

Исследование поверхностного слоя, образующегося при обработке кварцевого стекла с помощью механохимического и ионного полирования

© В.М. Золотарев

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: vm-zolotarev@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2022 г.

В окончательной редакции 18.05.2022 г.

Принята к публикации 01.06.2022 г.

Проведены количественные исследования оптических параметров поверхностного слоя, образующегося в процессе полирования кварцевого стекла. Показано, что механизм формирования поверхностного слоя при использовании методов механо-химической и ионной полировки имеет много общего. В обоих случаях появление поверхностного слоя, отличающегося высоким показателем преломления от соответствующих объемных свойств стекла, связано с напряжением и разрывом мостиковых связей Si–O–Si в процессе гидролиза при полировке стекла. Гидролиз связей Si–O–Si связан с образованием групп Si–O и Si–OH, что приводит к увеличению показателя преломления поверхностного слоя.

Ключевые слова: кварцевое стекло, полировка, поверхностный слой, оптические параметры.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54095.42-22

Модифицированный слой на поверхности оптических элементов со свойствами, отличными от свойств объема, образующийся при механо-химической обработке (шлифовке–полировке), влияет на светопропускание в УФ области и лучевую прочность [1–4]. Оптические свойства этого слоя ранее активно изучались по преимуществу методами эллипсометрии и спектроскопии [5–10]. В настоящее время для этих задач широко используется весь арсенал современных технических средств контроля атомарного и молекулярного состава дефектов поверхностного слоя [11–17]. Свойства поверхностного слоя кварцевого стекла, модифицированного в результате механохимической полировки (МХП) [18–26], могут быть улучшены с помощью последующей полировки/бомбардировки ионным пучком (БИП) [27–35]. В результате повышается УФ светопропускание, отражение в ИК области и заметно возрастает лучевая прочность [36–38]. Часть результатов этих исследований, касающихся свойств поверхностного слоя, представлена в обзорных статьях [26–28,33], где рассмотрены разные структурные и методические факторы (примеси, локальные дефекты структуры, методы приготовления образца и его полировки, плоскостность и рельеф поверхности). В работе [39] на основе модельного подхода дана интерпретация распределения глубины и длины трещин в поверхностном слое, сформированном методом МХП, с точки зрения ключевых переменных, включая размер абразива и нагрузку на полировальный диск. Все перечисленные особенности процесса МХП могут влиять на результаты измерений оптических свойств кварцевого стекла. Роль этих переменных проявляется наиболее заметно в окрестности основных УФ и ИК

полос поглощения. Для кварцевого стекла вариация значений коэффициента ИК отражения в работах разных авторов наблюдается в диапазонах 1250–1000 и 950–800 cm^{-1} , что принято объяснять структурными дефектами в поверхностном слое стекла [24–27].

Изучение физико-химических факторов, приводящих к отклонению оптических свойств, для разных способов обработки поверхности деталей из кварцевого стекла актуально для снижения влияния вышеуказанных факторов на коэффициенты УФ светопропускания и ИК отражения [16,32–38]. Изучение причин, вызывающих различия в измеряемых УФ и ИК спектрах, позволит выработать пути для оптимизации технологии процесса обработки стекла и сформировать более корректную модель полированной поверхности. Это весьма важно для получения воспроизводимых и достоверных результатов, касающихся свойств оптических материалов и методов измерения свойств тонких адсорбированных пленок на поверхности стекла. Поскольку адсорбированные пленки воды на границе с обработанным оптическим материалом (например, стекло) формируют систему слоев: внешняя среда–адсорбированный слой молекул–поверхностный модифицированный слой–подложка (стекло), то эту схему следует учитывать при изучении характеристик поверхности разными физическими методами. При традиционном МХП [16,24–28] и БИП [29–39] способах обработки стекла в зависимости от физико-химических условий формирования поверхности и свойств материала модифицированный поверхностный слой (ПС) стекла и адсорбированные слои могут вносить заметный вклад в результаты измерений объемных свойств материала.

Например, исследования водного и безводного режимов МХП бинарных силикатных стекол показали, что выбор того или иного режима полировки дает отклонение в измерениях величины коэффициента ИК отражения в пределах 0.015–0.030, что при использовании метода Крамерса-Кронига приводит к погрешности расчета оптических постоянных в интервале 0.10–0.15 [26].

Вместе с тем следует отметить, что многие исследования, связанные с изучением ПС, а также адсорбированных пленок воды и тонких полимерных покрытий на поверхности полированного стекла, были выполнены с использованием однослойной модели методами эллипсометрии [5–23], поскольку этот метод обладает высокой чувствительностью применительно к изучению тонких пленок. Однако при исследовании ПС наличие на поверхности адсорбированных пленок воды дает дополнительный фазовый сдвиг пучка света, что приводит к системным ошибкам при расчетах параметров ПС в рамках однослойной модели [21]. Поэтому учитывая трудности извлечения физико-химической информации о строении объекта из эллипсометрических измерений в работе [4], отмечается, что „показатель преломления является важным параметром для оптических материалов, но не представляет особой ценности как физико-химическая характеристика“. Для этих задач лучше подходят методы спектроскопии, хотя они и обладают меньшей чувствительностью, но зато более информативны, в результате чего достигается большая достоверность результатов. Оптимальным для изучения тонких пленок является сочетание ряда взаимно дополняющих методов исследования.

Цель настоящей работы — сравнительное изучение оптических и физико-химических свойств полированной поверхности для методов МХП и БИП обработки кварцевого стекла.

Оптическая модель объекта и методы исследования

В качестве модельных образцов исследовались пластинки размерами 30×30×5 mm из кварцевого стекла КУ-1 и стекла К-8. Для стекла КУ-1 исследовалось влияние выбора технологических режимов полировки: абразивного порошка, типа эмульсионной жидкости, нагрузки на полировальник, времени полировки и др. параметры.

Типовая однослойная оптическая модель полированной поверхности с изотропным ПС, используемая в большинстве работ [5–23], приведена на рис. 1, а.

Хотя современные методы эллипсометрии и спектроскопии позволяют изучать вид профиля показателя преломления в ПС [18–23, 40–46], однако для решения этой задачи приходится использовать более трудоемкие методы многоугловых измерений. Реальная схема МХП поверхности не однослойная и должна учитывать не только градиентные свойства ПС, но и дополнительный

тонкий поверхностный слой, состоящий из адсорбированной воды и углеводов (рис. 1, б). К примеру, в работе [26] рассмотрена детальная модель структуры поверхности полированного бинарного стекла состава $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$, учитывающая микротрещины, слой силикагеля, выщелоченный слой и ионообменный слой. В работе [38] представлена модель структурно-морфологического строения поверхности МХП кварцевого стекла, состоящая из трещиноватого слоя (полировочный, модифицированный слой или слой Бейлби), дефектного слоя, включающего кислородные вакансии (ОДС), немостиковые кислородные дефекты (НВОНС), кислород которых не включен в сетку связей в стекле, и нано-размерные частицы повышенной плотности неизвестной природы (рис. 1, в). Слой адсорбированной воды в этих моделях не учитывался. Исходя из многообразия экспериментальных ситуаций, детали оптической модели объекта (рис. 1, б) формируются авторами из знания особенностей выбранного метода исследований, а также на основе совокупности имеющихся сведений о свойствах и строении поверхности.

