Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra

Danutė Bakaitytė

NANO-STRUKTŪRINIO SIO₂ PAGRINDU SUFORMUOTŲ AUKŠTO ATSPINDŽIO VEIDRODŽIŲ FORMAVIMAS IR CHARAKTERIZAVIMAS

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminės fizikos studijų programa

Studentas Darbo vadovas Recenzentas Katedros vedėjas Danutė Bakaitytė dr. Tomas Tolenis doc. dr. Alytis Gruodis prof. habil. dr. Valdas Šablinskas

Turinys:

Įvadas
1. Teorinė dalis
1.1 Optinės dangos 4
1.2 Dangų formavimas 6
1.3 Parametrai, įtakojantys plonų sluoksnių formavimąsi 10
1.4 Skulptūrinės dangos 12
1.5 Terminio garinimo technologijos14
2. Metodinė dalis
2.1 Spektrometras
2.2 Atominių jėgų mikroskopas17
2.3 Atsparumo matavimai18
2.4 Bandinių paruošimas29
3. Rezultatai
3.1 Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių charakteristikų priklausomybė nuo
medžiagos nusėdimo ant padėklo greičio22
3.2 Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių charakteristikų priklausomybė nuo
padėklo sukimo dažnio23
3.3 Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių charakteristikų priklausomybė nuo
garinimo kampo
3.4 Daugiasluoksnės skulptūrinės silicio dangos
3.5 Šiurkštumo pokytis daugiasluoksnėms dangoms
3.6 Defektų kiekis daugiasluoksnėse dangose
3.7 Aplinkos įtaka daugiasluoksnių skulptūrinių silicio dangų spektrams 30
3.8 Pažeidimų slenksčio matavimo rezultatai
Rezultatai ir išvados
Summary
Literatūros sąrašas

Įvadas

Optinės dangos yra plačiai taikomos lazerinėse sistemos, nes iš jų galima formuoti veidrodžius, skaidrinančias dangas, šviesos filtrus, poliarizatorius ir kt. Tačiau standartinės optinės dangos, formuojamos iš didelio ir mažo lūžio rodiklių medžiagų, pasižymi sąlyginai žemu lazerio indukuotų pažeidimų slenksčiu. Dažniausia to priežastis yra didelio lūžio rodiklio medžiagos, kurios nėra atsparios naudojant su aukštos galios lazeriais [1]. Formuojant daugiasluoksnes optines dangas, didelio lūžio rodiklio medžiagų paprastai negalima išvengti. Taip yra todėl, kad formuojant optines dangas yra būtinas lūžio rodiklių skirtumas [2]. Dažniausiai tai lemia būtinybę naudoti didelio lūžio rodiklio medžiagą. Čia mums gali padėti skulptūrinių dangų technologija.

Skulptūrinės dangos - tai dangos, formuojamos padėklui esant kampu į nusodinamų garų srautą, kurios pasižymi vidine nanostruktūra. Šios dangos pasižymi lūžio rodikliu, kuris yra mažesnis už tos pačios medžiagos homogeninio sluoksnio lūžio rodiklį. Tai leidžia formuoti dangas su sluoksniu iš mažo lūžio rodiklio medžiagos (pavyzdžiui SiO₂) ir skulptūrinių sluoksnių, kurie pasižymi dar mažesniu lūžio rodikliu. Tokiu būdu galima formuoti dangas, pasižyminčias aukštu lazerio indukuotų pažeidimų slenksčiu. Nors optinės dangos, formuojamos iš standartinių ir skulptūrinių sluoksnių, jau demonstruoja aukštus optinius rodiklius plačiajuostėse, plataus kampo [3] ir atspindį mažinančiose dangose [4] ir buvo nagrinėjamos jau kelis dešimtmečius, tačiau beveik nebuvo nagrinėjama tokių dangų pažeidimo slenksčio matavimai.

Taigi šio darbo tikslas: optimizuoti aukšto atspindžio veidrodžiams formuoti naudojamų nano-struktūrinių SiO₂ sluoksnių formavimo parametrus.

Darbo tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti tokie uždaviniai.

- Ištirti medžiagos garinimo greičio, padėklo kampo ir padėklo sukimosi dažnio įtaką skulptūrinių SiO₂ sluoksnių charakteristikoms.
- Ištirti daugiasluoksnių SiO₂ skulptūrinių dangų optinių ir struktūrinių charakteristikų priklausomybes nuo garinimo parametrų.

