

УДК 535-32

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА ДЛЯ СГЛАЖИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. М. С. Михайленко^а, М. В. Зорина^а, Д. В. Петрова^{а, б, с, *},
А. Е. Пестов^а, И. Л. Струля^д, Н. И. Чхало^а

^аИнститут физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, 603950 Россия

^бИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

^сИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, 153045 Россия

^дОАО “Композит”, Королев, 141070 Россия

*e-mail: petrovadar@ipmras.ru

Поступила в редакцию 30.12.2022 г.

После доработки 11.02.2023 г.

Принята к публикации 11.02.2023 г.

Предлагается использовать “жидкие стекла” различных составов в качестве подложек для рентгенооптических элементов космического базирования. Одним из основных требований, предъявляемых к таким материалам, является наименьшая масса и возможность обработки поверхности. Особые требования предъявляют к шероховатости поверхности, которая должна быть менее 1 нм, а точность формы — на уровне единиц нанометров. В качестве материала, позволяющего сформировать необходимую форму и шероховатость поверхности, а также обеспечить последующую обработку, было предложено использовать класс соединений на основе силикатов щелочных металлов или сильных органических оснований. Исследован эффект сглаживания шероховатости поверхности жидкого стекла трех различных составов, нанесенного на пленки хрома и никеля. До и после нанесения структур шероховатость всех поверхностей измеряли в атомно-силовом микроскопе. Шероховатость рассчитывали с помощью функции спектральной плотности мощности (PSD-функции). Нанесенные на поверхность структуры подвергались облучению ускоренными ионами аргона с энергией 800 эВ. Были измерены глубина травления и эффективная шероховатость. Один из исследуемых составов показал удовлетворительное снижение шероховатости и стойкость этого эффекта при ионном травлении.

Ключевые слова: жидкие стекла, метасиликат натрия, тонкие пленки, ионное травление, атомно-силовая микроскопия.

DOI: 10.31857/S1028096023120142, **EDN:** ABCUFD

ВВЕДЕНИЕ

С развитием телескопов космического базирования возрос интерес к поиску новых материалов, которые можно использовать в качестве материалов подложек оптических элементов. Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, являются наименьшая масса и возможность обработки поверхности. Требования к точности формы и шероховатости поверхности оптических элементов вытекают из критерия Марешаля [1]. Для вакуумного (ВУФ) и экстремального ультрафиолетового (ЭУФ) диапазонов длин волн электромагнитного излучения ($\lambda = 10\text{--}200$ нм) эффективная шероховатость поверхности должна быть менее 1 нм, а точность формы должна быть лучше $\lambda/14$, где λ — рабочая длина волн.

На данный момент наиболее перспективным материалом в качестве подложек для оптических элементов является бериллий, однако при работе

с ним существует ряд ограничений, одним из которых является токсичность бериллиевой пыли, образующейся при механической обработке. И главное, бериллий плохо поддается ионной полировке [2–4]. Поэтому возникла необходимость поиска покрытия, которое позволило бы сформировать необходимую поверхность, удовлетворяющую требованиям, описанным выше.

В качестве состава, обеспечивающего сглаживание поверхности оптических элементов, было выбрано “жидкое стекло” — в первую очередь из-за доступности реагента, нетоксичности и повышенной термостойкости. Само понятие “жидкое стекло” довольно обширно и включает в себя щелочные растворы силикатов. “Жидкое стекло” может быть калиевым, натриевым, литиевым, а также на основе четвертичного аммония или других сильных органических оснований. Область составов жидких стекол охватывает широкий

диапазон. Они начинаются с высокощелочных систем и высококремнеземистых полисиликатных растворов и заканчиваются в области стабилизированных кремнезольей [5].

Растворимые стекла (силиката натрия, калия и лития) представляют собой вещества в аморфном состоянии, состав которых определяется содержанием оксидов SiO_2 и $M_2\text{O}$, где M — это атом К, Na или Li. Одной из важных характеристик такого стекла является его силикатный модуль — мольное соотношение $\text{SiO}_2/M_2\text{O}$. Чаще всего натриевые жидкие стекла выпускают с силикатным модулем, лежащим в пределах 2–3.5, калиевые стекла — с модулем 2.8–4 [5, 6].