Для прозрачной изотропной тонкой пленки (однослойная модель), измеряя эллиптичность Ψ и сдвиг фаз Δ отраженного света, можно определить показатель преломления n_2 и толщину d слоя ПС (рис. 1, а). Когда толщина слоя ПС $d \ll \lambda$, зависимость между d и параметром Ψ выражается через отношение амплитудных коэффициентов отражения r_p и r_s поляризованного света. Для угла Брюстера, когда $\Delta = \pi/2$, зависимость между параметрами d и Ψ определяется из уравнения Друде [5]:

$$\Psi = \frac{r_p}{r_s} = \frac{\pi}{\lambda} \int_0^d \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{\varepsilon_2} dz, \quad (1)$$

где ε_1 , ε_2 , ε_3 — диэлектрические проницаемости граничащих сред и ПС. Поскольку функция $\varepsilon_2 = n_2^2(z)$ неизвестна, то в установившейся практике обычно используют усредненной величиной $\varepsilon_2 \cong \varepsilon_{el}$, где $\varepsilon_{el} = n_{el}^2$. Оценка влияния выбора параметров модели выполнена в работе [26] для изотропной и градиентной модели МХП поверхности полированного стекла 33.4· Na_2O –66.6· SiO_2 — без учета слоя адсорбированной воды на поверхности. Расхождение данных для сопоставляемых схем расчета составляло: для величины $n_{el} = 1.483$ и 1.474–1.505 (для объема стекла $n = 1.505$), а по толщине ПС 800 Å и 1200 Å соответственно. Отмечается, что отклонение полученных значений n_{el} от соответствующей величины $n = 1.457$ для стекла SiO_2 свидетельствует о сложном строении ПС. Таким образом, измеряемая в рамках однослойной модели величина ε_{el} является эффективной и характеризует усредненные свойства ПС и адсорбированных слоев. Когда толщина адсорбированного слоя воды намного меньше толщины ПС, в этих случаях однослойная модель дает вполне удовлетворительные результаты

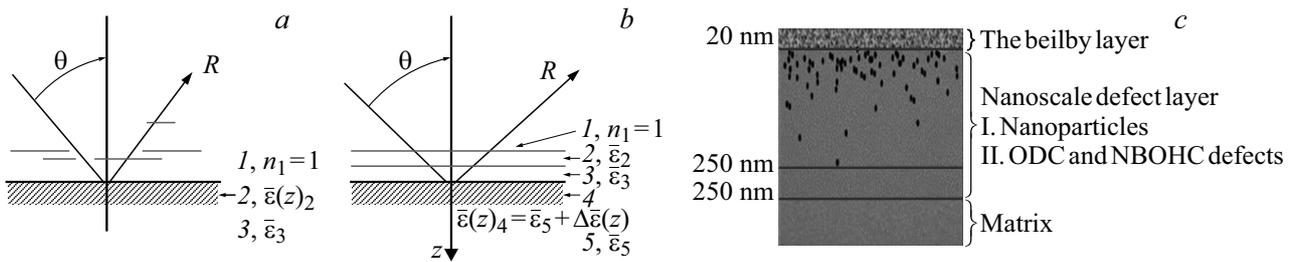


Рис. 1. Оптическая модель полированной поверхности: *a* — однослойная система, *1* — внешняя среда (n_1 — показатель преломления), *2* — технологически модифицированный ПС ($\bar{\epsilon}_2$ — комплексная диэлектрическая проницаемость), *3* — подложка ($\bar{\epsilon}_3$ — комплексная диэлектрическая проницаемость подложки); *b* — многослойная система: *1* — внешняя среда (n_1 — показатель преломления), *2* — пленка сорбированной воды ($\bar{\epsilon}_2$ — её комплексная диэлектрическая проницаемость), *3* — пленка адсорбированной органики ($\bar{\epsilon}_3$ — комплексная диэлектрическая проницаемость), *4* — технологически модифицированный ПС, ($\bar{\epsilon}_4 = \bar{\epsilon}_5 + \Delta\bar{\epsilon}(z)$ — комплексная диэлектрическая проницаемость ПС), *5* — подложка (стекло, $\bar{\epsilon}_5$ — комплексная диэлектрическая проницаемость); *c* — структурно-морфологическая модель ПС кварцевого стекла для МХП [38]: шкала справа, сверху вниз: слой Бейбли, дефектный слой: *1* — наночастицы, *2* — ODC (oxygen vacancy defects) — дефекты кислородных вакансий, NBOHC (non-bridge oxygen defect) — немостиковые кислородные дефекты, матрикс — толщина стекла.

при изучении параметров ПС полированных стекол методами эллипсометрии. Напротив, при исследовании ПС металлической подложки наличие тонкого слоя воды на поверхности существенно влияет на результаты поляризационных измерений из-за сильного различия оптических свойств металла и воды.

Для исследования структурных свойств поверхности диэлектриков удобно использовать технику ИК спектроскопии НПВО [44], поскольку области спектрального поглощения ПС и адсорбированных слоев различны. В методе НПВО внешняя среда *1* состоит из прозрачного высокопреломляющего материала, $\epsilon_1 = n_1^2$ — диэлектрическая проницаемость (рис. 1, *b*). Диэлектрические свойства слоев *2, 3* из адсорбированных молекул воды и углеводородов, $\bar{\epsilon}_{2,3}$, известны [25]: для области $3800-2800\text{ cm}^{-1}$ поглощение $\epsilon''_{2,3} \leq 0.3$, а для области $1300-900\text{ cm}^{-1}$ (полоса поглощения 1120 cm^{-1} мостика Si—O—Si) величина $\epsilon''_{2,3} \approx 0$. Величину $\bar{\epsilon}_4$ для ПС (слой *4*) можно представить при условии $z \ll \lambda$ в виде возмущения диэлектрических свойств подложки равным $\bar{\epsilon}_4 = \bar{\epsilon}_5 + \Delta\bar{\epsilon}(z)$, где $\bar{\epsilon}_5$ — комплексная диэлектрическая проницаемость [$\bar{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$, $\epsilon' = n^2 - k^2$, $\epsilon'' = 2nk$, ($\bar{n} = n + ik$)] исследуемого материала в объеме. Параметры ПС можно найти для случая экспоненциального изменения функции $\Delta\bar{\epsilon}(z)$. Этот вид функции характерен для диффузионных процессов, которые реализуются при типовых МХП и БИП способах обработки оптических материалов [25,33]. Параметры функции $\Delta\bar{\epsilon}(z)$ определяются для трех типичных случаев: *1* — исследуемая среда оптически прозрачна, $\epsilon''_5 = 0$; среда *2* имеет слабое поглощение $\epsilon''_5 \ll 0.1$, в этом случае для углов падения $\theta > \theta_{cr}$ выполняется соотношение $1 - R \ll 1$, где R — коэффициент отражения; среда *3* обладает поглощением $\epsilon''_5 \gg 0.1$ (общий случай). Такая ситуация характерна при исследовании в окрестности фундаментальных полюсов поглощения диэлектриков и окисных пленок на поверхности металлов. Решение задачи определения

параметров (толщина d и функция $\Delta\bar{\epsilon}(z)$) ПС для всех трех случаев дано в работах [40–42].

Первый случай $\epsilon''_5 = 0$ характерен для выбора модели ПС полированного оптического материала в области поглощения воды $\lambda \approx 2.7\text{ }\mu\text{m}$, поскольку при МХП материала молекулы воды, обладающие поглощением в этой области, диффундируют на границе абразивная эмульсия — материал и тем самым формирует особые свойства ПС, при этом функция $\Delta\bar{\epsilon}(z)$ меняется по экспоненте. Для случая $\epsilon''_5 = 0$ можно получить аналитическое выражение для ширины переходного слоя z_0 и коэффициента поглощения $\alpha = 4\pi k\nu$ [cm^{-1}] воды, диффундировавшей в слое ПС. Параметры z_0 и α_0 находятся с помощью измерений отражения $R_{1,2}$ при двух углах падения излучения $\theta_{1,2}$. Ширина переходного слоя $z_0 = 1/2q$, где

$$q = \frac{2\pi n_1}{\lambda} \left[\frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\gamma - 1} - \Delta_2 \right], \quad (2)$$

$$\Delta_{1,2} = \sqrt{\sin^2 \theta_{1,2} - (n_4/n_1)^2}, \quad \gamma = \frac{D_2 \cos \theta_1}{D_1 \cos \theta_2}, \quad (3)$$

где $1 - R_{1,2}^N = ND_{1,2}$, N — число отражений, $D_{1,2} = -\ln R_{1,2}$ — оптическая плотность. Измерения $\alpha(z)$ и $z_0 \cong d$ проводились с использованием элементов НПВО из Ge ($n_1 = 4.0$) и ZnSe ($n_1 = 2.4$) для пар углов $\theta = 68^\circ - 73^\circ$.

