

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Lazerinių tyrimų centras

Darija Astrauskytė

**OPTINIŲ DANGŲ FORMAVIMAS ANT STRUKTŪRIZUOTŲ ELEMENTŲ NAUDOJANT
ATOMINIŲ SLUOKSNIŲ NUSODINIMO TECHNOLOGIJĄ**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Lazerinės technologijos programa

Studentas
Darbo vadovas
Recenzentas
Lazerinių tyrimų centro direktorius

Darija Astrauskytė
dr. Lina Grinevičiūtė
prof. Mangirdas Malinauskas
prof. Aidas Matijošius

Vilnius 2022

TURINYS

SANTRUMPOS	4
ĮVADAS	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1. Optinės ir fizinės plonų sluoksnių savybės	6
1.1.1 Optinės plonų sluoksnių savybės.....	6
1.1.2 Fizinės plonų sluoksnių savybės.....	8
1.1.3 Skaidrinančios dangos	9
1.2. Optinių dangų nusodinimo technologijos.....	10
1.2.1 Atominių sluoksnių nusodinimo technologija.....	10
1.2.2 Reaktorių tipai	13
1.2.3 Pirmtakai ir oksidatoriai	14
1.2.4 Plonų sluoksnių nusodinimas ant polimerų paviršių	14
1.3 Tiesioginis lazerinis įrašymas.....	15
2. TYRIMŲ METODIKA	18
2.1. Naudoti prietaisai.....	18
2.2. Naudotos medžiagos.....	18
2.3 Bandinių paruošimas	18
2.4 ALD reaktorius.....	20
2.5 Sluoksnių augimo greičio nustatymas	21
2.6 Optinių savybių nustatymas.....	21
2.7 Paviršiaus kreivumo matavimai.....	22
2.8 Paviršiaus šiurkštumo matavimai	24
2.9 Optinės emisijos spektroskopija	24
2.10 Eksperimentinė dalis	26
2.10.1 Titano oksido plonų sluoksnių formavimas kristalizacijos tyrimams	26
2.10.2 Titano oksido plonų sluoksnių formavimas naudojant daugiainpulsinį režimą	26
2.10.3 Plonų sluoksnių augimo pradžios dinamika	27
2.10.4 Titano oksido ir aliuminio oksidų vienasluoksnių dangų formavimas.....	27
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	29
3.1 Titano oksido sluoksnių nusodinimo proceso optimizavimas	29
3.1.1 Titano oksido kristalizacijos tyrimai	29
3.1.2 Tyrimai naudojant daugiainpulsinį režimą.....	34
3.2 Suformuotų SZ2080 sluoksnių optinės ir fizinės savybės.....	39
3.2.1 SZ2080 sluoksnių optinės savybės	39
3.3 Plonų sluoksnių formavimas	40

3.3.1 Aliuminio oksido sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimas	40
3.3.2 Vienasluoksnių dangų optinės charakteristikos.....	42
3.3.3 Vienasluoksnių dangų fizinės charakteristikos	43
3.3.4 Skaidrinančios dangos optinės ir fizinės charakteristikos	48
PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS	51
SANTRAUKA	52
SUMMARY	53
REZULTATŲ SKLAIDA	54
PADĖKOS.....	55
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	56

SANTRUMPOS

AFM – atominių jėgų mikroskopija (angl. k. *atomic force microscopy*)
ALD – atominių sluoksnių nusodinimas (angl. k. *atomic layer deposition*)
AR danga – skaidrinanti (angl. k. *anti-reflective*) danga
CVD – cheminis garų nusodinimas (angl. k. *chemical vapour deposition*)
FS – kvarcinis pagrindas (angl. k. *fused-silica*)
GPC – augimo greitis (angl. k. *growth per cycle*)
IR – infraraudonoji spinduliuotė
MAPTMS – (metakriloksipropil)trimetoksisilanas
OES – optinės emisijos spektroskopija
PVD – fizinis garų nusodinimas (angl. k. *physical vapour deposition*)
QCM – kvarco kristalo mikrosvarstyklės (angl. k. *quartz crystal microbalance*)
RMS – vidutinis kvadratinis nuokrypis (angl. k. *root mean square*)
sccm – standartiniai kubiniai centimetrai per minutę
SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas
TDMAT – tetrakis(dimetilamino)titanas
TMA – trimetilaliuminis
TPP – dvifotonė polimerizacija (angl. k. *two photon polymerization*)
TTIP – tetraizopropoksidai
UV – ultravioletinė spinduliuotė
QWOT – ketvirčio bangos ilgio optinis storis (angl. k. *quarter-wave optical thickness*)
XRD – rentgeno spindulių difrakcija (angl. k. *X-ray diffraction*)
ZPO – cirkonio propoksidai

IVADAS

Hibridiniai organiniai-neorganiniai polimerai vis plačiau naudojami sudėtingos formos mikrooptinių komponentų bei fotoninių kristalų gamybai tiesioginio lazerinio įrašymo ar lazerinės litografijos metodais [1]. Norint pagerinti šių darinių funkcionalumą, didėja poreikis gebėti formuoti optines dangas ant polimerinių medžiagų paviršių. Vienas iš plačiai naudojamų dvifotonei polimerizacijai tinkamų hibridinių polimerų yra SZ2080, kuris susideda iš cirkonio ir silicio oksidų neorganinės matricos, prie kurios yra prisijungusios metakrilo grupės. Šio hibridinio polimero lūžio rodiklis yra nežymiai didesnis nei įprastai naudojamų kvarcinių pagrindų [2].

Optinių dangų gamybai dažniausiai yra naudojamos fizinio garų nusodinimo (PVD – angl. k. *physical vapor deposition*) technologijos. Tačiau esant poreikiui nusodinti optinę dangą ant sudėtingos formos pagrindų, PVD technologijų gali nepakakti. Tokiais atvejais gali būti pasitelkiama atominių sluoksnių nusodinimo technologija (ALD – angl. k. *atomic layer deposition*), kurios veikimo principas yra pagrįstas pirmtakų reakcijos su pagrindo paviršiumi, suformuojant atomo storio sluoksnius. Šios technologijos privalumai yra galimybė tiksliai kontroliuoti nusodinamo sluoksnio storį bei galimybė suformuoti dangą ant 3D formos pagrindų [3].

Norint suformuoti optinę dangą ant nežinomo pagrindo, yra svarbu išsiaiškinti tos medžiagos savybes – nustatyti lūžio rodiklį ir nuostolių koeficientą bei augimo greičio dinamiką nusodinant sluoksnį ant tokios medžiagos paviršiaus. Taip pat yra reikšmingas nusodinimo proceso optimizavimas, siekiant suformuoti kokybišką sluoksnį, kuris pasižymėtų mažais optiniais nuostoliais. Prieš optinės dangos projektavimą yra svarbu nustatyti ją sudarančių vienasluoksnių dangų optines ir fizines charakteristikas.

Darbo tikslas: Naudojant atominių sluoksnių nusodinimo technologiją suformuoti skaidrinančią dangą ant mikrostruktūrų, pagamintų iš hibridinio polimero SZ2080.

Darbo uždaviniai:

- Nustatyti optimalius technologinius proceso parametrus siekiant suformuoti amorfinius titano oksido sluoksnius;
- Nustatyti daugiainpulsinio režimo įtaką titano oksido sluoksnių optinėms charakteristikoms;
- Nustatyti vienasluoksnių aliuminio ir titano oksidų dangų įtaką mikrostruktūrų geometrijai;
- Suformuoti skaidrinančią dangą ($R < 0,1 \%$), skirtą 633 nm bangos ilgiui, ant mikrodarinių paviršiaus taikant atominių sluoksnių nusodinimo technologiją.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Optinės ir fizinės plonų sluoksnių savybės

Ploni sluoksniai yra skirti optinio komponento paviršiaus savybių modifikavimui arba pagerinimui. Tam gali būti naudojami metalų, dielektrikų bei fluoridų sluoksniai. Šio darbo metu bus tyrinėjami dielektrikų sluoksniai. Kai sluoksnio storis yra mažesnis nei 1 μm , sluoksnis yra laikomas plonu, o kai storis yra didesnis nei 1 μm sluoksnis yra laikomas storu [4].

Dielektrinės optinės dangos yra daugiasluoksnės plonų sluoksnių struktūros, susidedančios iš aukšto ir žemo lūžio rodiklio medžiagų. Dažniausiai optinių dangų nusodinimui yra naudojamos fizinio garų nusodinimo technologijos (magnetroninis dulkinimas, jonapluoštis dulkinimas, garinimas elektrų pluoštu), taip pat gali būti naudojamas cheminis garų nusodinimas bei šios technologijos atšaka – atominių sluoksnių nusodinimas [5].

Optinės plonų sluoksnių savybės:

- Sklaida;
- Lūžio rodiklio dispersija;
- Sugerties koeficiento dispersija;
- Pralaidumas;
- Atspindys.

Fizinės plonų sluoksnių savybės:

- Paviršiaus šiurkštumas;
- Įtempiai;
- Pažaidos lazerio spinduliotei slenkstis.

1.1.1 Optinės plonų sluoksnių savybės

Siekiant pakeisti optinio komponento pralaidumą bei atspindį yra naudojami ploni dielektrikų sluoksniai, neturintys optinės sugerties naudojamame elektromagnetinės spinduliuotės bangų ilgių ruože ir sudarantys nedaug sklaidos nuostolių. Šviesai sklindant tokia medžiaga, vyksta sąveika tarp atomų ar molekulių ir šviesos bangos. Elektrinis laukas virpina elektronus ir jie pradeda

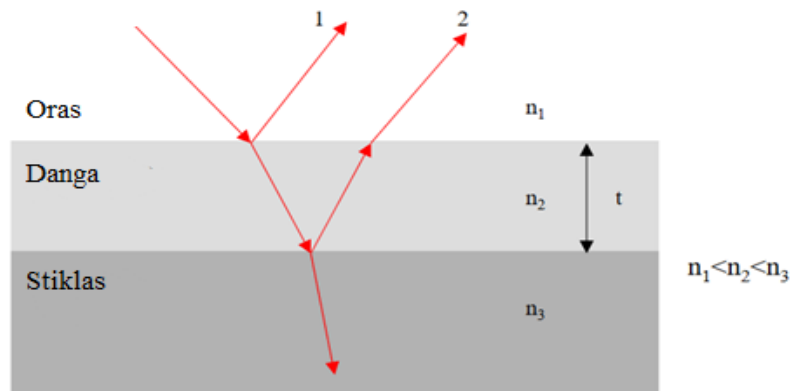
spinduliuoti to paties dažnio antrines koherentines bangas, kurios interferuoja su pirmine banga. Plonuose sluoksniuose interferencija gali lemti šviesos sklaidą bei atspindį.

Interferencija yra reiškinys, kurio metu kelios terpėje sklindančios bangos susideda. Priklausomai nuo to, koks yra fazių skirtumas, bangos gali viena kitą stiprinti arba silpninti, o pagal tai interferencija yra atitinkamai skirstoma į konstruktyvią arba destruktivią. Kai tokios pačios fazės bangos viena kitą stiprina ir bangos amplitudė padidėja, interferencija yra konstruktyvi, o kai bangų fazės skiriasi ir jos viena kitą silpnina (bangos amplitudės sumažėja) – destruktivi.

Šviesai kritus į ploną plėvelę, dalis jos atsispindi, o kita dalis lūžta ir atsispindi nuo kito paviršiaus (1 pav.) Taip susidaro dvi koherentinės bangos, tarp kurių eigos skirtumas lygus: $\Delta = 2 \cdot n_2 \cdot t \cdot \cos \alpha$, kur n_2 yra plėvelės lūžio rodiklis, t – jos storis, α – kampas, kuriuo šviesa lūžta. O fazių skirtumas, susidarantis dėl eigos skirtumo lygus: $\varphi = k \cdot \Delta$, kur $k = 2 \cdot \pi / \lambda$, Δ – eigos skirtumas. Tai, kaip šios dalinės bangos interferuoja tarpusavyje, nulemia, kurie bangos ilgiai yra praleidžiami, o kurie atsispindi. Dalinės bangos fazė priklauso nuo optinio storio, kuris priklauso nuo sluoksnio storio, lūžio rodiklio ir šviesos kritimo kampo.

Kai atspindys vyksta nuo optiškai tankesnės terpės ($n_3 > n_2$), bangos fazė pasikeičia dydžiu π . O kai šviesa krinta iš optiškai tankesnės į optiškai retesnę terpę ($n_2 > n_3$), jos fazė nesikeičia. Plonuose sluoksniuose interferencijos sąlygos priklauso nuo plėvelės storio. Tam tikro bangos ilgio λ šviesai konstruktyvi interferencija vyksta, kai sluoksnio storis yra $\lambda/4, 3\lambda/4, 5\lambda/4\dots$, o destruktivi, kai storis $\lambda/2, \lambda, 3\lambda/2\dots$ Norint pasiekti maksimalią destruktivią interferenciją, reikia, jog abiejų atspindėtų bangų amplitudės būtų vienodos. Tokiu atveju atspindžio faktorius apskaičiuojamas pagal formulę:

$R = \left(\frac{n_3 - n_2}{n_3 + n_2} \right)^2$. Iš čia gaunama destruktivos interferencijos sąlyga: $n_2 = \sqrt{n_3}$ [6].



1 pav. Atspindys nuo plonos plėvelės [6].

Pralaidumas yra santykis tarp bandinį praėjusio ir į bandinį kritusio šviesos srauto, o atspindys yra santykis tarp nuo bandinio atspindėto ir į bandinį kritusio šviesos srauto. Pralaidumo faktorius T yra lygus $T = \frac{I_0}{I}$, kur I_0 – pradinis šviesos intensyvumas ir I – šviesos intensyvumas jai praėjus per bandinį. Optinis tankis yra $D = -\ln(T)$. Projektuojant skaidrinančias AR (angl. k. *antireflective*) dangas, yra svarbu tiksliai nustatyti jos pralaidumą ir atspindį. Tipinių AR dangų atspindys yra $\leq 2\%$.

Šviesai keliaujant medžiaga, dalis jos energijos išnaudojama molekulių ir atomų elektronų virpesių sužadimui. Dalis virpančių elektronų išspinduliuotos energijos virsta šiluma, todėl šviesos bangos energija mažėja. Šviesos sugerties dėsnį aprašo Bugerio ir Lamberto nustatyta priklausomybė: $I = I_0 \cdot \exp(-k \cdot x)$, kur I – šviesos intensyvumas, kai ji nuskldo medžiagoje kelią x , I_0 – pradinis šviesos intensyvumas, o k – sugerties koeficientas. Absorbcijos koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio yra vadinama sugerties spektru. Tad renkantis medžiagą dangos formavimui, svarbu atsižvelgti į tai, kokiame bangos ilgių diapazone vyksta sugertis, nes ji gali nulemti sluoksnio atspindžio bei pralaidumo sumažėjimą [7].

Be to, prieš formuojant dangą reikia atkreipti dėmesį į lūžio rodiklio dispersiją – lūžio rodiklio priklausomybę nuo bangos ilgio. Praktiniuose eksperimentuose medžiagos neretai pasižymi nehomogeniškumu. Tad sintetinant ploną sluoksnį reikia įvertinti ir optinį nevienalytiškumą. Taip pat plonuose sluoksniuose svarbu įsivertinti ir optinius nuostolius, kurie susidaro dėl sklaidos, absorbcijos, lūžio rodiklio netolygumo bei atspindžių.

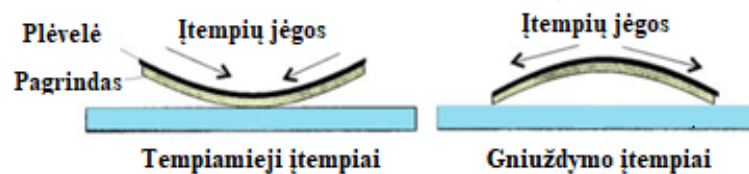
1.1.2 Fizinės plonų sluoksnių savybės

Norint pagaminti kokybišką optinį elementą, svarbu žinoti jo pralaidumą, atspindį, sugertį bei sklaidą. Dėl šviesos sklaidos prastėja optinės sistemos efektyvumas bei skyra. Sklaidą optinėse dangose gali nulemti tiek paviršiaus nelygumai, tiek tūryje esantys defektai ar dangos nehomogeniškumas. Paviršinės sklaidos įtaka yra didesnė regimoje ir UV (ultravioletinėje) srityje, o sklaida nuo priemaišų esančių tūryje dominuoja IR (infraraudojoje) srityje. Dažniausiai tūrinė sklaida sudaro daug mažesnę sklaidos dalį [8]. Dėl šios priežasties formuojant optines dangas yra stengiamasi užtikrinti amorfinę sluoksnių struktūrą, siekiant sumažinti paviršiaus šiurkštumą.

Pilną mechaninį plėvelės įtempį sudaro išorinių, terminių bei vidinių įtempių suma. Išoriniai įtempiai susidaro dėl išorinių jėgų poveikio. Terminius įtempius nulemia skirtingi nusodinamo sluoksnio ir pagrindo šiluminio plėtimosi koeficientai. Bet didžiausią įtempių dalį sudaro vidiniai

įtempiai, kurie gali būti tempimo arba gniuždymo (spaudimo). Tempimo įtempiai susidaro, kai danga traukiasi išilgai pagrindo paviršiaus, o kai plečiasi – susidaro gniuždymo įtempiai (2 pav.).

Vidiniai įtempiai priklauso nuo dengimo temperatūros ir greičio. Jų atsiradimui įtaką taip pat daro vidinė sluoksnio struktūra (pavyzdžiui, amorfiniame sluoksnyje besiformuojantys kristalitai bei nusodinimo metu atsiradusios priemaišos). Daugiasluoksnėje dangoje įtempiai priklauso nuo kiekvienos medžiagos sluoksnio storio ir jo savybių. Įtempiai optinėse dangose pakeičia paviršiaus išgaubtumą, o jei jie yra dideli, gali susidaryti įtrūkimai. Taip pat dengimo metu susidarantys įtempiai daro įtaką dangos atsparumui lazerinei spinduliuotei, kokybei bei ilgaamžiškumui. Susidarančius įtempius galima sumažinti dengiant nanolaminatus, nusodintas dangas atkaitinant, mažinant sluoksnio storį bei nusodinimo greitį arba kombinuojant medžiagas, pasižyminčias skirtingais įtempimais [9].



2 pav. Tempimo ir gniuždymo įtempiai [9].

1.1.3 Skaidrinančios dangos

Skaidrinančios dangos gali būti skirtos vienam bangos ilgiui (vienbangės AR dangos), keliems bangos ilgiams (keliabangės AR dangos) ar tam tikram bangos ilgių diapazonui (plačiajuostės AR dangos). Norint gauti skaidrinančią dangą (kad atspindys būtų lygus ar artimas nuliui), reikia išpildyti dvi sąlygas: 1) optinis dangos storis turi būti lygus vienam ketvirčio bangos ilgio optiniam storiui (QWOT - angl. k. *quarter-wave optical thickness*), 2) turi būti tenkinama destruktivios interferencijos sąlyga. Yra įmanoma suformuoti vienasluoksnę skaidrinančią dangą, tenkinančią abi sąlygas, bet nėra daug medžiagų, turinčių tinkamą lūžio rodiklį. Pavyzdžiui, stiklo ir kitų panašaus lūžio rodiklių medžiagų praskaidrinimui yra tinkama MgF_2 skaidrinanti danga, nes šios medžiagos lūžio rodiklis $n = \sqrt{n_{stiklo}}$. Todėl skaidrinančios dangos įprastai susideda iš kelių sluoksnių, kurių skaičius priklauso nuo keliamų reikalavimų. Skirtumas tarp sluoksnių lūžio rodiklių nulemia AR dangos spektro plotį – esant didesniai lūžio rodiklių skirtumui, gaunamas platesnis spektras [5].

1.2. Optinių dangų nusodinimo technologijos

Priklausomai nuo taikymo ir optinei dangai keliamų reikalavimų yra svarbu pasirinkti tinkamą gamybos technologiją bei optimalius proceso parametrus. Dažniausiai taikomus optinių dangų nusodinimui metodus galima išskirti į dvi grupes – fizinį garų nusodinimą ir cheminį garų nusodinimą. Fizinio garų nusodinimas yra skirstomas į du tipus – garinimą (terminis garinimas, garinimas elektronų pluoštu) ir dulkinimą (jonapluostis dulkinimas, magnetroninis dulkinimas). Fizinio garų nusodinimo metodo principas: medžiaga, kurios sluoksnį ketinama dengti, yra paverčiama garais arba išdulkinama, tada tos medžiagos atomai arba molekulės per mažo slėgio kamerą yra pernešami ant padėklo, ant kurio nusėda suformuodami ploną sluoksnį. Garinimo metodais yra suformuojami mažesnio tankio sluoksniai, tačiau siekiant padidinti dangų tankį yra galimas joninis sutankinimas. Nors PVD technologijos yra plačiausiai taikomos optinių dangų nusodinimui, jos labiausiai tinka sluoksnių formavimui ant plokščių paviršių [10].

