

УДК 621.793.1

О.Д. Вольпян, А.И. Кузьмичёв, канд. техн. наук

Применение импульсного магнетронного распыления для получения оптических метапокрытий с продольным наноградиентом показателя преломления

Рассмотрены классификация оптических метапокрытий и целесообразность применения магнетронного распыления для их получения. Показана перспективность применения импульсного (среднечастотного) реакционного магнетронного распыления для получения оптических покрытий с продольным наноградиентом показателя преломления, подтверждённая примером изготовления просветляющего покрытия с хорошими характеристиками для лазерной техники.

Classification of optical metacoatings and expedience of applying the magnetron sputtering to its obtaining are considered. Perspectivity of applying the pulse (mid-frequency) reactive magnetron sputtering to obtaining optical coatings with longitudinal nanogradient index of refraction is shown, this is confirmed by the manufacturing of antireflective coating with good properties for laser technique.

Введение

Для решения насущных задач, стоящих перед оптикой и фотоникой, нужны новые конструктивные решения и материалы. Весьма перспективным является новый класс оптических материалов, называемых фотонными метаматериалами, которые в настоящее время наиболее просто реализовать в виде тонкоплёночных метапокрытий [1]. Приставка “мета-” в определении материалов означает, что они не доступны в природе, а их свойства находятся за пределами возможностей естественных оптических материалов. Это достигается за счёт структурных особенностей фотонных метаматериалов, а также того, что особенности структур имеют субволновой масштаб ($< \lambda$). В оптических системах с метапокрытиями основную роль играют сами покрытия, которые и придают системам новые необычные свойства, а подложкам отводится пассивная роль.

На базе фотонных метаматериалов предполагается создание новой оптической техники: различных зеркал, фильтров, фотонных барьеров, поляризаторов, умножителей частоты и усилителей, миниатюрных плазмонных лазерных антенн, устройств с отрицательным пре-

ломлением для управления излучением в тегерцовом и видимом диапазонах, суперлинзы для получения чёткого изображения очень малых элементов без дифракционных искажений, покрытий для электромагнитной маскировки [1].

В данной работе рассматриваются классификация оптических метапокрытий и целесообразность применения импульсного (среднечастотного) реакционного магнетронного распыления для их получения. Магнетронный метод выбран в связи с тем, что он, как было показано ранее [2-4], обеспечивает выпуск высококачественной оптической продукции, отвечающей высоким требованиям по устойчивости к внешним воздействиям.

1. Классификация оптических покрытий

В связи с тем, что сформировалось несколько направлений в конструировании и технологии оптических покрытий, представляет интерес классификация этих направлений и определение основных понятий в этой области.

А. Многослойные интерференционные покрытия со ступенчатым изменением показателя преломления n вдоль направления распространения падающего света z . Такие покрытия давно применяются и хорошо изучены [2,5]. Пример такого покрытия показан на рис. 1а.

Б. Покрытия с плавным изменением показателя преломления внутри покрытия. Такие покрытия называют градиентными, а оптику на их основе – градиентной оптикой (в англоязычной литературе для n с градиентом – *graded index* используют аббревиатуру **GRIN**) [6]. В общем случае показатель преломления $n(r, z)$ зависит от радиус-вектора r относительно оси вдоль распространения луча и продольной координаты z . Такие покрытия известны давно, но только недавние успехи в технологии позволили найти им реальные применения [2,6,7]. Разновидностью градиентных покрытий с продольной вариацией $n(z)$ являются волнистые (*rugate*) фильтры [2] (рис. 1б, рис. 1в), обладающие улучшенными спектральными характеристиками. Градиентные оптические среды встречаются в природе, пример – глазной хрусталик. Многослойные градиентные покрытия с толщиной

отдельных слоёв порядка $\lambda/4$ можно считать разновидностью интерференционных покрытий, но по своим неожиданным свойствам – особенно это относится к покрытиям малой толщины с продольной вариацией $n(z)$ – они приближаются к метаматериалам (см. п. Д).

