

УДК 533.317.2: 536.455

Повышение оптических и эксплуатационных характеристик покрытий с использованием инновационных плёнкообразующих материалов

Сеник Б.Н.

bogdan_senik@mail.ru

ПАО «Красногорский завод им. С.А. Зверева»

В настоящее время одним из проблемных вопросов обеспечения предельных светотехнических параметров оптических покрытий является оптимизация синтеза плёнкообразующих материалов с улучшенными оптическими и эксплуатационными характеристиками. В статье предложены инновационные материалы: цирконат гадолиния и цирконат лютеция с улучшенными параметрами.

Ключевые слова: плёнкообразующие материалы, оптические покрытия, спектральные характеристики оптических плёнок.

Введение

Известно, что одно из ведущих мест среди веществ, используемых в тонкоплёночной 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 стойкости.

В настоящем докладе представлены результаты разработок, апробирования и практического использования новых плёнкообразующих 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 (температура плавления - 2700 °С) и труднолетучим (давление пара при 2667 °С 5,8 н/м соединениям. В виде тонких плёнок этот материал получают электронно-лучевым испарением или ионно-плазменным распылением. Двоокись циркония прозрачна в спектральном диапазоне 0,34-12,0 мкм, по другим данным - в диапазоне 0,25- 7,0 мкм.

Показатель преломления пленок ZrO_2 в зависимости от условий нанесения колеблется в интервале 1,8 - 2,1, относительная плотность невелика и сильно зависит от температуры подложки. Показатель преломления плёнок ZrO_2 увеличивается с уменьшением давления вакуумной камере и с увеличением скорости конденсации при постоянном давлении.

Существенным недостатком двуокиси циркония при напылении из неё тонких плёнок является неоднородность показателя преломления по толщине, что обусловлено структурными несовершенствами.

Область использования ZrO_2 - многослойные оптические конструкции в диапазоне 0,3-2,0 мкм, а также просветление видимой и ближней ИК области спектра до 6,0-7,0 мкм.

Материал ZrO_2 взят разработчиками НТЦ «Спектр» РАН и АИН РФ за основу для создания композиционных сложно-оксидных систем типа оксид М+оксид РЗЭ (соединения $ZrO_2+Gd_2O_3$, $ZrO_2+Lu_2O_3$). В результате получены новые материалы:

- цирконат гадолиния ($Gd_2Zr_2O_7$),
- цирконат лютеция ($Lu_2Zr_2O_7$) [1].

Одной из важнейших характеристик, обуславливающих возможность применения плёнообразующих материалов для оптических покрытий в ИК диапазоне, является граница максимального пропускания. Для чистого оксида циркония (ZrO_2) она составляет 12 мкм, а для систем цирконатов лютеция ($Lu_2Zr_2O_7$) и гадолиния ($Gd_2Zr_2O_7$) доходит до 14 мкм. Как показали исследования, среди оксидов РЗЭ наивысшее значение энергии связи металл-кислород имеют оксиды лютеция и гадолиния. В сочетании их с диоксидом циркония, покрытия на их основе обладают повышенной лучевой и механической прочностью, климатической стойкостью и расширенной областью пропускания. Физико-химические характеристики соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1.

| Физико-химические характеристики соединений $Gd_2Zr_2O_7$, $Lu_2Zr_2O_7$ | | | | |
|---|------------------------------|---------------------------|----------------|--|
| РЗЭ | Плотность, г/см ³ | Температура плавления, °С | Микротвердость | Коэффициент линейно-термического расширения 10 ⁶ (20-900°С) |
| Gd | 6,69 | 2450 | 1450 | 11,519 |
| Lu | 7,50 | 2520 | 1450 | 10,025 |

Следует отметить высокое качество таблетирования новых материалов. Материалы $Gd_2Zr_2O_7$ $Lu_2Zr_2O_3$ поставляются в виде таблеток с габаритами по желанию заказчика. В нашем случае диаметром $\phi = 15\sim 20$ мм и высотой $h = 8\sim 12$ мм.

Свойства таблетированных материалов представлены в таблице 2.

Таблица 2

| Свойства таблетированных материалов | | | | | |
|--|-----------------|----------|-------------------------------|------------------------|--------------------|
| Влажность массы в % | Режим обжига | | Плотность, кг/ м ³ | Открытая пористость | Линейная усадка |
| | Температура, °С | Время, ч | | | |
| Gd₂Zr₂O₇ | | | | | |
| 6-7 | 1300-1450 | 2 | 4200-4400 | 30-35 | 1,6-3 |
| Lu₂Zr₂O₇ | | | | | |
| 10 | 1400-1450 | 2 | 4900-5400 | 30-31 | -- |

Материал в таблетках испаряется плавно и мягко без разбрызгивания и расколов, что позволяет спокойно использовать его в традиционных технологических процессах.

