\odot

http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2019-124-6-87-94

Оригинальная статья Original paper

УДК 539.216:546.824-31

МОДЕЛЬ ПРОПУСКАНИЯ СВЕТА В ДИАПАЗОНЕ 400–700 НМ МНОГОСЛОЙНЫМИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ ПОКРЫТИЯМИ СИСТЕМЫ Cu-ZrO₂

ВОЛОЧКО А.Т.¹, ЗЕЛЕНИН В.А.¹, НАРУШКО Е.О.¹, СКИЛОНДЬ А.В.², МАРКОВ Г.В.¹

¹Физико-технический институт НАН Беларуси, Республика Беларусь ²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 4 июля 2019

© Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2019

Аннотация. Разработана модель пропускания в оптическом диапазоне длин волн многослойными покрытиями, состоящими из чередующихся слоев меди и диоксида циркония, нанесенными на подложки из стекла марки К8. В основу модели положены законы интерференции света. Показано, что пропускание в оптическом диапазоне слоя Си толщиной 60 нм при поверхностном сопротивлении $\rho = 10$ OM/кв составляет 4–5 %, а пропускание покрытия ZrO₂/Cu/ZrO₂/Cu/K8, полученного разделением слоя меди толщиной 60 нм на два подслоя по 30 нм с нанесением на них просветляющих слоев ZrO₂, при $\rho = 1,2$ OM/кв достигает 25 %. Рассчитаны толщины и количество слоев системы Cu-ZrO₂, обеспечивающих пропускание в диапазоне длин волн 400–700 нм не менее 45 %. Определена допустимая толщина слоев Cu (≥ 20 нм), ниже которой, вследствие их островковой структуры и частичного окисления с образованием Cu₂O, резко снижается электропроводность многослойного покрытия ($\rho \geq 100$ OM/кв).

Ключевые слова: многослойные покрытия, пропускание света, островковая структура, электропроводность, экранирование электромагнитных излучений.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Волочко А.Т., Зеленин В.А., Нарушко Е.О., Скилондь А.В., Марков Г.В. Модель пропускания света в диапазоне 400–700 нм многослойными электропроводящими покрытиями системы Cu-ZrO₂. Доклады БГУИР. 2019; 6(124): 87-94.

MODEL OF TRANSMISSION OF MULTILAYER COATINGS BASED ON THE Cu-ZrO₂ SYSTEM IN THE OPTICAL WAVELENGTH RANGE

VOLOCHKO A.T.¹, ZELENIN V.A.¹, NARUSHKO E.O.¹, SKILONDZ A.V.², MARKOV G. V.¹

¹Institute of Physics and Technology of NAS of Belarus, Republic of Belarus ²Institute of Heat and Mass Transfer Named after A.V. Lykov of NAS of Belarus, Republic of Belarus

Submitted 4 July 2019

© Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 2019

Abstract. The transmission model for optical diapason was developed for multilayer coatings consisting of alternating layers of copper and zirconium dioxide deposited on K8 glass substrates. The model is based

on the laws of light interference. It was shown that the transmission in the optical range of a 60 nm thick Cu layer with a surface resistance $\rho = 1$ Ohm/sq is 4–5%, and the transmission of the ZrO₂/Cu/ZrO₂/Cu/K8 coating obtained by dividing a 60 nm thick copper layer into two sublayers at 30 nm with the application of antireflection layers of ZrO₂ on them, at $\rho = 1.2$ Ohm/sq it reaches 25%. The thicknesses and the number of layers of the Cu-ZrO2 system were calculated, which ensure a transmission in the wavelength range of 400–700 nm of at least 45%. The permissible thickness of Cu layers (≥ 20 nm) was determined, below which, due to their insular structure and partial oxidation with the formation of Cu₂O, the electrical conductivity of the multilayer coating sharply decreases ($\rho \geq 100$ Ohm/sq).

Keywords: multilayer coatings, light transmission, island structure, electrical conductivity, shielding of electromagnetic radiation.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Volochko A.T., Zelenin V.A., Narushko E.O., Skilondz A.V., Markov G. V. Model of transmission of multilayer coatings based on the Cu-ZrO₂ system in the optical wavelength range. Doklady BGUIR. 2019; 6(124): 87-94.