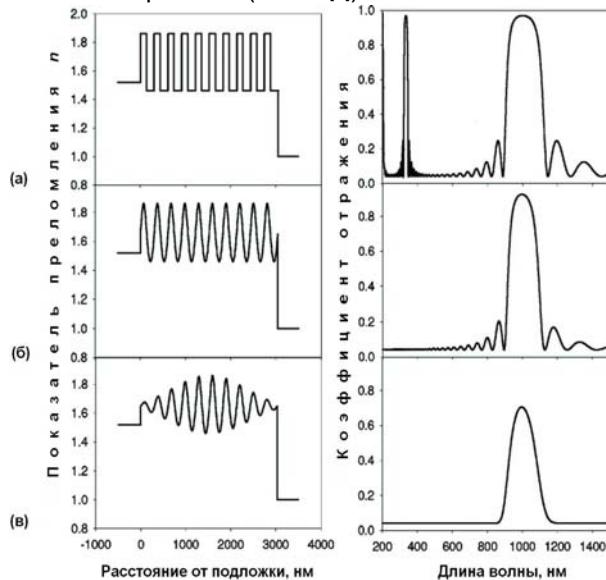


Рис. 1. Структуры интерференционных покрытий (отражающих фильтров) и их спектральные характеристики: а – многослойный фильтр со ступенчатым изменением n , б – градиентный (волнистый) фильтр, в – градиентный аподизированный фильтр

В. Покрытия на основе фотонных кристаллов. Эти покрытия представляют собой слой из фотонного кристалла, нанесённого на прозрачную подложку. По определению [8] в этих кристаллах должен быть высокий контраст показателя преломления в 2D или 3D периодических структурах, пример – опаловые матрицы [9], и покрытия на их основе являются интерференционными, но с некоторыми оговорками их можно считать разновидностью метапокрытий.

Г. Композитные фотонные метапокрытия, содержащие наноразмерные включения с индуцированной электромагнитной реакцией. Как правило, указанные включения – их называют метаатомами – образуют периодическую наноструктурированную “кристаллическую” решётку на прозрачной подложке. Метаатомы являются искусственными аналогами обычных атомов в обычном кристалле, а их конфигурация и конструкционные материалы реализуют эффект плазмонных резонансов и обеспечивают выполнение метаатомами функций простейших колебательных контуров или резонаторов, что в свою очередь приводит к резонансному взаимодействию с электромагнитным полем и получению отрицательных значений диэлектрической ϵ и магнитной μ проницаемостей и отрицательного коэффициента преломления в конечном счёте [1]. Размеры метаатомов и расстояния между ними должны быть намного меньше λ , чтобы волна их не “видела”, как она не “видит” атомы в обычных кристаллах. Конструктивно фотонные метапокрытия могут представлять решётку из дискретных многослойных мезаструктур, выступающих над подложкой (рис. 2), как это делается в технологии полупроводниковых приборов, либо отверстий различной формы в плоских многослойных структурах (рис. 3) [10]. Последний вариант с отверстиями (“метадырками”) в некотором смысле напоминает дырки (носители положительного заряда) в полупроводниках. Основные вопросы технологии метаматериалов освещены в [10,11].

Конфигурация метаатомов представляет собой тонкоплёночный резонатор типа “незамкнутый виток”, который заимствован из техники гигагерцового диапазона. Для повышения рабочей частоты нужно уменьшать величины индуктивности и ёмкости, поэтому “виток” выполняют из двух нанополосок, разделённых диэлектриком (рис. 2а) [10], которые играют роль индуктивности L . Торцевые части нанополосок образуют два конденсатора C , включённые последовательно. На рис. 2а стрелки показывают, как течёт ток в nano-LC-резонаторе; там также показана оптимальная поляризация световой волны. Пример структуры единичного резонатора для частоты ~ 200 ТГц и выше ($\lambda \leq 2$ мкм): Au (20-50 нм) – межслойный диэлектрик SiO_2 (или MgF_2 , или Al_2O_3) (50-75 нм) – Au (20-50 нм). Для уменьшения зависимости от азимутального направления поляризации света полоски заменяют пластинками круглой, шестигранной или квадратной формы, так что нанорезонаторы приобретают вид многослойных таблеток (рис. 2б). Наращивание мезаструктур по вертикали, т.е. увеличение количества резонаторов в них, приводит к повышению индуцированной реакции метапокрытия.