Области применения жидких стекол разнообразны — от машиностроения, производства строительных материалов, синтетических моющих средств и сорбентов до лакокрасочной и целлюлозной промышленности. Одним из наиболее интересных применений водорастворимых жидких стекол является полировка различных поверхностей.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Ионное травление проводили на установке ионно-пучкового травления, подробно описанной в [7]. Для проведения эксперимента образец устанавливали на предметный столик по нормали к пучку ионов. Для контроля глубины травления использовали “свидетель”, часть поверхности которого была закрыта маской. Далее в камере создавали рабочее давление аргона 1.3×10^{-2} Па, устанавливали плотность тока ионов ($j = 0.5$ мА/см²) и ускоряющее напряжение ($U_{\text{ускор}} = 800$ В), значение которого и определяет энергию ионов. Образец подвергался ионной бомбардировке. После измерения глубины травления и шероховатости поверхности. Глубину травления измеряли с помощью интерференционного микроскопа белого света Talysurf CCI 2000 (измеряли высоту ступеньки, образовавшейся на границе маски).

До и после нанесения структур измеряли шероховатость всех поверхностей в атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegra. Шероховатость рассчитывали с помощью функции спектральной плотности мощности (PSD-функции) [8] по двум кадрам 40×40 и 2×2 мкм.

Толщину пленок жидкого стекла измеряли гравиметрически [9, 10], она составляла около 500 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе исследован эффект сглаживания шероховатости поверхности жидкого стекла трех различных составов, нанесенного на пленки хрома, бериллия и пластины кварца.

В первую очередь был приготовлен и исследован 45%-ный водный раствор чистого метасиликата натрия (Na_2SiO_3), который при высыхании дает пленку примерного состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$. К сожалению, этот слой обладает недостаточной для практического применения водостойкостью и долговечностью. Образовавшаяся при высыхании прозрачная пленка силиката натрия с невысоким модулем со временем может мутнеть, затем растрескивается и осыпается. Растрескивание и потерю прозрачности такой пленки вызывает ее последовательная гидратация—дегидратация в сочетании с поглощением CO_2 . При этом на поверхности силиката может образовываться пленка карбоната натрия [11, 12]. Несмотря на это, существующие методы модификации жидких стекол позволяют значительно улучшить свойства силикатов. Повышения качества пленок, их гидрофобности и стабильности можно добиться, добавляя органические основания.

Проанализировав материалы, представленные в отечественной и зарубежной литературе, в том числе патентной, посвященной вопросам получения силикатов органических оснований [13–20], мы выбрали два метода модификации раствора метасиликата натрия, подходящие для полировки покрытий. Поэтому в дальнейшем были приготовлены еще два состава жидкого стекла.

В первом случае в качестве органического основания была использована мочевины (NH_2)₂CO (2). Она хорошо растворяется в жидком стекле с эндотермическим эффектом. После растворения образуются прозрачные растворы с увеличенной вязкостью. Введение мочевины в состав жидкого стекла значительно повышает pH раствора, что приводит к гидролизу растворимого стекла с образованием свободного гидроксида натрия и геля кремниевой кислоты $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (1). В свою очередь мочевины может связываться как со щелочью до образования нейтральных солей, так и с гелем кремниевой кислоты до образования не растворимых в воде полисиликатамидов (3), что значительно увеличивает гидрофобность полученных пленок [13]:

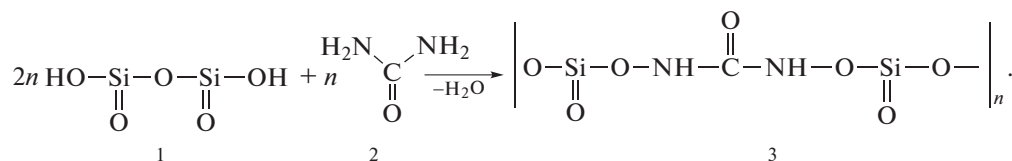


Таблица 1. Измерение шероховатости (нм) хромовых пленок после нанесения жидкого стекла

Состав жидкого стекла	Результаты атомно-силовой микроскопии			
	Кадр 40×40 мкм		Кадр 2×2 мкм	
Без покрытия	3.9		3.6	
Na_2SiO_3	3.1		3.2	
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$	3.4	2.7	2.9	3.8
$((\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$	3.1		4.1	

Таким образом был приготовлен водный раствор жидкого стекла с содержанием метасиликата натрия и мочевины около 34.0 и 4.5% соответственно, соотношение компонентов было взято из патентной литературы [13].

Во втором случае в процессе взаимодействия метасиликата натрия с тетраметиламмония гидроксидом был получен силикат четвертичного аммониевого основания с общей формулой $((\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ [14]. Из полученного силиката органического основания также готовили 45%-ный водный раствор.