Cheminio garų nusodinimo eiga – į kamerą įpurškiami dujinės būsenos pirmtakai sureagavę sudaro kietos būsenos junginį, kuris nusėda ant padėklo. Šiuo metodu yra pasiekiamas didelis augimo greitis (100 nm/min.), tačiau procesų temperatūros aukštos ir netinkamos dangų nusodinimui ant temperatūrai jautrių pagrindų. Standartinis CVD metodas retai taikomas optinių dangų gamybai, tam dažniau pasirenkama šios technologijos atšaka – atominių sluoksnių nusodinimas. Priešingai nei CVD procese, ALD atveju vienu metu į kamerą patenka tik vienas pirmtakas, kuris reaguoja su paviršiais, o pirmtakų įpurškimai yra atskirti reakcijos produktų nusiurbimu. Atominių sluoksnių nusodinimo metodą lyginant su cheminio ir fizinio garų nusodinimo technologijomis pasižymi labai mažu augimo greičiu (dažniausiai augimo greitis yra 1 Å/ciklą, o standartinė ciklo trukmė nuo 15 s iki 60 s), tačiau tai leidžia tiksliai valdyti sintetinamo sluoksnio storį. Be to, ALD technologija yra tinkama sudėtingos formos 3D paviršių funkcionalizavimui [3].

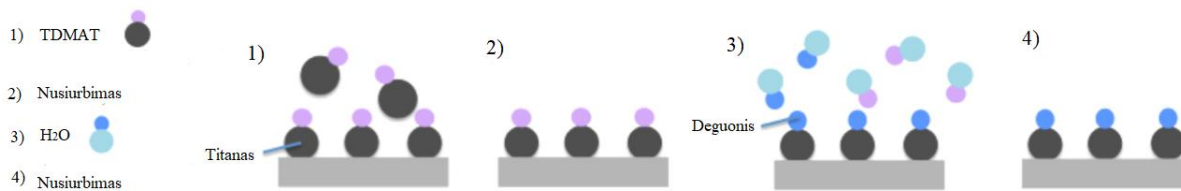
1.2.1 Atominių sluoksnių nusodinimo technologija

Atominių sluoksnio storio nusodinimo technologija – plonų sluoksnių dengimo technologija su galimybe kontroliuoti dangos storį keičiant ciklų skaičių. Procesas yra paremtas konkrečia cheminių medžiagų (pirmtakų) reakcijų seka. Standartinio ALD proceso technologinio ciklo seka: 1. Įpurškiamas pirmtakas, kuris adsorbuojamas ir reaguoja su paviršiais; 2. Nesureagavusi

medžiaga ir reakcijos produktai nusiurbiami; 3. Įpurškiamas oksidatorius, kuris reaguoja su ant paviršių esančiomis pirmtako molekulėmis; 4. Nusiurbiami reakcijos produktai ir nsureagavusi medžiaga.

Vieno ciklo metu nusodinto sluoksnio storis priklauso nuo proceso parametrų – reaktoriaus temperatūros, slėgio, nešančiųjų dujų tipo ir jų srauto, įpurškiamų medžiagų temperatūros ir kiekio bei reakcijos produktų nusiurbimo trukmės [11].

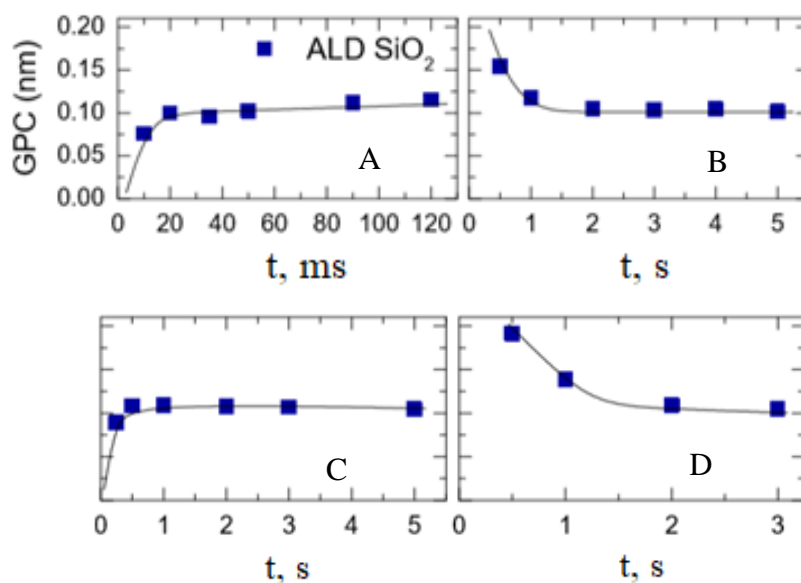
3-ame paveiksle pavaizduota ALD ciklo schema, kai nusodinamas titano oksidas.



3 pav. Titano oksido nusodinimo reakcijos principinė schema.

Idealus ALD ciklas yra save ribojantis, nes pirmtako molekulės nereaguoja tarpusavyje ir susiformavus vienam atominiam sluoksniui prie jo nebesijungia tos pačios medžiagos pirmtakų molekulės. Tačiau praktikoje procesai dažnai nukrypsta nuo idealaus atvejo dėl pirmtako skilimo, nepakankamų ar neprieinamų adsorbcijos centrų. Taip pat pilnas reakcijos išsotinimas užtrunka labai daug laiko arba yra nepasiekiamas.

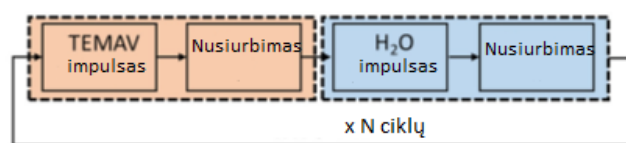
Optimizuojant proceso parametrus siekiama gauti tokį augimo greitį, kad dengimas neužtruktų per ilgai, būtų tinkamai nusiurbiami reakcijos produktai ir būtų suformuoti tinkamų charakteristikų ploni sluoksniai. Žemiau pateiktame paveiksle (4 pav.) parodytos SiO₂ augimo greičio (GPC – angl. k. *growth per cycle*) priklausomybės nuo impulsų ir nusiurbimo trukmių, kurios yra tipinės ar panašios daugeliui metalų oksidų formavimo procesų. Šiuo atveju reakcijos produktų nusiurbimui pakanka 2 s, o pirmtako ir deguonies plazmos impulsams – atitinkamai 20 ms ir 0,5 s.



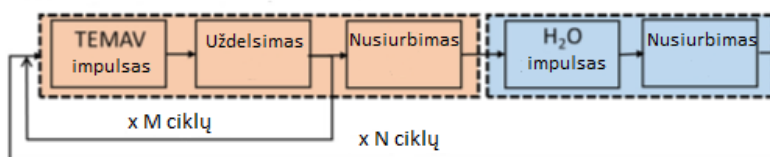
4 pav. SiO₂ augimo greičio (GPC) priklausomybės nuo: A – silicio pirmtako impulso trukmės, B – nusiurbimo trukmės, C – plazmos veikimo trukmės, D – nusiurbimo po plazmos trukmės [12].

Vienas iš metodų pasiekti pilną reakcijos įsisotinimą yra daugiainpulsinis režimas, kuris nuo standartinio ALD ciklo skiriasi tuo, jog viena po kitos yra įpurškiamos kelios pirmtako ar reagento dozės atskirtos tam tikra nusiurbimo (uždelsimo) trukme (5 pav.). Toks patobulinimas leidžia pirmtakų molekulėms pasiekti daugiau galimų reakcijos centrų ir juos užpildyti, suformuojant pilną monomolekulinį sluoksnį. Be to, impulsų sekos gali būti naudojamos siekiant pagerinti nusodinto sluoksnio storio tolygumą bei padidinti augimo greitį [13, 14].

Standartinis ciklas



Daugiainpulsinis režimas



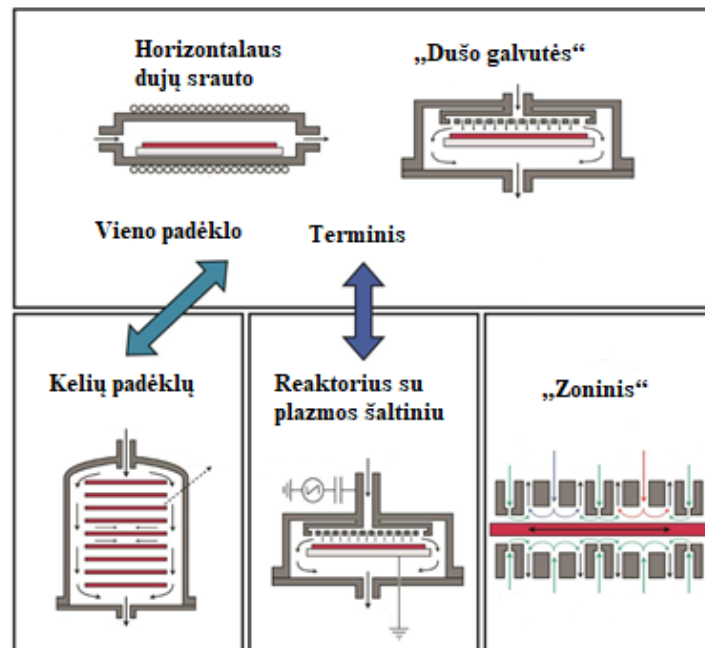
5 pav. ALD ciklų principinės schemos standartinio ir daugiainpulsinio režimo atveju [13].

1.2.2 Reaktorių tipai

Analogiškai CVD reaktoriams ALD reaktoriuose bandiniai gali būti išdėstyti ant vieno fiksuoto padėklo, taip pat gali būti ir keliais sluoksniais vienas virš kito išdėstyti padėklai. Be to, gali būti panaudojama ir besisukanti pagrindų laikiklio konstrukcija.

Dažniausiai naudojami ALD reaktorių tipai skiriasi nešančiųjų dujų srauto tekėjimo kryptimi – galimas vertikalaus (dar vadinama atviruoju reaktoriumi) arba horizontalaus (dar vadinami pusiau uždaro arba uždaro tipo reaktoriumi) dujų srauto dizainas. Vertikalaus dujų srauto reaktoriuose yra galimybė lengvai įdiegti paviršiaus analizės prietaisus (elipsometrija, masių spektrometrija, optinės emisijos spektroskopija), tad realiu laiku galima stebėti nusodinamo sluoksnio pokyčius. Tačiau tokia reaktoriaus sandara nėra efektyvi dėl didelio tūrio. Naudojant horizontalaus nešančiųjų dujų srauto reaktorių dėl mažesnio tūrio pasiekama gerokai mažesnė proceso trukmė, be to, išiekvojama mažiau medžiagos.

Taip pat, kai reikia tolygaus pirmtako molekulių paskirstymo, neretai naudojama yra „dušo galvutės“ (angl. k. *showerhead*) konstrukcija. O norint uždengti didesnę bandinių kiekį, naudojamas reaktorių su keliais padėklais [15]. 6-ame paveiksle yra pateiktos dažniausiai naudojamos ALD reaktorių konstrukcijos.



6 pav. Pagrindiniai ALD reaktorių tipai [3].

1.2.3 Pirmtakai ir oksidatoriai

Procesų metu įprastai naudojami oksidatoriai: vanduo (terminis procesas), ozonas (ozoninis procesas) ar deguonies plazma (plazminis procesas). Nuo naudojamo oksidatoriaus priklauso proceso trukmė ir susidariusio plono sluoksnio charakteristikos. Terminis ALD procesas yra paprasčiausias ir jo trukmė mažiausia [16]. Tačiau kai kurie pirmtakai nereaguoja su vandeniu arba reakcija yra pernelyg lėta ir yra reikalingas stipresnis oksidatorius [17]. Tokiu atveju galima oksidacijai galima naudoti ozoną arba deguonies plazmą. Tokie procesai turi ir daugiau privalumų: galimos žemesnės dengimų temperatūros, nusiurbimo trukmės mažesnės, ypač žemose temperatūrose [17, 18]. Be to, plazminio proceso metu yra sukuriama didesnis kiekis adsorbicijos centrų, dėl to yra gaunamas didesnis sluoksnio augimo greitis [22]. Lyginant literatūroje pateiktus rezultatus [19, 20], pastebėta tendencija, jog sintetinant titano oksidą su deguonies arba vandens plazma, gaunamos lygesnio paviršiaus, tankesnės ir turinčios mažiau priemaišų dangos.

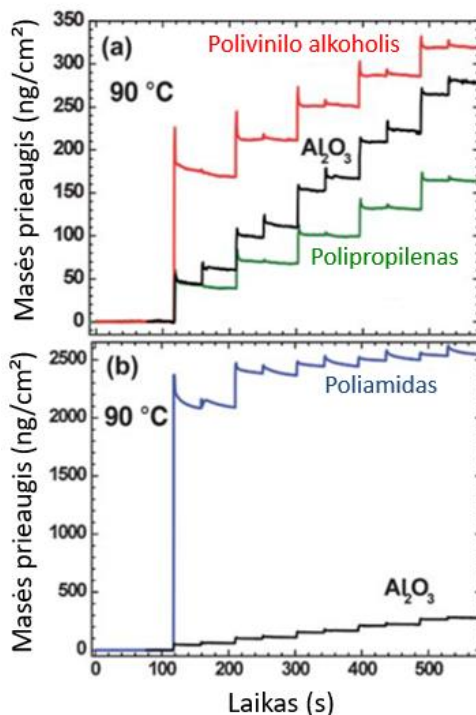
Renkantis pirmtakus yra atsižvelgiama į reakcijos produktus – kad jie nebūtų kenksmingi ar ėsdinantys. Taip pat svarbu, kad jų reakcijos su paviršiais būtų greitos ir oksidacijos procesas būtų lengvas [11]. Titano oksido sluoksnių nusodinimui dažniausiai naudojami pirmtakai yra titano tetrakis(dimetilamino)titanas (TDMAT) ir tetraizopropoksidas (TTIP). Titano oksido sintezei naudojant TTIP sluoksnio augimo greitis yra žymiai mažesnis [22]. Aliuminio oksido sluoksnių formavimas naudojant trimetilaliuminio (TMA) pirmtaką yra labiausiai ištirtas ALD procesas ir plačiai taikomas, kiti pirmtakai aliuminio oksido sintezei pasirenkami itin retai [13]. Šiame darbe aliuminio ir titano oksidų nusodinimui naudojami trimetilaliuminis ir tetrakis(dimetilamino)titanas, atitinkamai.

1.2.4 Plonų sluoksnių nusodinimas ant polimerų paviršių

Įprastai optinės dangos yra formuojamos ant neorganinių optinių elementų (tokių kaip silicio plokštelės, kristalai ar įvairūs stiklai). Tokie pagrindai dažniausiai pasižymi dideliu kiekiu OH grupių paviršiuje, su kuriomis ir reaguoja ALD technologijoje naudojami pirmtakai. Tačiau formuojant sluoksnį ant organinio optinio komponento naudojant ALD technologiją yra susiduriama su problema, jog polimerų savybės gali stipriai skirtis nuo įprastai naudojamų neorganinių komponentų. Lyginant su standartiniais pagrindais, polimerai gali būti porėti, gali turėti labai mažai funkcinių grupių savo paviršiuje arba išvis jų neturėti, taip pat gali skirtis funkcinių grupių tipai [23].

Pagal reakcijų mechanizmus, būtų galima išskirti tris polimerų grupes: 1) polimerai, pasižymintys dideliu OH grupių skaičiumi paviršiuje (pavyzdžiui, polivinilo alkoholis), 2) polimerai,

neturintys OH grupių, tačiau turintys Lewis bazės grupę (pavyzdžiui, poliamidas), 3) inertiško paviršiaus polimerai (pavyzdžiui, polipropilenas). Sluoksnių augimo pradžios dinamika skiriasi priklausomai nuo polimero paviršiaus grupių rūšies ar jų kiekio (7 pav.)

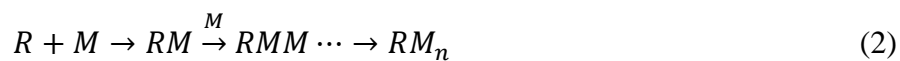


7 pav. Augimo greičio dinamika nusodinant aliuminio oksidą ant skirtingų polimerų paviršių ir ant kvarco kristalo sensoriaus (juoda kreivė) [24].

1.3 Tiesioginis lazerinis įrašymas

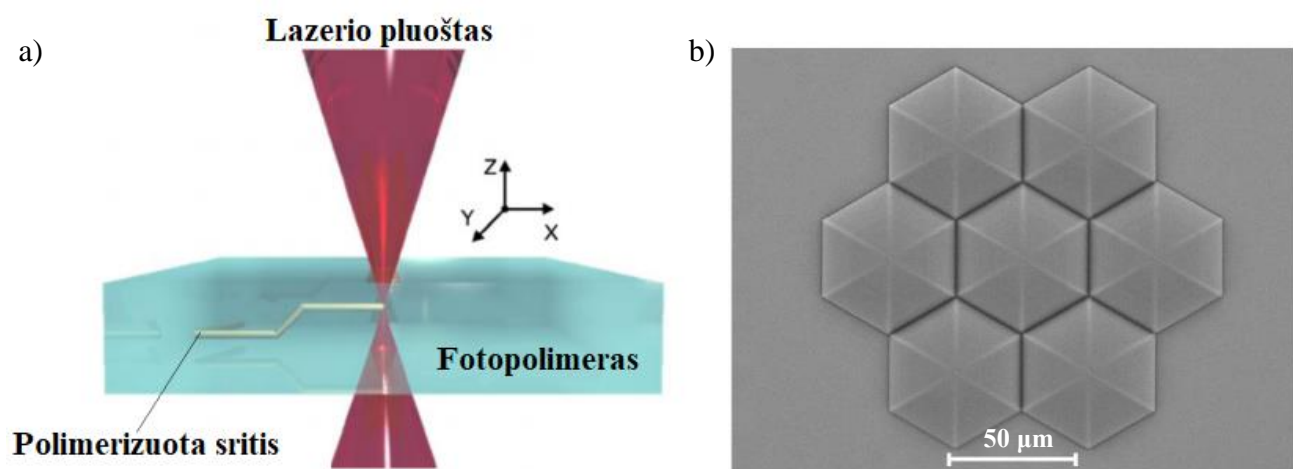
Polimerizacija yra cheminė reakcija, kurios metu monomerai (mažos molekulinės masės junginiai) jungiasi į ilgas grandines (didelės molekulinės masės junginius). Polimerizacija gali būti katalizuojama naudojant išorinę energiją. Jei cheminę reakciją inicijuoja šviesa, tos reiškinys yra vadinamas fotopolimerizacija. Vienas iš fotopolimerizacijos metodų yra dvifotonė polimerizacija (TPP – angl. k. *two photon polymerization*) [25]. Dvifotonė polimerizacija yra pagrįsta netiesinės optikos reiškiniu – daugiafotone sugertimi. Dvifotonei polimerizacijai naudojamos medžiagos (fotorezistai) susideda iš fotoiniciatoriaus ir monomerų. Daugiafotonė polimerizacija yra pasiekama, kai femtosekundinis IR lazerio impulsas yra sufokusuojamas į fotorezistą, kuris tiesiškai sugeria tik UV šviesą ir yra pralaidus IR spinduliutei. Polimerizacija naudojant IR spinduliuotę yra įmanoma tik dėl mažesnio efektyvumo dvifotonės sugerties. Dvifotonei polimerizacijai yra reikalingas didelis

spinduliuotės intensyvumas (GW/cm^2). Dėl to yra naudojami femtosekundiniai lazeriai ir didelės skaitinės apertūros objektyvai [26]. Kai fotoiniciatoriaus molekulės yra sužadintos IR arba artimojo IR fotonais, susidaro laisvieji radikalai, kurie sąveikauja su monomerų molekulėmis (1). Radikalui prisijungus prie monomero, susidaro laisva jungtis, prie kurios gali jungtis kita monomero molekulė (2) ir prasideda grandininė reakcija, kuri tęsiasi, kol susidaro chemiškai nebeaktyvi polimero molekulė (3).



čia FI – fotoiniciatorius, FI^* – sužadinta fotoiniciatoriaus molekulė, R – laisvasis radikalas, M – monomeras [27].

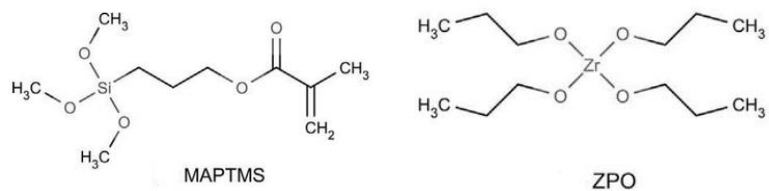
Tiesioginis lazerinis įrašymas yra pagrįstas daugiafotone polimerizacija. Tokiu būdu, keičiant sufokusuoto lazerio pluošto poziciją fotojautrioje medžiagoje galima gauti pageidaujamą struktūrą (8 pav. a)). Tiesioginio lazerinio įrašymo metodas yra plačiai taikomas mikrooptinių komponentų gamyboje, nes leidžia pagaminti sudėtingo dizaino elementus [28].



8 pav. a) Tiesioginio lazerinio įrašymo metodo principinė schema. b) Heksagoninių mikrolęšių masyvo skenuojančiu elektronų mikroskopu daryta nuotrauka [45].

3D spausdinimui tiesioginio lazerinio įrašymo metodu dažniausiai yra naudojamos organiškai modifikuotos keramikos (Ormocer), fotorezistai (SU8) ar hibridiniai polimerai (Ormocore, Ormocomp) [25, 29]. Viena iš plačiai naudojamų medžiagų yra hibridinis organinis-neorganinis polimeras SZ2080. Šis hibridinis polimeras neretai pasirenkamas dėl ilgalaikio stabilumo ir gero optinio pralaidumo. Taip pat po dvifotonės polimerizacijos proceso SZ2080 nesusitraukia, tad nereikia

formos kompensavimo. SZ2080 susideda iš (*metakriloksipropil*)trimetoksisilano (MAPTMS) ir cirkonio propoksido (ZPO) [2].