Введение

Защиту изделий электронной техники от электромагнитных излучений (ЭМИ) осуществляют их экранированием металлическими листами, фольгами, сетками и наносимыми на защищаемые объекты покрытиями, например, токопроводящими красками на основе коллоидного серебра, или гальваническими покрытиями. Использование для защиты от ЭМИ тонкоплёночных вакуумных покрытий, сочетающих металлические и оксидные слои, является одним из малоизученных и перспективных направлений. Актуальность работы обусловлена как требованиями к помехозащищенности электронных устройств, так и необходимостью обеспечения высокой оптической прозрачности покрытий при защите экранов мониторов.

Ввиду высокой плотности свободных электронов (~ 10^{22} см⁻³), даже тонкие (150 нм) металлические покрытия отражают большую часть света, а оставшуюся часть поглощают. Например, плёнка Ag толщиной 200 нм практически полностью отражает электромагнитное излучение (ЭМИ) в видимом диапазоне длин волн. Слои с более низкой электропроводностью, например, Со, при толщине 100 нм отражают 40–50 %, поглощают 50–40 %, а их пропускание составляет до 10 % [1]. Таким образом, чем ниже электрическое сопротивление покрытия, тем выше отражение ЭМИ в видимом диапазоне длин волн, что справедливо также и для радиочастотного диапазона и может быть использовано при проектировании защитных экранов ЭМИ.

Особую сложность представляет формирование экранирующих ЭМИ радиочастотного диапазона покрытий на экранах мониторов, поскольку необходимо, чтобы они были оптически прозрачными. В настоящее время для этих целей чаще всего применяют покрытия на основе оксидов In₂O₃+SnO₂ (Indium tin oxide или ITO) [1,2].

ITO-покрытие имеет высокое светопропускание (около 90 %), но оно не способно защитить электронный объект при частотах ЭМИ до 100 кГц ввиду достаточно высокого поверхностного электросопротивления, свойственного полупроводникам (10 Ом/кв и более). В связи с этим была поставлена задача повысить эффективность экранирования ЭМИ в широком диапазоне частот при обеспечении высокого светопропускания (≥ 50 %). В работах [3–6] показано, что для этих целей лучше всего подходят многослойные, состоящие из чередующихся слоев металла и диэлектрика, покрытия.

Разработка модели пропускания света многослойными структурами

Нанесенное на стекло марки К8 покрытие из меди уже при толщине слоя 60 нм пропускает только 4–5 % света. При нанесении поверх Cu слоя ZrO₂ толщиной 75 нм, соответствующей условию просветления, пропускание структуры ZrO₂/Cu/K8 увеличивается до 8–9 %. Требуемое для нанесения на экран монитора пропускание света (\geq 50 %) достигается при толщинах слоя меди в структурах ZrO₂/Cu/K8 $h_{\rm M} \leq$ 35 нм (рис. 1). Выбор в качестве материала просветляющего слоя ZrO₂ был сделан ввиду его высокой твёрдости и стабильности свойств, сохраняющих высокое качество поверхности экрана при эксплуатации [7, 8].

Принимая, что пропускание многослойного покрытия на основе повторяющейся пары Cu-ZrO₂ аналогично пропусканию двухслойного покрытия Cu–ZrO₂ с учетом поправочного коэффициента (рис.1), который учитывает изменение пропускания на границе материалов при переходе от двухслойного покрытия к многослойному, была записана модель наложения поглощений двухслойных покрытий:

$$\varepsilon_{T\Sigma}(n) = (A)^{n-1} \left(\varepsilon_{T,n=1}\right)^n$$

(1)

где $\varepsilon_{T\Sigma}(n)$ – коэффициент пропускания многослойного покрытия, n – число слоев покрытия, $\varepsilon_{T, n=1}$ пропускание двухслойного покрытия Cu–ZrO₂, полученного экспериментально.