Все жидкие стекла приготовленных составов были нанесены в одинаковых условиях на кремниевые пластины с пленкой хрома толщиной 500 нм. В табл. 1 сведены результаты изменения шероховатости хромового зеркала в зависимости от нанесения на его поверхность жидкого стекла определенного состава.

Предпринимались попытки нанесения жидкого стекла на хромовые пленки с меньшей толщиной слоя — 100 нм, однако были обнаружены следы травления исходной кремниевой подложки вследствие сильнощелочной среды жидких зеркал, pH которых в зависимости от состава варьируется в диапазоне 11.5–13 [13, 20]. Данный факт накладывает существенное ограничение на использование жидких стекол на тонких пленках.

Кроме того, были проведены опыты по исследованию стойкости пленок к ионной бомбардировке нанесенного слоя жидкого стекла. Результаты показали сглаживающий эффект шероховатости до значения $\sigma_{\text{eff}} = 0.86$ нм в диапазоне пространственных частот 4.9×10^{-2} – 6.3×10^1 мкм⁻¹ (рис. 1).

Проанализировав данные, полученные на хромовых пленках, и выявив, что наиболее подходящим составом жидкого стекла является состав, содержащий мочевины, который дает удовлетворительное снижение шероховатости и стойкость

этого эффекта при ионном травлении, мы решили исследовать эффект сглаживания этого состава на других поверхностях.

В первую очередь состав жидкого стекла с мочевиной был нанесен на пластину кремния, покрытую пленкой бериллия толщиной 210 нм. Полученные образцы обладали высокой шероховатостью поверхности и мелкозернистой структурой с большим количеством включений (рис. 2). Это явление может быть связано с особенностями застывания жидких стекол на различных поверхностях, в частности с процессами коагуляции частиц оксида кремния и кремниевой кислоты в процессе высыхания [11, 12]. Подобные явления были замечены также и на поверхностях хрома, однако в меньших количествах. Исходя из неудачи получения достаточного эффекта сглаживания на бериллиевых пленках было решено провести опыт на модифицированных поверхностях бериллия.

На поверхность металлической цельной шайбы ($\varnothing = 25$ мм) из бериллия методом электрохимического осаждения был нанесен слой никеля толщиной 100 мкм, 50 мкм из которых были сняты при механической полировке. Поверхность и ее спектр приведены на рис. 3. Эффективная шероховатость в диапазоне пространственных частот 4.9×10^{-2} – 6.3×10^1 мкм⁻¹ составила $\sigma_{\text{eff}} = 2.8$ нм.

После нанесения жидкого стекла с мочевиной амплитуда поверхности в кадре 40×40 мкм уменьшилась почти в полтора раза и шероховатость в диапазоне пространственных частот 0.049–3.17 мкм⁻¹ увеличилась на 2 Å. В кадре 2×2 мкм проявилась структура, которая ухудшила высокочастотную шероховатость в два раза до значения 1 нм в диапазоне пространственных частот 3.7–63.5 мкм⁻¹ (рис. 4).

После ионного травления эффективная шероховатость поверхности снизилась до значения $\sigma_{\text{eff}} = 1.9$ нм. В то же время шероховатость в диа-