Для рассматриваемого случая экспоненциального изменения функции $\alpha(z)$ коэффициент поглощения α_0 на границе слоя ПС находится из выражения

$$\alpha_0 = \frac{2\pi n_4}{\lambda} D_2 \frac{n_{41}^2 - 1}{\cos \theta_2} \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{\gamma - 1}. \quad (4)$$

Если параметры функции $\alpha(z)$ известны, то однозначно определен вид функции $C_{\text{ОН}}(z)$, которая характеризует распределение гидроксидов в ПС. Величина $C_{\text{ОН}}(z = 0)$ может быть найдена из соотношения $\alpha_0 = \epsilon^0 C_{\text{ОН}}$, где

Таблица 1. Оптические параметры ПС полированного стекла КУ-1, метод МХП

Номер образца	Время полировки, h	Эллипсометрия, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$		Спектроскопия							
		Модель изотропного слоя		Вакуумный УФ				ИК			
				Экспериментальные данные				Модель градиентного слоя			
		Внешнее отражение						НПВО			
$N_{el} - 1$	$D_{el}, \text{ nm}$	$E_{ev_{max}}$	$R_{max}, \%$	$n - 1$	$R_{max}, \%$	$\nu = 1120 \text{ cm}^{-1}$	$\nu = 1250 \text{ cm}^{-1}$	$\epsilon' + i\epsilon''$	$d, \text{ nm}$		
1	0.5	0.432	220	9.7	17.1	0.60	67	65	$-0.94 + i0.88$	180	
2	3	0.481	40	9.7	17.3	0.58	71	68	$-0.54 + i0.68$	75	
3	6	0.462	20	10.0	19.0	0.52	73.5	71	$-0.27 + i0.54$	19	
4 (скол)	0	0.457	0.0	10.2	18.7	0.46	74	73.5	$-0.13 + i0.4$	0.0	

Примечание. Табличные значения в колонке $n - 1$ получены путем интегрирования $k(\nu)$ в спектре ВУФ; значения $R_{max}\%$ в колонке для $\nu = 1120 \text{ cm}^{-1}$ слева — данные прямых измерений R , а справа получены расчетом из данных $\epsilon' + i\epsilon''$, вычисленных для ПС — модель градиентного слоя.

ϵ^0 — коэффициент экстинкции гидроксидов $[\text{l/mol}\cdot\text{cm}]$; соответствующие данные имеются в табл. 1 [25].

Третий случай, когда $\epsilon_5'' \gg 0.1$, характерен для исследований в области фундаментальных полос поглощения связи Si—O—Si. Для данной спектральной ИК области, учитывая, что толщина адсорбированных пленок $d_{2,3} \ll \lambda$ [42,43], при расчете параметров $\Delta\bar{\epsilon}(z)$ ПС, которые ведутся в длинноволновом ИК диапазоне, где $\epsilon_{2,3}'' \approx 0$, наличием пленок $d_{2,3}$ можно пренебречь. Следует отметить, что имеются и другие приемы расчета градиентных параметров ПС, основанные на измерениях отражения для ряда углов [45,46]. Например, в работе [45] предложен метод поиска градиентных параметров многослойной системы по экспериментальным спектрам отражения на основе рекуррентных формул Френеля. Эта техника расчета многослойных систем широко используется для синтеза интерференционных фильтров. Метод не накладывает ограничений на свойства слоев исследуемой системы, но требует ввода интервала значений искомым параметров слоев, что ограничивает время машинного поиска глобального минимума. Такой способ расчета был опробован при изучении в ИК диапазоне свойств ПС термически отожженного свинцово-силикатного стекла — материала для микроканальных пластин. Эти методы обладают универсальностью, но требуют значительных вычислительных ресурсов, для обычных технических средств это приводит к большим затратам машинного времени [45,46].

Если функция $\Delta\bar{\epsilon}(z) = \text{const}$ и $\epsilon_{2,3,4}'' < 0.3$, определение толщины d для ПС и адсорбированных молекулярных слоев для $d_{2,3} \ll \lambda$ в ИК спектроскопии упрощается [44], так как в спектральной области, где находятся основные полосы поглощения $3800\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ адсорбированной воды и углеводородов $\epsilon_5'' = 0$. Причем частоты поглощения адсорбированной воды в слое 2 (рис. 1, b) отличаются от частот воды, диффундировавшей в слой 4 (ПС), что облегчает разделение разных типов воды и их идентификацию. Поскольку в приближении однородных

слоев 2 и 3 значения n и α этих слоев близки к соответствующим значениям конденсированных сред, то в этом случае расчеты $d_{2,3}$ проводятся в приближении модели изотропных слоев 2, 3 и 4 (ПС) ($n_{2,3}^2 = \epsilon_{2,3}$, $n_4^2 \sim \epsilon_5$, $k_{2,3,4} < 0.1$). Значения величин α_2 и α_3 для конденсированных молекул H_2O и C_xH_y можно найти в справочниках [47,48], а величину α_4 для сорбированных молекул H_2O в стекле — в работе [25]. Для типового случая $d_{2,3,4} \ll \lambda$ в рамках приближения $\epsilon_{2,3,4}'' < 0.3$ для метода НПВО и перпендикулярной компоненты поляризованного отражения R_{\perp} можно написать уравнение

$$1 - R_{\perp} = D_{\perp} \approx \alpha_2 \frac{4n_{21}d_2 \cos \theta}{1 - n_{51}^2} + \alpha_3 \frac{4n_{31}d_3 \cos \theta}{1 - n_{51}^2} + \alpha_4 \frac{4n_{41}d_4 \cos \theta}{1 - n_{51}^2}, \quad (5)$$

где $n_{21} = n_2/n_1$, $n_{31} = n_3/n_1$, $n_{41} = n_4/n_1$, $n_{51} = n_5/n_1$ — относительные показатели преломления, $n_{41} \approx n_{51}$, $\alpha_4 = \epsilon^0 C_{\text{OH}}$, C_{OH} — объемная доля гидроксидов в ПС. Приведенное выражение относится к случаю, когда аналитические полосы $\alpha_{2,3,4}$ не перекрываются или могут быть разделены на индивидуальные компоненты. Такая ситуация характерна при исследовании разных типов молекул воды, полосы которых частично перекрываются между собой. К примеру, для определения толщин слоев $d_{2,4}$ в случае кварцевого стекла, в котором имеются молекулы H_2O разного типа, требуется разделение сложного контура D_{\perp} на составляющие $D_{\perp 2}$ и $D_{\perp 4}$, что достигается с помощью стандартных процедур (fitting). В заключение этого раздела можно отметить, что оптическая модель (рис. 1, b) в главных деталях согласуется с морфологической моделью МХП поверхности (рис. 1, c), в которой, однако, не учтены абсорбционные слои воды и углеводородов.

Обсуждение результатов

Исследования кинетики полировки кварцевого стекла разными методами позволяют выявить некоторые физико-химические особенности процесса полировки, которые оказывают существенное влияние на свойства поверхности. Формирование ПС со свойствами, которые отличаются по толщине и величине поглощения в слое (в зависимости от выбора технологических режимов полировки), приводит к заметному отклонению экспериментальных данных, что, например, наблюдается при сопоставлении результатов измерения оптических постоянных кварцевого стекла (SiO_2), полученных разными авторами [26–28].

Механохимическая полировка

Метод эллипсометрии

Влияние технологических режимов МХП на свойства ПС неоднократно исследовалось методами эллипсометрии и ИК спектроскопии, где установлена зависимость показателя преломления n_{el} ПС от состава полирующего абразива, типа эмульсионной жидкости (например, вода, этиленгликоль), режимов и методов полировки [26,32–39]. Зависимость n_{el} от времени полировки стекла КУ-1 наиболее четко прослеживается, когда в качестве полирующего абразива используется алмазный порошок; для более мягких абразивных порошков такая закономерность не наблюдалась¹ (рис. 2, *a*).

Отклонение n_{el} от объемных свойств стекла в ряде работ [16,17] связывалось с внедрением абразива в ПС, а в других работах [14], с напряжениями, приводящими к локальным неоднородностям в ПС. Эти гипотезы не учитывают роль физико-химических процессов метода МХП, поскольку параметр n_{el} отражает интегральные свойства, зависящие наряду с перечисленными и от ряда других факторов: химической структуры ПС и наличия на поверхности адсорбционных пленок. Из характерной формы кривой n_{el} следует, что область, обозначенная римской цифрой I (кривая 1, рис. 2, *a*), определяется совокупным вкладом микрошероховатостей стекла КУ-1 и объемным количеством адсорбированной среды (H_2O и C_xH_y), которая относится к наибольшей толщине слоя ПС, когда микровыступы от конечного этапа шлифовки были удалены в процессе МХП. Для этого этапа полировки толщина адсорбированных слоев $d_{2,3} \approx 2-4 \text{ nm}$, что намного меньше толщины ПС, т.е. $d_{2,3} \ll d_4$. Область III характеризует последний этап обработки стекла КУ-1, когда исходный слой ПС, образовавшийся при шлифовке, уменьшается в процессе полировки до своей минимальной величины. При этом, как можно заметить из сопоставления значений $n_{\text{H}_2\text{O}}$ и $n_{\text{C}_x\text{H}_y}$, а также величины n_{el} , для последнего этапа

¹ Эллипсометрические измерения выполнены в НИТИОМ В.И. Пшеницыным.