Рис. 1. Зависимости пропускания покрытия $Cu-ZrO_2$ для одного слоя толщиной h м с указанием возможных аппроксимаций Fig. 1. Transmission dependences of the Cu-ZrO₂ coating for a single layer of thickness h m

with an indication of possible approximations

Схематическое изображение хода лучей в структурах Cu/K8 и $ZrO_2/Cu/K8$ представлено на рис. 2. Случаи разделения слоя Cu на 2 и на 3 подслоя с просветлением слоями ZrO_2 представлены на рис. 3.



Рис. 2. Схематическое изображение хода лучей в структурах Cu/K8 и $ZrO_2/Cu/K8$: $a - 6e_3 ZrO_2$; b - c просветляющим слоем

Fig. 2. Schematic representation of the ray path in structures Cu/K8 and ZrO₂/Cu/K8:





Рис. 3. Схематическое изображение хода лучей: *a* – с разделением слоя Cu на 2 подслоя с просветлением; *b* – с разделением слоя Cu на 3 подслоя с просветлением

Fig. 3. Schematic representation of the ray path: a – with the separation of the Cu layer into 2 sublayers with antireflection layer; b – with separation of the Cu layer into 3 sublayers with antireflection layer

При увеличении пар слоев Cu-ZrO₂, если сумма толщин подслоев Cu остается равной 60 нм, эквивалентное пропускание света увеличивается. Это связано с увеличением количества границ раздела, на которых происходит многократное отражение луча света и, как следствие, – увеличение его интенсивности на выходе из многослойной структуры. Подбирая коэффициент A таким образом, чтобы зависимость $\varepsilon_{T\Sigma}(n)$ проходила через экспериментальные точки при n = 1 и n=2, находим значение A = 1,37.

Хотя представляется логичным возможность аппроксимировать систему с поглощением простой экспоненциальной зависимостью, подобно закону Ламберта-Бера, зависимость $\varepsilon_{T,n=1}$ от толщины слоя меди плохо аппроксимируется функцией вида e^{-xh} . Поэтому для аппроксимации выбрана линейная функция и квадратичная экспоненциальная, как указано на рис.1. В случае применения линейной аппроксимации $\varepsilon_{T,n=1}(n)$ имеет следующий вид:

$$\varepsilon_{T,n=1}(n) = 0,8009 - 1,268 \cdot 10^7 \cdot \frac{H}{n}.$$
(2)

Логично предположить, что первый член формулы (2), который не зависит от толщины слоя меди, представляет собой пропускание всех элементов покрытия и подложки, но не учитывает поглощение света медью. Второй член $-1,268 \cdot 10^7 h$ отвечает за поглощение света в слое меди.

Применяем для описания пропускания света однослойным покрытием аппроксимирующую формулу

$$\varepsilon_{T,n=1}(h) = 0,8009 \cdot e^{-1,055 \cdot 10^7 h} \cdot e^{-4,3624 \cdot 10^{14} h^2},$$
(3)

где величина 0,8109 не зависит от толщины слоя меди и представляет собой пропускание всех элементов покрытия и подложки, но не учитывает поглощение света медью; $e^{-1,055\cdot10^7h}e^{-4,3624\cdot10^{14}h^2}$ отвечает за поглощение в одном слое меди однослойного покрытия. Часть $e^{-1,055\cdot10^7h}$ описывает поглощение, которое возникает вследствие взаимодействия света со свободными электронами. Такой характер влияния члена $e^{-1,055\cdot10^7h}$ можно предположить исходя из определения закона поглощения Ламберта-Бера, а также учитывая характер зависимости $\varepsilon_{T,n=1}$ от удельной электропроводимости. При n > 2 значение $\sigma(n)$ резко уменьшается, уменьшается и вклад поглощения за счет взаимодействия света со свободными электронами. Полагая, что $e^{-1,055\cdot10^7h} = 1$ при n > 2, подставляем полученную функцию $\varepsilon_{T,n=1}(h)$ в формулу (3). Упрощенный вид полученной зависимости для $\varepsilon_{T\Sigma}(n)$ примет вид:

$$\varepsilon_{T\Sigma}(n) = \begin{cases} 0.8109 \mathrm{e}^{-4.3624 \cdot 10^{14} \, nh^2} \mathrm{e}^{-1.055 \cdot 10^7 \, hn}, n < 2\\ 0.8109 \mathrm{e}^{-4.3624 \cdot 10^{14} \, nh^2}, n > 2 \end{cases}$$
(4)

Такая модель учитывает общие принципы и законы поглощения света, избегая прямого учета величин поглощения и пропускания, но основывается на полученных экспериментальных данных.