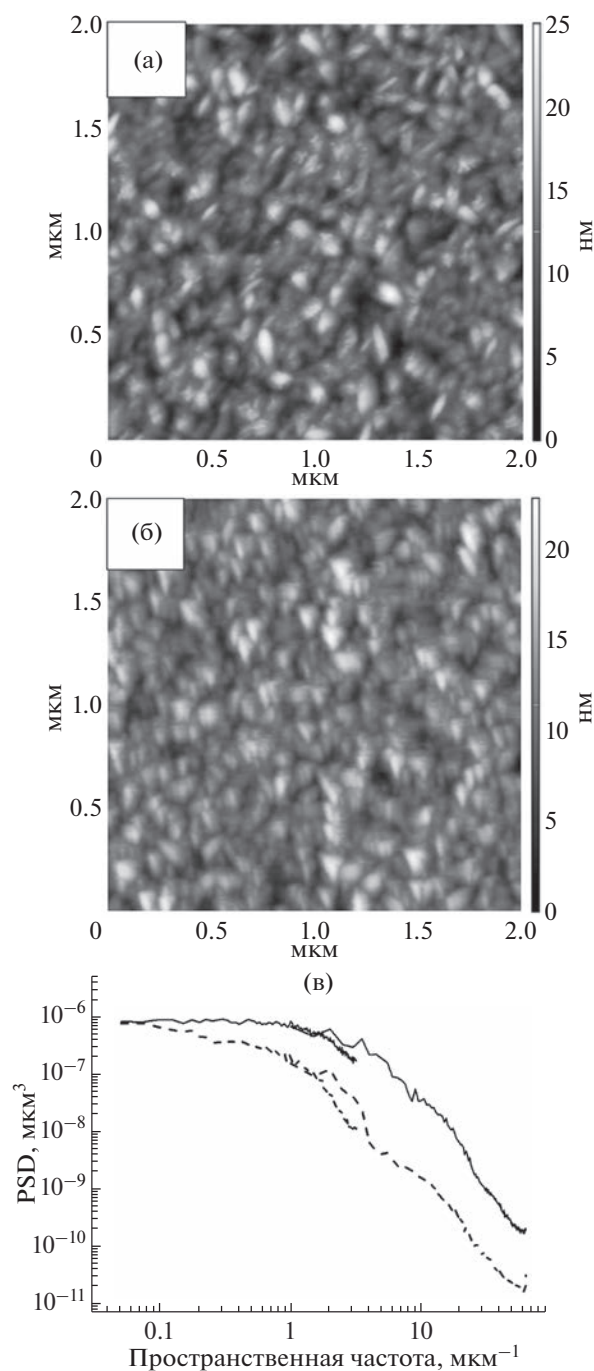


Рис. 1. АСМ-изображения участка 2×2 мкм: а – исходная поверхность пленки хрома; б – поверхность жидкого стекла с добавкой мочевины; в – PSD-функция до ионного травления (сплошные линии, $\sigma_{\text{eff}} = 2.6$ нм) и после (штриховые линии, $\sigma_{\text{eff}} = 0.86$ нм). Здесь и далее кривые рассчитывали по двум кадрам 40×40 и 2×2 мкм.

пазоне высоких пространственных частот $3.7\text{--}63.5 \text{ мкм}^{-1}$, который оказывает существенное влияние на коэффициенты отражения многослойных рентгеновских зеркал, снизилась до 0.19 нм (рис. 5).

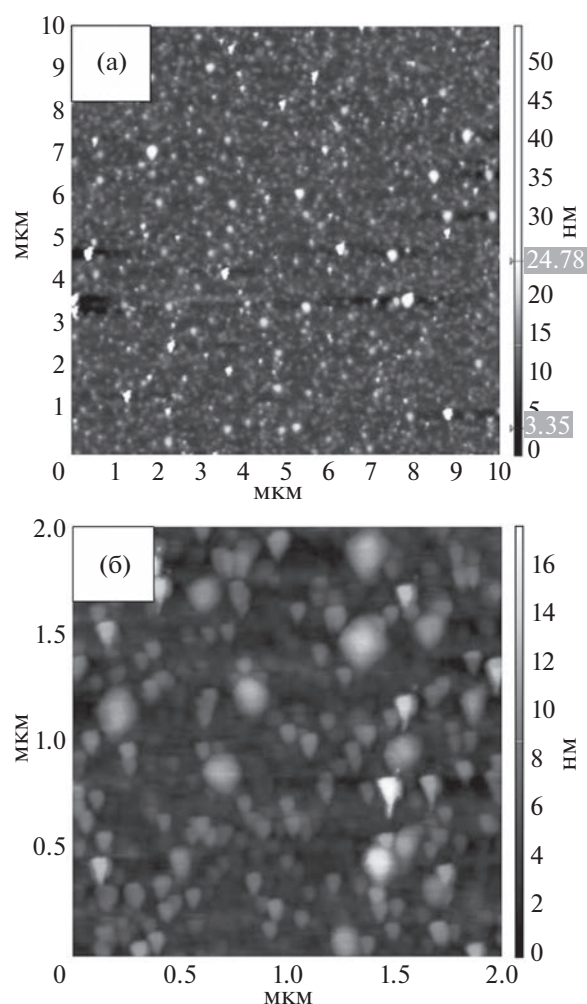


Рис. 2. АСМ-изображения участков поверхности пленки бериллия после нанесения жидкого стекла с добавкой мочевины: а – 10×10 ; б – 2×2 мкм.

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЖИДКОГО СТЕКЛА

Раствор метасиликата натрия с мочевиной (карбамидом)

В колбе на магнитной мешалке при комнатной температуре перемешивали 3.4 г (27.8 ммоль) сухого метасиликата натрия, 450 мг (7.5 ммоль) мочевины в 7 мл деионизированной воды до полного их растворения.

