

УДК 681.7.064

МНОГОСЛОЙНЫЕ АНТИБЛИКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С ТОНКИМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ

Ю.А. Константинова^a, Л.А. Губанова^a

^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: llaavvee@list.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 26.10.15, принята к печати 11.01.16

doi:10.17586/2226-1494-2016-16-2-375-378

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Константинова Ю.А., Губанова Л.А. Многослойные антибликовые покрытия с тонкими металлическими слоями // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 2. С. 375–378. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-2-375-378

Аннотация

Предложены конструкции антибликовых покрытий для металлических поверхностей Al, Ti, Ni, Cr. Покрытия представляют собой чередующиеся слои диэлектрик–металл–диэлектрик с числом ячеек до 15. Предложена методика расчета подобных покрытий. Рассчитаны покрытия вида $[HfO_2/Cr/HfO_2]^{15}$, $[ZrO_2/Ti/Al_2O_3]^{15}$, $[ZrO_2/Cr/ZrO_2]^{15}$. Показано, что предложенные интерференционные покрытия обеспечивают снижение остаточного коэффициента отражения на металле в несколько раз (от 3,5 до 6,0) в широком спектральном диапазоне (300–1000 нм). Предложенные покрытия могут быть рекомендованы в качестве антибликовых покрытий энергосберегающих солнечных систем и батарей, а также для фотоэлектрических преобразователей.

Ключевые слова

антибликовое покрытие, тонкие слои, металлическая поверхность, коэффициент отражения

Благодарности

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00136)

ANTIREFLECTION MULTILAYER COATINGS WITH THIN METAL LAYERS

Yu.A. Konstantinova^a, L.A. Gubanova^a

^a ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: llaavvee@list.ru

Article info

Received 26.10.15, accepted 11.01.16

doi:10.17586/2226-1494-2016-16-2-375-378

Article in Russian

For citation: Konstantinova Yu.A., Gubanova L.A. Antireflection multilayer coatings with thin metal layers. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 2, pp. 375–378. doi:10.17586/2226-1494-2016-16-2-375-378

Abstract

The design of anti-reflective coatings for metal surfaces of Al, Ti, Ni, Cr is proposed. The coatings have the form of alternating layers of dielectric/metal/dielectric with the number of cells up to 15. The method of calculation of such coatings is proposed. We have calculated the coatings of the type $[HfO_2/Cr/HfO_2]^{15}$, $[ZrO_2/Ti/Al_2O_3]^{15}$, $[ZrO_2/Cr/ZrO_2]^{15}$. It is shown that the proposed interference coatings provide reduction of the residual reflectance of the metal several times (from 3.5 to 6.0) in a wide spectral range (300–1000 nm). The proposed coatings can be recommended as anti-reflective coatings for energy saving solar systems and batteries, and photovoltaic cells.

Keywords

anti-reflective coating, thin layers, metal surface, reflection coefficient

Acknowledgements

The work is financially supported by the Government of the Russian Federation and the Russian Scientific Foundation (Agreement No. 14-23-00136)

Развитие новых технологий, усложнение конструкций интерференционных покрытий, появление более точных методов контроля толщины слоев в процессе их изготовления позволили создавать достаточно тонкие слои (геометрическая толщина может составлять $d_{min}=2$ нм), которые смогут вносить свой вклад в выходные характеристики разрабатываемых многослойных покрытий. На границе двух сред с разными показателями преломления наблюдается некоторое отражение, определяемое формулой Френеля

[1]. Формирование на рассматриваемой границе тонкослойных структур изменяет этот коэффициент. Когда структура выполняет функцию антибликового покрытия, наблюдается снижение коэффициента отражения. Он достигает некой величины и носит название остаточного коэффициента отражения. Уменьшение коэффициента отражения от границы раздела металл–воздух возможно при использовании интерференционного покрытия, которое сформировано из чередующихся слоев металлов и диэлектриков [2]. Антибликовые покрытия наносятся в целях увеличения эффективности работы солнечных батарей [3], нейтральных фильтров, фотоэлектрических преобразователей [4] и других элементов.

Для создания антибликовых покрытий применяют пленки нитрида кремния и диоксида титана [5, 6], керметные пленки [7], структуры со слоями из фторида магния [8], светопоглощающие покрытия на основе углеродных нанотрубок [9] и покрытия с металлическими наночастицами [10]. В настоящей работе представлены структуры многослойных покрытий, состоящих из чередующихся тонких металлических и диэлектрических слоев. За счет наличия поглощения в металлических слоях такие структуры, по сравнению с покрытиями только из диэлектрических слоев, позволяют существенно снизить коэффициент отражения металлических поверхностей.