9 pav. SZ2080 hibridinio polimero pagrindinės sudedamosios dalys [30].

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Naudoti prietaisai

- ALD reaktorius „Veeco Savannah S200“;
- Atominių jėgų mikroskopas „Veeco Dimension Edge“;
- Centrifuginė maišyklė „Chemat technology“;
- Interferometras „Zygo“;
- Optinis mikroskopas „Olympus BX41“;
- Optinis profilometras Plū 2300;
- Spektrofotometras „Photon RT“;
- Ultragarsinė plovyklė „UCS 40 Optimal Technologies“.

2.2. Naudotos medžiagos

- Argono dujos;
- Azoto dujos;
- Deguonies dujos;
- Kapton juosta;
- Kvarciniai 1 ir 2 mm storio 25,4 mm diametro bandiniai;
- Propanolis;
- SZ2080;
- TDMAT (tetrakisdimetilaminotitanas);
- TMA (trimetilaliuminis).

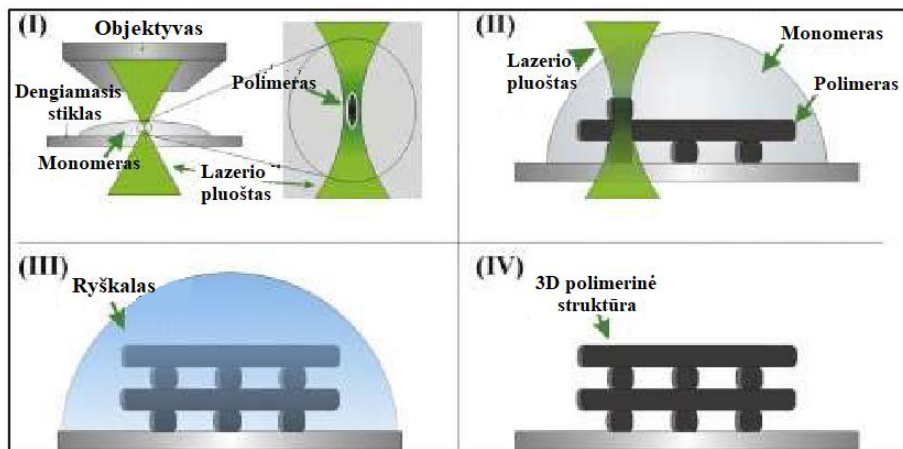
2.3 Bandinių paruošimas

Šiame darbe buvo naudojami 1 mm storio ir 25,4 mm diametro kvarciniai pagrindai. Prieš SZ2080 sluoksnių formavimą jie buvo plaunami ultragarsinėje plovyklėje „UCS 40 Optimal Technologies“. Viena bandinio pusė užklijuojama Kapton juosta. Ši juosta klijuojama, siekiant išvengti bandinio antros pusės padengimo, kuri gali daryti įtaką spektrinių ir plokštiškumo matavimų tikslumui.

SZ2080 sluoksnio formavimas ant kvarco kristalo sensoriaus vyksta tokia eiliškumo tvarka: užliejamas lašas polimero kristalo centre, džiovinamas 50 °C temperatūroje 12 valandų ir atkaitinamas 130 °C temperatūroje 1 valandą.

SZ2080 ant kvarcinių pagrindų formuojamas centrifuginio dengimo metodu, atkaitinamas 130 °C temperatūroje, išlaikomas 1 val. Prieš hibridinio polimero sluoksnių formavimą bandiniai taip pat nuplaunami ir viena pusė užklijuojama Kapton juosta.

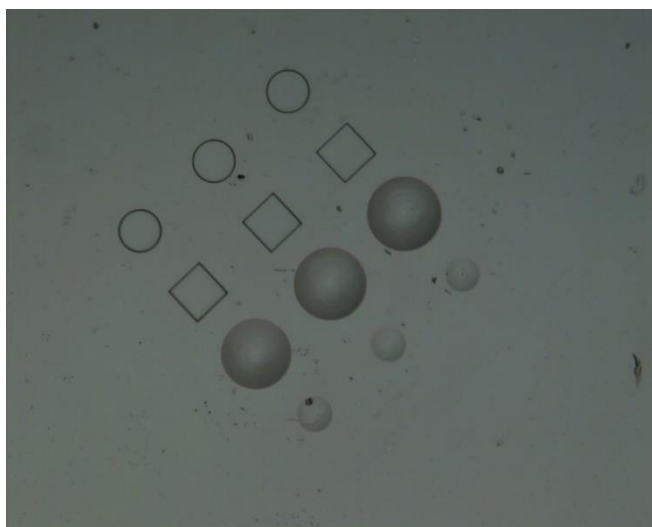
Mikrostruktūrų paruošimas vyksta tokia eiga: ant dengiamojo stiklo užlašinamas SZ2080 ir džiovinamas krosnyje, kol išgaruoja tirpiklis. Naudojant 3Dpoli programinę įrangą paruošiamas darinių fabrikavimo kodas. Mikrodarinių formavimas toliau vyksta pagal 10-ame paveiksle pateiktą schemą: I) Lazerio pluoštas yra sufokusuojamas SZ2080 tūryje, II) Bandinio pozicija keičiama pagal sugeneruotą kodą, III) Po lazerinio įrašymo bandinys įmerkiamas į metilizobutylketono tirpiklį ir laikomas nuo 20 min. iki 40 min., kol ištirpinama nepolimerizuota medžiaga. IV) Po ryškinimo gaunama tik polimerizuota 3D formos struktūra.



10 pav. Tiesioginio lazerinio įrašymo eigos principinė schema [31].

Šiame darbe tiriami mikrodariniai suformuoti VU Lazerinių tyrimų centre, naudojant Femtika NanoFactory stakles. Naudojamo lazerio pirmos harmonikos bangos ilgis – (1035 ± 10) nm, antros harmonikos bangos ilgis – (517 ± 5) nm. Impulso trukmė < 100 fs. Mikrostruktūrų spausdinimo metu galia keičiama nuo 2 mW iki 8 mW.

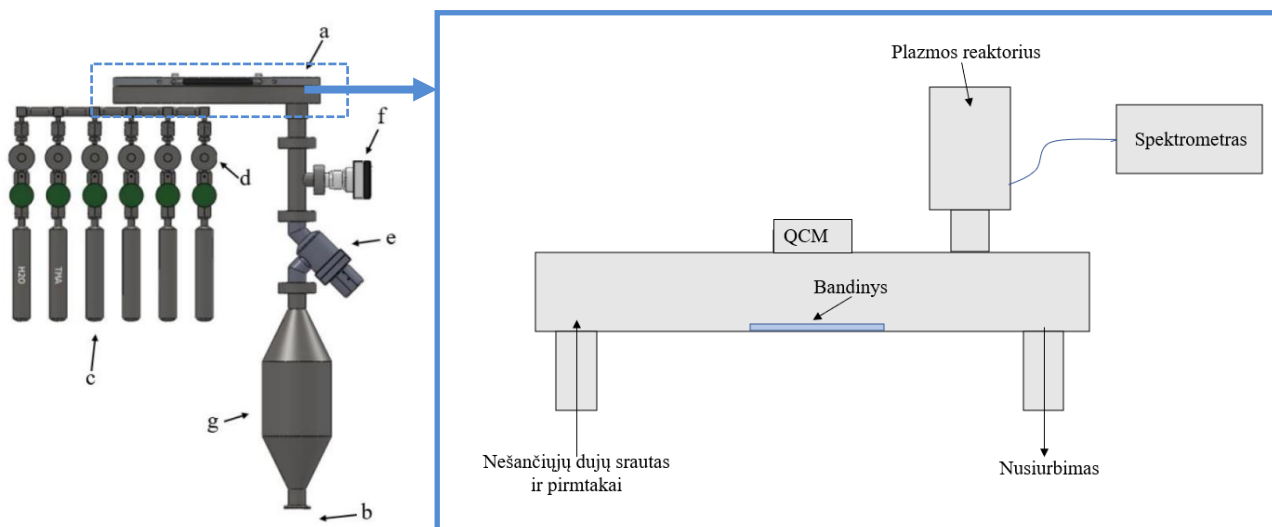
Mikrostruktūros, ant kurių bus formuojamos dangos, yra pavaizduotos 11-ame paveiksle. Vieną bandinį sudaro: trys cilindrai, trys stačiakampiai gretasieniai, trys didesnio ir trys mažesnio diametro lęšiai. Pradinis lęšių židinio nuotolis nuo 150 μ m iki 200 μ m. Prieš dangų nusodinimą kita dengiamojo stiklo pusė užklijuojama Kapton juosta. Bandiniai prieš nusodinimo procesą nėra plaunami.



11 pav. Optiniu mikroskopu daryta mikrostruktūrų nuotrauka (didinimas 20X).

2.4 ALD reaktoriaus

Sluoksnių sintezei buvo naudojamas horizontalaus dujų srauto ALD reaktorius „Veeco Savannah S200“, kurio principinė schema yra pavaizduota 12-ame paveiksle. Atominių sluoksnių nusodinimo sistemą sudaro: reaktorius, vakuuminis siurblys, pirmtakų cilindrai, įpurškimo ir nusiurbimo sklendžių atidarymo/uždarymo mechanizmas, reaktoriaus bei pirmtakų cilindrų kaitinimo elementai, vakuumo daviklis ir didelio paviršiaus ploto dujų gaudyklė. Darbinė reaktoriaus temperatūra gali būti keičiama nuo kambario temperatūros iki 350 °C.



12 pav. ALD reaktoriaus principinė schema: a – reaktorius, b – išėjimas į vakuuminį siurblių, c – pirmtakų cilindrai, d – pirmtakų impulsų sklendės, e – siurbimo sklendė, f – vakuumo daviklis, g – didelio paviršiaus ploto dujų gaudyklė [15].

2.5 Sluoksnio augimo greičio nustatymas

Plonų sluoksnių augimo greitis nustatomas dviem metodais: naudojant optinio pralaidumo spektrus arba kvarcinio monitoringo matavimus.

Kvarco kristalo mikrosvarstyklės (QCM – angl. k. *quartz crystal microbalance*) – jautrus masės pokyčio matavimo sensorius, susidedantis iš plono kvarco monokristalo disko ir metalinių elektrodų abiejose disko pusėse. Kristalas yra pagamintas taip, jog osciliuotų rezonansiniu dažniu f . Bet koks sensoriaus masės pokytis sukelia dažnio poslinkį Δf , susijusį su masės pokyčiu tokia priklausomybe: $\Delta m = -C \cdot \Delta f$, čia C yra konstanta, priklausanti nuo kvarco kristalo storio ir jo savybių [32].

Šis metodas leidžia pamatuoti santykinius masės pokyčius ALD proceso metu ir, atlikus kalibravimą, nustatyti dangos storį. Taip pat šis metodas leidžia greičiau įvertinti optimalius dengimo parametrus sutaupant laiko ir medžiagų.

2.6 Optinių savybių nustatymas

Vienasluoksnių dangų storiai, lūžio rodikliai bei nuostolių koeficientai buvo nustatyti iš pralaidumo bei atspindžio spektrų naudojant OptiChar programą. Lūžio rodiklis nustatomas naudojant Koši modelį [33]:

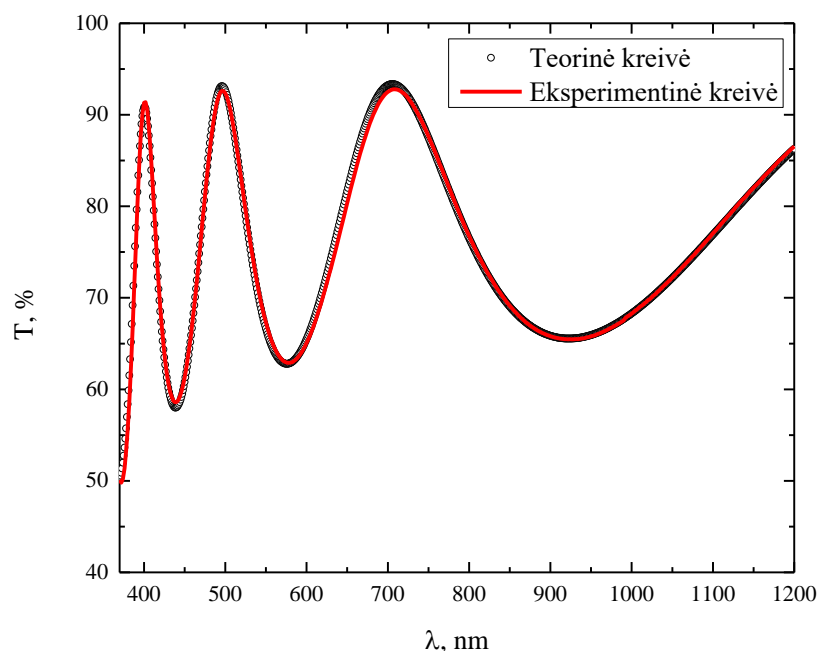
$$n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4}, \quad (4)$$

čia n – lūžio rodiklis, λ – bangos ilgis, A_0 , A_1 , A_2 – koeficientai. $0 < |A_2| < |A_1| < 1 < A_0$. A_0 yra bedimensinis dydis, kai $\lambda \rightarrow \infty$, $n(\lambda) \rightarrow A_0$. A_1 (nm^2) nulemia lūžio rodiklio dispersijos kreivės išlenktumą ir amplitudę regimajame diapazone, o A_2 (nm^4) daro įtaką lūžio rodiklio dispersijos kreivės išlenktumui ir amplitudei UV srityje.

Nuostolių koeficiento dispersija UV ir regimajam diapazonui nustatoma pagal eksponentinį modelį [33]:

$$k(\lambda) = B_0 \cdot \exp\left(-\frac{B_1}{\lambda} - B_2 \cdot \lambda\right); \quad (5)$$

čia k – nuostolių koeficientas, λ – bangos ilgis, B_0 , B_1 , B_2 – koeficientai. $0 < |B_2| < |B_1| < 1 < B_0$. B_0 , B_1 ir B_2 koeficientai yra analogiški Koši formulės koeficientams A_0 , A_1 ir A_2 , atitinkamai. Keičiant šiuos koeficientus yra sutapatinama teorinė ir eksperimentinė pralaidumo spektro kreivės (13 pav.) ir taip gaunamos lūžio rodiklio ir nuostolių koeficiento dispersijos.

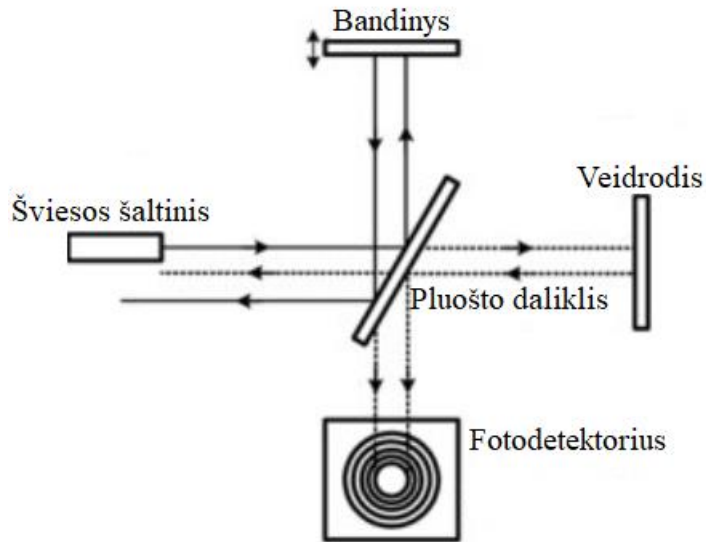


13 pav. Titano oksido teorinio pralaidumo spektro palyginimas su eksperimentiniu.

2.7 Paviršiaus kreivumo matavimai

Šiame darbe bandinių kreivumo spinduliai buvo nustatyti iš interferometrinių matavimų. Pirmiausia išmatuojamas pagrindų be dangos plokštiškumas, vėliau matavimas pakartojamas jau nusodinus sluoksnį.

Interferometro principinė schema yra pateikta 14-ame paveiksle. Koherentinės šviesos pluoštas pluošto dalikliu yra padalijamas į du: vienas nukreipiamas į veidrodį, kitas – į bandinį. Abu atsispindėję pluoštai yra rekombinuojami, jų bendras šviesos intensyvumas gali būti užfiksuotas fotodetektoriumi. Kadangi nuo veidrodžio ir nuo bandinio atsispindėjusių bangų optiniai keliai skiriasi, skiriasi ir jų fazės. Fazės skirtumas nulemia intensyvumo moduliaciją ir fotodetektoriumi užfiksuojamas interferencines juostas.



14 pav. Maikelsono interferometro principinė schema [34].

Įtempių apskaičiavimui yra naudojama Stoney formulė [35]:

$$\sigma = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \cdot \frac{E}{(1-\nu)} \cdot \frac{t_s^2}{t_f}, \quad (6)$$

čia σ – įtempiai, R_1 – bandinio kreivumas prieš dangos nusodinimą, R_2 – bandinio kreivumas po dangos nusodinimo, E – Jungo modulis, ν – Puasono santykis, t_s – bandinio storis, t_f – dangos storis.

Mikrolęšių kreivumo spinduliai buvo nustatomi iš profilių matavimų. Naudojamas optinis profilometras, veikiantis konfokaliniu režimu. Naudojamas 50 kartų didinantis objektyvas, kurio skaitinė apertūra – 0,8.

Kreivumo spindulio skaičiavimui buvo naudota ši formulė:

$$R = \frac{h}{2} + \frac{d^2}{8 \cdot h}, \quad (7)$$

čia R – kreivumo spindulys, h – lęšio aukštis, d – lęšio diametras. Pagal šią formulę apskaičiuotas kreivumo spindulys darbe bus žymimas R_1 .

Taip pat paviršiaus kreivumo pokytis buvo nustatytas ir iš mikrolęšių židinio nuotolio pokyčių pagal:

$$\frac{1}{f} = (n - 1) \cdot \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right); \quad (8)$$

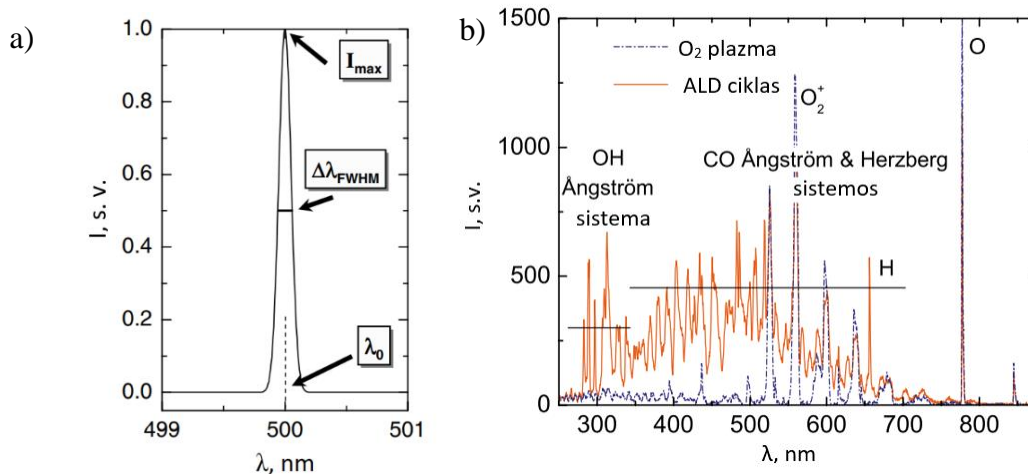
čia f – židinio nuotolis, n – lęšio lūžio rodiklis, $R_{1,2}$ – lęšio paviršių kreivumo spinduliai. Šių tyrimų atveju $R_2 = 0$. Pagal šią formulę apskaičiuotas kreivumo spindulys darbe bus žymimas R_2 .

2.8 Paviršiaus šiurkštumo matavimai

Optinių dangų ir pagrindų paviršiaus šiurkštumas nustatomas atominių jėgų mikroskopu (AFM – angl. k. *atomic force microscope*), kuris veikia pusiau kontaktiniu režimu. AFM zondas yra virpinamas rezonansiniu dažniu. Zondui priartėjus prie paviršiaus, jį veikia Van der Valso, elektrostatinės ir dipolinės jėgos, kurios pakeičia zondo rezonansinį dažnį. Grįžtamojo ryšio sistema zondo aukštis yra pakeičiamas į tokį, kad dažnis grįžtų į pradinę vertę, o iš aukščio kitimo yra sudaromas paviršiaus vaizdas. Šiame darbe paviršiaus šiurkštumas aprašomas vidutiniu kvadratinium nuokrypiu RMS (angl. k. *root mean square*). Bandinio paviršiaus šiurkštumas yra nustatomas atominių jėgų mikroskopu skenuojant $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ plotą keliose bandinio vietose ir suvidurkinant gautas vertes.

