901—85.

Величины лазерной прочности различных типов покрытий, измеренные по методике ОСТ 3-5626—82 с использованием многомодового лазера, при диаметре зоны облучения (0,7±0,1) мм и длительности импульса  $4 \cdot 10^{-8}$  с должны иметь следующие значения: светоделительные и просветляющие покрытия, полученные электронно-лучевым испарением в вакууме двуокиси циркония (в нашем случае цирконаты гадолиния и лютеция) и двуокиси кремния — не менее 20±4 Дж/см<sup>2</sup>.

Метод контроля лазерной прочности оптических покрытий основан на способности деталей выдерживать без разрушения кратковременное воздействие лазерного излучения заданной плотности энергии. Номинальная энергия в импульсе генерации при длительности импульса (50±10) нс составляет (4,0±0,5) Дж. Рабочая длина излучения 1,06 мкм. Частота повторения вспышек в режиме "однократно" — интервал произвольный, но не менее 1 мин.

Измерения проводили в нормальных климатических условиях. Относительная погрешность определения плотности лазерного излучения  $\Delta = \pm 20\%$ . Результаты измерений лучевой прочности покрытий всех типов представлены в табл. 5.

Анализируя данные табл. 5, следует отметить, что все типы покрытий, полученные с применением цирконатов гадолиния и лютеция, обладают повышенной лазерной прочностью по сравнению со стандартными. В среднем повышение лазерной прочности составляет 70 %, а в отдельных случаях — до 130 %. Широкое использование новых пленкообразующих материалов в изготовлении оптических покрытий может явиться основой создания современной оптической элементной базы для приборов силовой оптики.

Таблица 5

Пленкообразующие материалы	Тип покрытия	Лучевая прочность, Дж/см <sup>2</sup>
Новые типы покрытий		
Цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$	Просветляющее	110
Цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$	"	90
Цирконат лютеция $Lu_2Zr_2O_7$	"	100
Цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$	Светоделительное 3-слойное	90
Цирконат лютеция $Lu_2Zr_2O_7$	То же	100
Цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$	Светоделительное 5-слойное	90
Цирконат лютеция $Lu_2Zr_2O_7$	То же	100
Цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$	Светоделительное 7-слойное	90
Цирконат лютеция $Lu_2Zr_2O_7$	То же	90
Традиционные серийные покрытия		
Диоксид циркония $ZrO_2$	Просветляющее	50
Диоксид циркония $ZrO_2$	Светоделительное 3-слойное	50
Диоксид циркония $ZrO_2$	Светоделительное 7-слойное	50

## Заключение

По результатам проведенных работ следует отметить, что разработанные и созданные Научно-технологическим центром "Спектр" РАН и АИН РФ новые пленкообразующие материалы цирконат гадолиния  $Gd_2Zr_2O_7$  и цирконат лютеция  $Lu_2Zr_2O_7$  полностью отвечают требованиям современных высоких технологий.

Исследования и апробирование новых пленкообразующих материалов, проведенные ФНПЦ ОАО "Красногорский завод им. С. А. Зверева", показали, что оптические пленки, полученные из  $Gd_2Zr_2O_7$  и  $Lu_2Zr_2O_7$ , обладают высокой прозрачностью в широком спектральном интервале, значительным диапазоном показателей преломления, высокой коррозионной и механической стойкостью, повышенной адгезией к рабочей поверхности, стабильностью свойств, улучшенными эксплуатационными характеристиками и увеличенным запасом лучевой прочности для мощных лазерных систем, работающих в ближнем ИК-диапазоне спектра.

Использование указанных материалов в синтезе оптических покрытий прецизионных спектроделительных призматических модулей, работающих одновременно в видимой области спектра и на рабочих длинах волн лазерных излучателей  $\lambda = 0,905$  и  $1,064$  мкм, позволило обеспечить промышленное серийное освоение целой гаммы лазерных целеуказателей-дальномеров для высокоточных артиллерийских систем, лазерных биноклей-дальномеров ЛДБ 7×40 и других изделий.

## Литература

1. Риттер Э. Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений: В кн.: Физика тонких пленок. — М.: Мир, 1978. Т. 8. С. 60—70.
2. Холланд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. — М.: Госэнергоиздат, 1965. С. 525—581.
3. Крылова Т. Н. Интерференционные покрытия. — Л.: Машиностроение, 1973.
4. Фурман Ш. А. Тонкослойные оптические покрытия. — Л.: Машиностроение, 1977. С. 260—280.
5. Pulkez H. K. // Applied Optics. 1979. V. 12. № 12.
6. Ионов С. П., Алиханян А. С., Орловский В. П. // Доклады АН. 1994. Т. 336. № 2. С. 206—208.
7. Ионов С. П., Алиханян А. С., Суханова Г. Е., Кириленко В. В. // Журнал физической химии. 1993. Т. 67. № 6. С. 1149—1153.
8. Tagechi Hideki, Takahashi Yusuzi, Matasimo Cujol // Applied Physics. 1980. V. 19. № 1. P. 1417—1418.
9. Справочник технолога — оптика/Под ред. С. М. Кузнецова, М. А. Окатова. — Л.: Машиностроение, 1983. С. 307.
10. Свечников М. Б. Лучевая прочность диэлектрических покрытий оптических элементов мощных твердотельных лазеров. Ч. 2: Обзор № 5073. — М.: ЦНИИИ информации и ТЭИ, 1990.
11. Марушкин К. Н., Алиханян А. С., Орловский В. П. Термодинамические свойства оксидов циркония, гафния и иттрия // Журнал неорганической химии, 1990. Т. 35. № 8. С. 2071—2077.
12. Ackerman R. J., Thorn R. Vaporization of oxides // Progr. Ceram. Sci. 1961. V. 1. P. 39—43.
13. Отчет по НИР "Фундаментальные и поисковые исследования по созданию новых пленкообразующих материалов на основе сложных оксидов и фторидов металлов для вакуумного напыления"/НПЦ "Спектр" РАН и АИН РФ, М., 2003.
14. Яковлев П. П., Мешков Б. Б. Проектирование интерференционных покрытий. — М.: Машиностроение, 1987. С. 192.
15. Кржижановская В. А., Щербакова Л. Г., Келер Э. К., Глушкова В. Б. О механизме взаимодействия  $Lu_2O_3$  и  $ZrO_2$  // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы 1972. Т. 8. С. 536—539.

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2006 г.

## Application of new film-forming materials zirconate gadolinium and zirconate lutetium for reception of high-quality optical coverings

M. F. Vasileva, A. K. Gerasjuk, A. I. Goev, V. V. Potelov, B. N. Senik, A. B. Suhachev  
FSPC "S. A. Zverev KRASNOGORSKY ZAVOD" jsc Krasnogorsk, the Moscow region, Russia

V. V. Kirilenko, I. V. Zolotov

Scientific and technological centre "Spectrum" of Russian Academy of Science AIN  
of the Russian Federation Moscow, Russia

A. V. Nozdrachev

The Accounting Chamber, Moscow, Russia

*Development of the thin-film coverings, which are widely applied in optical instrument making, in microelectronics, in the systems of multichannel communication, demands constant expansion of scale of used film-forming materials with various physical properties. With this purpose qualitatively new film-forming materials on the basis of complex dioxide zirconium, gadolinium and lutetium are developed and created: zirconate gadolinium ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) and zirconate lutetium ( $Lu_2Zr_2O_7$ ).*

\* \* \*