Методика эксперимента

В качестве метода нанесения слоев многослойного покрытия был выбран электронно-лучевой. Процесс электронно-лучевого испарения является наиболее приемлемым, так как позволяет получать слои Cu и ZrO₂ с высокой адгезией к основе и к нижележащим слоям без разгерметизации вакуумной камеры. Качество получаемых покрытий соответствует требованиям, предъявляемым, например, к просветляющим слоям изделий оптической

промышлености. В качестве подложек для нанесения покрытий использовали пластины из стекла марки К8 размерами 45×90×2 мм³.

Для контроля оптических характеристик покрытий была использована система контроля на базе спектрометра EOS45 серии IRIS, встроенная в вакуумную установку ВУ - 1А. Обсолютная погрешность измерения составляла не более 1 %.

Измерения поверхностного сопротивления покрытий осуществляли четырёхзондовым методом. Толщину слоёв меди контролировали по пропусканию света на длине волны 560 нм с погрешностью до 3 нм. Нанесение ZrO₂ на слои меди проводили со скоростью 0,5 нм/с при температуре 120 °C, давлении напускаемого в камеру кислорода 2·10⁻² Па и контролировали по отражению света. Для измерения поверхностного сопротивления многослойных покрытий с верхним слоем из оксида циркония перед его нанесением контактные площадки закрывали маской.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования влияния толщины пленки меди на пропускание ЭМИ в видимом диапазоне длин волн до и после нанесения на нее просветляющего слоя ZrO_2 , а также влияния количества пар слоев Cu/ZrO₂ на пропускание света многослойными структурами системы Cu-ZrO₂ приведены на рис. 1. Установлено, что при неизменной суммарной толщине подслоев меди, равной 60 нм, пропускание многокомпонентного покрытия тем выше, чем больше в нем пар слоев (рис. 4).



Рис. 4. Зависимости пропускания света структурами Cu-ZrO₂ от количества подслоев *N* **Fig. 4.** The dependence of the transmission light structures Cu-ZrO2 from the number of sublayers *N*

Установлено также, что при скорости осаждения 0,2 нм/с полученные электронно-лучевым испарением меди марки М0 при температуре подложки из стекла К8 120 °С и давлении в вакуумной камере 5·10⁻³ Па пленки меди толщиной 60 нм имеют поверхностное сопротивление 1–1,2 Ом/кв. Пленки толщиной 30, 20, 15 и 10 нм имеют поверхностное сопротивление 2,5, 4,5, 20 и 100 Ом/кв соответственно (рис. 5).



Puc. 5. Зависимость поверхностного сопротивления слоев меди от толщины **Fig. 5.** The dependence of surface resistance layers from the thickness of copper

С целью установления причин столь резкого повышения поверхностного сопротивления пленок меди со снижением их толщины были проведены исследования их структуры и фазового состава.

Результаты исследования структуры пленок меди толщиной 15, 20 и 30 нм, нанесенных на скол по плоскости (100) монокристалла NaCl, приведены на рис. 6. При толщине 15 нм (рис. 6, *a*) пленка меди имеет островковую структуру. Это повышает пропускание в видимом диапазоне длин волн, но значительно снижает их электропроводность и эффективность экранирования ими ЭМИ в радиочастотном диапазоне.