Для расчета остаточного коэффициента отражения авторами использован матричный метод [11]. При нормальном падении света на границу раздела двух сред с разными показателями преломления амплитудный коэффициент отражения изотропного, однородного, бесконечно протяженного плоскопараллельного слоя равен

$$r = \frac{(n_0 m_{11} - n_p m_{22}) + i(n_0 n_p m_{12} - m_{21})}{(n_0 m_{11} + n_p m_{22}) + i(n_0 n_p m_{12} + m_{21})}, \quad (1)$$

где m_{11} , m_{12} , m_{21} , m_{22} – элементы матрицы интерференции преобразования электромагнитного излучения, которая иногда в литературе называется матрицей интерференции [12]; n_0 , n_p – показатели преломления сред, из которых распространяется излучение, и на которых расположен слой. Рассмотрим структуры покрытия, состоящие из чередующихся диэлектрических и металлических слоев. Предположим, что это покрытие формируется из повторяющихся элементарных симметричных ячеек, состоящих из трех слоев – диэлектрик–металл–диэлектрик, и они повторяются L раз. Фазовые толщины каждого слоя этой ячейки соответственно равны $\varphi_1 = \frac{2\pi n_1 d_1}{\lambda L}$, $\varphi_2 = \frac{2\pi (n_2 - ik_2) d_2}{\lambda L}$, $\varphi_3 = \frac{2\pi n_3 d_3}{\lambda L}$, где λ – длина волны; n_1 , n_3 – показатели преломления соответствующих диэлектриков; n_2 – показатель преломления металлического слоя; k_2 – коэффициент поглощения; d_1 , d_2 , d_3 – геометрические толщины соответствующих слоев. Тогда матрицы интерференции каждого слоя будут иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= \begin{pmatrix} \cos \varphi_1 & \frac{i}{n_1} \sin \varphi_1 \\ i n_1 \sin \varphi_1 & \cos \varphi_1 \end{pmatrix}^L; \\ \mathbf{M}_2 &= \begin{pmatrix} \cos \varphi_2 & \frac{i}{n_2 - ik_2} \sin \varphi_2 \\ i(n_2 - ik_2) \sin \varphi_2 & \cos \varphi_2 \end{pmatrix}^L; \\ \mathbf{M}_3 &= \begin{pmatrix} \cos \varphi_3 & \frac{i}{n_3} \sin \varphi_3 \\ i n_3 \sin \varphi_3 & \cos \varphi_3 \end{pmatrix}^L. \end{aligned}$$

Матрица, характеризующая всю структуру интерференционного покрытия, может быть определена следующим образом [11]:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \cdot \mathbf{M}_3.$$

Элементы результирующей матрицы используются для расчета амплитудного коэффициента отражения r по формуле (1). Остаточный коэффициент отражения, оценка которого производилась в работе, выражен через следующую закономерность:

$$R = |r|^2.$$

Расчеты остаточного коэффициента отражения для различных сочетаний диэлектриков и металлов выполнены с использованием пакетов программ MathCAD и Mathlab. При формировании покрытия в качестве диэлектриков использованы тугоплавкие окислы: оксид гафния HfO_2 , оксид циркония ZrO_2 , оксид алюминия Al_2O_3 ; металлические слои формируются из металлов – алюминий, титан, никель, хром. Металлы выбирались из технологических возможностей формирования тонких слоев в вакууме, их стоимости и химической стабильности. Расчеты реализовывались при условии, что толщина металла, на котором формируется покрытие, в тысячи раз превосходит толщину металлов в покрытии. Это действительно так, поскольку толщины слоев составляют доли длины волны видимого диапазона, а толщина де-

талей из металлов измеряется в миллиметрах. Повторяющиеся симметричные системы из трех слоев для краткости назовем ячейками.

В процессе исследования был проведен анализ спектральных характеристик различных конструкций предложенных покрытий. Сравнивались спектральные характеристики конструкции покрытий, включающих в себя от 1 до 29 ячеек, среди которых наилучшими антибликовыми свойствами обладали системы, сформированные из 15 ячеек. При формировании покрытия, состоящего из 15 ячеек ($\text{HfO}_2/\text{Cr}/\text{HfO}_2$), на поверхности алюминия в диапазоне длин волн 300–1000 нм остаточный коэффициент отражения снизился в 6,06 раз, в среднем он составил величину $R=14,9\%$. Антибликовое покрытие, состоящее из ячеек ($\text{ZrO}_2/\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$)¹⁵ позволило снизить остаточный энергетический коэффициент отражения оптической поверхности детали, изготовленной из титана в 3,68 раз, и в среднем составляет $R=12,3\%$. Покрытие, состоящее из системы ячеек ($\text{HfO}_2/\text{Cr}/\text{HfO}_2$)¹⁵, снижает остаточный коэффициент отражения у никеля на подложке в 3,89 раз и в среднем имеет значение $R=14,2\%$. На поверхность из хрома лучше всего нанести покрытие из ($\text{ZrO}_2/\text{Cr}/\text{ZrO}_2$)¹⁵, оно обеспечит снижение остаточного коэффициента отражения в 3,54 раза и в среднем $R=14,95\%$. Полученные данные сведены в таблицу.