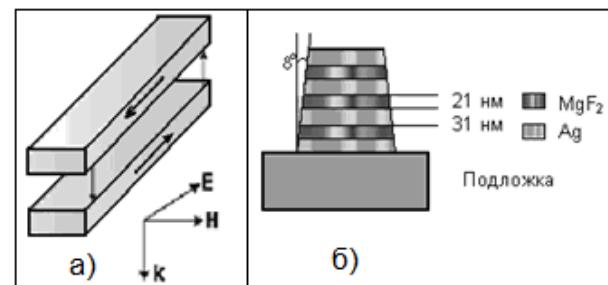


Рис. 2. Метаатомы из спаренных отрезков проводников (а) и в виде многослойной таблеточной мезаструктуры (б) [10]

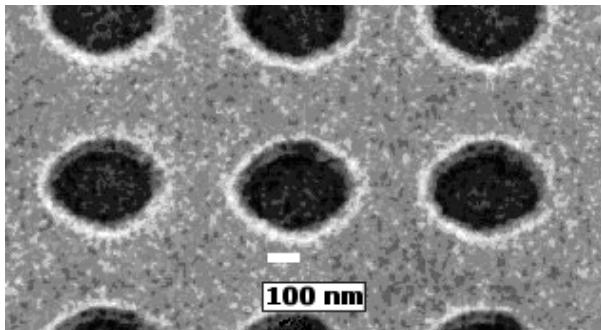


Рис. 3. Многослойное метапокрытие с отверстиями [10]

Кроме регулярной структуры оптического покрытия возможны структуры с хаотически распределёнными включениями наночастиц и нанокластеров.

Изменяя геометрию включений (метаатомов), можно регулировать величину n в пределах более широких, чем это обеспечивают природные материалы; причём в области как положительных, так и отрицательных значений. Кроме того, можно регулировать не только ϵ , но и μ . Эти свойства не доступны для природных оптических материалов, у которых $\mu = 1$.

Д. Наноградиентные оптические метапокрытия. В отличие от покрытий, указанных в п. **Б**, эти покрытия имеют толщину t нанометрового масштаба, т.е. меньше или порядка 100 нм. Это соответствует условию $t \ll \lambda$ или, по крайней мере, $t < \lambda$ для ИК, видимого и ближнего УФ излучения. Пример покрытия с непрерывным вогнутым профилем $n(z)$ показан на рис. 4. Так же возможны покрытия с повторением вогнутого профиля $n(z)$, показанного на рис. 4. Покрытия этого типа могут служить фотонным барьером, а их свойства зависят не только от величины t , но и характера (крутизны) градиентной зависимости $n(z)$ [12]. В этих покрытиях имеет место нелокальная дисперсия и может проявляться эффект туннелирования электромагнитных волн.

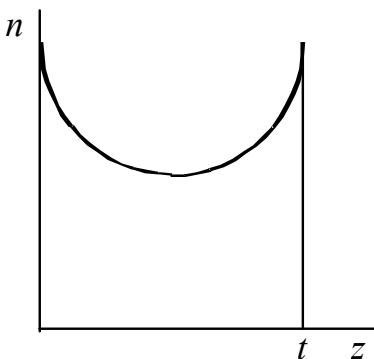


Рис. 4. Наноградиентный вогнутый профиль $n(z)$ вдоль направления распространения света ($t \leq 100$ нм) для создания фотонного барьера

Наконец, возможны *наноградиентные покрытия композитного типа*, т.е. покрытия с изменением геометрии дискретных включений (метаатомов) по одной или нескольким координатам. Такие структуры уже практически реализованы в гигагерцовой области, см., например, [13].

Таким образом, термин “наноградиентный показатель преломления” означает, что его величина существенно изменяется на пути распространения света наноразмерного масштаба, т.е. на расстояниях $\ll \lambda$ для ИК, видимого и ближнего УФ излучения. Отметим, что термин “наноградиентное покрытие” уже широко применяется для характеристики покрытий на механических инструментах.

Поскольку величина $n^2 = \epsilon \cdot \mu$, то градиент показателя преломления метапокрытия определяется градиентами его диэлектрической и магнитной проницаемостей.

Е. Размерность структур градиентных оптических покрытий. Определяется количеством координат, по которым наблюдается градиент ϵ , μ и n . Соответственно можно выделить 0D, 1D, 2D и 3D структуры.

У структуры 0D отсутствует градиент по любой из координат, т.е. покрытие с такой структурой совершенно однородное. В реальной технологии получить идеальную 0D структуру нельзя, но хорошим приближением можно считать случай, когда масштаб неоднородности Δn по амплитуде $\ll n$, а её протяжённость $\ll \lambda$. Примером 0D структуры является отдельный слой покрытия со ступенчатым изменением n (рис. 1а).