Приготовление раствора силиката четвертичного аммониевого основания

В колбе на магнитной мешалке смешивали 5 мл 45% -ного (18.9 ммоль) раствора метасиликата натрия с 11 мл 25% -ного (26.4 ммоль) раствора тетраметиламмония гидроксида. Полученный раствор перемешивали в течение 2 ч при комнатной

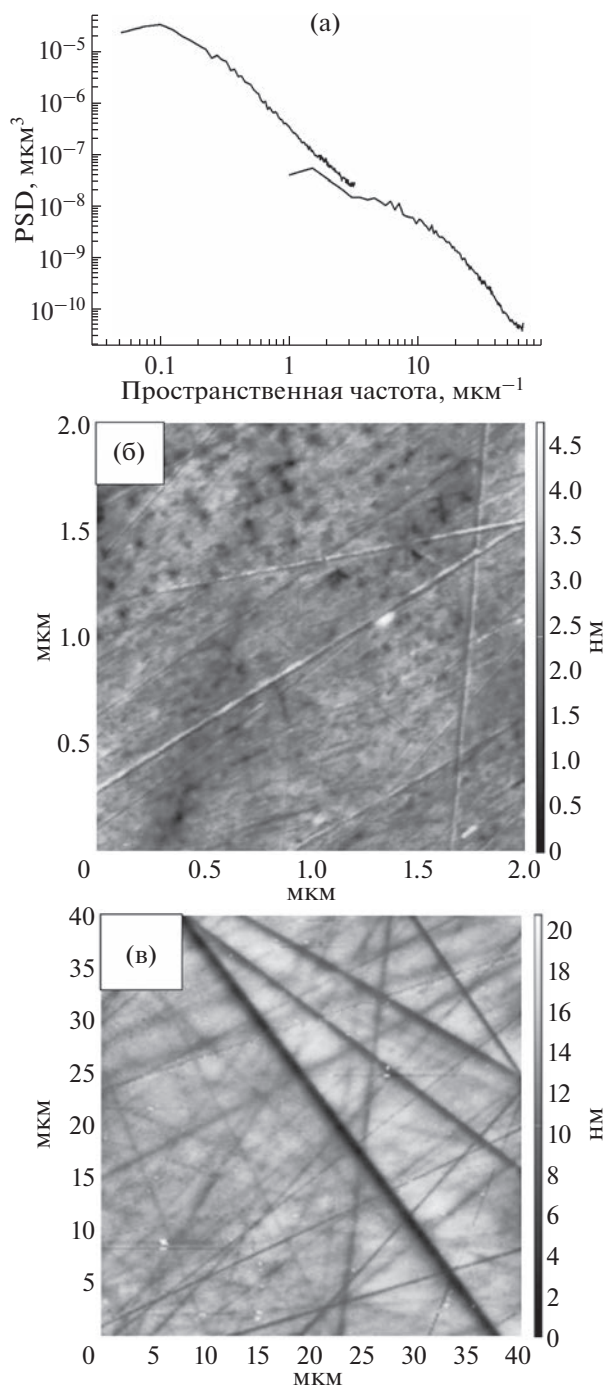


Рис. 3. PSD-функция для исходной поверхности Ni на Be ($\sigma_{\text{eff}} = 2.8 \text{ nm}$) (а) и ее АСМ-изображения в разном масштабе (б, в).

температуре. Реакционную смесь, расслаивающуюся на две фазы, оставляли при комнатной температуре до выпадения осадка (процесс длительный, полное выпадение осадка происходит по прошествии недели). Выпавший осадок отфильтровывали с помощью фильтра Шота, промывали сначала метанолом, затем диэтиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход 1.95 г, 46%.