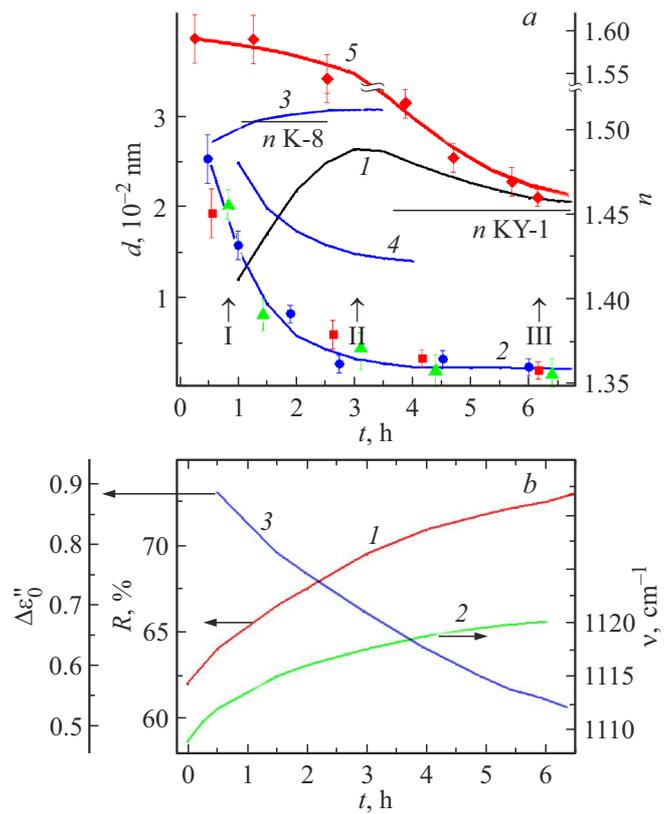


Рис. 2. Зависимость параметров ПС стекла от времени полировки, метод МХП. *a* — (эллипсометрия, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$) показатель преломления n_{el} : 1 — КУ-1, 3 — К-8; толщина ПС d_{el}, nm : 2 — КУ-1, 4 — К-8. (ВУФ спектроскопия): 5 — показатель преломления, n_{VUV} . Экспериментальные точки на кривой 2 (рис. 2, *a*): метод эллипсометрии — \bullet ; метод НПВО, измерения d_{IR} выполнены в ИК полосе: \blacksquare — $\lambda = 8 \mu\text{m}$. \blacktriangle — $\lambda \approx 2.7 \mu\text{m}$. *b* — (ИК спектроскопия) 1 — коэффициент отражения R ($\nu_{\text{max}} = 1120 \text{ cm}^{-1}$); 2 — сдвиг полосы $\nu_{\text{max}} = 1120 \text{ cm}^{-1}$; 3 — величина возмущения $\Delta\epsilon_0''$ мнимой части диэлектрической проницаемости ПС в полосе $\nu = 1250 \text{ cm}^{-1}$.

полировки стекла КУ-1 (кривая 1, рис. 2, *a*) соотношение $d_{2,3} < d_4$ сохраняется (табл. 1).

Для стекла К-8 зависимость n_{el} от времени для МХП (кривая 3, рис. 2, *a*) выражена значительно слабее, чем для КУ-1, что следует связать с наличием в составе стекла окислов Na, K, B и др. [24–26]. Наличие этих компонент разрушает сетку стекла и приводит к большому набору углов связи Si–O–Si в стекле К-8. Эти связи энергетически скомпенсированы за счет внедрения атомов Na, K, B и др., а также молекул H_2O , находящихся в объеме стекла. Приведенные доводы согласуются с большей величиной поверхностного дефектного слоя ПС для стекла К-8, что хорошо видно из сопоставления значений толщин d_{el} стекла КУ-1 и К-8 (кривые 2 и 4, рис. 2, *a*). Можно отметить, что для обоих типов стекол КУ-1 и К-8 значения величины n_{el} в области III (рис. 2, *a* и табл. 1) больше, чем справочные данные [46], которые

характеризуют соответствующие свойства этих стекол в объеме.

Метод ВУФ спектроскопии

Независимые измерения n полированной поверхности КУ-1 были выполнены методом вакуумной УФ спектроскопии отражения [24]. Измерения отражения R в области $\lambda = 500\text{--}2500 \text{ \AA}$ проводились в вакуумной камере, поэтому адсорбированная вода на поверхности стекла КУ-1 отсутствовала (слои $d_{2,3} \approx 0$, рис. 1, *b*), и тем самым эти слои не влияли на измерения R . Затем методом Крамерса-Кронига из спектра $R(\lambda)$ в диапазоне $\lambda = 500\text{--}2500 \text{ \AA}$ вычислялся спектр $k(\lambda)$. Последующее интегрирование спектра $k(\lambda)$ позволило получить данные n ПС для разного времени полировки стекла КУ-1. Интегрирование спектра $k(\lambda)$ выполнялось с помощью соотношения

$$\frac{1}{2\pi} \int k(\nu) d \ln \nu \approx n - 1. \quad (6)$$

Полученная методом ВУФ спектроскопии зависимость величины n_{VUV} от времени полировки качественно согласуется с данными эллипсометрии n_{el} , но характеризуются большими значениями n для начальной стадии полировки (рис. 2, кривые 1 и 5, табл. 1). Значения величины n_{VUV} непосредственно характеризуют показатель преломления n в видимой области спектра. Ход зависимости n_{VUV} от времени полировки в областях I и II (кривая 5, рис. 2, *a*) численно отличается от соответствующих участков кривой 1. Это связано с тем, что слои $d_{2,3} \neq 0$ не учитываются при обработке эллипсометрических измерений, тогда как для ВУФ спектроскопии слои $d_{2,3} \approx 0$, поскольку измерения выполняются в вакууме. Кроме того, на особенности взаимодействия излучения с неоднородной по толщине градиентной поверхностью влияет большое различие длин волн зондирующего излучения сравниваемых методов: эллипсометрии ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) и ВУФ спектроскопии ($\lambda \approx 100 \text{ nm}$). Метод ВУФ спектроскопии отражения вследствие значений $\varepsilon_4^v \gg 0.1$ для коротковолновой области спектра в большей степени характеризует свойства внешней границы ПС. По мере уменьшения толщины (d_4) ПС в процессе полировки, когда достигается соотношение $d_4 \leq \lambda$, в ВУФ спектрах начинают проявляться свойства подложки (области II и III). По мере уменьшения d_4 величина n ПС для обеих кривых 1 и 5 (рис. 2, *a*) плавно снижается, но n несколько превышает величину для объема стекла. В числовой форме величины d и n для разных времен полировки (области I, II и III) стекла КУ-1 представлены в табл. 1 для трех независимых методов. Для сравнения в табл. 1 представлены данные измерений n для скола КУ-1, где ПС практически отсутствует.

Метод ИК спектроскопии

Дополнительное исследование основных факторов, влияющих на формирование величин R , n и $\Delta\varepsilon_0''$ ПС

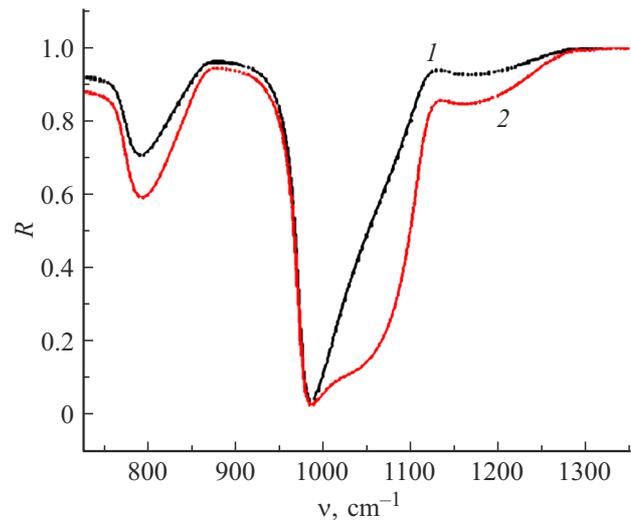


Рис. 3. Спектры НПВО стекла КУ-1 в полосе 1120 cm^{-1} , метод МХП; элемент НПВО ZnSe, $N = 1$, $\theta = 73^\circ$, тип поляризации: 1 — s , 2 — p . Образец был посажен на оптический контакт с элементом НПВО.