1D структура имеет градиент по одной координате. Здесь можно выделить случаи:

а) продольного (аксиального) градиента $\text{grad}_z n(z)$ вдоль направления (оси z) распространения света (рис. 1б, рис. 1в и рис. 5), т.е. поперёк покрытия;

б) поперечного градиента $[\text{grad}_x n(x) \text{ или } \text{grad}_y n(y)]$ поперёк распространения света, т.е. вдоль покрытия, или как вариант – радиальный градиент $\text{grad}_r n(r)$ в осесимметричной цилиндрической системе координат;

в) радиального градиента $\text{grad}_r n(r)$ поперёк покрытия в сферической системе.

2D и 3D структуры имеют градиенты ϵ , μ и n по двум и трём координатам.

Здесь складывается интересная ситуация с композитными метапокрытиями с дискретными включениями: они изначально имеют многомерную внутреннюю структуру, но если включения (метаатомы) образуют регулярную решётку, а размеры метаатомов и период решётки $\ll \lambda$, то метапокрытие ведёт себя как однородная 0D среда. С другой стороны, пространственная ва-

риация параметров метапокрытия позволяет создавать 1D, 2D и 3D оптические градиентные "метасреды". В [13] продемонстрирована 1D "метасреда" с поперечным градиентом $grad_y n(y)$, создающая линзовый эффект, причём этот эффект имеет место при толщине градиентной среды в несколько раз меньшей, чем в случае 0D-сред с постоянным значением отрицательного и положительного показателя преломления.

2. Экспериментальная апробация магнетронной технологии получения оптических метапокрытий с продольным наноградиентом показателя преломления

Авторами в течение многих лет разрабатываются технологии магнетронного распыления для получения многослойных и градиентных оптических покрытий практически всех типов, рассмотренных в разделе 1 [2-4, 11, 14, 15]. Анализ применения этой технологии свидетельствует о том, что наиболее целесообразно применять режим импульсного (среднечастотного) реакционного распыления для нанесения как диэлектрических, так и металлических слоёв, поскольку он обеспечивает практически абсолютную стабильность технологического процесса, эффективную энергетическую активацию процесса без дополнительного нагрева подложек и внешней ионной бомбардировки, высокую плотность и минимальную шероховатость покрытий с минимальными потерями. Этот метод хорошо подходит благодаря и тому, что он обеспечивает сплошность наносимых слоёв при весьма малой толщине.

Авторами с сотрудниками разработана, изготовлена и эксплуатируется установка для апробации технологии нанесения оптических покрытий с продольным (1D) наноградиентом показателя преломления с помощью двухкатодной системы магнетронного распыления нескольких материалов в реакционной среде (распыляли Si, Ti и другие металлы в среде аргона с добавкой кислорода). Для электрического питания магнетронов на них подают прямоугольные импульсы напряжения с частотой повторения 22 кГц. Предусмотрена индивидуальная обработка подложек с оптическим мониторингом покрытия *in situ* и компьютерным управлением. Выполняются различные виды активации процесса формирования покрытия.

Для получения заданного профиля изменения показателя преломления покрытия по его толщине изменяют в текущем режиме состав покрытия (соотношение концентраций распыляемых материалов обоих магнетронов, т.е., например, Si и Ti). Для этого соответствующим

образом по команде компьютера изменяют время нахождения подложки под каждым магнетроном и мощность его разряда.