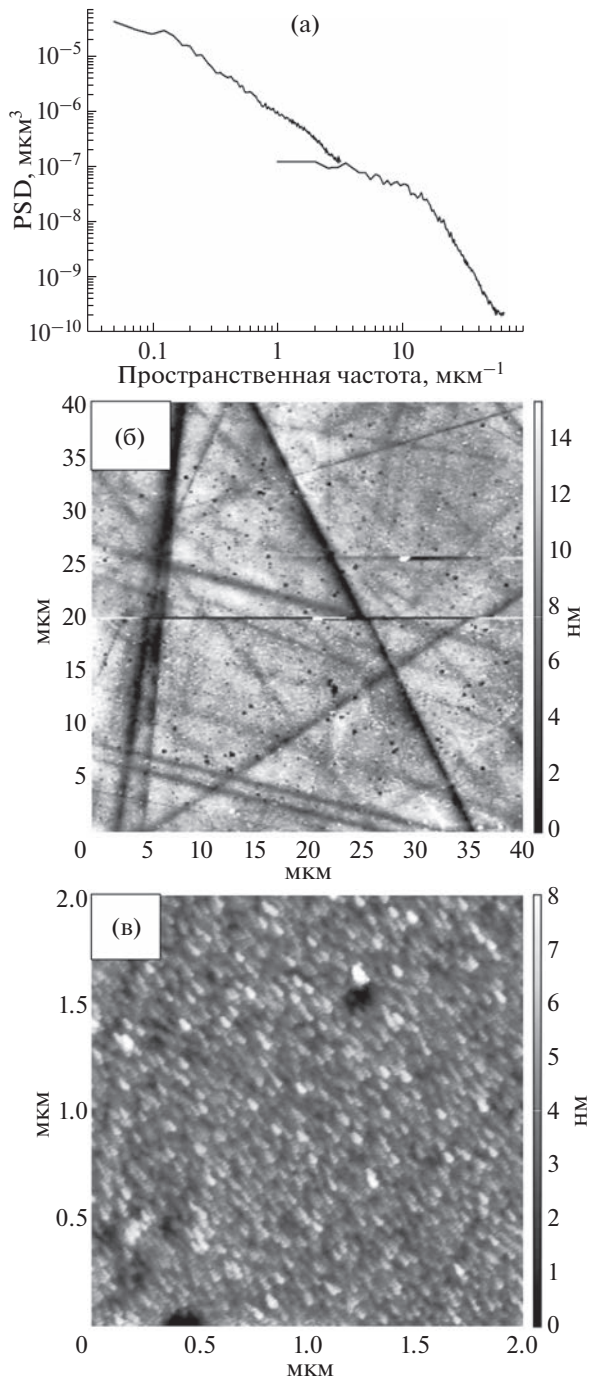


Рис. 4. PSD-функция для исходного слоя “жидкого стекла” на поверхности Ni на Be ($\sigma_{\text{eff}} = 3.6 \text{ nm}$) (а) и ее АСМ-изображения в разном масштабе (б, в).

Полученный силикат аммониевого основания растворяли в 4.5 мл деионизированной воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован эффект сглаживания шероховатости поверхности “жидкого стекла” трех различных составов, нанесенного на пленки