Рис. 6. Структура покрытий из меди марки M0 и их электронограммы различной толщины: a - 15 нм; b - 20 нм; c - 30 нм Fig. 6. The structure of the coatings of copper mark M0 of various thickness: a - 15 nm; b - 20 nm; c - 30 nm

Из рис. 6, *а* видно, что пленки меди на начальных стадиях кристаллизации состоят из отдельных разрозненных островков, ориентированных, судя по точечным рефлексам на электронограмме, плоскостью (111) Cu || (100) NaCl. Островковая структура пленок и является причиной их высокого поверхностного сопротивления. С увеличением толщины происходит слияние отдельных островков с образованием сетчатых, а затем и сплошных пленок. На электронограммах это проявляется в виде формирования сплошных сначала более размытых, а затем более тонких кольцевых рефлексов от систем плоскостей $\{111\}$, $\{200\}$ и др. кристаллитов меди с высокой интенсивностью (рис. 5 *b*, *c*). Это обусловливает резкое снижение поверхностного сопротивления.

Наряду с кольцевыми рефлексами от меди, на электронограммах были обнаружены менее интенсивные кольцевые рефлексы плоскостей {111}, {200} закиси меди (Cu₂O). Исследование пленки меди толщиной 100 нм, выдержанной в течение 240 с при условиях, соответствующих режимам нанесения на нее пленки ZrO₂ (температура 120 °C, давление кислорода $2 \cdot 10^{-2}$ Па), показало наличие на ее поверхности зародышей закиси меди (рис. 7). Частичное окисление слоев меди при формировании многослойных покрытий системы Cu-ZrO₂, в свою очередь, может увеличивать эквивалентное пропускание покрытия в видимом диапазоне длин волн, но одновременно повышать его поверхностное сопротивление.



Рис. 7. Микрорельеф поверхности покрытия из меди толщиной 100 нм с зародышами Cu_2O (×4000) **Fig. 7.** Microrelief of the surface of a coating of copper with a thickness of 100 nm with nuclei Cu_2O (×4000)

Таким образом, установлено, что многослойные покрытия, полученные последовательным нанесением слоев Си и ZrO2 при толщине слоев меди 30, 20 и 15 нм (количестве пар Cu/ZrO₂ 2, 3 и 4), пропускают 20, 45 и 60 % света соответственно, что хорошо согласуется с результатами расчетов по разработанной модели. Показано, что вследствие островковой структуры и частичного окисления при формировании слоев ZrO₂ поверхностное сопротивление пленок меди толщиной 15 нм составляет более 20 Ом/кв, что снижает покрытиями с толщиной слоев Си < 20 нм эффективность экранирования ЭМИ в радиочастотном диапазоне длин волн.

Заключение

Разработана модель пропускания в оптическом диапазоне длин волн многослойными покрытиями, состоящими из чередующихся слоев меди и диоксида циркония, нанесенными на подложки из стекла марки К8. Рассчитаны толщины и количество слоев покрытия системы Cu-ZrO₂, обеспечивающих пропускание в диапазоне длин волн 400–700 нм не менее 50 % и эффективность экранирования в диапазоне частот 0,7–17 ГГц на уровне 30–40 дБ. Определена допустимая толщина слоев Cu (≥ 20 нм), ниже которой, вследствие островковой структуры и частичного окисления с образованием Cu₂O, резко снижается электропроводность многослойного покрытия ($\rho \geq 20$ Oм/кв).

Список литературы

- 1. Основы теории электромагнитного экранирования / Д.Н. Шапиро [и др.]. Л.: Энергия, 1975. 112 с.
- 2. Титомир А. К., Сушков В. Я., Духопельников Д. В. Способ нанесения проводящего прозрачного покрытия / Патент на изобретение RU 2112076.
- 3. Антиотражающее покрытие с металлическими наночастицами / С.Г. Моисеев [и др.] // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15, № 4–3. С. 749–754.
- 4. Крылова Т. Н. Интерференционные покрытия. Л.: Машиностроение, 1973. 224 с.
- Волочко А.Т., Зеленин В.А., Нарушко Е.О. Многослойные покрытия на элементах компьютера как средство технической защиты информации // Матер. II МНПК «Проблемы информационной безопасности» Симферополь, 25–27 февраля 2016. С. 16–19.
- 6. Оптически прозрачные электромагнитные экраны / А.Т. Волочко [и др.] // Доклады БГУИР. 2015. № 3. С. 53–57.
- 7. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. IV. Оптика. М., 1980. 433 с.
- 8. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 382 с.
- 9. Риттер Э. Пленочные диэлектрические материалы для оптических применений: в кн. Физика тонких пленок Т. 8. М.: Мир, 1978. С. 7–60.
- 10. Яковлев П.П., Чешков Б.Б. Проектирование интерференционных покрытий. М.: Машиностроение, 1987. 192 с.
- 11. Старцев В.В. Разработка программного комплекса для расчета оптических констант покрытий // Молодой ученый. 2016. № 10. С. 315–321.