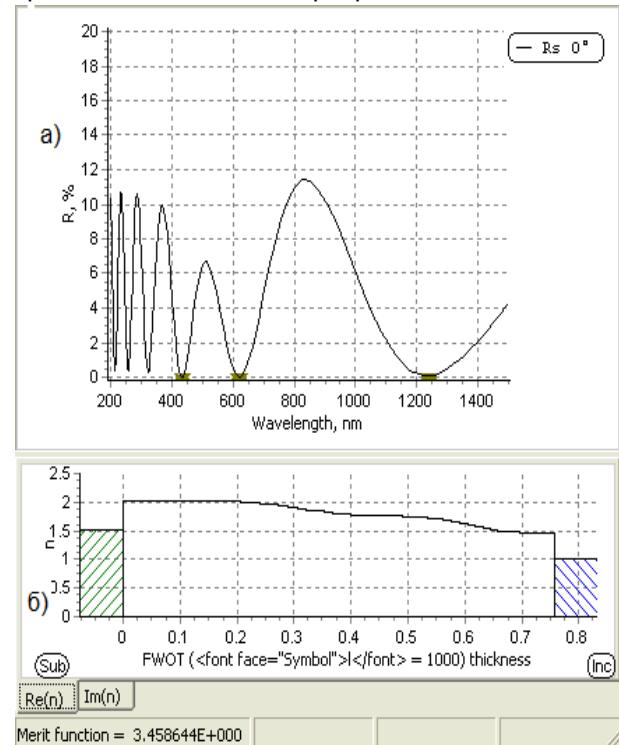


Рис. 5. Спектр отражения (а) и структура (б) просветляющего покрытия с продольным наноградиентом (1D) показателя преломления [15]. Нижняя шкала в единицах $\lambda/4$

Для характеристики разработанной установки рассмотрим, для примера, получение 1D наноградиентного многоволнового просветляющего покрытия для применения в элементах преобразования частоты лазерного излучения (средний ток магнетронных разрядов составлял 0,5 А, напряжение – 0,5...0,7 кВ, давление газа $\sim 0,1$ Па) [15]. На рис. 5б представлена структура покрытия, на рис. 5а показан рассчитанный спектр его отражения. Покрытие состоит из однородного слоя с высоким показателем преломления, расположенного у подложки (слева), однородного слоя с низким показателем преломления, граничащего с воздухом (справа), и серединного наноградиентного слоя с линейным изменением величины показателя преломления. Причём градиент изменения показателя преломления довольно значительный.

Преимущества разработанной структуры 1D градиентного покрытия вытекают из того, что его физическая толщина получилась намного меньше толщины ступенчатого интерференционного покрытия с аналогичной спектральной характеристикой. Это благоприятствует снижению потерь в покрытии и повышению его устойчивости к внешним воздействиям.

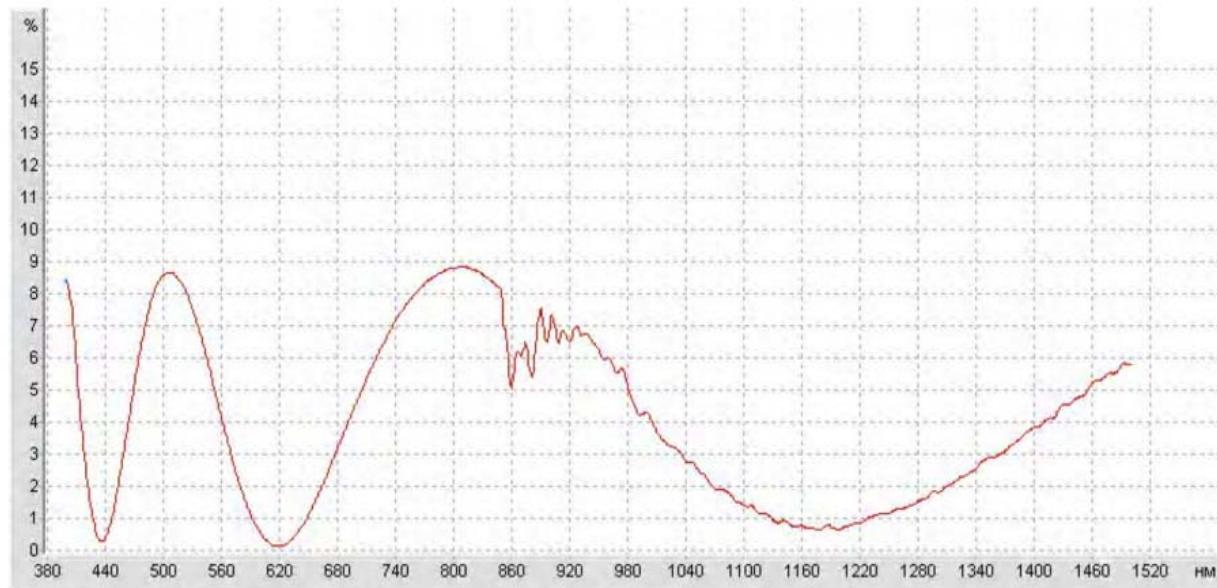


Рис. 6. Спектр отражения изготовленного 1D наноградиентного покрытия, структура которого показана на рис. 5 [15]

На рис. 6 показан экспериментальный спектр отражения изготовленного 1D наноградиентного покрытия. Можно видеть, что он хорошо согласуется с расчётом. Испытания покрытий на радиационные, климатические и механические воздействия показали, что параметры покрытий соответствуют установленным требованиям к элементам оптических и лазерных приборов.