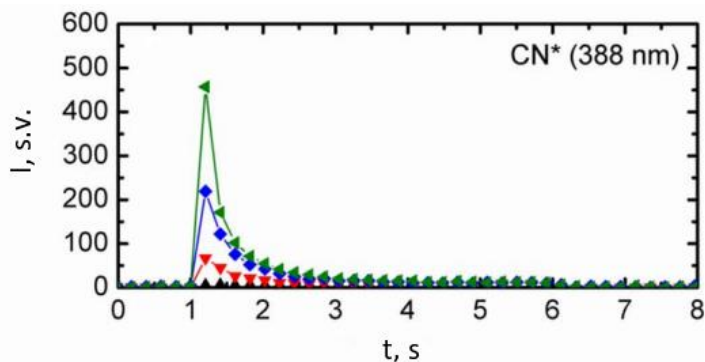
2.9 Optinės emisijos spektroskopija

Optinės emisijos spektroskopija (OES) yra pagrįsta plazmos spinduliuojamos šviesos registravimu. Į plazmą patekę atomai, molekulės ar jonai dėl susidūrimų su elektronais yra sužadunami iš p lygmens į q lygmenį, po to vyksta relaksacija į k lygmenį išspinduliuojant spontaninę emisiją, kurios tikimybė yra A_{pk} . Taip gaunama emisijos linija, kurios centrinis bangos ilgis $\lambda_0 = h \cdot c / (E_p - E_k)$ [36]. 15-ame paveiksle yra pateiktos emisijos linijos charakteristikos (a) ir tipinis OES spektras ALD proceso metu (b).



15 pav. a) Optinės emisijos linija ir jos charakteristikos [36], b) Tipinis ALD proceso plazmos emisijos spektras po TMA impulso [37].

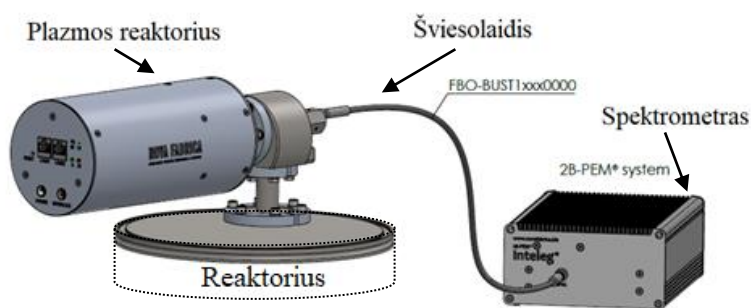
Optinės emisijos spektroskopija ALD procesuose gali būti naudojama reakcijos produktų ir nesureagavusios medžiagos nusiurbimo trukmės nustatymui – tuo atveju yra stebimas reakcijos produktus ar pirmtakų molekules identifikuočių emisijos linijų nuslopimas laike (16 pav.)



16 pav. CN signalo intensyvumo kitimas laike, kai naudojamos skirtingos pirmtako impulso trukmės:

▲ – 0 s ▼ – 0,5 s, ■ – 2 s ◀ – 4 s [38].

Tradicinė OES sistema naudojama ALD procesų stebėjimui susideda iš šviesolaidžio ir spektrometro, tačiau tokia sistema yra tinkama tik plazminių procesų analizei. Šiame darbe yra naudojamas papildomas plazmos reaktorius, į kurį patenka ALD procesų metu naudojamos dujos ir medžiagos, reakcijų bei skilimo produktai. Tai leidžia stebėti procesą visų atominių sluoksnių nusodinimo proceso etapų metu. Naudota optinės emisijos spektroskopijos sistema yra pateikta 17-ame paveiksle.



17 pav. Optinės emisijos spektroskopijos sistema.

2.10 Eksperimentinė dalis

2.10.1 Titano oksido plonų sluoksnių formavimas kristalizacijos tyrimams

Į reaktorių įdedamas vienas 2 mm storio ultragarsinėje plovyklėje nuplautas kvarcinis bandinys (FS – angl. k. *fused-silica*). 2 mm storio bandinys yra geresnės kokybės, mažesnio paviršiaus šiurkštumo dėl to yra labiau tinkamas paviršiaus morfologijos analizei. Reaktorių atsiurbiamas iki 10^{-2} mbar slėgio. Eksperimentų metu naudojamos azoto nešančiosios dujos, kurių srautas 60 sccm (angl. k. *standard cubic centimeters per minute*). TDMAT pirmtako cilindras šildomas iki 75 °C temperatūros. Reaktoriaus temperatūra 150 °C. Plonų titano oksido sluoksnių nusodinimo parametrai yra pateikti 1-oje lentelėje. Nanolaminato formavimui naudojamas ALD ciklas: 0,02 s / 6 s / 0,02 s / 6 s (TMA impulso trukmė/nusiurbimo trukmė/H₂O impulso trukmė/nusiurbimo trukmė), remiantis gamintojo rekomendacijomis. Paskutinis procesas atliekamas naudojant ekspozicinį režimą, kurio metu 3 s vandens garai yra išlaikomi reaktoriuje (lentelėje žymima + 3 s ekspozicija).

1 lentelė. Titano oksido plonų sluoksnių nusodinimo parametrai.

Medžiaga	Oksidatorius	Pirmtako impulso trukmė, s	Nusiurbimo trukmė, s	Oksidatoriaus impulso trukmė, s	Nusiurbimo trukmė, s
TiO ₂	Ozonas	0,15	15	0,02	15
TiO ₂	Vanduo	0,15	15	0,02	15
TiO ₂	Vanduo	0,15	15	0,02 + 3 s ekspozicija	15

2.10.2 Titano oksido plonų sluoksnių formavimas naudojant daugiimpulsinį režimą

Į reaktorių įdedamas vienas 2 mm storio ultragarsinėje plovyklėje nuplautas kvarcinis bandinys. Reaktorių atsiurbiamas iki 10^{-2} mbar slėgio. Eksperimentų metu naudojamos azoto nešančiosios dujos, kurių srautas 60 sccm. TDMAT pirmtako cilindras šildomas iki 75 °C temperatūros. Reaktoriaus temperatūra 60 °C. Plonų titano oksido sluoksnių nusodinimo parametrai yra pateikti 2-oje lentelėje.

Pirma seka yra standartinis ALD ciklas terminio proceso atveju. Antra seka šiame darbe bus vadinama „trumpa seka“ dėl itin trumpų nusiurbimo trukmių tarp impulsų (tik po paskutinio

pirmtako arba oksidatoriaus impulso nusiurbimo trukmė yra 15 s, kad iš reaktoriaus pilnai pasišalintų reakcijos produktai ir nesureagavusi medžiaga). Trečia seka šiame darbe bus vadinama „ilga seka“. Ketvirta seka yra standartinis ALD ciklas plazminio proceso atveju.

2 lentelė. Titano oksido plonų sluoksnių nusodinimo parametrai.

Sekos nr.	Oksidatorius	Pirmtako dozių skaičius	Nusiurbimo trukmė, s	Oksidatoriaus dozių skaičius	Nusiurbimo trukmė, s
1	Vanduo	1 × 0,15 s	15	1 × 0,02 s	15
2	Vanduo	10 × 0,04 s	2, paskutinis 15	2 × 0,02 s	2, paskutinis 15
3	Vanduo	6 × 0,04 s	15	5 × 0,02 s	15
4	Deguonies plazma	1 × 0,15 s	15	1 × 7 s	15

2.10.3 Plonų sluoksnių augimo pradžios dinamika

Plonų sluoksnių augimo pradžios dinamika nustatoma naudojant kvarco kristalo mikrosvarstyklių matavimus. Naudojamas Inficon 750-1058-G10 kristalas.

Kvarco kristalo sensorius (toliau tekste vadinama kvarco kristalu) yra padengtas SZ2080 hibridiniu polimeru. Daroma prielaida, jog SZ2080 nėra iki galo susipolimerizavęs, dėl to kvarco kristalas iš pradžių yra pakaitinamas iki 200 °C temperatūros. Kvarco kristalas buvo kaitinamas reaktoriuje (vakuume): temperatūra pakeliama iki 200 °C, išlaikoma apie 1 valandą, tada temperatūra sumažinama iki 150 °C, kristalas išlaikomas per naktį. Nešančiųjų dujų srautas padidinamas iki procesui reikalingo likus maždaug 2 valandoms iki matavimo tam, kad nusistovėtų parodymai, nes pakeitus nešančiųjų dujų srautą, keičiasi kvarco kristalo temperatūrinis režimas.

2.10.4 Titano oksido ir aliuminio oksidų vienasluoksnių dangų formavimas

Į reaktorių įdedamas vienas 1 mm storio ultragarsinėje plovyklėje nuplautas kvarcinis bandinys. Šis bandinys skirtas spektriniais bei plokštiškumo matavimams. Taip pat į reaktorių yra įdedamas 150 μm storio dengiamasis stiklas, ant kurio iš SZ2080 tiesioginio lazerinio įrašymo metodu yra suformuotos mikrostruktūros. Reaktorius atsiurbiamas iki 10⁻² mbar slėgio. Eksperimentų metu naudojamos argono nešančiosios dujos, kurių srautas 40 sccm. TDMAT pirmtako cilindras šildomas iki

75 °C temperatūros. Reaktoriaus temperatūra 60 °C. Vienasluoksnių aliuminio ir titano oksidų dangų nusodinimo parametrai yra pateikti 3-oje lentelėje.

Skaidrinanti danga formuojama naudojant tokius pačius parametrus kaip ir nusodinant šias vienasluoksnes dangas.

3 lentelė. Vienasluoksnių dangų nusodinimo parametrai.

Vienasluoksniė danga	Pirmtako impulso trukmė, s	Nusiurbimo trukmė, s	Plazmos veikimo trukmė, s	Nusiurbimo trukmė, s
Al ₂ O ₃	0,02	8	6	8
TiO ₂	0,15	15	6	15

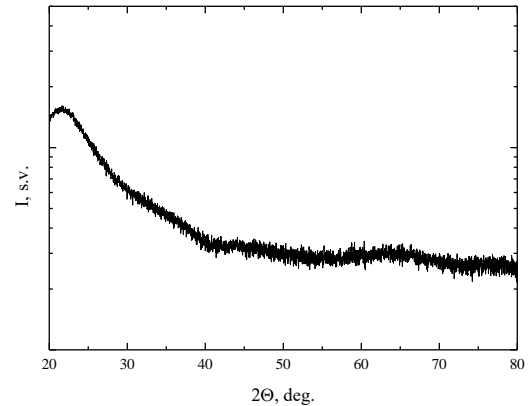
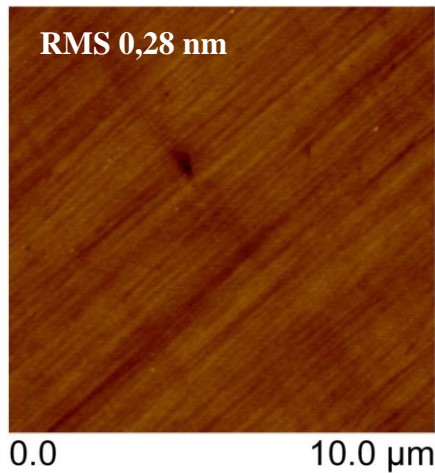
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Titano oksido sluoksnių nusodinimo proceso optimizavimas

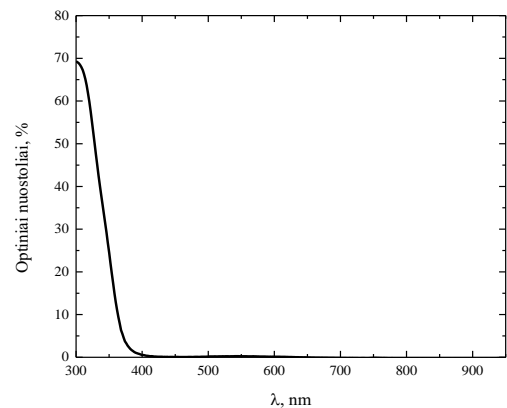
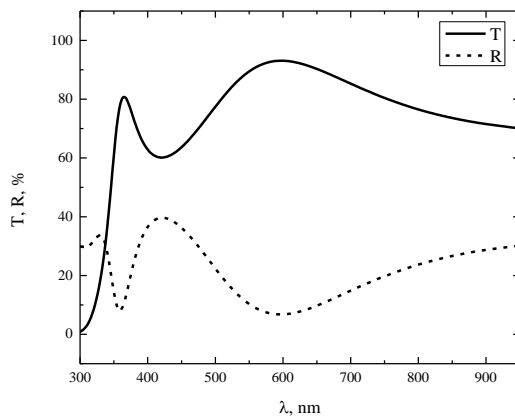
Siekiant suformuoti aukštos optinės kokybės sluoksnį, yra svarbu minimizuoti optinius nuostolius – sugertį ir sklaidą [39]. Dėl šios priežasties turi būti optimizuoti dengimo proceso technologiniai parametrai: temperatūra, pirmtakų ir reagentų dozės, reakcijos produktų nusiurbimo trukmės bei nešančiųjų dujų srautas. Taip pat šių parametrų parinkimas daro įtaką sluoksnių augimo greičiui ir optinėms charakteristikoms [19], o šios sluoksnių savybės yra svarbios kuriant optinės dangos dizainą.

3.1.1 Titano oksido kristalizacijos tyrimai

Titano oksido sluoksniai, nusodinti aukštesnėse temperatūrose yra linkę kristalizuotis, tačiau šis reiškinys optinėse dangose yra nepageidaujamas dėl sklaidos nuostolių. Siekiant išvengti mikrokristalitų formavimosi yra svarbu parinkti tinkamus technologinius proceso parametrus – temperatūrą, naudojamus oksidatorius bei dujų srautus [19]. Kai pagrindas nėra jautrus temperatūrai, yra patogiu optimizuoti ALD procesą aukštesnėms temperatūroms, nes tai neretai leidžia naudoti trumpesnes nusiurbimo trukmes, dėl to dangos nusodinimo proceso trukmė sumažėja. Tokiu atveju kristalizacijos proceso sustabdymui sluoksniai gali būti nanolaminuojami įterpiant plonus amorfinius sluoksnius [40]. Ankstesnių tyrimų metu pastebėta, kad oksidatoriumi naudojant ozoną 150 °C temperatūroje nusodinant titano oksidą, yra gaunami lygaus paviršiaus amorfiniai sluoksniai (18 pav.) Taip pat, kaip matome iš 19 paveikslo šie sluoksniai nepasižymi optiniais nuostoliais regimajame ir artimajame IR diapazone (šiam skyriuje optiniai nuostoliai apskaičiuoti naudojant 100 % – T – R formulę, nes sluoksnių, kurie pasižymi dideliais nuostoliais regimoje srityje, nepavyksta charakterizuoti OptiChar programa).



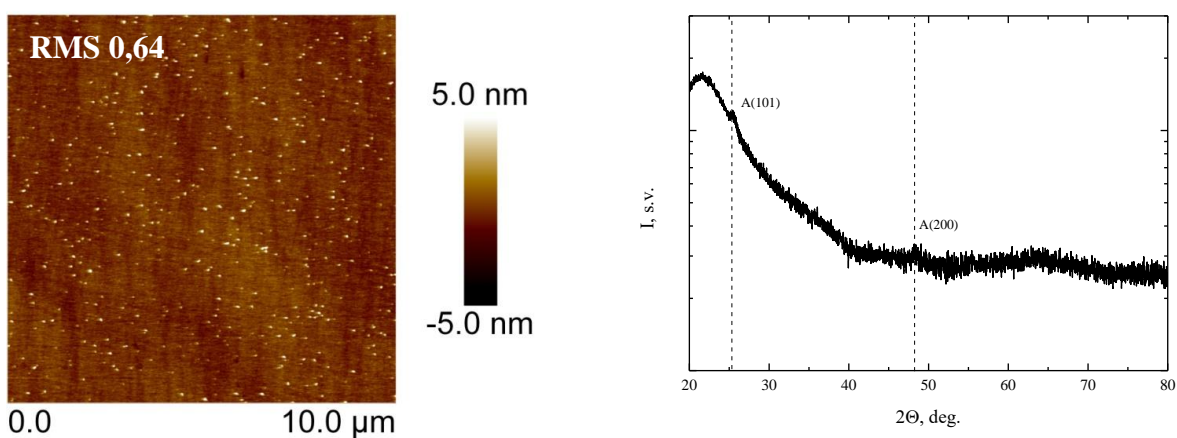
18 pav. Titano oksido plonų sluoksnių, suformuotų oksidatoriumi naudojant ozoną, paviršiaus morfologija ir rentgeno spindulių difraktograma.



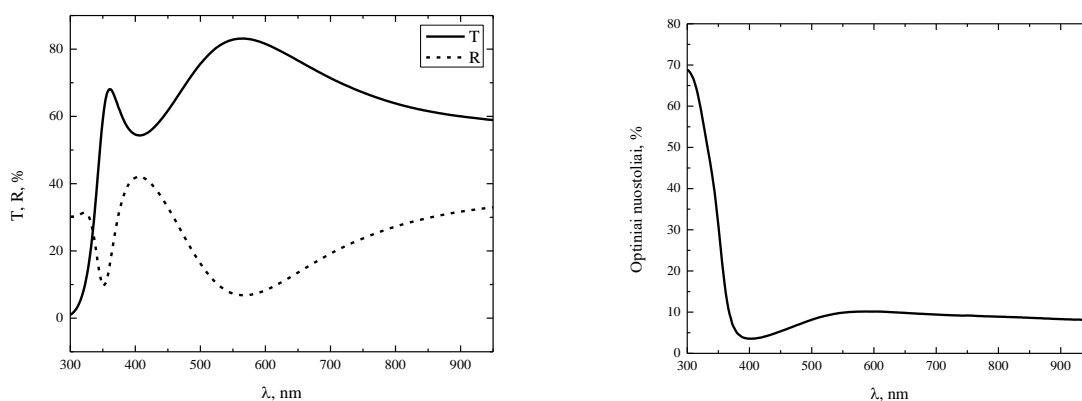
19 pav. Titano oksido plonų sluoksnių, suformuotų oksidatoriumi naudojant ozoną, pralaidumo bei atspindžio spektrai ir optiniai nuostoliai (100 % – T – R).

Tačiau titano oksidas nusodintas taip pat 150 °C temperatūroje, kai oksidatoriumi naudojamas vanduo, pasižymi polikristaline anatazo struktūra bei didesniu paviršiaus šiurkštumu (20 pav.) Taip pat šie sluoksniai pasižymi dideliais optiniais nuostoliais visame spektriniame diapazone (21 pav.) Spėjama, kad nuostolius nulėmė sklaida, dėl to buvo nusodintas titano oksido nanolaminatas, kurį sudarė 10 sluoksnių titano oksido, kurių storis 11 nm ir 10 sluoksnių 5 nm storio aliuminio oksido. Kaip matome iš 22 pav. nusodintas sluoksnis pasižymėjo lygiu paviršiumi ir amorfine struktūra. Tačiau, kaip matome iš 23 pav. optinių nuostolių tai nepadėjo sumažinti (633 nm bangos ilgyje nuostoliai siekia 13,3 %), todėl galima daryti prielaidą, jog nuostolių prigimtis yra sugertis, o ne

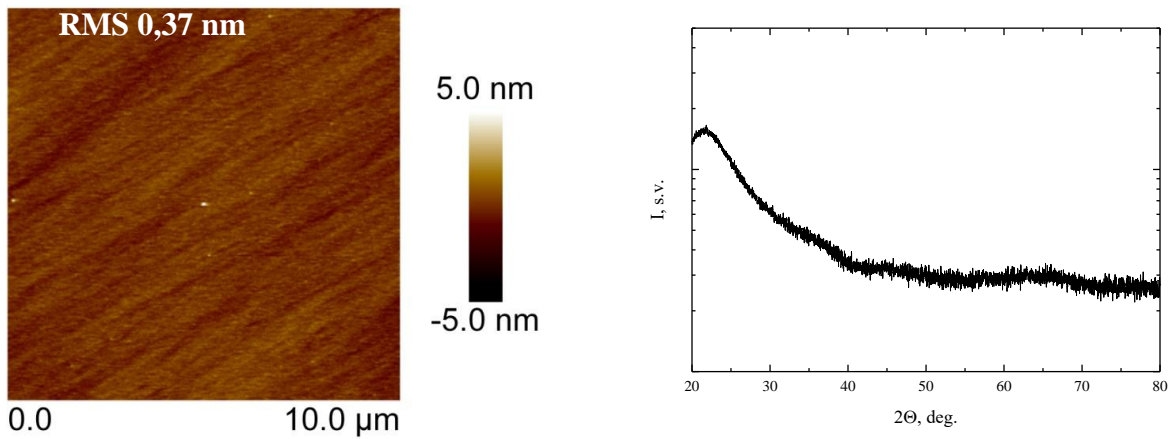
sklaida. ALD technologija nusodintose dangose sugertį gali nulemti sluoksniuose likusios pirmtakų molekulės dėl per trumpų nusiurbimo trukmių arba nepilnai įvykusios oksidacijos. Kadangi buvo parinktos optimalios nusiurbimo trukmės, o vanduo aukštesnėse temperatūrose yra linkęs desorbuotis nuo paviršių [47], buvo nuspręsta vandens impulsui taikyti ekspozicinį režimą, kurio metu tam tikram laiko tarpui yra uždaroma nusiurbimo sklendė ir taip yra pailginamas medžiagos išbuvimo reaktoriuje laikas (šiuo atveju ekspozicijos trukmė 3 s). Naudojant ekspozicinį režimą buvo gauti amorfiniai, lygaus paviršiaus sluoksniai, pasižymintys mažesniais optiniais nuostoliais – 633 nm bangos ilgyje 1,1 % (24, 25 pav.) Norint susintetinti regimajame diapazone nepasižymintį optiniais nuostoliais sluoksnį, tyrimus reikėtų pratęsti naudojant ilgesnę ekspozicijos trukmę arba naudojant daugiainpulsinį režimą, kai į reaktorių yra įpurškiama vandens impulsų seka.