в процессе полировки стекла КУ-1, было выполнено с привлечением спектроскопии зеркального отражения и НПВО (рис. 2, *b*). Из рисунка видно, что влияние разных этапов полировки проявляется в плавном изменении параметров R и ν полосы 1120 cm^{-1} в ИК спектре, что связано с уменьшением параметра d_4 ПС в процессе МХП.

Спектральный ход величины $\Delta\varepsilon_0''$ был вычислен на основе ИК спектров НПВО (рис. 3) для окрестности полосы 1120 cm^{-1} . Расчет выполнен для случая $\varepsilon_5'' \gg 0.1$, когда функция $\Delta\varepsilon(z)$ меняется по экспоненте; параметры $d_{2,3} \ll \lambda$, $\varepsilon_{2,3}'' \approx 0$. Конкретные значения констант ε_5' и ε_5'' для расчета $\Delta\varepsilon_0''$ были взяты из работы [48]. Результаты расчета z_0 и коэффициента $\Delta\varepsilon_0''$ при мнимой части функции $\Delta\varepsilon(z)$ (1250 cm^{-1}) для ряда этапов МХП приведены в табл. 1 и на рис. 2, *b*. Спектральный ход коэффициента $\Delta\varepsilon_0''$ приведен на рис. 4 для начального этапа МХП, из которого видно, что основные различия наблюдаются в окрестности антисимметричного колебания $\nu_{as} \approx 1120 \text{ cm}^{-1}$ мостика Si—O—Si.

В спектре кварцевого стекла SiO_2 имеются еще две интенсивные полосы: $\nu_s \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ — симметричное колебание, оно связано со смещением атома O в перпендикулярном направлении Si—Si в плоскости Si—O—Si; полоса $\nu_\delta \approx 470 \text{ cm}^{-1}$ — деформационное колебание O—Si—O, эта частота также приписывается вращательной моде в мостике Si—O—Si, вызванной смещением атома O вне плоскости Si—O—Si [28,49]. В окрестности длинноволновых полос 800 и 470 cm^{-1} амплитудные изменения коэффициента R выражены менее значительно, чем для полосы 1120 cm^{-1} , поэтому расчет величины $\Delta\varepsilon_0''$ для этого диапазона частот дает большую погрешность. Характер такой зависимости R связан с уменьшением отношения d_4/λ по мере увеличения длины волны.

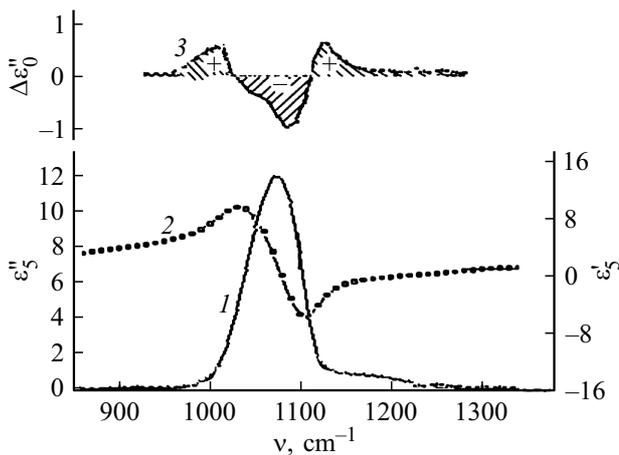


Рис. 4. Спектральные зависимости диэлектрических функций стекла КУ-1: 1 — ϵ_5'' ; 2 — ϵ_5' ; 3 — $\Delta\epsilon_0''$ ($z_0 = 180$ nm).

Для функции $\Delta\epsilon_0''$ (рис. 4) характерны экстремумы со знаком + в области ≈ 1000 cm^{-1} и ≈ 1250 cm^{-1} . Природа коэффициента $\Delta\epsilon_0''$ для частоты ≈ 1000 cm^{-1} связана с разрывом связи в мостике Si–O–Si и образованием групп Si–OH и Si–O. Образование этих групп в ПС стекла КУ-1 приводит к появлению характерных полос для связей Si–O и Si–OH в областях ≈ 1000 cm^{-1} и ≈ 950 cm^{-1} соответственно [50–52].

Рост коэффициента $\Delta\epsilon_0''$ для окрестности $\nu_{\text{as}} \approx 1250$ cm^{-1} (плечо основной полосы 1120 cm^{-1}) можно связать с увеличением числа „распрявленных“ мостиков Si–O–Si с углами 160 – 180° и наиболее короткими и прочными связями [25]. Ослабление полосы $\nu_{\text{as}} \approx 1120$ cm^{-1} , которая относится к мостикам с нормальными связями, связано с перераспределением между числом нагруженных и не нагруженных мостиков Si–O–Si. Растягивающие напряжения в ПС влияют на колебательные характеристики мостиков Si–O–Si, что смещает полосу $\nu_{\text{as}} \approx 1120$ cm^{-1} в низкочастотную область спектра [25,53].

Нормальные, наименее напряженные связи мостика Si–O–Si в кварцевом стекле имеют углы 140 – 160° и длину ≈ 1.60 Å, тогда как для удлинённых напряженных связей характерны углы $\approx 120^\circ$ и большая длина ≈ 1.68 Å связи Si–O [25]. Энергия таких связей снижена на 20 – 30% от средней энергии для нормальных связей Si–O в стекле. Процесс традиционной МХП тесно связан с образованием локальных механических дефектов и трещин в стекле с последующей диффузией молекул H_2O в ПС стекла. Локальные дефекты в ПС приводят к напряжению связей в мостиках Si–O–Si и их гидролизу при взаимодействии с водой. Именно на таких связях происходит так называемый „механостимулированный гидролиз“ с образованием групп Si–OH [25]. Процесс МХП с использованием абразива высокой твердости (алмаза) и габитуса микрокристаллов алмаза в виде остро реберного октаэдра приводит к большому чис-

лу локальных дефектов структуры ПС стекла КУ-1. Механизм процесса МХП с помощью алмазных паст рассмотрен в работе [54].

Наличие в ПС групп Si–O и Si–OH способствует увеличению n ; концентрация таких групп, исходя из соотношения величин $\Delta\epsilon_0''$ и ϵ_5'' (рис. 4), равна $C \approx 3.6$ vol.%. Близкое значение искомой величины C дает прямой метод вычисления концентрации H_2O (гидроксилы) в ПС путем определения интенсивности полосы 3650 cm^{-1} , которая накладывается на основную полосу 3400 cm^{-1} .

Эта полоса относится к молекулярной воде на поверхности стекла КУ-1. Вычисления величины C описанным способом велись на основе спектра НПВО воды

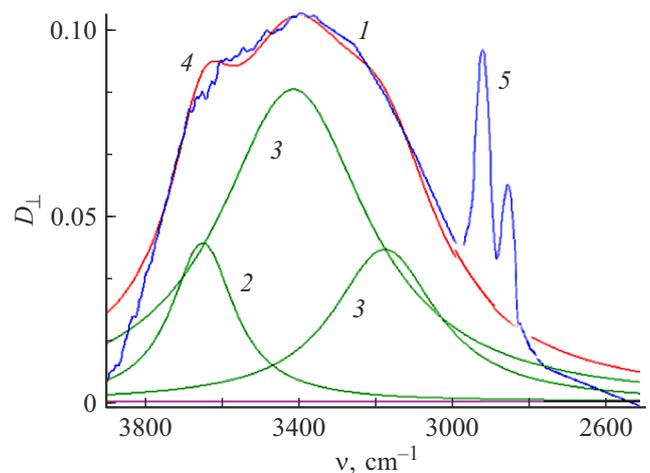


Рис. 5. Оптическая плотность в окрестности валентной полосы H_2O и C_xH_y , элемент НПВО SiO_2 , $N = 100$, $\theta = 45^\circ$, метод МХП: 1 — эксперимент, 2 — полоса ν_s гидроксильных в ПС — 3650 cm^{-1} , 3 — полосы $\nu_{\text{as,s}}$ молекулярной воды: 3400 и ≈ 3180 cm^{-1} , 4 — суммарная кривая разложения полосы 1 на отдельные составляющие с контуром Гаусса, 5 — полосы $\nu_{\text{as,s}}$ сорбированных углеводородов C_xH_y .