Материал подложки	Средний коэффициент отражения металла в области длин волн 300–1000 нм, %	Покрытие	Минимальное значение коэффициента отражения в области длин волн 300–1000 нм, %	Средний коэффициент отражения в области длин волн 300–1000 нм, %
Al	90,3	$[\text{HfO}_2/\text{Cr}/\text{HfO}_2]$ ¹⁵	4,3	14,9
Ti	45,3	$[\text{ZrO}_2/\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3]$ ¹⁵	1	12,3
Ni	55,3	$[\text{HfO}_2/\text{Cr}/\text{HfO}_2]$ ¹⁵	7,5	14,2
Cr	53	$[\text{ZrO}_2/\text{Cr}/\text{ZrO}_2]$ ¹⁵	6,2	14,95

Таблица. Таблица значений коэффициентов отражения для разных металлических подложек

Рассмотренные антибликовые покрытия представляют ценность с точки зрения энергосбережения и могут быть использованы при изготовлении элементов солнечных батарей [13] и систем, обеспечивающих нагрев воды с использованием солнечной энергии [14]. Все вышеуказанные интерференционные покрытия работают в широком диапазоне длин волн. Эти покрытия можно формировать на металлических поверхностях (массивных и тонких), формирующих нейтральные фильтры [15], фотоэлектрические преобразователи, а также на приборах, испытывающих оптические потери, связанные с отражением излучения от поверхности прибора.

References

1. Ershov A.V., Mashin A.I. *Mnogosloinye Opticheskie Pokrytiya. Proektirovaniye, Materialy, Osobennosti Tekhnologii Polucheniya Metodom Elektronnoluchevogo Ispareniya* [Multilayer Optical Coatings. Design, Materials, Production Technology Features by Electron Beam Evaporation]. Nizhnii Novgorod, NNGU Publ., 2006, 99 p.
2. Adamson P.V. Antireflecting surface coatings with continuously varying complex refractive index. *Technical Physics Letters*, 2000, vol. 26, no. 11, pp. 1003–1006.
3. Dostanko A.P., Korobko A.O., Kaidov O.A. New tendencies in development of technologies and constructions of silicon thin film solar cells. *Vestnik Polotsk State University*, 2011, no. 3, pp. 69–75.
4. Vasilevich V.P., Vasil'ev Yu.B., Dostanko A.P., Kaidov O.A. *Photoelectric Conversion of Sunlight*. Minsk, Bestprint Publ., 2008, 420 p.
5. Hass G., Francombe M.H., Hoffman R.W. *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development*. NY, London, Academic Press, 1973.
6. Ibrahim A., El-Amin A.A. Etching, evaporated contacts and antireflection coating on multicrystalline silicon solar cell. *International Journal of Renewable Energy Research*, 2012, vol. 2, no. 3, pp. 356–362.
7. Li X.-F., Chen Y.-R., Maio J., Zhou P., Zheng Y.-X., Chen L.-Y., Lee Y.-P. High solar absorption of a multilayered thin film structure. *Optics Express*, 2007, vol. 15, no. 4, pp. 1907–1912. doi: 10.1364/OE.15.001907
8. Yang H.-H., Park G.-C. A study on the properties of MgF_2 antireflection film for solar cells. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 2010, vol. 11, no. 1, pp. 33–36. doi: 10.4313/TEEM.2010.11.1.033
9. Garcia-Vidal F.J. Metamaterials: Towards the Dark Side. *Nature Photonics*, 2008, vol. 2, pp. 215–216. doi: 10.1038/nphoton.2008.45
10. Moiseev S.G., Yavtushenko M.S., Yavtushenko I.O., Zhukov A.V. Anti-reflection coating with metal nanoparticles. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2013, vol. 15, no. 4–3, pp. 749–754
11. Putilin E.S. *Opticheskie Pokrytiya* [Optical Coatings]. St. Petersburg, SPbSU ITMO Publ., 2010, 227 p.

12. Furman Sh.A. *Tonkosloinye Opticheskie Pokrytiya* [Thin Film Optical Coatings]. Leningrad, Mashinostroenie Publ., 1977, 264 p.
13. Vissarionov V.I., Deryugina G.V., Kuznetsova V.A., Malinin N.K. *Solnechnaya Energetika* [Solar Power Engineering]. Moscow, MEI Publ., 2008, 317 p.
14. Aiken D.J. High performance anti-reflection coatings for broadband multi-junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, vol. 64, no. 4, pp. 393–404.
15. Macleod H.A. *Thin-Film Optical Filters*. 4th ed. Boca Raton, CRC Press, 2010, 800 p.

Константинова Юлия Андреевна

— инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, llaavvee@list.ru

Губанова Людмила Александровна

— доктор технических наук, доцент, профессор, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, la7777@mail.ru

Yulia A. Konstantinova

— engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, llaavvee@list.ru

Lyudmila A. Gubanova

— D.Sc., Associate professor, Professor, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, la7777@mail.ru