Определены спектральные характеристики пропускания плёнок в зависимости от длины волны и на их основе вычислены показатели преломления и поглощения новых материалов, что представлено в таблицах 3 и 4.

Таблица 3.

| Зависимости показателя преломления и показателя поглощения от длины волны для покрытия из Gd ²⁺ Zr ⁴⁺ O ₇ | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Длина волны, мкм | 0,38 | 0,43 | 0,50 | 0,58 | 0,74 | 1,00 | 1,10 |
| Показатель преломления | 1,90 | 1,90 | 1,85 | 1,85 | 1,83 | 1,82 | 1,81 |
| Показатель поглощения | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 |

Таблица 4.

| Зависимости показателя преломления и показателя поглощения от длины волны для покрытия из Lu ³⁺ Zr ⁴⁺ O ₇ | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Длина волны, мкм | 0,38 | 0,40 | 0,46 | 0,54 | 0,68 | 0,86 | 1,10 |
| Показатель преломления | 1,94 | 1,93 | 1,92 | 1,92 | 1,91 | 1,88 | 1,86 |
| Показатель поглощения | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 |

В условиях промышленного производства на установках ВУ-1А, ВУ-2М проверена стабильность и воспроизводимость технических процессов испарения Gd₂Zr₂O₇ и Lu₂Zr₂O₇.

Таким образом, плёнки Gd₂Zr₂O₇ и Lu₂Zr₂O₇ сохраняют стабильные спектральные параметры и высокую воспроизводимость в условиях промышленного производства.

Отмечено, что главным преимуществом новых сложно-оксидных композиционных материалов является повышенная (по сравнению со стандартным ZrO₂) лазерная прочность покрытий. С целью проверки этого параметра в ФНПЦ ОАО «Красногорский завод им.

С.А.Зверева» были изготовлены просветляющие и светоделительные лазерные покрытия на базе материалов $Gd_2Zr_2O_7$ и $Lu_2Zr_2O_7$ 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 [2].

Заключение

По результатам проведённых работ следует отметить, что разработанные и созданные научно - технологическим центром «Спектр» РАН и АИН РФ новые плёнообразующие материалы цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ и цирконат лютеция $Lu_2Zr_2O_7$ полностью отвечают требованиям современных высоких технологий.

Исследования и апробирование данных материалов, проведённые ОАО «Красногорский завод им. С.А. Зверева» показали, что оптические плёнки, полученные с применением $Gd_2Zr_2O_7$ 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 инфракрасном диапазоне спектра.

Использование вышеуказанных материалов в синтезе оптических покрытий прецизионных спектроделительных призмных модулей, работающих одновременно в видимой области спектра и на рабочих длинах волн лазерных излучателей $\lambda=0,905$ мкм, 1,064 мкм, позволило обеспечить промышленное серийное освоение целой гаммы лазерных целеуказателей-дальномеров для высокоточных артиллерийских систем, лазерных биноклей-дальномеров ЛДБ 7х40 и других изделий.

Список литературы

1. Отчет по НИР «Фундаментальные и поисковые исследования по созданию новых пленкообразующих материалов на основе сложных оксидов и фторидов металлов для вакуумного напыления», Москва, НТЦ «Спектр» РАН и АИН РФ, 2003.
2. М.Ф Васильева, В.В. Кириленко и др. «Применение новых пленкообразующих материалов - цирконата гадолиния и цирконата лютеция для получения высококачественных оптических покрытий». Оптический журнал, т.74, №10, 2007, с.79-84.

Enhancement of optical and performance parameters of coatings with application of innovative film-forming materials

Senik B.N.

bogdan_senik@mail.ru

PJSC «Krasnogorsky Zavod»

Key words: film-forming materials, optical coatings, spectral characteristics of optical films.

Optimization of synthesis of film-forming materials having enhanced optical and operating characteristics is a complex issue to be solved nowadays in order to reach extremal lighting parameters. The following innovative materials were proposed in the article: gadolinium zirconate and lutetium zirconate having enhanced parameters.

References

1. Otchet po NIR "Fundamentalnye i poiskovye issledovaniya po sozdaniyu novykh plynkoobrazuyushchikh materialov na osnove slozhnykh oksidov i fluoridov metallov dlya vakuumnogo napyleniya", Moskva, NTTs "Spektr" RAN i AIN RF, 2003.
2. M.F. Vasil'eva, V.V. Kirilenko i dr. "Primenenie novykh plynkoobrazuyushchikh materialov - tsirkonata gadoliniya i tsirkonata lyutetsiya dlya polucheniya vysokokachestvennykh opticheskikh pokryty". Optichesky zhurnal, t. 74, No.10, 2007, s. 79-84.