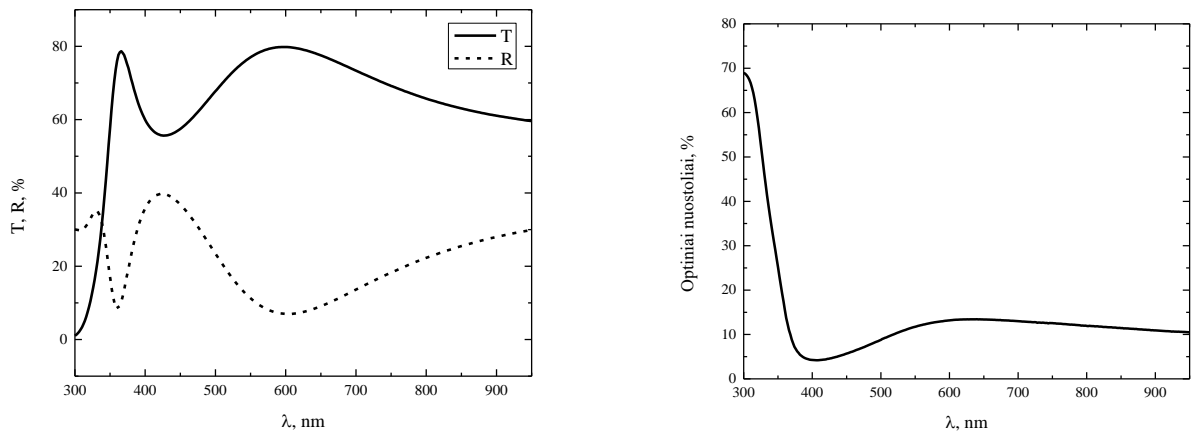
20 pav. Titano oksido plonų sluoksnių, suformuotų oksidatoriumi naudojant vandenį, paviršiaus morfologija ir rentgeno spindulių difraktograma.



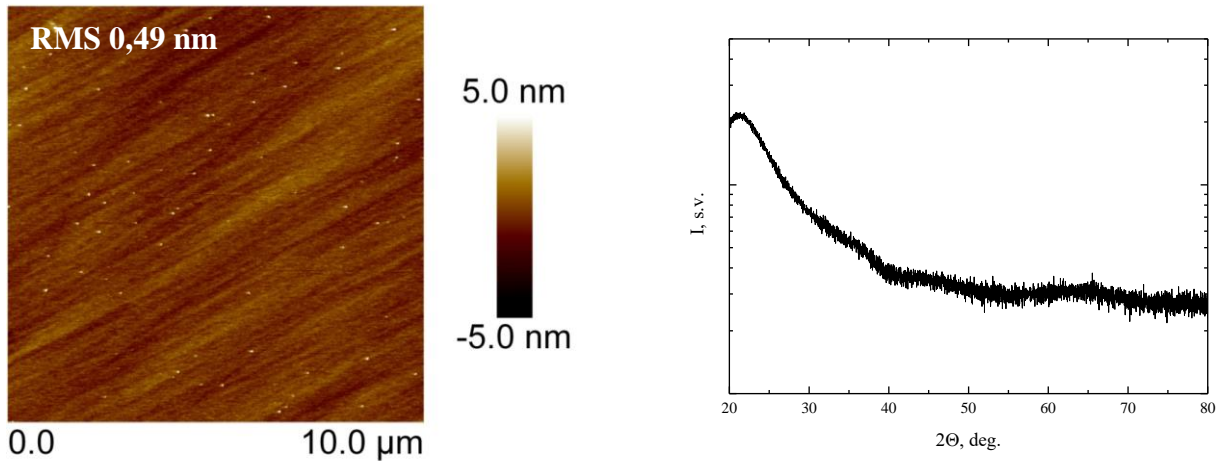
21 pav. Titano oksido plonų sluoksnių, suformuotų oksidatoriumi naudojant vandenį, pralaidumo bei atspindžio spektrai ir optiniai nuostoliai (100 % – T – R).



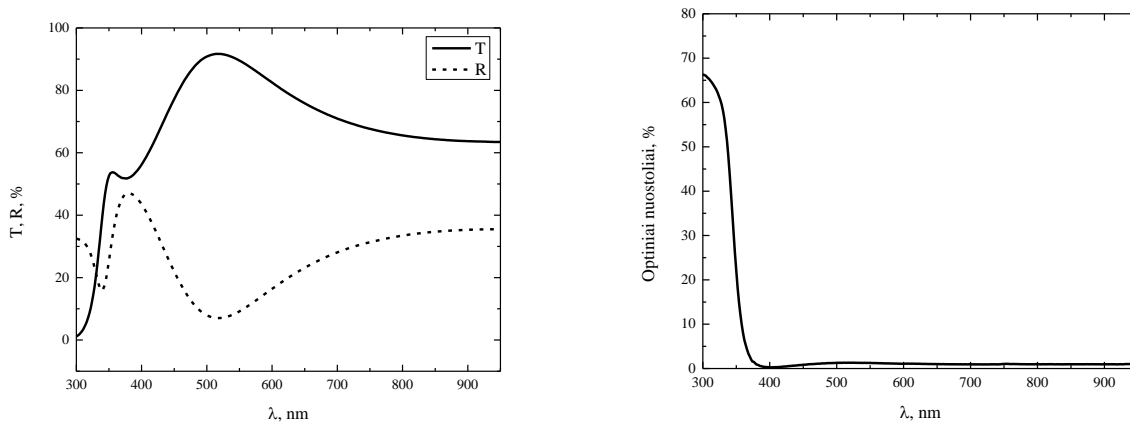
22 pav. Nanolaminato paviršiaus morfologija ir rentgeno spindulių difraktograma.



23 pav. Nanolaminato pralaidumo bei atspindžio spektrai ir optiniai nuostoliai (100 % – T – R).



24 pav. Titano oksido plonų sluoksnių, suformuotų naudojant ekspozicinį režimą, paviršiaus morfologija ir rentgeno spindulių difraktograma.



25 pav. Titano oksido plonų sluoksnių, suformuotų naudojant ekspozicinį režimą, pralaidumo bei atspindžio spektrai ir optiniai nuostoliai (100 % – T – R).

Kadangi šiame darbe bus naudojami tik neatkaitinti iš hibridinio polimero pagaminti mikrodariniai, kurie dėl juose esančių organinių grupių yra jautrūs temperatūrai, visi kiti šiame darbe pateikti tyrimai optimizuojant ALD proceso parametrus buvo atliekami žemoje 60 °C temperatūroje. Tačiau tolimesniems atominių sluoksnių nusodinimo technologijos taikymams yra svarbu gebėti formuoti dangas ne tik žemose temperatūrose, nes aukštesnė proceso temperatūra TiO₂ nusodinimo atveju leidžia pasiekti didesnę lūžio rodiklį [19].

3.1.2 Tyrimai naudojant daugiainpulsinį režimą

Siekiant nusodinti preciziškai tolygią ir tankią dangą ant itin sudėtingos formos struktūrų, yra svarbu pasiekti paviršių įsisotinimą – kai vieno ALD ciklo metu paviršiuje susidaro pilnas monomolekulinis sluoksnis. Kad susidarytų tolygus ir visiškai užpildytas sluoksnis, visi galimi reakcijų centrai ALD proceso metu turi sureaguoti su įpurškiamais pirmtakais. Kad tai pavyktų pasiekti, yra svarbu, kad į reaktorių patektų pakankamas kiekis pirmtako ir oksidatoriaus, kad medžiagos išbūtų reaktoriuje tiek laiko, kol įvyksta reakcijos ir kad nusiurbimo trukmės tarp skirtingų medžiagų impulsų užtikrintų pilną reakcijos produktų ir nesureagavusių pirmtakų pašalinimą iš reaktoriaus, kad jie neužstotų galimų reakcijos centrų. Impulsų sekos lyginant su ilgomis impulsų trukmėmis pailgina pirmtako išbuvimo reaktoriuje laiką neišeikvojant daugiau medžiagos. Taip pat pasikartojantys pirmtakų ir oksidatorių impulsai užtikrina tolygų paviršiaus padengimą oksido sluoksniu [41].

Procesų optimizavimui naudojamas QCM ir dujų analizatorius, kurio veikimo principas pagrįstas optinės emisijos spektroskopija. ALD ciklų analizei pasirenkamos dvi charakteringos linijos – CN (385,8 nm) ir OH (308 nm), nes CN grupių yra naudojamo pirmtako molekulėje bei reakcijų produktuose, o OH grupių yra naudojamo reagento molekulėje.

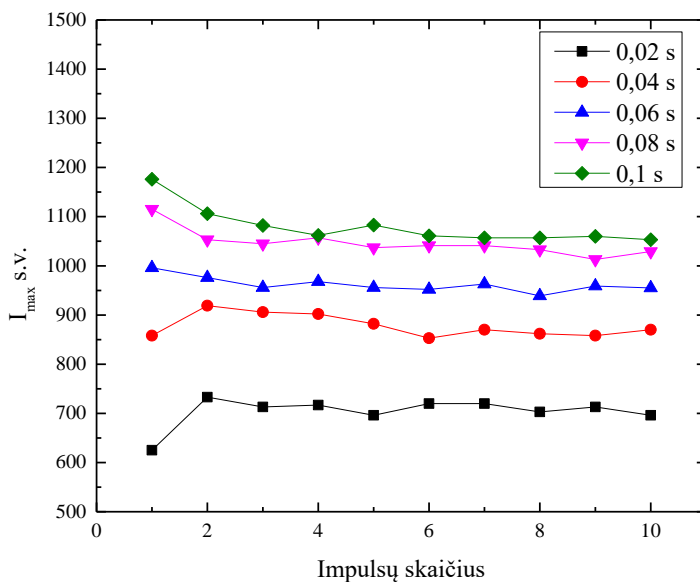
Pirmiausia tyrimai pradedami naudojant 7 dozes vandens ir 10 dozių TDMAT ir keičiant TDMAT impulso trukmę. Šio tyrimo metu siekiama išsiaiškinti CN signalo intensyvumo maksimumo kitimą po kiekvieno impulso. Proceso parametrai pateikti 4-oje lentelėje. Šių eksperimentų metu reaktoriaus temperatūra 60 °C, o nešančiųjų dujų srautas 30 sccm.

4 lentelė. Daugiainpulsinio režimo proceso parametrai.

Sekos nr.	TDMAT dozių skaičius	TDMAT impulso trukmė, s	Nusiurbimo trukmė po TDMAT, s	H ₂ O dozių skaičius	H ₂ O impulso trukmė, s	Nusiurbimo trukmė po H ₂ O, s
1	10	0,02	60	7	0,02	60
2		0,04				
3		0,06				
4		0,08				
5		0,1				

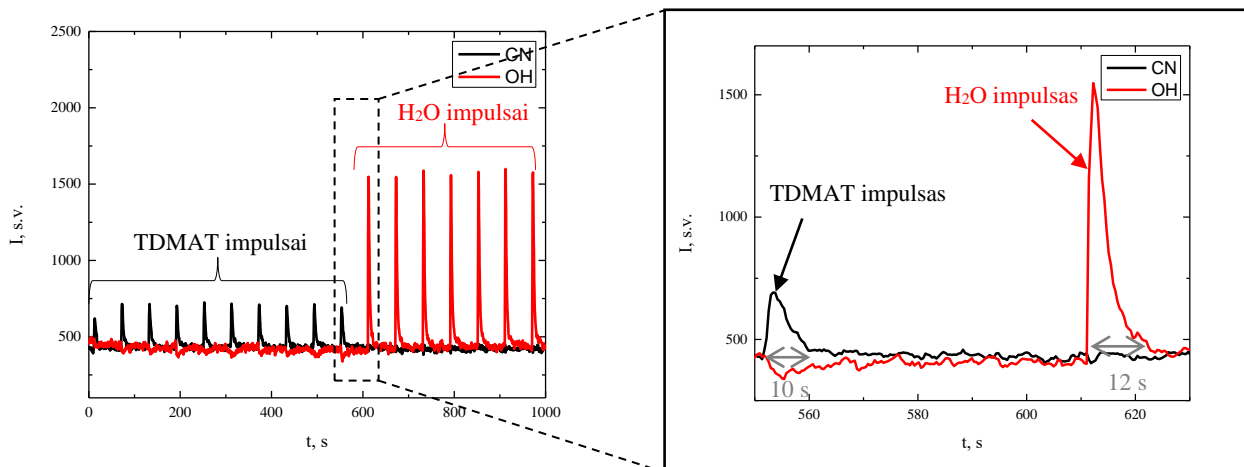
Kaip matome iš 26 pav., didinant impulso trukmę, CN signalo intensyvumas didėja. Pirmų dviejų sekų metu po pirmo impulso (impulsų trukmės 0,02 s ir 0,04 s) į dujų analizatorių patenka daugiau reakcijos produktų ir mažiau pirmtako, nes impulsų trukmės labai mažos ir didžioji dalis pirmtako sureaguoja su paviršiais. Kai impulso trukmė yra 0,06 s ir didesnė, po pirmo TDMAT

impulso stebimas didesnis CN signalo intensyvumas, nes į dujų analizatorių patenka tiek reakcijos produktai, tiek tiek nesureagavusios pirmtako molekulės. Nuo antro TDMAT impulso CN signalo kitimas visoms sekoms yra paklaidų ribose, tad galima daryti prielaidą, kad į dujų analizatorių patenka tik nesureagavusios pirmtako molekulės. Taigi, visų impulsų sekų atvejais, pilnas paviršių įsisotinimas pasiekiamas po antro impulso.



26 pav. CN signalo intensyvumo maksimumo kitimas po kiekvieno TDMAT impulso.

Be to, iš stebimų linijų intensyvumo kitimo laike galima nustatyti nusiurbimo trukmę. Kai po impulso intensyvumas grįžta į bazinę vertę, galima sakyti, kad reaktoriuje nebėra CN ar OH grupę turinčių junginių – pirmtako, reakcijos produktų ar oksidatoriaus. Titano oksido nusodinimo metu CN signalas sumažėja iki bazinės vertės per ≈ 10 s, tai reiškia, kad per tą laiką yra iki galo nusiurbiami reakcijos produktai ir nesureagavusios pirmtako molekulės. OH signalas sumažėja iki bazinės vertės per ≈ 12 s, tai reiškia, kad per šį laiko tarpą iš kameros yra pilnai pašalinamas vanduo (27 pav.)

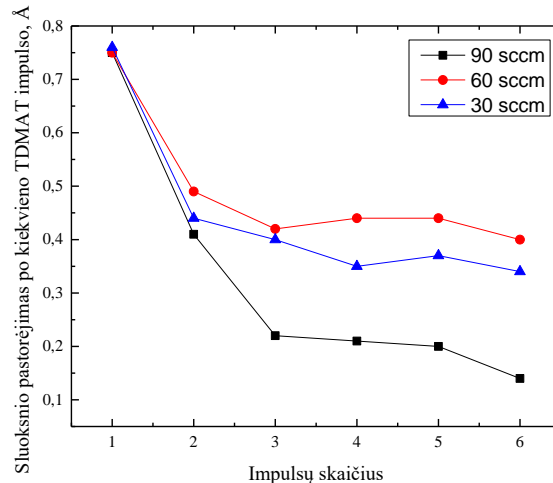


27 pav. CN ir OH signalų intensyvumų kitimas laike pirmos sekos atveju.

Kitas tyrimas skirtas nustatyti nešančiųjų dujų srauto įtaką augimo greičiui. Reaktoriaus temperatūra 60 °C. Procesų parametrai pateikti 5-oje lentelėje. Didžiausias augimo greitis gautas, kai azoto dujų srautas yra 60 sccm. Kai dujų srautas yra mažesnis, reakcijos produktai, nesureagavusios pirmtako molekulės (skilimo produktai) yra ne iki galo nusiurbiami, užstoja galimus reakcijų centrus ir dėl to lieka neužimtų reakcijos centrų, nesusidaro pilnas monomolekulinis sluoksnis ir gaunamas mažesnis augimo greitis. Kai dujų srautas yra didesnis nei 60 sccm, sureagavusios su paviršiumi pirmtako molekulės desorbuojasi nuo paviršiaus, nesusidaro pilnas monomolekulinis sluoksnis ir dėl to augimo greitis mažėja (28 pav.)

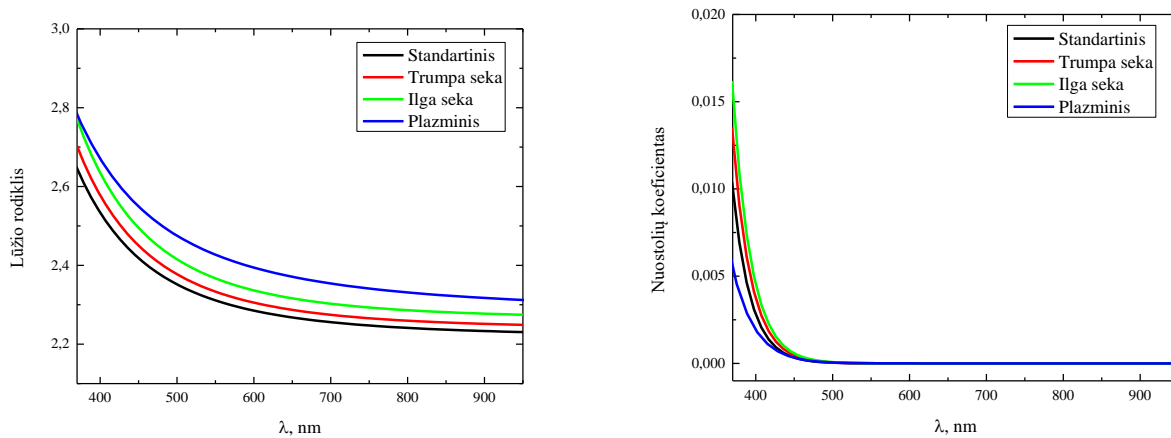
5 lentelė. Daugiainpulsinio režimo parametrai.

Sekos nr.	TDMAT dozių skaičius	TDMAT impulso trukmė, s	Nusiurbimo trukmės po TDMAT impulso, s	H ₂ O dozių skaičius	H ₂ O impulso trukmė, s	Nusiurbimo trukmės po H ₂ O impulso, s	GPC, s.v.	Nešančiųjų dujų srautas, sccm
1	6	0,04	30	5	0,02	30	2,2	30
2							2,14	40
3							2,71	50
4							2,97	60
5							2,1	70
6							1,92	80
7							1,8	90

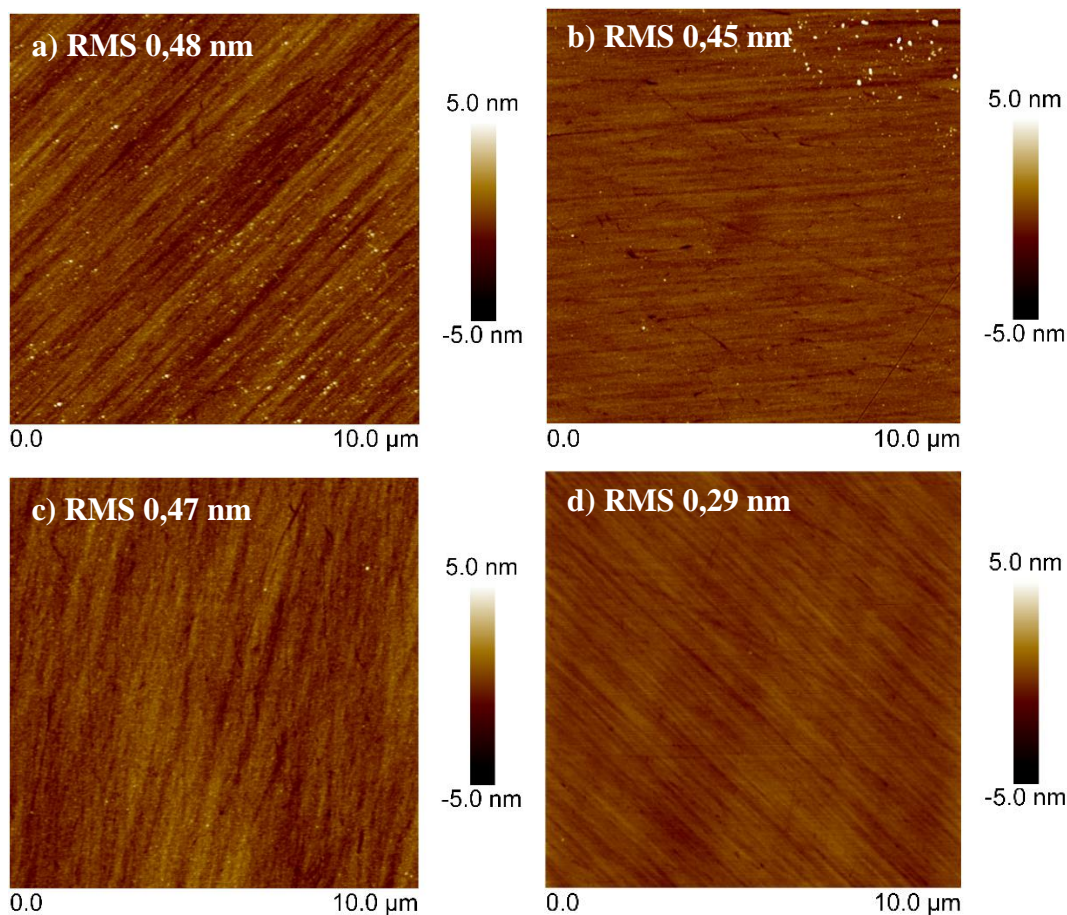


28 pav. Sluoksnio pastorėjimas po kiekvieno TDMAT impulso.