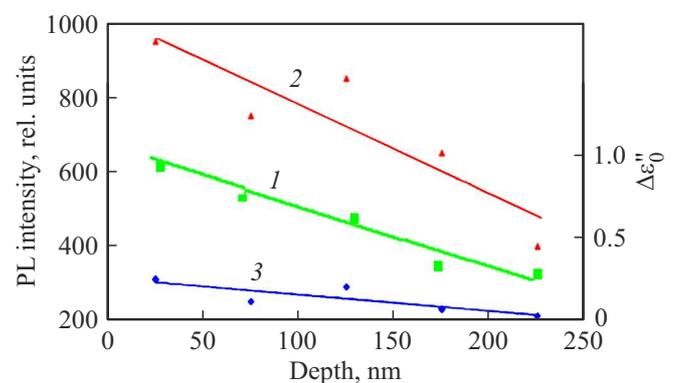


Рис. 6. Зависимость концентрации дефектов в стекле КУ-1 от глубины ПС, метод МХП. 1 — $\Delta\epsilon_0''$ ($\nu = 1000$ cm^{-1}) пропорциональна концентрации групп Si–O и Si–OH. Для сравнения приведены зависимости интенсивности полос $\lambda \sim 440$ и $\lambda \sim 650$ nm фотолюминесценции (пропорциональны концентрации кислородных дефектов 2-ODC и 3-NBOHC соответственно) [38].

(рис. 5) с помощью уравнения (5) при учете соотношения $\alpha_4 = \varepsilon^0 C_{\text{ОН}}$. Концентрация $C \sim \Delta \varepsilon''_0$ убывает с ростом глубины ПС по линейному закону (рис. 6). Аналогичная линейная зависимость наблюдается в спектрах фотолюминесценции [38] для распределения в ПС дефектов кислорода: кислородных вакансий (ODC — oxygen vacancy defects) и немостиковых кислородных дефектов (NBOHC — non-bridge oxygen defect (рис. 6)) Немостиковые кислородные дефекты флуоресцирует на длине волны $\lambda \sim 650 \text{ nm}$, а кислородные вакансии — на $\lambda \sim 440 \text{ nm}$.

Поскольку концентрация групп Si–O и Si–ОН в ПС кварцевого стекла может достигать $C \leq 6 \text{ vol.}\%$ [25], а показатель преломления монооксида кремния (SiO) для $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ равен 1.96507 [55], то наличием SiO и Si–ОН в ПС можно объяснить высокое значение n ПС стекла для МХП. Градиентное распределение параметра $C(z)$, характерное для начального этапа МХП, приводит к снижению величины n по мере уменьшения величины d_4 в процессе полировки вплоть до значений n в объеме стекла (рис. 2, а и табл. 1).

В качестве примера влияния ПС на результаты измерений отражения R и соответственно на вычисления оптических параметров кварцевого стекла [47,56] приведены данные независимых измерений (разный технологический процесс полировки) (рис. 7, а), из которых видно заметное превышение значений R в области $900\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ и небольшое снижение R максимума полосы 1120 cm^{-1} для спектра 2 по отношению к спектру 1.

Рост величины R на низкочастотном крыле полосы 1120 cm^{-1} обусловлен большей толщиной и/или концентрацией групп Si–O и Si–ОН в ПС образца полированного стекла для спектра 2 (рис. 7, а). Модельный расчет величины R для системы пленка состава $25 \cdot \text{SiO} - 75 \cdot \text{SiO}_2$ на подложке SiO_2 (рис. 7, б) на качественном уровне позволяет подтвердить наличие повышенной концентрации SiO в ПС для образца (рис. 7, а, спектр 2). Можно отметить, что подобные качественные изменения спектр R (полоса 1120 cm^{-1}) кварцевого стекла претерпевает в атмосфере влажного воздуха под влиянием механической нагрузки на тонкую пластинку стекла KV-1 при ее растяжении с усилием 90 Pa [25].

Проведенный анализ свойств ПС, образованного в результате МХП, в рамках оптической модели (рис. 1, б) хорошо коррелирует с результатами структурно-морфологической модели (рис. 1, с), которая сформирована на основе комплексных исследований [38]. В результате этих исследований показано, что под трещиноватым слоем находится дефектный слой на глубине от ~ 20 до $\sim 360 \text{ nm}$. Этот слой содержит два типа дефектов: кислородных вакансий и немостиковых кислородных дефектов на глубине от $\sim 20\text{--}250 \text{ nm}$ и наночастицы повышенной плотности и неизвестной природы, число которых экспоненциально падает с увеличением глубины ПС. На глубине от ~ 250 до $\sim 360 \text{ nm}$ количество наночастиц незначительно, а содержание обоих типов кислородных дефектов продолжает снижаться до тех

пор, пока не станет ниже того уровня, который можно надежно обнаружить с помощью анализа спектров флуоресценции. На глубине более $\sim 360 \text{ nm}$ появляется матрица плавленного кварца, которая содержит только некоторые кластеры внутренних дефектов материала.

Совокупность приведенных сведений указывает на связь между наличием в ПС плавленного кварца групп Si–O и Si–ОН с образованием кислородных вакансий. Наночастицы повышенной плотности — это структурные группировки в виде кластеров, образованных дефектными мостиками Si–O–Si, конфигурация которых отлична от соответствующих мостиков матрикса. Наличие таких структурных образований в ПС плавленного кварца подтверждается данными спектроскопии комбинационного рассеяния, где обнаружены дополнительные полосы: пик $D1$ — 490 cm^{-1} приписывается синфазному дыхательному движению атомов кислорода в четырехчленных гофрированных кольцевых структурах, а пик $D2$ — 605 cm^{-1} связывают с синфазными дыхательными движениями атомов кислорода в плоских трехчленных кольцевых структурах [25]. В кварцевом стекле 3- и 4-членных колец содержится около 1%, тогда как в менее равновесной структуре, которая реализуется в ПС, их концентрация заметно выше, чем в объеме стекла. Связи Si–O в этих кольцах удлинены по сравнению с типовыми для сетки стекла и находятся в напряженном состоянии. Избирательный гидролиз связей Si–O при МХП стекла происходит на таких напряженных кольцевых структурах [25]. Приведенные результаты указывают на сходство химического состава ПС, образующегося при разных технологических способах МХП кварцевого стекла и позволяют объяснить основную причину вариации значений оптических констант, определяемых из спектров отражения.

Ионная полировка

Метод ионной полировки первоначально использовался для удаления трещиноватого слоя и улучшения микрорельефа поверхности после МХП [32–36,57–59]. Удаление дефектного поверхностного слоя методом БИП позволяет получать поверхности, близкие по химическому составу и структуре к свойствам материала в объеме, что улучшает светопропускание в УФ и повышает лучевую прочность оптического элемента. В дальнейшем метод ионной обработки нашел применение в работах по формообразованию оптических поверхностей [33,34,36].

Физические основы процесса полировки методом БИП изложены в работах [29–34]. В рамках настоящей работы для интерпретации результатов достаточно опереться на упрощенную схему передачи энергии возбуждения от иона с энергией E к атомам структуры мишени. В результате передачи энергии E от иона к атомам происходит возбуждение атомов мишени в поверхностном слое, величина которого соответствует двукратной глубине проникновения иона в мишень

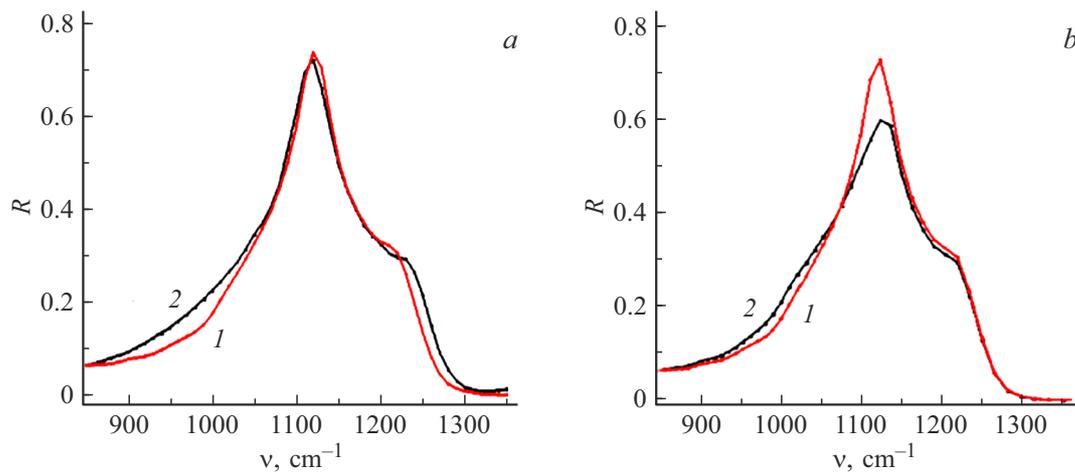


Рис. 7. Спектры ИК отражения R стекла КУ-1 вблизи нормали в полосе $\nu = 1120 \text{ cm}^{-1}$, метод МХП: (а) расчет R по данным $n(\nu)$ и $k(\nu)$: 1 — [56], 2 — [47]. (б) расчет R для системы: состав слоя 25-SiO-75-SiO₂-подложка SiO₂; толщина слоя d : 1 — 0 nm, 2 — 120 nm. Оптические свойства $n(\nu)$ и $k(\nu)$ модельного ПС получены с помощью уравнения Лоренц-Лорентца для смеси 25-SiO-75-SiO₂.