References

- 1. Osnovy teorii jelektromagnitnogo jekranirovanija / D.N. Shapiro [i dr.]. L.: Jenergija, 1975. 112 s. (in Russ.)
- Titomir A. K., Sushkov V. Ja., Duhopel'nikov D. V. Sposob nanesenija provodjashhego prozrachnogo pokrytija / Patent na izobretenie RU 2112076. (in Russ.)
- 3. Antiotrazhajushhee pokrytie s metallicheskimi nanochasticami / S.G. Moiseev [i dr.] // Izv. Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2013. T. 15, № 4–3. S. 749–754. (in Russ.)
- 4. Krylova T. N. Interferencionnye pokrytija. L.: Mashinostroenie, 1973. 224 s. (in Russ.)
- Volochko A.T., Zelenin V.A., Narushko E.O. Mnogoslojnye pokrytija na jelementah komp'jutera kak sredstvo tehnicheskoj zashhity informacii // Mater. II MNPK «Problemy informacionnoj bezopasnosti» Simferopol', 25–27 fevralja 2016. S. 16–19. (in Russ.)
- 6. Opticheski prozrachnye jelektromagnitnye jekrany / A.T. Volochko [i dr.] // Doklady BGUIR. 2015. № 3. S. 53–57. (in Russ.)
- 7. Sivuhin D.V. Obshhij kurs fiziki. T. IV. Optika. M., 1980. 433 s. (in Russ.)
- 8. Dimitrov V. I. Prostaja kinetika. Novosibirsk: Nauka, 1982. 382 s. (in Russ.)
- 9. Ritter Je. Plenochnye dijelektricheskie materialy dlja opticheskih primenenij v kn.: Fizika tonkih plenok. T. 8. M.: Mir, 1978. S. 7–60. (in Russ.)

- 10. Jakovlev P.P., Cheshkov B.B. Proektirovanie interferencionnyh pokrytij. M.: Mashinostroenie, 1987. 192 s. (in Russ.)
- 11. Starcev V.V. Razrabotka programmnogo kompleksa dlja rascheta opticheskih konstant pokrytij // Molodoj uchenyj. 2016. № 10. S. 315–321. (in Russ.)

Сведения об авторах

Волочко А.Т., д.т.н., профессор, заведующий лабораторией Физико-технического института НАН Беларуси.

Зеленин В.А., д.т.н., доцент, г.н.с. Физико-технического института НАН Беларуси.

Нарушко Е.О., м.н.с. Физико-технического института НАН Беларуси.

Скилондь А.В., научный сотрудник Института тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси.

Марков Г.В., к.т.н., с.н.с. Физико-технического института НАН Беларуси.

Адрес для корреспонденции

220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Купревича, 10 Физико-технический институт НАН Беларуси тел. +375-29-345-86-72; e-mail: lena-narushko@mail.ru Нарушко Елена Олеговна

Information about the authors

Volochko A.T., D.Sci, professor, head of the laboratory of Institute of Physics and Technology of NAS of Belarus.

Zelenin V.A., D.Sci, associate professor, senior scientific researcher of Institute of Physics and Technology of NAS of Belarus.

Narushko E.O., junior researcher of Institute of Physics and Technology of NAS of Belarus.

Skilandz A.V., researcher of Institute of Heat and Mass Transfer Named after A.V. Lykov of NAS of Belarus.

Markov G.V. PhD, leader researcher of Institute of Physics and Technology of NAS of Belarus.

Address for correspondence

220141, Republic of Belarus, Minsk, Kuprevicha str., 10. Institute of Physics and Technology of NAS of Belarus tel. +375-29-345-86-72; e-mail: lena-narushko@mail.ru Narushko Elena Olegovna