Remiantis atliktais tyrimais 60 °C temperatūroje buvo nusodintos keturios vienasluoksnės titano oksido dangos: 1. Naudojant standartinį ALD ciklą (oksidatoriumi naudojamas vanduo). 2. Naudojant impulsų sekas ir trumpos nusiurbimo trukmes tarp impulsų (oksidatoriumi naudojamas vanduo). 3. Naudojant optimalias nusiurbimo trukmes tarp impulsų (oksidatoriumi naudojamas vanduo). 4. Naudojant standartinį plazminį ALD ciklą (oksidatoriumi naudojama deguonies plazma). Suformuotų plonų sluoksnių optinės savybės yra pateiktos 29-ame paveiksle. Plazminio proceso atveju dėl jonų poveikio gauti aukščiausio lūžio rodiklio (kai $\lambda = 633$ nm, $n = 2,38$) sluoksniai. Standartinio terminio proceso atveju gauti mažiausio lūžio rodiklio sluoksniai (633 nm bangos ilgyje $n = 2,27$), tačiau trumpų impulsų sekos padeda pagerinti rezultatą – kai yra naudojamas daugiainpulsinis režimas su trumpomis nusiurbimo trukmėmis tarp impulsų, lūžio rodiklis lyginant su standartiniu ciklu, nežymiai padidėja, o pailginus nusiurbimų trukmes tarp impulsų lūžio rodiklis padidėja iki 2,32 (633 nm bangos ilgyje). Didesnį lūžio rodiklį naudojant trumpą seką nulemia tai, kad daugiau reakcijos centrų yra užpildomi. O pailginus nusiurbimo trukmes tie reakcijos centrai, kuriuos užstoja nenusiurbti reakcijos produktai, yra atlaisvinami, kito impulso metu vėl gali vykti reakcija ir formotis tankesnis, didesnio lūžio rodiklio sluoksnis.



29 pav. Titano oksido plonų sluoksnių optinės charakteristikos (kairėje – lūžio rodiklio dispersija, dešinėje – nuostolių koeficiento dispersija).



30 pav. Titano oksido vienasluoksnių dangų AFM nuotraukos: a) Standartinis ciklas, b) Trumpa seka, c) Ilga seka, d) Plazminis ciklas.

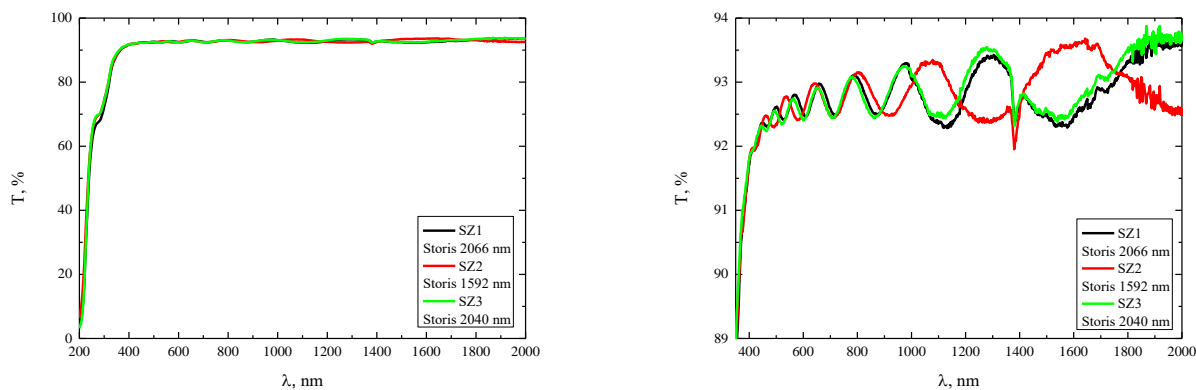
Be to, plazminio proceso atveju buvo gautas itin lygus sluoksnis, kurio paviršiaus šiurkštumas – 0,29 nm (30 pav., a), todėl šis sluoksnis pasižymi mažiausiais optiniais nuostoliais UV srityje (29 pav.) Kai oksidatoriumi buvo naudojamas vanduo, paviršiaus šiurkštumai didesni ir jų vertės siekia nuo 0,45 nm iki 0,48 nm (30 pav., b, c, d), dėl to šie bandiniai labiau sklaido UV spinduliuotę ir jų nuostolių koeficientas UV srityje žymiai didesnis nei plazminio proceso atveju (29 pav.) Tolimesniam titano oksido sluoksnių formavimui oksidatoriumi yra pasirenkama deguonies plazma, nes šiuo atveju susintetinami didžiausio lūžio rodiklio sluoksniai, pasižymintys mažiausiais optiniais nuostoliais UV srityje ir itin lygiu paviršiumi.

3.2 Suformuotų SZ2080 sluoksnių optinės ir fizinės savybės

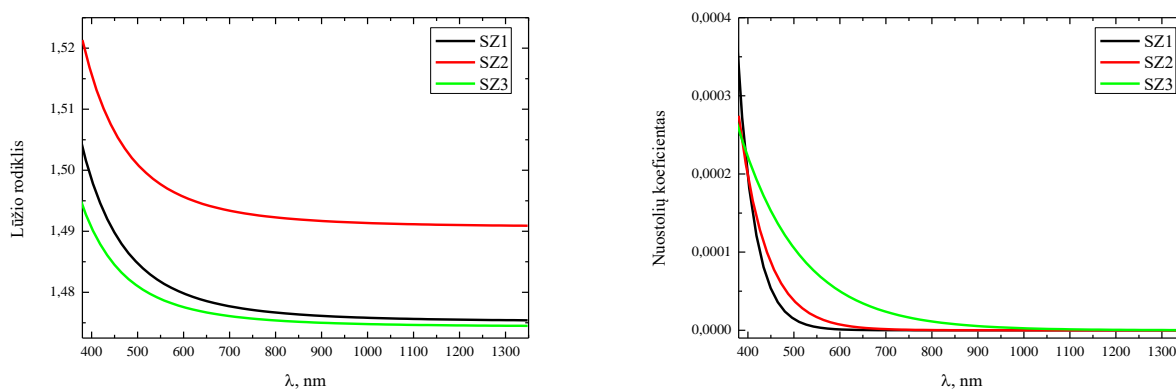
Prieš atliekant optinių dangų formavimą, yra svarbu išsiaiškinti medžiagos savybes, ant kurios bus nusodinami sluoksniai. Tam, jog pavyktų tinkamai įvertinti lūžio rodiklį ir nuostolių koeficientą, buvo suformuoti ploni SZ2080 sluoksniai, kurių storis siekia nuo 1 μm iki 3 μm.

3.2.1 SZ2080 sluoksnių optinės savybės

Prieš formuojant optines dangas, yra svarbu tiksliai žinoti, kokios yra pagrindo optinės charakteristikos. Kelių bandinių pralaidumo spektrai yra pateikti 31-ame paveiksle (SZ1, SZ2, SZ3 – bandinių numeriai). Naudojant šiuos spektrus buvo nustatytos lūžio rodiklio ir nuostolių koeficiento dispersijos, kurios yra pateiktos 32-ame paveiksle. Skirtingų bandinių lūžio rodikliai 633 nm bangos ilgyje svyruoja nuo 1,48 iki 1,49, kai literatūroje yra pateikiama 1,5 lūžio rodiklio vertė [2]. Šį skirtumą galėjo nulemti ne iki galo įvykusi polimerizacija ruošiant bandinius, jei bandiniai buvo atkaitinti per žemoje temperatūroje arba per trumpą laiko tarpą.



31 pav. SZ2080 sluoksnių pralaidumo spektrai (kairėje – visas diapazonas, dešinėje – nuo 400 nm).



32 pav. SZ2080 sluoksnių optinės charakteristikos (kairėje – lūžio rodiklio dispersija, dešinėje – nuostolių koeficiento dispersija).

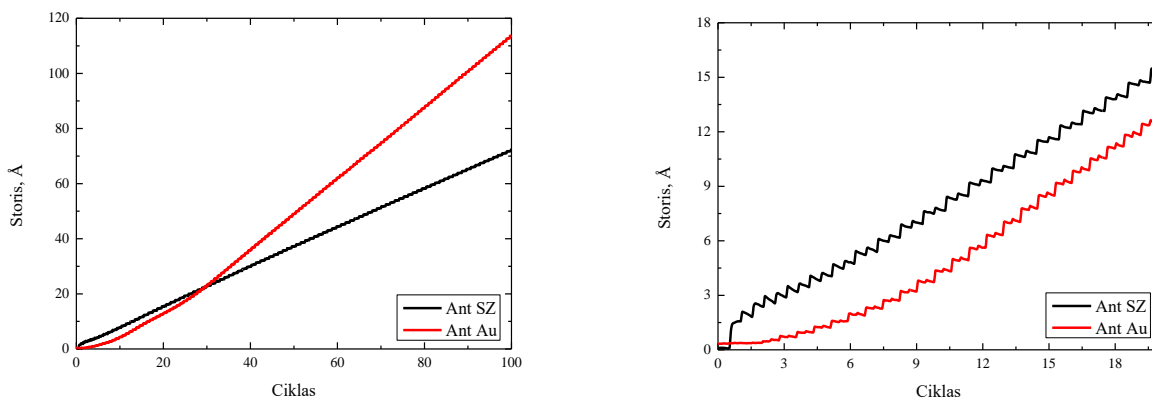
Nustatytos hibridinio polimero SZ2080 sluoksnio optinės konstantos vėliau bus naudojamos skaidrinančios dangos projektavimui.

3.3 Plonų sluoksnių formavimas

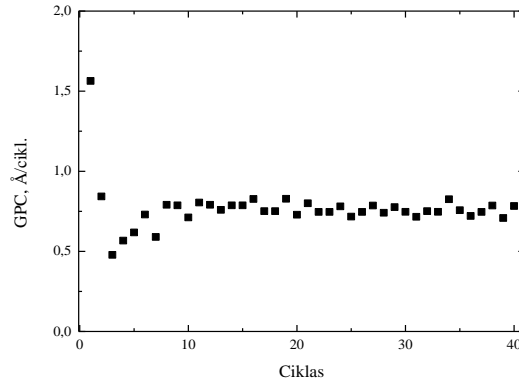
3.3.1 Aliuminio oksido sluoksnių augimo greičio dinamikos tyrimas

Sluoksnio augimo pradžia gali skirtis priklausomai nuo medžiagos, ant kurios sluoksnis yra nusodinamas. Tai turi reikšmingą įtaką itin ploniems sluoksniams, kurių gali pasitaikyti sudėtingesniuose optinių dangų dizainuose. Todėl siekiant nustatyti augimo dinamiką ant SZ2080 buvo nusodinti 100 ciklų aliuminio oksido. Sluoksnio storio kitimas ALD proceso metu pateiktas 33-ame paveiksle. Taip pat palyginimui yra pateikta aliuminio oksido augimo dinamika ant niekuo nepadengto

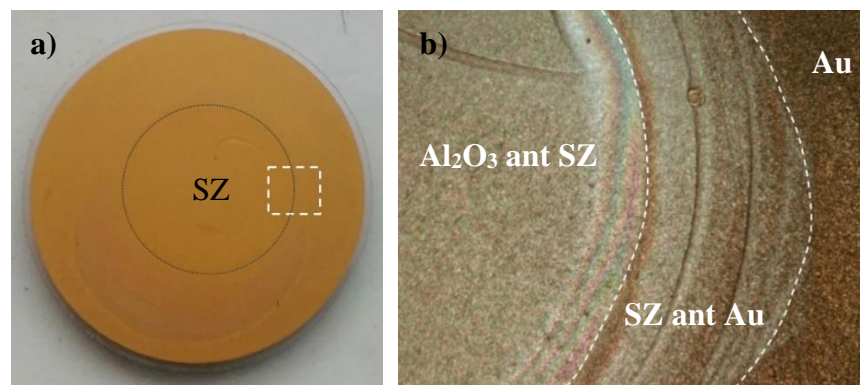
kvarcinio sensoriaus (raudona kreivė). Kai aliuminio oksidas yra nusodinamas ant kvarco kristalo, augimo pradžia lėtesnė, tiesinis augimas prasideda žymiai vėliau. Aukso sluoksnio paviršiuje nėra funkcinių grupių, su kuriomis galėtų reaguoti TMA molekulės. Tokie paviršiai yra laikomi nereaktyviais, išskyrus „aktyvių“ defektų vietas, ant kurių gali prasidėti augimas salelėmis [46]. Kadangi nauji defektai nėra sugeneruojami, o salelės gali formuotis tik ant esančių defektų, pradžioje stebimas itin mažas augimo greitis. Sluoksnio nusodinimo metu salelės vis plečiasi iki kol susiformuoja vientisas sluoksnis ir prasideda tiesinis augimas (maždaug nuo 25 ciklo). Aliuminio oksido nusodinimo ant hibridinio polimero atveju maždaug pirmus aštuonis ciklus yra stebimas netiesinis augimas (34 pav). SZ2080 paviršiuje yra OH grupių, todėl jau po pirmo ciklo augimo greičio vertė žymiai didesnė lyginant su Al_2O_3 nusodinimu ant aukso. Pirmo ciklo metu augimo greičio vertė ženkliai didesnė nei vėlesnių ciklų metu. Tai gali būti susiję su porėtu hibridinio polimero paviršiumi arba dideliu adsorbcijos centrų kiekiu – kadangi TMA molekulės yra mažos, jos gali lengvai patekti į poras ir jas užpildyti arba lengvai pasiekti visus galimus reakcijų centrus. Vėlesnių ciklų metu porų arba adsorbcijos centrų kiekis sumažėja, nes dalis SZ2080 paviršiaus yra padengta aliuminio oksidu, o dar po kelių ciklų augimo greitis stabilizuojasi, nes visas paviršius jau yra padengtas aliuminio oksidu, kurio paviršiuje po kiekvieno ciklo susidaro maždaug vienodas kiekis reakcijos centrų, todėl prasideda tiesinis augimas.



33 pav. QCM matavimų kreivės, kai ant SZ nusodinamas Al_2O_3 (kairėje - 100 ciklų, dešinėje – 20 ciklų).



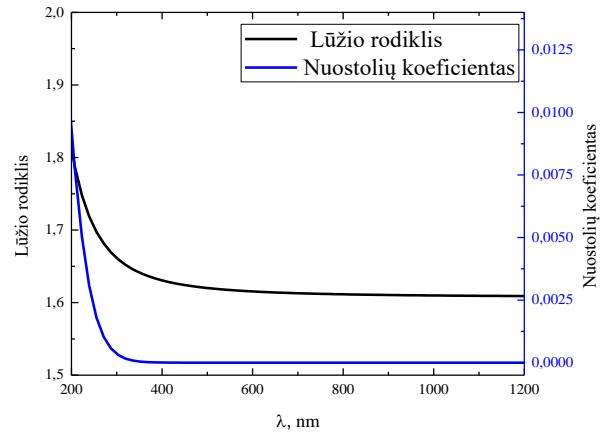
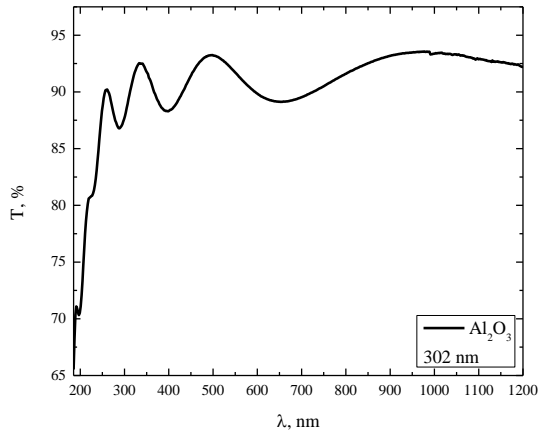
34 pav. Al_2O_3 augimo greičio (GPC) kitimas didėjant ciklų skaičiui.



35 pav. a) Kvarco kristalo nuotrauka – tamsia linija pažymėtas SZ2080 sluoksnio plotas, balta linija – optiniu mikroskopu stebimas plotas. b) Optiniu mikroskopu daryta kristalo nuotrauka.

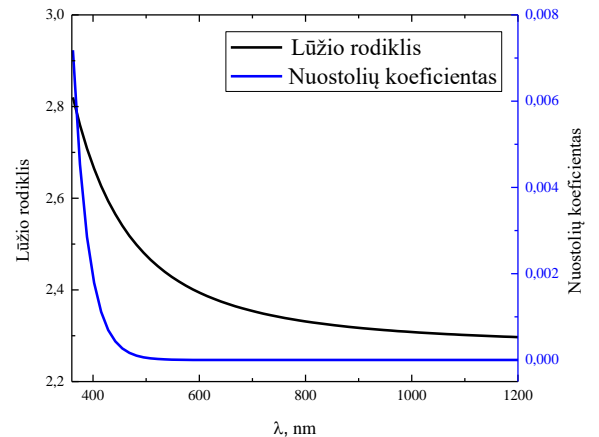
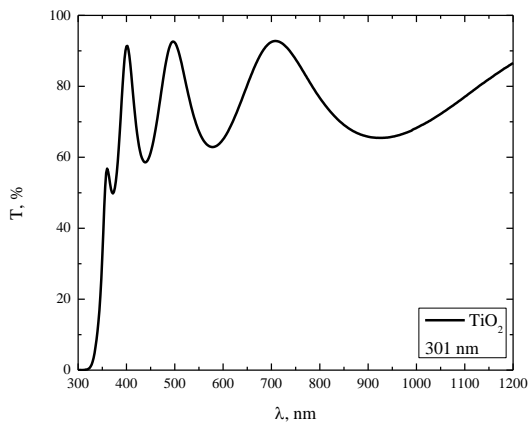
3.3.2 Vienasluoksnių dangų optinės charakteristikos

Tyrimo tikslas – nusodinti skaidrinančią dangą, susidedančią iš aliuminio ir titano oksidų, todėl buvo nusodintos maždaug 300 nm storio aliuminio ir titano oksidų vienasluoksnės dangos, nustatytos sluoksnių optinės charakteristikos. 36-ame paveiksle yra pateiktas aliuminio oksido sluoksnio pralaidumo spektras. Taip pat iš pralaidumo spektro buvo nustatytos nusodinto aliuminio oksido vienasluoksnės dangos optinės charakteristikos.



36 pav. Vienasluoksnės aliuminio oksido dangos pralaidumo spektras ir optinės charakteristikos.

37-ame paveiksle yra pateiktas titano oksido sluoksnio pralaidumo spektras. Taip pat buvo nustatytos titano oksido vienasluoksnės dangos optinės charakteristikos.



37 pav. Vienasluoksnės titano oksido dangos pralaidumo spektras ir optinės charakteristikos.

Nustatytos aliuminio ir titano oksidų vienasluoksnių dangų optinės konstantos bus naudojamos modeliuojant skaidrinančios dangos dizainą.

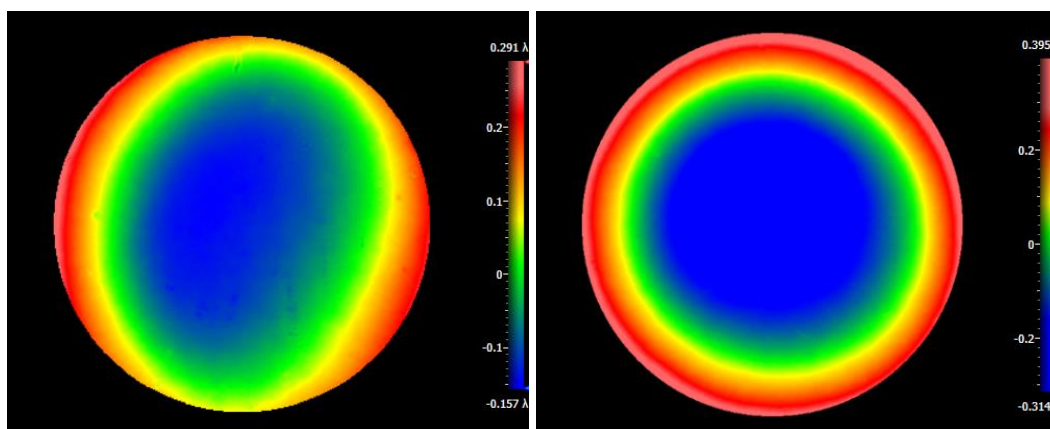
3.3.3 Vienasluoksnių dangų fizinės charakteristikos

Dideli įtempiai optinėse dangose gali nulemti įtrūkimus, išsisluksniavimą ar pabloginti prikibimą prie padėklo [48]. Be to, tais atvejais, kai yra svarbi optinio komponento geometrija, reikia žinoti įtempių sukeltas pagrindo deformacijas tam, jog komponento gamybos etape būtų galima

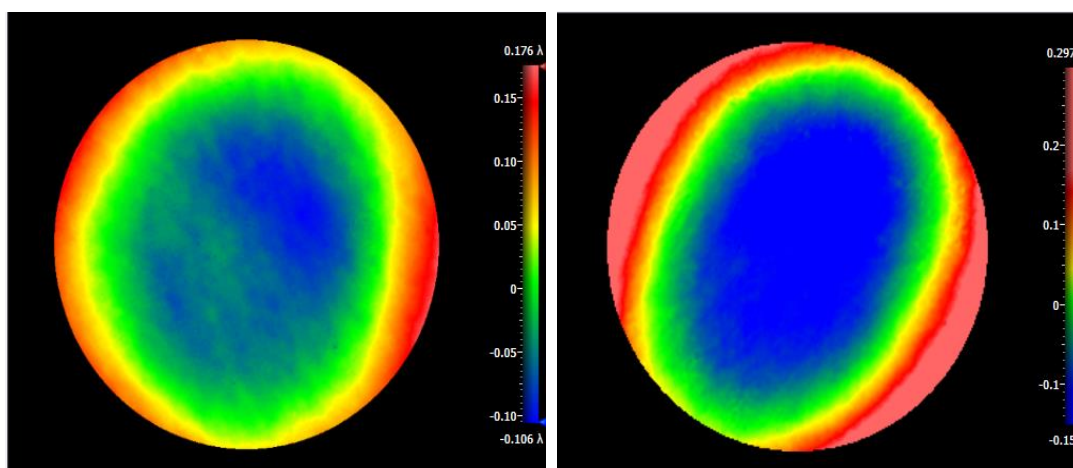
įskaičiuoti dangos poveikį ir gauti pageidaujamos formos elementą. Šiame darbe vienasluoksnių dangų įtempiai buvo įvertinti nusodinant jas ant kvarcinių pagrindų. Interferometriniai matavimai prieš nusodinant aliuminio oksidą ir nusodinus aliuminio ir titano oksidus yra pateikti 38-ame ir 39-ame paveiksluose. Apskaičiuotos įtempių vertės pateiktos 6-oje lentelėje. Tiek aliuminio oksido, tiek titano oksido atveju gauti buvo tempiamieji įtempiai.