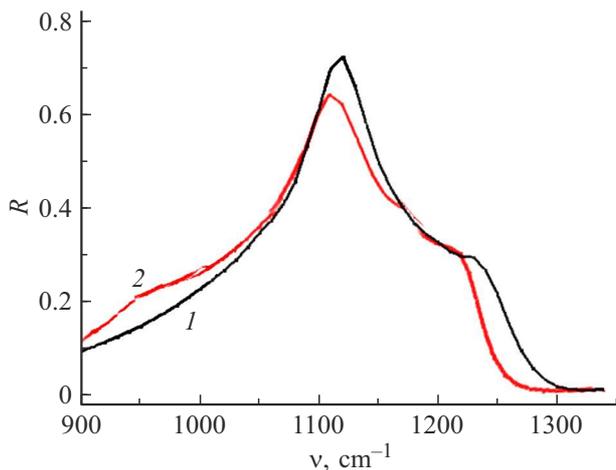


Рис. 8. Спектр ИК отражения R стекла КУ-1 вблизи нормали в полосе $\nu = 1120 \text{ cm}^{-1}$, метод БИП: пучок ионов Ar^+ с энергией: 1 — 0,5, 2 — 1,5 keV.

(2–10 nm). На реальных оптических поверхностях, прошедших предварительную МХП, величина ПС, образующегося в условиях вакуума при БИП, существенно больше. При энергиях возбуждения более $\approx 0.5 \text{ keV}$ часть атомов удаляется из ПС мишени, а структура этого слоя нарушается. В результате ионной бомбардировки в ПС возникают вакансии по кислороду и образуются разорванные межатомные связи. В распределении типов мостиков Si–O–Si в ПС кварцевого стекла начинают преобладать напряженные конфигурации с удлиненными связями Si–O и углами $\approx 120^\circ$, что делает поверхность химически активной. Поэтому после ионной бомбардировки мишени в условиях вакуума и последующем удалении образца из камеры поверхность будет активно взаимодействовать с внешней средой (обычно это воз-

дух) и соответственно свойства такой поверхности будут зависеть от состава газов внешней среды.

Свойства ПС для метода БИП активно изучались с помощью эллипсометрии [32–35], что позволило изучить свойства ПС, включая величину показателя преломления, толщину и высоту микронеровностей ПС для кварцевого стекла и ряда многокомпонентных стекол [32–35]. Использование комплекса современных методов: атомно-силовой и электронной микроскопии, люминесцентной, ИК и рамановской спектроскопии, масс-спектропии и др. позволило детально изучить свойства ПС на атомарном и молекулярном уровне [36–39,57–59].

В настоящей работе основное внимание уделено изучению структуры ПС кварцевого стекла КУ-1, образующейся при ионной бомбардировке. Спектр стекла КУ-1 после обработки² пучком ионов Ar^+ с энергией 0.5 и 1.5 keV приведен на рис. 8.

Из рисунка видно, что повышение энергии ионов Ar^+ снижает интенсивность основной полосы 1120 cm^{-1} и приводит к росту низкочастотного крыла — область $900\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$.

Подобная трансформация полосы 1120 cm^{-1} происходит и для МХП обработки стекла КУ-1 (рис. 7, а). Полученные данные для двух режимов БИП (E ионов Ar^+ 0.5 и 1.5 keV) стекол КУ-1 и К-8 сведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что для режима БИП 0.5 keV толщина, показатель преломления и диэлектрические потери $\Delta\epsilon_0''$ для ПС стекла КУ-1 меньше, чем для режима 1.5 keV. Вместе с тем величина ИК отражения R в полосе $\nu = 1120 \text{ cm}^{-1}$ и потери $\Delta\epsilon_0''$ ($\nu = 1250 \text{ cm}^{-1}$) стекла КУ-1 у метода БИП больше для 0.5 keV в сравнении с режимом 1.5 keV, но несколько ниже, чем для метода

² Ионная обработка образцов КУ-1 выполнена в ГОИ им. С.И. Вавилова в лаборатории А.Ф. Первеева.

Таблица 2. Оптические характеристики ПС для разных методов полировки стекол КУ-1 и К-8 по данным эллипсометрии и ИК спектроскопии

Характеристики ПС	МХП	БИП, Ar ⁺				
		КУ-1	КУ-1		К-8	
			0.5 keV	1.5 keV	0.5 keV	1.5 keV
$N_{el}(\lambda = 632.8 \text{ nm})$	1.462 [42]	1.480	1.484	1.542 [35]	1.545 [35]	
$N_{ir}(\nu \approx 1100 \text{ cm}^{-1})$	1.406 [46] 1.445 [55] 1.435 [27] 1.510 [48]	1.580	1.621 [33]	1.558	1.579	
$D_{el}(\lambda = 632.8 \text{ nm}), \text{ nm}$	200 [42]	10	15	55 [33]	230 [33]	
$D_{ir}(\lambda = 8 \mu), \text{ nm}$	180 [42]	12.5	21	62	240	
$R\%(\nu = 1120 \text{ cm}^{-1})$	73.5 [27]	71.5	69	32.2	29.0	
$\Delta\epsilon_0''(\nu = 1250 \text{ cm}^{-1})$	0.54 [42]	0.56	0.60	0.34	0.36	

МХП. Совокупность данных табл. 2 показывает, что при обработке стекла КУ-1 методом БИП для режима 1.5 keV концентрация дефектов структуры сетки стекла в ПС, включая группы Si–O и Si–OH, больше, чем для метода МХП, однако толщина ПС для БИП несколько ниже по сравнению с МХП.

Изучение ПС кварцевого стекла методом спектроскопии комбинационного рассеяния показывает, что в результате бомбардировки ионами Ar⁺ в ПС возникают деформированные мостики Si–O–Si с напряженными связями. Эти связи образуют структурные кольцевые образования: пик D1 — 490 см⁻¹ и пик D2 — 605 см⁻¹ соответственно в 4- и 3-членных кольцевых структурах [59]. Относительные интенсивности пиков D1 и D2 первоначально увеличиваются, когда глубина травления ионным пучком составляет 50 nm, что свидетельствует об удалении грубых наноразмерных структурных дефектов в ПС и увеличении степени уплотнения по сравнению с исходной поверхностью. Относительные интенсивности пиков D1 и D2 постепенно уменьшаются с увеличением глубины ПС. С помощью метода БИП количество структурных дефектов может быть значительно уменьшено без ущерба для качества поверхности плавленого кварца. В результате воздействия БИП фототермическое поглощение поверхности плавленого кварца может быть по разным оценкам снижено в 1.5–2 раза, а порог лазерно-индуцированного пробоя повышен до 2 и более раз. Основные структурные преобразования в ПС кварцевого стекла для метода БИП во многом схожи с теми преобразованиями, которые наблюдаются для метода МХП.

Заключение

Проведенные исследования показывают, что структурно-химические особенности ПС плавленого кварца, образующиеся при его обработке методами МХП и БИП, во многом сходны и связаны с деформацией и

разрывом связей в мостиках Si–O–Si сетки стекла. Для метода МХП реализуется гидролизный механизм разрыва напряженных молекулярных связей, а для БИП — механизм энергетического воздействия на связи сетки стекла. Использование метода БИП на заключительной стадии МХП улучшает характеристики ПС, позволяя уменьшить его толщину и тем самым повысить УФ светопропускание и порог лазерного пробоя плавленого кварца. Согласно полученным данным, можно ожидать дополнительного улучшения соответствующих параметров при использовании метода БИП с уменьшением энергии ионов, действующих на объект в финишной стадии обработки.