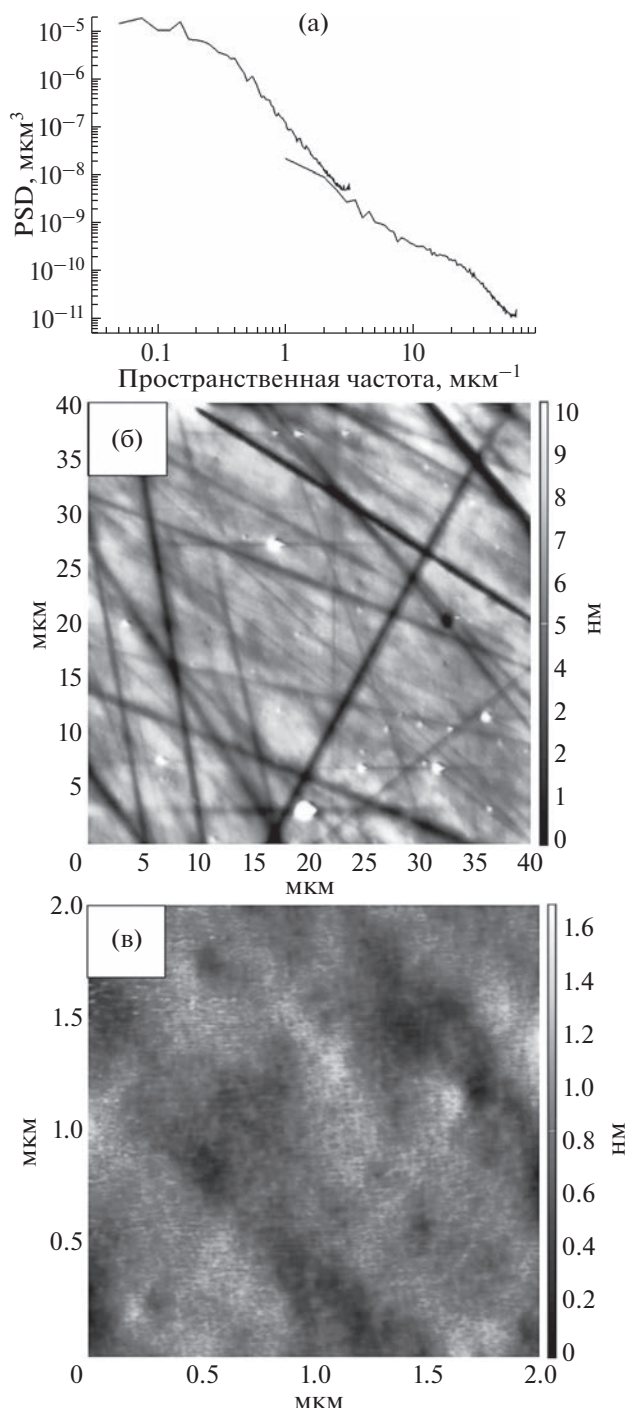


Рис. 5. PSD-функция для слоя “жидкого стекла” после травления на поверхности Ni на Be ($\sigma_{\text{eff}} = 1.9$ нм) (а) и ее АСМ-изображения в разном масштабе (б, в).

хрома и никеля. В первом случае состав Na_2SiO_3 показал небольшой эффект сглаживания (на уровне 10% от исходной шероховатости), однако оказался нестабильным и гидрофобным. Состав $((\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ в одной из реализаций показал лучшую сглаживающую способность, но до-

биться меньших значений эффективной шероховатости поверхности путем ионной полировки не удалось. Состав $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, содержащий мочевины, оказался наиболее удачным — в частности, после ионного травления удалось получить приемлемые значения шероховатости для ЭУФ-диапазона длин волн электромагнитного излучения.

Таким образом, в работе продемонстрирована возможность сглаживания шероховатости поверхности рентгенооптических элементов, которые не поддаются финишной полировке, в диапазоне пространственных частот $4.9 \times 10^{-2} - 6.3 \times 10^1 \text{ мкм}^{-1}$ путем нанесения “жидкого стекла” состава $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO})$ с последующей полировкой ускоренными ионами аргона с энергией 800 эВ и плотностью тока 0.7 мА/см^2 по нормали к поверхности. На пленках хрома толщиной 500 нм с исходной шероховатостью на уровне 3.9 нм в диапазоне пространственных частот $0.049 - 3.17 \text{ мкм}^{-1}$ и 3.6 нм в диапазоне $3.7 - 63.5 \text{ мкм}^{-1}$ после нанесения слоя “жидкого стекла” и ионной полировки удалось получить эффективную шероховатость 0.86 нм во всем диапазоне пространственных частот. Пленки никеля с исходной шероховатостью 2.8 нм удалось сгладить до значения 1.9 нм, однако в области высоких пространственных частот, в которой шероховатость определяет коэффициенты отражения многослойных рентгеновских зеркал, удалось получить значение 0.19 нм, что полностью отвечает требованиям, предъявляемым к оптическим элементам в ЭУФ-диапазоне длин волн.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0030-2021-0022 с использованием оборудования ЦКП “Физика и технологии микро- и наноструктур” при ИФМ РАН.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Born M., Wolf E.* Principles of Optics. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 528 p.
2. *Chkhalo N.I., Mikhaylenko M.S., Mil'kov A.V., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Strulya I.L., Zorina M.V., Zuev S.Yu.* // Proc. SPIE. 2017. V. 10235. P. 102350M. <https://doi.org/10.1117/12.2269312>
3. *Mikhailenko M.S., Chkhalo N.I., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Zorina M.V., Zuev S.Yu., Kazakov D.S., Milkov A.V., Strulya I.L., Filichkina V.A., Kozlov A.S.* // Appl. Optics. 2019. V. 58. № 13. P. 3652. <https://doi.org/10.1364/AO.58.003652>
4. *Mikhailenko M.S., Zorina M.V., Pariev D.E., Pestov A.E., Salashchenko N.N., Strulya I.L., Churin S.A., Chkhalo N.I.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neu-