6 lentelė. Vienasluoksnių dangų įtempiai.

Vienasluoksnė danga	Dangos storis, nm	Įtempiai, MPa
Aliuminio oksidas	302	135
Titano oksidas	301	86



38 pav. Paviršiaus plokštiškumo matavimai: kairėje – prieš dangą, dešinėje – su aliuminio oksido vienasluoksne danga.



39 pav. Paviršiaus plokštiškumo matavimai: kairėje prieš dangą, dešinėje – su titano oksido vienasluoksne danga.

Mikrostruktūrų geometrijos pokyčiai po dangos nusodinimo gali būti įvertinami iš jų profilių matavimų arba mikrolęšių atveju matuojant židinio nuotolio pokyčius. Buvo matuojami trys mažesnio diametro (nuo 40 μm iki 50 μm) ir trys didesnio diametro (nuo 70 μm iki 90 μm) lęšiai prieš vienasluoksnių dangų nusodinimą ir po nusodinimo. 7-oje ir 8-oje lentelėse yra pateikti apibendrinti matavimų duomenys: lęšių diametrai, aukščio pokyčiai (Δh), židinio nuotolio pokyčiai (Δf), paviršiaus kreivumo pokyčiai ($\Delta R_{1,2}$ skaičiuojami pagal: 1 – lęšio aukščio ir 2 – židinio nuotolio pokytį).

Abiem atvejais po vienasluoksnių dangų nusodinimo mikrostruktūrų diametrai nepasikeitė (40, 41 pav.) Ant lęšių nusodinus aliuminio oksidą, pasikeičia lęšių aukštis, tai nulemia lęšių kreivumo spindulio pokyčius, dėl to yra stebimas ir židinio nuotolio pokytis. Visais atvejais lęšių aukštis padidėjo, kreivumas sumažėjo, jie pradėjo aštriau fokusuoti, dėl to jų židinio nuotolis sumažėjo. Po titano oksido sluoksnių nusodinimo stebimi mažesni pokyčiai dėl mažesnių titano oksido sluoksnių įtempimų. Didesnio diametro mikrolęšių aukštis visiškai nepakito, o išmatuoti židinio nuotolio pokyčiai yra matavimų paklaidos (lęšių židinio nuotolio nustatymo paklaidos šiuo atveju buvo maždaug 5 %). Mažesnių lęšių židinio nuotolis po titano oksido nusodinimo padidėja. Tačiau lyginant su aliuminio oksido dangos poveikiu mikrostruktūroms, šiuo atveju lęšių aukštis sumažėjo, o paviršiaus kreivumas bei židinio nuotolis nežymiai padidėjo. Kadangi aliuminio ir titano oksidų vienasluoksnių dangų įtempiai yra tempiamieji, tai kad jos skirtingai paveikia mikrodarinius, galima paaiškinti tuo, kad hibridiniam polimerui dangos daro kitokią įtaką nei kvarciniam padėklui.

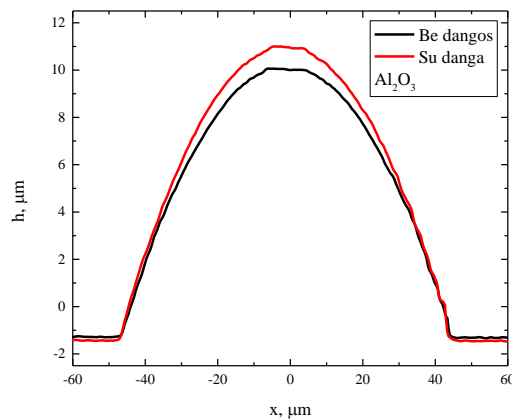
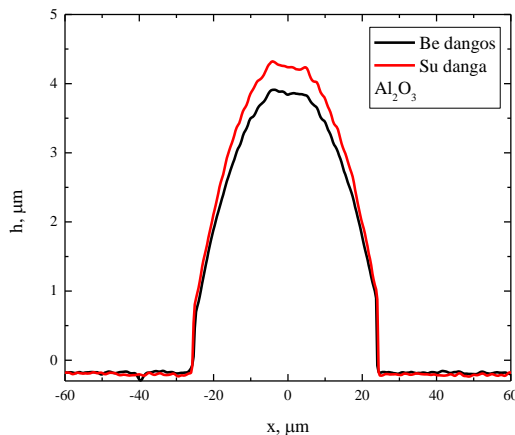
Svarbu paminėti, jog pagal skirtingas formules apskaičiuoti lęšių kreivumo spinduliai skiriasi dėl matavimų paklaidų, kurios yra didesnės nustatant židinio nuotolius, dėl to ΔR_2 skaitinės vertės mažiau tikslios. Tačiau yra pateikiami du kreivumo pokyčiai, nes tai parodo, jog skirtingais metodais skaičiuojant paviršiaus kreivumo pokyčius yra stebimos panašios tendencijos.

7 lentelė. Mikrolęšių geometrijos pokyčiai po aliuminio oksido sluoksnių nusodinimo.

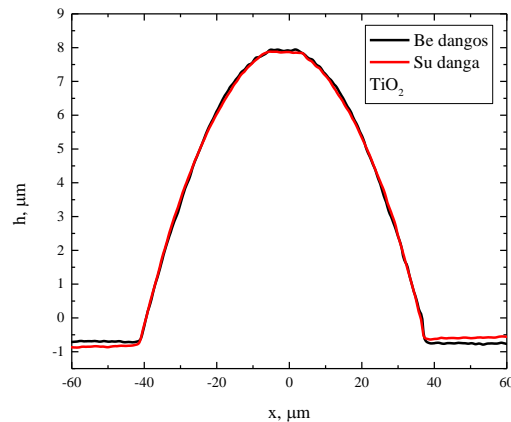
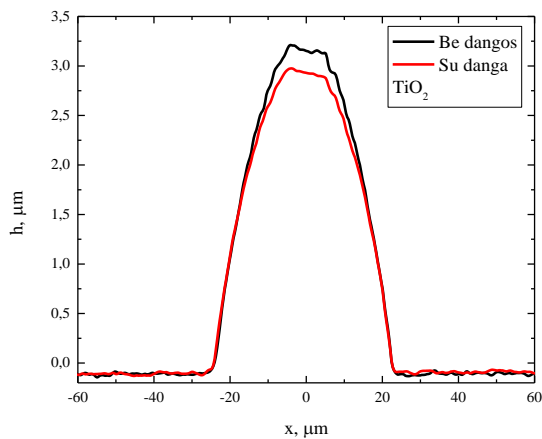
Lęšio nr.	Diametras, μm	Δh , μm	Δf , μm	ΔR_1 , μm	ΔR_2 , μm
1	50	0,40	-20	-5,6	-10
2	50	0,38	-14	-4,97	-12
3	49	0,28	-12	-3,42	-6
4	90	1,28	-13	-4,86	-11,5
5	87	1,13	-17	-5,07	-8,5
6	83	1,01	-20	-5,06	-10

8 lentelė. Mikrolęšių geometrijos pokyčiai po titano oksido sluoksnio nusodinimo.

Lęšio nr.	Diametras, μm	Δh , μm	Δf , μm	ΔR_1 , μm	ΔR_2 , μm
1	47	-0,22	16	5,89	8
2	43	-0,19	5	6,54	2,5
3	45	-0,13	6	2,41	3
4	87	0	1	0	0,5
5	78	0	1	0	0,5
6	75	0	5	0	2,5



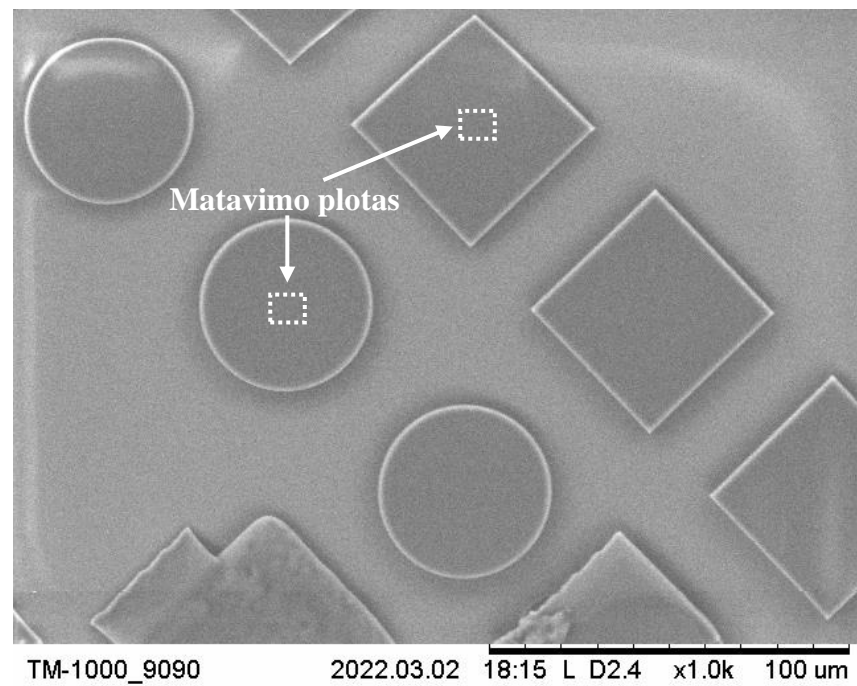
40 pav. 50 μm ir 90 μm diametrų lęšių profiliai prieš ir po aliuminio oksido nusodinimo.



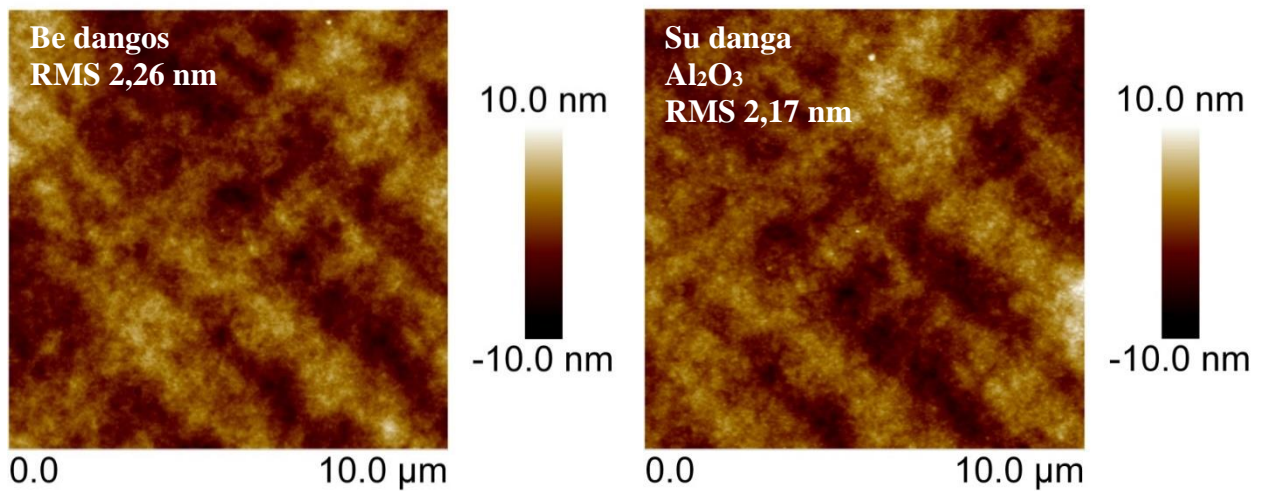
41 pav. 50 μm ir 80 μm diametrų lęšių profiliai prieš ir po titano oksido nusodinimo.

Be to, buvo išmatuoti stačiakampių gretasienių bei cilindrų paviršiaus šiurkštumai prieš vienasluksnių dangų nusodinimą ir po to. Žemiau pateiktoje skenuojančiu elektronų mikroskopu (SEM) darytoje nuotraukoje yra pavaizduota atominių jėgų mikroskopu matuojama sritis. 43-ame ir

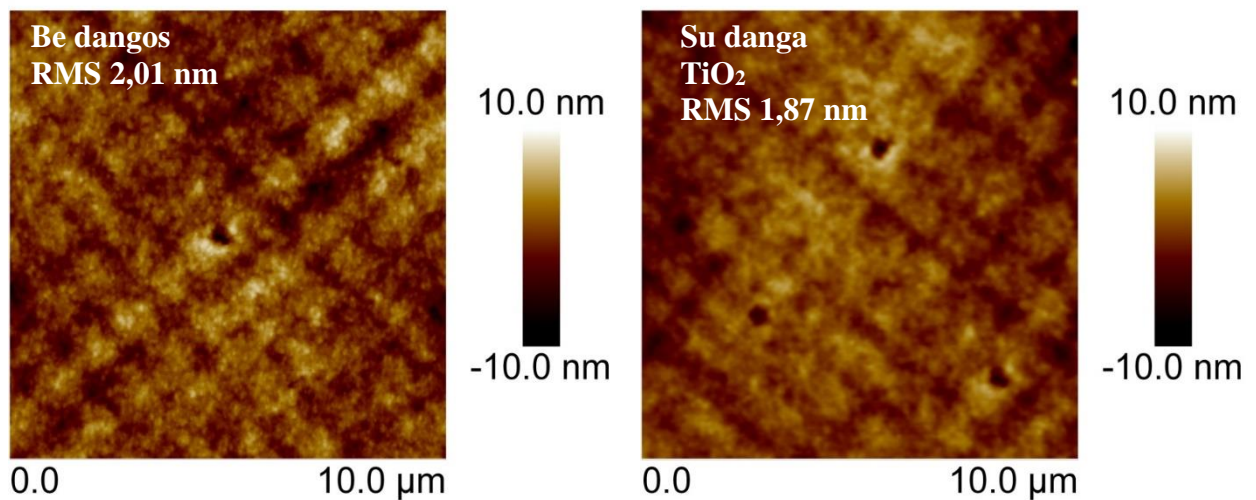
44-ame paveiksluose yra pateiktos mikrostruktūrų paviršiaus nuotraukos. Kaip matome, tiek po aliuminio oksido, tiek po titano oksido nusodinimo paviršiaus šiurkštumas nežymiai sumažėja.



42 pav. Mikrostruktūrų SEM nuotrauka.



43 pav. Mikrostruktūros paviršius, pamatuotas AFM, prieš aliuminio oksido nusodinimą ir po to.



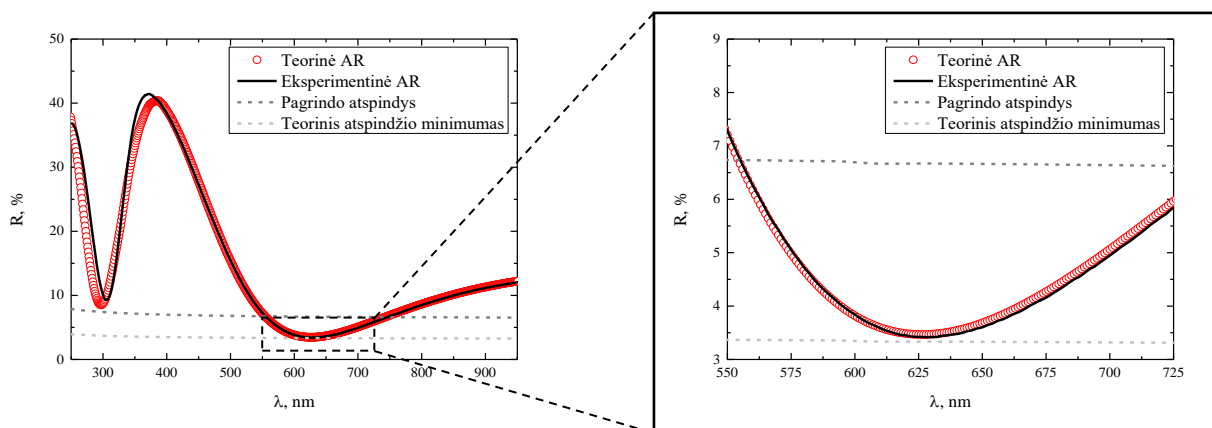
44 pav. Mikrostruktūros paviršius, pamatuotas AFM, prieš titano oksido nusodinimą ir po to.

Apibendrinant šio skyriaus rezultatus galima teigti, jog įvairios dangos daro skirtingą poveikį mikrostruktūroms – keičia jų aukštį, kreivumo spindulį bei židinio nuotolį. Lyginant su pradiniu mikrolęšių židinio nuotoliu ($\approx 190 \mu\text{m}$), po aluminio oksido sluoksnio nusodinimo, židinio nuotolis sumažėja nuo 6 % iki 10 %. Titano oksido atveju $\approx 50 \mu\text{m}$ diametro mikrolęšių židinio nuotolis padidėja nuo 4 % iki 10 %, o $\approx 80 \mu\text{m}$ diametro mikrolęšių židinio nuotolis padidėja nuo 0,5 % iki 3 % (kai pradinis mikrolęšių židinio nuotolis $\approx 160 \mu\text{m}$). Naudojant aluminio arba titano oksidų vienasluoksnes dangas praktikoje, reikėtų atsižvelgti į įtempių sukeltas deformacijas ir gaminant mikrolęšį atitinkamai jo kreivumo spindulį padidinti arba sumažinti priklausomai nuo to, kokia danga ant jo bus nusodinama.

3.3.4 Skaidrinančios dangos optinės ir fizinės charakteristikos

Naudojantis atliktų tyrimų rezultatais buvo suprojektuota ir susintetinta skaidrinanti danga. AR dangą sudarė du sluoksniai: 23 nm storio titano oksido sluoksnis ir 130,8 nm storio aluminio oksido sluoksnis. Tikslas buvo pasiekti mažesnę nei 0,1 % atspindį 633 nm bangos ilgyje, skaidrinamas buvo vienas bandinio paviršius. Eksperimentinė kreivė (grafike žymima eksperimentinė AR) 400-950 nm diapazone gerai sutampa su teorine kreive (teorinė AR). UV spektro dalyje nesutapimą lemia titano oksido sugertis. Kaip matome iš žemiau pateiktų atspindžio spektrų, buvo pasiektas 3,41 % atspindys (įskaičiuotas atspindys nuo antro bandinio paviršiaus). Lyginant su teoriniu atspindžio minimumu, kurį nulemia atspindys nuo kito paviršiaus, su šia skaidrinančia danga pavyko

pasiiekti mažesnį nei 0,1 % atspindį vienam paviršiui. Taip pat, lyginant su nepraskaidrinto pagrindo atspindžiu, šis skaidrinimas atspindį sumažino daugiau nei 3 %.



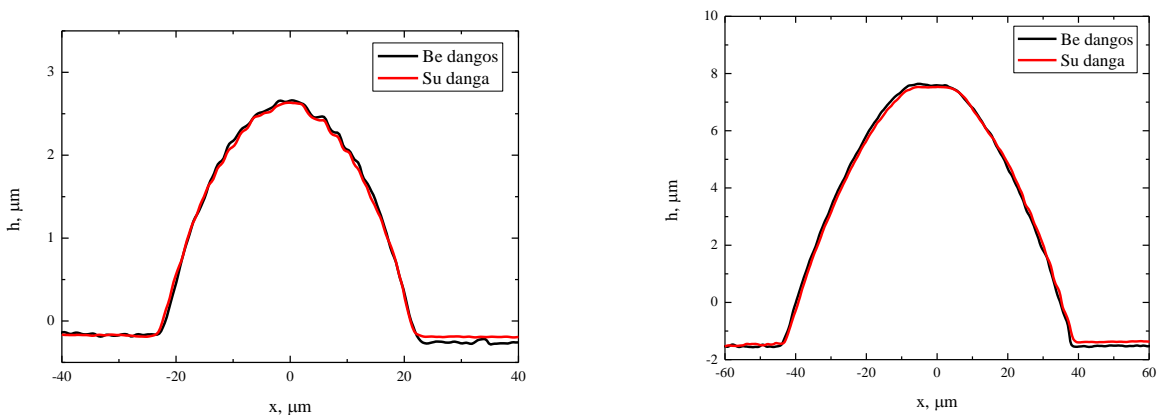
45 pav. Skaidrinančios dangos atspindžio spektras bei jos palyginimas su teoriniu AR dangos spektru.