Список литературы

- [1] Lord Rayleigh. Proc. Royal Soc. London A, **60**, 507 (1937).
- [2] И.В. Гребенщиков. Изв. АН СССР. Секция техн. наук, (1), 3, (1937).
- [3] Н.Н. Качалов. *Основы процессов шлифовки и полировки стекла* (Изд. АН СССР, М.-Л., 1946).
- [4] А. Адамсон. *Физическая химия поверхностей* (Мир, Москва, 1979).
- [5] Т.Н. Крылова. ГОИ им. С.И. Вавилова, **45** (179), 47, (1979).
- [6] Э.Я. Гоз, Р.С. Соколова, А.Я. Кузнецов. ОМП, (12), 69 (1969).
- [7] J.G. Smith, J. Hooley. Canadian J. Technol., **31** (2/3), 37 (1973).
- [8] A. Kuller. Silicatechniek, **7** (10), 380 (1956).
- [9] G.O. Rawstron. J. Soc. Glass Technol., **42**, 253 (1958).
- [10] Н. Komogava. Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **8**, 384 (1943).
- [11] S. Harada, T. Isumitani. Glass Technol., **12** (5), 131 (1971).
- [12] H. Sakata. Verres Refract, **12** (2), 58 (1973).
- [13] J.P. Mariage. Neuv. Rev. Optique, **6** (2), 121 (1975).
- [14] Y. Yokota, H. Sakata, M. Nishibori, K. Kinoshita. Surf. Sci., **16**, 265 (1969).
- [15] А.Е. Чмель, В.И. Веттегрень, К.Н. Куксенко. В кн.: *Оптические и спектральные свойства стекол* (Тез. докл. 3-й Всесоюз. симпоз., ГОИ, Ленинград, 1974), с. 45–46.

- [16] В.И. Пшеницын, Н.Х. Холдаров, И.А. Храмцовский, М.А. Калинина, Н.И. Тихомирова. *ОМП.*, (8), 28 (1987).
- [17] В.И. Пшеницын, Г.Т. Петровский, В.Н. Степанчук. В кн.: *Неразрушающие физические методы и средства контроля* (Тез. докл. 9-й Всесоюз. научно-технич. конф., Минск, 26–28 мая, 1981), с. 161.
- [18] H. Fukyo, N. Oura, N. Kitajima, H. Kono. *J. Appl. Phys.*, **50** (5), 3653 (1979).
- [19] J.C. Channet, P.G. de Gennes. *J. Opt. Soc. Am.*, **73** (12), 1777 (1983).
- [20] Л.Л. Васильева, К.К. Свиташев, А.И. Семенов, Л.В. Семенов, В.К. Соколов. *Опт. и спектр.*, **37** (3), 574 (1974).
- [21] Z. Gu, P. Liang, W. Zhang. *Optical Engineering*, **41** (7), (2002). DOI: 10.1117/1.1480426
- [22] I.H. Malitson. *JOSA*, **55**, 1205 (1965).
- [23] А.И. Семенов. *Науч. приборостр.*, **15** (2), 88 (2005).
- [24] Г.М. Мансуров, Р.К. Мамедов, А.С. Сударушкин и др. *Опт. и спектр.*, **52** (5), 852 (1982).
- [25] В.А. Берштейн. *Механо-гидролитические процессы и прочность твердых тел* (Наука, Ленинград, 1987).
- [26] А.М. Efimov, V.G. Pogareva, V.N. Parfinskii, M.A. Okatov, V.A. Tolmachev. *Glass Technology*, **46** (1), 20 (2005).
- [27] В.М. Золотарев. *Опт. и спектр.*, **107** (5), 794 (2009).
- [28] R. Kitamura, L. Pilon, M. Jonasz. *Appl. Opt.*, **46** (33), 8118 (2007).
- [29] G. Carter, J.S. Colligon. *Ion Bombardment of Solids* (Amer. Elsevier Pub. Co., N.Y., 1968).
- [30] П. Зигмунд. *Распыление твердых тел ионной бомбардировкой* (Мир, Москва, 1984).
- [31] P. Sigmund. *Phys. Rev.*, **187**, 768 (1969). DOI: 10.1103/PhysRev.184.383
- [32] А.Ф. Первеев, А.В. Михайлов, В.В. Ильин. *ОМП.*, (10), 40 (1972).
- [33] А.Ф. Первеев, Л.В. Вишневецкая, Л.А. Черезова. *Ионная обработка оптических материалов и покрытий* (НТЦ „Информатика“, Москва, 1990).
- [34] Л.А. Черезова. *Оптич. журн.*, **67** (10), 1 (2000).
- [35] И.А. Храмцовский, Т.К. Вощенко, Л.А. Черезова, В.И. Пшеницын, А.А. Апинов. *Опт. и спектр.*, **65** (1), 141 (1988).
- [36] N.I. Chkhalo, S.A. Churin, M.S. Mikhaylenko et al. *Appl. Opt.*, **55** (6), 1249 (2016). DOI: 10.1364/AO.55.001249
- [37] A. Keller, S. Facsko, W. Moller. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 495305 (2009). DOI: 10.1088/0953-8984/21/49/495305
- [38] Y. Zhong, F. Shi, Y. Tian, Y. Dai, C. Song, W. Zhang, Z. Lin. *Opt. Expr.*, **27** (8), 10826 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.010826
- [39] P.E. Miller, T.I. Suratwala, L.L. Wong, M.D. Feit, J.A. Menapace, P.J. Davis, R.A. Steele. *In: Laser-Induced Damage in Optical Materials* (Proc. SPIE, 5991, 2005). DOI: 10.1117/12.638821
- [40] Н.Н. Розанов, В.М. Золотарев. *Опт. и спектр.*, **49** (5), 925 (1980).
- [41] Г.М. Мансуров, Н.Н. Розанов, В.М. Золотарев, С.М. Сутовский. *Опт. и спектр.*, **53** (5), 301 (1982).
- [42] В.М. Золотарев. *Исследование свойств материалов в объеме и поверхностном слое методами спектроскопии внутреннего отражения* (ГОИ им. С.И. Вавилова, Ленинград, 1981).
- [43] E.D. Palik, R.T. Holm. *Optical Eng.*, **17** (5), 512 (1978).
- [44] N.J. Harrick. *Internal Reflection Spectroscopy* (Wiley, NY, 1967).
- [45] И.М. Минков, Е.Л. Велицкая, В.М. Золотарев, Л.Н. Капитонова. *Опт. и спектр.*, **58** (3), 689 (1985).
- [46] С.С. Гусев, Н.И. Стаськов, В.В. Филиппов. *Опт. и спектр.*, **49** (1), 117 (1980).
- [47] *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E.D. Palik (Acad. Pr., NY, 1985).
- [48] В.М. Золотарев, В.Н. Морозов, Е.В. Смирнова. *Оптические постоянные природных и технических сред* (Химия, Ленинград, 1984).
- [49] А.М. Efimov. *Optical Constants of Inorganic Glasses* (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [50] L. Alipour, S. Nakashima. *Appl. Spectr.*, **70** (3), (2016). DOI: 10.1117/0003702815626665
- [51] Fu Huiqin, Ding Xingeng et al. *RSC Adv.*, **7** (27), 16264 (2017). DOI: 10.1039/C6RA27219C
- [52] S. Wetzel, M. Klevenz, H-P. Gail et. al. *A & A*, **553** (A92), 1 (2013). DOI: 10.1051/0004-6361/201220803
- [53] M. Tomozawa, Y-K. Lee, Y-L. Peng. *J. Non-Cryst. Sol.*, **242** (2–3), 104 (1998).
- [54] В.И. Курбань, Т.Т. Скрипко и др. *Синтетические алмазы*, (3), 5 (2001).
- [55] М. Polyanskiy. *Refractive Index. INFO website: 2008–2022* (Электронный ресурс) <https://refractiveindex.info/>
- [56] T.R. Steyer, K.L. Day, D.R. Huffman. *Appl. Opt.*, **13**, 1586 (1974). DOI: 10.1364/AO.13.001586
- [57] А.И. Стогний, Н.Н. Новицкий, О.М. Стукалов. *Письма в ЖТФ*, **28** (1), 39 (2002).
- [58] Н.Н. Андрианова, А.М. Борисов, В.В. Боровская. *Прикл. физика*, **2**, 36 (2012).
- [59] Y. Zhong, Y. Dai, F. Shi, C. Song, Y. Tian, Z. Lin, W. Zhang, Y. Shen. *Materials*, **13** (6), 1294 (2020). DOI: 10.3390/ma13061294