- tron Tech. 2017. V. 11. P. 485.
<https://doi.org/10.1134/S102745101703017X>
5. *Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г.* // Инженерный вестн. Дона. 2014. № 2 (29). С. 117.
 6. *Корнеев В.И., Данилов В.В.* Жидкое и растворимое стекло. СПб: Стройиздат, 1996. 216 с.
 7. *Chkhalo N.I., Kaskov I.A., Malyshev I.V., Mikhaylenko M.S., Pestov A.E., Polkovnikov V.N., Salashchenko N.N., Toropov M.N., Zabrodin I.G.* // Precision Engin. 2017. V. 48. P. 338.
<https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2017.01.004>
 8. *Chkhalo N.I., Salashchenko N.N., Zorina M.V.* // Rev. Sci. Instrum. 2015. V. 86. № 1. P. 016102.
<https://doi.org/10.1063/1.4905336>
 9. *Шупенев А.Е., Панкова Н.С., Коршунов И.С., Григорьянц А.Г.* // Изв. вузов. Машиностроение. 2019. Т. 4. С. 18.
<https://doi.org/10.18698/0536-1044-2019-4-18-27>
 10. *Николаенко Ю.М., Корнеев А.С., Эфрос Н.Б., Бурховецкий В.В., Решидова И.Ю.* // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. С. 44.
<https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.13.47958.17743>
 11. *Фирстов А.П.* // Литейщик России. 2015. № 7. С. 15.
 12. *Фирстов А.П.* // Евразийский союз ученых (ЕСУ). 2019. № 10 (67). С. 61.
<https://doi.org/10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.67.417>
 13. А.с. 1377262 (СССР). Связующее для древесных плит / Николаев Н.Е., Мирецкий В.Ю. // Б.И. 1988. № 8. С. 4.
 14. Патент 2683320 (РФ). Двойной полисиликат щелочного металла и органического основания / ООО "ХИМУНИВЕРС". Обухова В.Б., Пестерников Г.Н. // Б.И. 2019. № 10. С. 12.
 15. Патент 22999229 (РФ). Огнезащитный лак / Левицев А.Н., Павлюкович Н.Г., Казиев М.М., Валецкий П.М. // Б.И. 2007. № 14. С. 17.
 16. Patent 3239549 (USA). Alkali Metal and Quaternary Ammonium Double Salts of Silicic Acid / Philadelphia Quartz Company, Weldes H.H.W. // 1966. № 50877. P. 22.
 17. Patent 3383386 (USA). Process for Making Alkali Metal Quaternary Ammonium Silicates / Philadelphia Quartz Company, Weldes H.H.W. // 1968. № 500328. P. 12.
 18. Patent 3630954 (USA). Organic Amine-Strong Base Stabilized High Surface Area Silica Sols and Method for Preparing Same / E.I. du Pont de Nemours and Company, Yates P.C. // 1971. № 823185. P. 12.
 19. Patent 3769309 (USA). Process for Alkali Metal and Quaternary Nitrogen Compound Double Salts of Silicic Acid / Philadelphia Quartz Company, Weldes H.H.W. // 1973. № 50877. P. 12.
 20. *Кудрявцев П.Г., Фиговский О.Л.* // Нанотехнологии в строительстве. 2014. Т. 6. № 6. С. 27.
<https://doi.org/10.15828/2075-8545-2014-6-6-27-45>

The Potential of Liquid Glass Using for Smoothing the Surface of Optical Elements

M. S. Mikhaylenko¹, M. V. Zorina¹, D. V. Petrova^{1, 2, 3, *}, A. E. Pestov¹, I. L. Strulya⁴, N. I. Chkhalo¹

¹*Institute of Physics of Microstructures RAS, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

²*Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, 153000 Russia*

³*Institute of Solution Chemistry named G.A. Krestov RAS, Ivanovo, 153045 Russia*

⁴*ОАО Kompozit, Korolev, 140070 Russia*

*e-mail: petrovadar@ipmras.ru

It is proposed to use "liquid glasses" of different compositions as substrates for space-based X-ray optical elements. One of the main requirements for such materials is the smallest mass and the possibility of surface treatment. Special requirements are imposed on the surface roughness, which must be less than 1 nm, and the shape accuracy should be at the level of units of nanometers. It is proposed to use a class of compounds based on alkali metal silicates or strong organic bases as a material, which allows forming the required shape and roughness, as well as providing subsequent treatment. The effect of smoothing the surface roughness of liquid glasses of three different compositions deposited on chromium and nickel films has been studied. Before and after the deposition of the structures, the roughness of all surfaces has been studied using an atomic force microscope. The roughness has been calculated using the power spectral density function (PSD function). The structures deposited on the surface, were irradiated with accelerated argon ions with an energy of 800 eV. The etch depth and effective roughness have been measured. One of the studied compositions has demonstrated a satisfactory reduction in roughness and the stability of this effect during ion etching.

Keywords: liquid glasses, sodium metasilicate, thin films, ion etching, atomic force microscopy.