Plokštiškumas po skaidrinančios dangos nusodinimo matuojamas profilometru, nes interferometro šviesos šaltinio bangos ilgis yra 633 nm, todėl nuo praskaidrinto bandinio paviršiaus atsispindi labai mažai šviesos ir interferometriniai matavimai tokiu atveju yra nekorektiški. Naudojant profilometrinius matavimus buvo nustatyti tempiamieji įtempiai, kurių vertė – 127 MPa.

Kaip ir vienasluoksnių dangų atveju, prieš AR dangos nusodinimą ir po to buvo išmatuoti mažesnio diametro ($\approx 40 \mu\text{m}$) ir didesnio diametro ($\approx 90 \mu\text{m}$) mikrolęšių profiliai ir židinio nuotoliai bei stačiakampių gretasienių ir cilindrų paviršiaus šiurkštumai. 9-oje lentelėje yra pateikti apibendrinti mikrolęšių geometrijos pokyčiai. Po AR dangos nusodinimo lęšių diameteras ir aukštis visiškai nepakito (9 lentelė, 46 paveikslas). Stebimi nežymūs lęšių židinio nuotolio pokyčiai, kurie gali būti matavimų paklaidos (šiuo atveju paklaidos siekia apie 5 %).

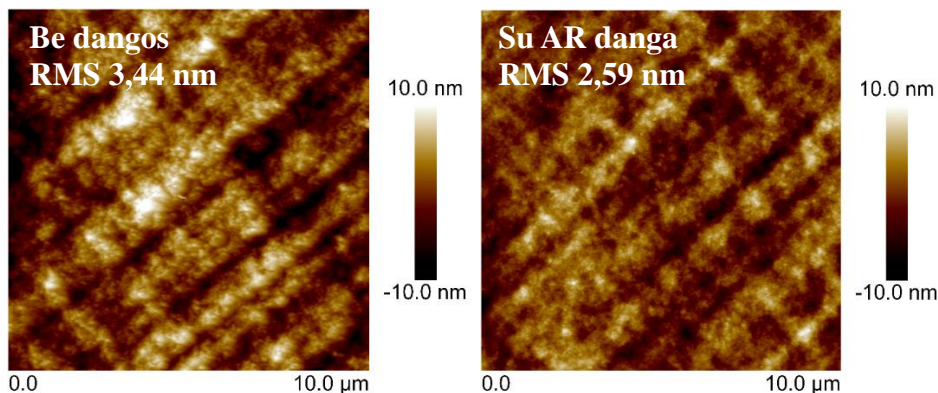
9 lentelė. Mikrolęšių geometrijos pokyčiai po skaidrinančios dangos nusodinimo.

Lęšio nr.	Diameteras, μm	Δh , μm	Δf , μm	ΔR_1 , μm	ΔR_2 , μm
1	44	0	3	0	1,5
2	44	0	3	0	1,5
3	43	0	4	0	2
4	92	0	5	0	2,5
5	95	0	3	0	1,5
6	96	0	6	0	3



46 pav. 40 μm ir 90 μm diametrų lęšių profiliai prieš ir po skaidrinančios dangos nusodinimo.

Išmatavus plokščių mikrostruktūrų (42 pav.) paviršiaus morfologiją pastebėta, kad kaip ir vienasluoksnių dangų atveju, po skaidrinančios dangos suformavimo paviršiaus šiurkštumas sumažėjo (47 pav.). Nusodinamos dangos užpildo mikrodarinių paviršiuje esančius įdubimus, dėl ko paviršius tampa lygesnis ir paviršiaus šiurkštumas sumažėja.



47 pav. Mikrostruktūros paviršius, pamatuotas AFM, prieš skaidrinančios dangos nusodinimą ir po to.

Skaidrinančios dangos storis, lyginant su vienasluoksniomis dangomis, yra beveik dvigubai mažesnis, todėl nusodinus tokią dangą ant mikrostruktūrų, jų aukštis nepasikeičia. Mikrolęšių židinio nuotolis po AR dangos nusodinimo padidėja nuo 1 % iki 3 % (kai pradinis židinio nuotolis $\approx 190 \mu\text{m}$). Nusodinant būtent tokią skaidrinančią dangą ant mikrolęšių, priešingai nei vienasluoksnių dangų atveju, nėra būtina geometrijos korekcija gamybos etape.

PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. ALD technologija nusodinant TiO_2 150 °C temperatūroje terminio proceso atveju yra gaunamas polikristalinis sluoksnis. Nanolaminato struktūra sustabdo kristalizaciją, tačiau sluoksniai pasižymi dideliais optiniais nuostoliais (633 nm bangos ilgyje 13,3 %), kuriuos nulemia sugertis dėl nepilnai įvykusios oksidacijos. Pailginus oksidatoriaus išbuvimą reaktoriuje laiką 3 s buvo suformuotas amorfinis, pasižymintis mažesniais optiniais nuostoliais (633 nm bangos ilgyje 1,1 %) sluoksnis.
2. Plazminio proceso atveju dėl jonų poveikio yra gaunami didžiausio lūžio rodiklio TiO_2 sluoksniai (633 nm bangos ilgyje $n = 2,38$). Terminio proceso atveju yra gaunami mažiausio lūžio rodiklio sluoksniai – 2,27 (633 nm bangos ilgyje), lūžio rodiklis padidėja iki 2,32 naudojant daugiapulsinį režimą, nes tai leidžia pasiekti daugiau reakcijos centrų ir suformuoti tankesnę sluoksnį.
3. Nusodinus 302 nm storio Al_2O_3 dangą ant mikrolęšių dėl įtempių židinio nuotolis sumažėja nuo 6 % iki 10 % (kai pradinis židinio nuotolis $\approx 190 \mu\text{m}$). Nusodinus 301 nm storio TiO_2 dangą ant $\approx 50 \mu\text{m}$ ir $\approx 80 \mu\text{m}$ diametro mikrolęšių dėl įtempių židinio nuotolis atitinkamai padidėja nuo 4 % iki 10 % ir nuo 0,5 % iki 3 % (kai pradinis židinio nuotolis $\approx 160 \mu\text{m}$).
4. Nusodinta skaidrinanti danga tenkina iškeltus kriterijus – pasiektas $< 0,1 \%$ atspindys vienam paviršiui 633 nm bangos ilgyje. Nusodinus skaidrinančią dangą ant mikrolęšių, židinio nuotolis padidėja nuo 1 % iki 3 % (kai pradinis židinio nuotolis $\approx 190 \mu\text{m}$). Skaidrinanti danga sumažina mikrostruktūrų paviršiaus šiurkštumą nuo 3,44 nm iki 2,59 nm.

SANTRAUKA

Darbą atliko: Darija Astrauskytė
Darbo vadovas: dr. Lina Grinevičiūtė

Optinių dangų formavimas ant struktūrizuotų elementų naudojant atominių sluoksnių nusodinimo technologiją

Hibridinis polimeras SZ2080 yra naudojamas mikrooptinių komponentų gamybai dvifotonės polimerizacijos metodu. Esant poreikiui nusodinti optinę dangą ant 3D formos komponento, įprastai naudojamos fizinio garų nusodinimo technologijos gali būti neefektyvios. ALD yra perspektyvi plonų sluoksnių sintezės technologija dėl griežtos sluoksnio augimo greičio kontrolės bei galimybės suformuoti dangą ant sudėtingos formos pagrindu.

Proceso optimizavimas yra būtinas prieš nusodinant optinę dangą. Buvo atliktas titano oksido kristalizacijos tyrimas, kurio metu nustatyta, jog titano oksidas, suformuotas 150 °C temperatūroje oksidatoriumi naudojant vandenį, pasižymi polikristaline struktūra. Nanolaminavimas padėjo išvengti kristalizacijos, bet sluoksnis pasižymi dideliais optiniais nuostoliais regimajame diapazone. Amorfinis, pasižymintis mažesniais optiniais nuostoliais regimajame diapazone TiO₂ sluoksnis buvo suformuotas papildomai išlaikant vandenį reaktoriuje. Taip pat buvo ištirta sintezės technologinių parametrų įtaka sluoksnių lūžio rodikliui. Plazminio proceso atveju buvo gauti didžiausio lūžio rodiklio TiO₂ sluoksniai.

Aliuminio ir titano oksidų vienasluoksnės dangos buvo nusodintos 60 °C. Naudojantis pralaidumo spektrais buvo nustatytos šių sluoksnių lūžio rodiklio ir nuostolių koeficiento dispersijos, kurios buvo naudojamos kuriant skaidrinančios dangos dizainą. Be to, vienasluoksnės dangos buvo nusodintos ant mikrostruktūrų. Po Al₂O₃ nusodinimo mikrolęšių židinio nuotolis sumažėja nuo 6 % iki 10 %, o po TiO₂ nusodinimo židinio nuotolis padidėja nuo 0,5 % iki 10 %. Po abiejų vienasluoksnių dangų nusodinimo mikrostruktūrų paviršiaus šiurkštumas sumažėja.

Nustačius optimalius ALD proceso parametrus, buvo suprojektuota ir suformuota skaidrinanti (AR) danga, susidedanti iš TiO₂ ir Al₂O₃ sluoksnių. Šio tyrimo metu pavyko pasiekti mažesnę nei 0,1 % atspindį 633 nm bangos ilgyje. Po skaidrinančios dangos nusodinimo mikrolęšių geometrija nepakito, o paviršiaus šiurkštumas, kaip ir vienasluoksnių dangų atveju, sumažėjo.

Darbo tikslas: Naudojant atominių sluoksnių nusodinimo technologiją suformuoti skaidrinančią dangą ant mikrostruktūrų, pagamintų iš hibridinio polimero SZ2080.

SUMMARY

Prepared by: Darija Astrauskytė
Research advisor: dr. Lina Grinevičiūtė

The formation of optical coatings on structured elements using atomic layer deposition technology

Hybrid polymer SZ2080 is used for the fabrication of micro-optical components by two photon polymerization technique. Physical vapor deposition is restricted in capabilities to deposit conformal coatings on 3D components. ALD is a promising thin film deposition technique because of strict control of the growth rate and the opportunity to fabricate coating on complex structure substrates.

The optimization of the process is necessary before the deposition. The crystallization of titanium oxide layers was investigated: it was found that after thermal deposition of titanium oxide at 150 °C, the thin film is already polycrystalline. The crystallization of the titanium oxide was inhibited with the nanolaminate structure. However, the optical losses of the nanolaminate in visible spectral region are still high. TiO₂ film synthesized using water exposure has lower optical losses in visible spectral range. The influence of synthesis parameters on refractive index was determined. The highest refractive index of TiO₂ was achieved using plasma enhanced atomic layer deposition process.

Aluminum oxide and titanium oxide singlelayer coatings were synthesized at 60 °C. The refractive indices and optical losses of the manufactured Al₂O₃ and TiO₂ films were evaluated from the transmittance spectra of thin single layers and used for the design of the anti-reflective (AR) optical coating. Also, singlelayer coatings were deposited on microstructures. The focal length of the microlenses reduces from 6 % to 10 % after Al₂O₃ deposition and increases from 0,5 % to 10 % after TiO₂ deposition. In both cases, after deposition the surface roughness of the microstructures is reduced.

In the design of AR coating with $R < 0,1 \%$ for the wavelength of 633 nm, TiO₂ was used as high refractive index material while Al₂O₃ was used as low refractive index material. Modeled design was fabricated and analyzed. The reflection of 0,1 % at the wavelength of 633 nm was reached. The geometry of the microlenses did not change after deposition of the anti-reflective coating. After deposition surface roughness of the microstructures is reduced.

The aim of this paper is to fabricate the antireflective coating, using atomic layer deposition technique, on the microstructures made of hybrid polymer SZ2080.

REZULTATŲ SKLAIDA

Šio darbo rezultatai buvo pristatyti nacionalinėje ir tarptautinėse konferencijose:

1. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys, Martynas Audronis. ALD Process Monitoring and Optimisation by OES-based Gas Analysis. *Society of Vacuum Coaters 2022*, April 30 – May 5 2022, California U.S.
2. Darija Astrauskytė, Mantas Drazdys, Ramutis Drazdys, Darius Gailevičius, Lina Grinevičiūtė. The Formation of Optical Coatings on Hybrid Polymer SZ2080 using Atomic Layer Deposition Technology. *Open Readings 2022*, 15-18 March 2022, Vilnius Lithuania.
3. Darija Astrauskytė, Mantas Drazdys, Ramutis Drazdys. Crystallization Behaviour of Titanium Oxide Thin Films Deposited by Plasma Enhanced and Ozone-Based Atomic Layer Deposition. *Open Readings 2021*, 16-19 March 2021, Vilnius Lithuania.
4. Darija Astrauskytė, Mantas Drazdys, Sabina Kuprėnaitė, Ramutis Drazdys. Titano oksido plonų sluoksnių, suformuotų atominių sluoksnių nusodinimo technologija, kristalizacijos ir optinių savybių tyrimas. *Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija 2021*, spalio 6-8 d. 2021, Vilnius.

PADĖKOS

Dėkoju darbo vadovei dr. Linai Grinevičiūtei už pagalbą ruošiant šį darbą.

Dėkoju dr. Dariui Gailevičiui (VU LTC) už SZ2080 plonų sluoksnių formavimą.

Dėkoju dr. Sabinai Kuprėnaitei (Eksma Optics) už XRD matavimus.

Dėkoju Karoliui Galvanauskui (VU) ir dr. Dariui Gailevičiui (VU LTC) už mikrodarinių gamybą.

Dėkoju Mantui Drazdžiui (FTMC) ir dr. Ramučiiui Drazdžiui (FTMC) už konsultacijas.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Emons, Moritz, et al. Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10 fs laser pulses. *Optical Materials Express*, 2.7: 942, 2012.
2. Ovsianikov, Aleksandr, et al. Ultra-low shrinkage hybrid photosensitive material for two-photon polymerization microfabrication. *ACS nano*, 2.11: 2257-2262. 2008.
3. H.C.M. Knoop, S.E. Potts, A.A. Bol, and W.M.M. Kessels, Ch. 27 - Atomic Layer Deposition (pp. 1101–1134) in Handbook of Crystal Growth, edited by T. Kuech. Elsevier. 2015.
4. O. Stenzel. Optical Coatings. Material Aspects in Theory and Practice. *Springer*, 1:1-15, 7:187-196, 2014.
5. N. Kaiser, H. K. Pulker. Optical Interference Coatings, 60-149, 2003.
6. A. Roorda. Thin film interference. Lecture notes, 2013.
7. V. A. Šalna. Optika. Fizikos olimpas. 2004.
8. Duparré, Angela. Light scattering of thin dielectric films. *Thin films for optical coatings* 1: 273-304, 1995.
9. G. N. Strauss, Mechanical Stress in Optical Coatings, in Optical Interference Coatings, N. Kaiser, and H. Pulker, eds. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
10. Angela Piegari, François Flory. Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications, Second Edition. *Woodhead Publishing*, pp. 3-30, 2018.
11. Royal Society of Chemistry. Chemical Vapour Deposition – Precursors, Processes and Applications, 158–200, 2009.
12. G. Dingemans et al. Plasma-Assisted ALD for the Conformal Deposition of SiO₂: Process, Material and Electronic Properties. *Journal of the Electrochemical Society*, 159, 2012.
13. Niang, Kham M., Guandong Bai, and John Robertson. Influence of precursor dose and residence time on the growth rate and uniformity of vanadium dioxide thin films by atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 38.4: 042401, 2020.
14. Aria, Adrianus I., et al. Parameter space of atomic layer deposition of ultrathin oxides on graphene. *ACS applied materials & interfaces* 8.44: 30564-30575, 2016.
15. Ultratech/Cambridge NanoTech. Savannah S100, S200 and S300 Atomic Layer Deposition systems installation and user manual, 2004.
16. V. Cremers, R. L. Puurunen, J. Dendooven. Conformality in atomic layer deposition: Current status overview of analysis and modelling. *Appl. Phys. Rev.*, t. 6, nr. 021302, 2019.

17. Jin, Chunyan, et al. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakisdimethylamino titanium and ozone. *Nanoscale research letters* 10.1:1-9, 2015
18. Y. W. Kim, D. H. Kim. Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethylamido-titanium and ozone. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29:969-973, 2012.
19. Ratzsch, Stephan, et al. Influence of the oxygen plasma parameters on the atomic layer deposition of titanium dioxide. *Nanotechnology* 26.2: 024003, 2014.
20. J. Musschoot. Advantages and challenges of plasma enhanced atomic layer deposition. Ghent University, 2:1-11, 6:1-15, 2011
21. A. Niskanen, K. Arstila, M. Ritala, M. Leskela. Low-Temperature Deposition of Aluminum Oxide by Radical Enhanced Atomic Layer Deposition. *J. Electrochem. Soc.*, t. 152, nr. 7, F90, 2005.
22. Xie, Qi, et al. Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O. *Journal of applied physics* 102.8: 083521, 2007.
23. H.C. Guo, et al., Recent progress of atomic layer deposition on polymeric materials, *Mater. Sci. Eng.*, 2016.
24. Spagnola, Joseph C., et al., Surface and sub-surface reactions during low temperature aluminium oxide atomic layer deposition on fiber-forming polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 2010.
25. A. Ovsianikov, M. Farsari, and N. Chichkov. Photonic and biomedical applications of the two-photon polymerization technique. *Stereolithography*. Springer, Boston, MA, 257-297, 2011.
26. Koo Sangmo. Advanced Micro-Actuator/Robot Fabrication Using Ultrafast Laser Direct Writing and Its Remote Control. *Applied Sciences* 10.23: 8563, 2020.
27. Lee Kwang-Sup, et al. Recent developments in the use of two-photon polymerization in precise 2D and 3D microfabrications. *Polymers for advanced technologies* 17.2: 72-82, 2006.
28. Baldacchini, Tommaso, ed. Three-dimensional microfabrication using two-photon polymerization: fundamentals, technology, and applications. William Andrew, 2015.
29. Zhou, Xiaoqin, Yihong Hou, and Jieqiong Lin. A review on the processing accuracy of two-photon polymerization. *Aip Advances* 5.3: 030701, 2015.
30. L. Pertoldi, et al. Dynamic mechanical characterization of two-photon-polymerized SZ2080 photoresist. *Journal of Applied Physics* 128.17:175102, 2020.

31. Selimis, Alexandros, Vladimir Mironov, and Maria Farsari. Direct laser writing: Principles and materials for scaffold 3D printing. *Microelectronic Engineering* 132: 83-89, 2015.
32. J. W. Elam, M. D. Groner, S. M. George. Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition. *Review of Scientific Instruments* 73:2981, 2002.
33. Tikhonravov, Alexander V., et al. Optical parameters of oxide films typically used in optical coating production. *Applied Optics* 50.9: C75-C85, 2011.
34. Pullteap, Saroj. Development of an Extrinsic dual-cavity Fiber Fabry-Perot interferometer: Applications to periodic and non-periodic vibration measurements. Diss, 2008.
35. Janssen, Guido CAM, et al. Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers. *Thin Solid Films* 517.6: 1858-1867, 2009.
36. Fantz Ursel. Basics of plasma spectroscopy. *Plasma sources science and technology* 15.4: S137, 2006.
37. A. J. M. Mackus, et al. Optical emission spectroscopy as a tool for studying, optimizing, and monitoring plasma-assisted atomic layer deposition processes. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 28.1: 77-87, 2010.
38. Heil, S. B. S., et al. Plasma-assisted atomic layer deposition of Ta₂O₅ from alkylamide precursor and remote O₂ plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 26.3: 472-480, 2008.
39. Bi, Xiangxin, et al. High rate deposition for the formation of high quality optical coatings. *U.S. Patent* No. 8,865,271. 21 Oct, 2014.
40. D. M. Hausmann, R. G. Gordon. Surface morphology and crystallinity control in the atomic layer deposition (ALD) of hafnium and zirconium oxide thin films. *Journal of Crystal Growth*. 249:251–261, 2003.
41. Xie, Qi, et al. Atomic layer deposition of TiO₂ from tetrakis-dimethyl-amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H₂O. *Journal of applied physics* 102.8: 083521, 2007.
42. C. Jin, B. Liu, Z. Lei, J. Sun. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. *Nanoscale Research Letters*, 10:95, 2015.
43. S. Li. Optimization of precursor pulsing in atomic layer deposition. Master's thesis. *Helsinki University of Technology*, 2008.

44. W.J. Maeng, and H. Kim. Thermal and plasma-enhanced ALD of Ta and Ti oxide thin films from alkylamide precursors. *Electrochemical and solid-state letters* 9.6: G191, 2006.
45. Albertas Žukauskas, et al. Single-step direct laser fabrication of complex shaped microoptical components. *Micro-Optics 2012*. Vol. 8428. International Society for Optics and Photonics, 2012.
46. R. L. Puurunen, W. Vandervorst. Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model. *J. Appl. Phys.*, 96.12: 7686-7695, 2004.
47. Rahtu Antti. Atomic layer deposition of high permittivity oxides: Film growth and in situ studies, 2002.
48. Abadias Grégory, et al. Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 36.2: 020801, 2018.