Приведенный пример показывает, что реакционное магнетронное распыления является удобных и эффективным методом изготовления оптических 1D наноградиентных покрытий.

Выводы

В настоящее время имеется большое разнообразие оптических многослойных и градиентных покрытий, которые могут быть изготовлены с помощью магнетронного распыления. Опыт применения данной технологии для изготовления просветляющего покрытия с хорошими характеристиками для лазерной техники подтвердил перспективность применения импульсного (среднечастотного) реакционного магнетронного распыления для получения высококачественных оптических покрытий с продольным наноградиентом показателя преломления.

Литература

1. Ozbay E. The magical world of photonic metamaterials // Optics and Photonic News. – 2008. – V. 19. – No. 11. – P. 21-27.
2. Вольян О.Д., Кузьмичёв А.И., Самокиш А.С. Современные оптические плёночные покрытия // Электроника и связь (Киев). – 2008. – № 5(46). – С. 5-19.
3. Вольян О.Д., Кузьмичёв А.И. Опыт нанесения оптических лазерных покрытий магнетронным методом. Проблема получения градиентных покрытий. – В кн.: Мат. III Междунар. научн.-техн. конф. “Вакуумная техника, материалы и технология”. Москва, КВЦ “Сокольники”, 2008. – С. 42-43.
4. Konyukhova E.V., Kuzmichev A.I., Obod Y.A., Volpian O.D., Yakovlev P.P. Optical metacoatings on the base of nanogradient reactive magnetron sputtered thin dielectric layer. – In: Abstracts of Int. Workshop on Optics, Photonics and Metamaterials “OPAM-2009”. Kharkov, 2009. P. 27-28.
5. Борн М. Вольф Э. Основы оптики. – М. Наука, 1973. – 856 с.
6. Gomez-Reino C., Perez M.V., Bao C. Gradient-index optics. Fundamentals and applications – Berlin. Springer-Verlag, 2002. – 241 р.
7. Губанова Л.А. Градиентные интерференционные системы / Автореф. диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – С.-Пб, 2008. – 48 с.
8. Yablonovitch E. Photonic crystals: what's in a name // Opt. and Photonic News. – 2007. – No. 3. – P. 12-13.
9. Наноматериалы. III. Фотонные кристаллы и нанокомпозиты на основе опаловых матриц / А.Ф. Белянин, Е.П.Гребенников, В.Д.Житковский и др. Под ред. М.И. Самойловича. – М.: ЦНИТИ “Техномаш”, 2007. – 299 с.

10. *Boltasseva A., Shalaev V. Fabrication of optical negative-index metamaterials: Recent advances and outlook // Metamaterials.* – 2008. – V. 2. – P. 1-17.
11. *Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И. Вопросы технологии наноструктурных фотонных метаматериалов // Электроника и связь (Киев).* – 2009. – № 2-3. – С.50-55.
12. *Шварцбург А.Б., Агранат М.Б., Чефован О.И. Нанооптика градиентных диэлектрических плёнок // Квантовая электроника.* – 2009. – Т. 39. – № 10. – С. 948-952.
13. *Smith D.R., Mock J.J., Starr A.F., Schurig D. Gradient index metamaterials // Phys. Rev. E.* – 2005. – V. 71. – P. 036609.
14. *Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И. Повышение эффективности ионной технологии оптических покрытий при использовании импульсных магнетронных распылительных систем с вторично-эмиссионным катодом // Электроника и связь (Киев).* – 2007. – № 4. – С.29-35.
15. *Вольпян О.Д., Кузьмичёв А.И., Обод Ю.А., Яковлев П.П. Получение оптических наноградиентных метапокрытий методом реакционного магнетронного распыления – В кн.: Мат. 15-й Междунар. конф. “Высокие технологии в промышленности России – Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники” и 22-го Междунар. симп. “Тонкие плёнки в электронике”.* Москва, 2009. – С. 447-450.