1 Teorinė dalis

1.1 Optinės dangos

Paprasčiausios optinės dangos yra plonas metalo sluoksnis, pavyzdžiui aliuminis, kuris nusodintas ant stiklo paviršiaus suformuoja veidrodį. Priklausomai nuo to, kokių veidrodžio savybių norima, pasirenkamas ir atitinkamas metalas. Aliuminis yra pigiausias ir dažniausiai dangoms naudojamas metalas. Jis leidžia suformuoti veidrodį, kurio atspindžio koeficientas matomos šviesos diapazone yra apie 88% - 92%. Sidabras yra brangesnis metalas ir atspindi 95% - 99% šviesos net infraraudonųjų spindulių ruože, bet prastai atspindi (<90%) mėlyname ir ultravioletiniame spindulių diapazone. Brangiausias metalas yra auksas, kuris puikiai atspindi šviesą (98% - 99%) infraraudonųjų spindulių diapazone, bet turi ribotą atspindį bangos ilgiams, mažesniems nei 550 nm.

Kitas svarbus optinių dangų tipas yra dielektrinės dangos. Joms naudojami dielektriniai sluoksniai, kurie yra sudaryti iš skirtingo lūžio rodiklių medžiagų. Kruopščiai parenkant sluoksnių charakteristikas (sluoksnių medžiagas, struktūrą, sluoksnių storius ir jų skaičių), galime suformuoti įvairias dangas - tokias, kaip skaidrinančios dangos, kurios stiklo paviršiaus Frenelio atspindžio koeficientą sumažina iki mažesnio nei 0,1% - arba labai gerai atspindinčias dangas, kurių atspindžio koeficientas viršija 99,99% tam tikrame bangos ilgių diapazone. Keičiant dangos struktūrą, yra galimos ir įvairios tarpinės atspindžio koeficiento vertės norimam bangos ilgių ruože. Taip galime suformuoti šviesos daliklius, kurie šviesą padalina į du pluoštus, norimu santykiu. Optinių dangų struktūrą galime suformuoti taip, kad paviršius praleistų tik siaurą bangos ilgių ruožą (šviesos filtras). Dėl dielektrinių optinių dangų universalumo jos taikomos daugelyje modernių prietaisų, tokiuose kaip lazeriai, mikroprocesoriai, interferometrai ir kt [5].

Metalinės ir dielektrinės dangos yra naudojamos labai plačiai, tačiau ne visose srityse jos yra tinkamos. Vystantis technologijoms, vis dažniau reikia ne tik šviesai, bet ir elektrai laidžių dangų. Tokios dangos vadinamos šviesai ir elektrai laidžiomis dangomis. Dažniausiai šios dangos garinamos iš indžio - alavo oksido mišinio. Šioms dangoms taikomi tokie reikalavimai: šviesos pralaidumas didesnis nei 80% ir elektrinė varža mažesnė nei 1 k Ω . Šios dangos plačiai taikomos gaminant saulės elementus, liečiamus ekranus ir kitus prietaisus [6].

Turint omenyje tokį platų optinių dangų pritaikymą, reiktų įsigilinti ir į fizikinius jų principus. Šviesai krintant į optinę dangą, dėl skirtingų oro, pagrindo ir optinės dangos sluoksnio lūžių rodiklių, šviesa yra padalinama į pluoštus (1 pav.). Pluoštų elektromagnetinės bangos persikloja ir sumuojasi pagal superpozicijos principą. Persiklojimo metu susidaro nauja atstojamoji banga, kurios amplitudė lygi dedamųjų bangų amplitudžių sumai. Kadangi energija proporcinga amplitudės kvadratui, tai atstojamosios bangos energija bendruoju atveju nėra lygi dedamųjų bangų energijų sumai, nes sumos kvadratas nelygus kvadratų sumai [7].

Imkime pavyzdį: pagrindas padengiamas skaidriu dielektriku, kuris tenkina sąlygą $n_0 < n_1$, kai pagrindo lūžio rodiklis yra n_0 , o dielektriko lūžio rodiklis - n_1 . Dielektrinio sluoksnio storis hparinktas taip, kad jo optinis storis $h \cdot n_1$ būtų lygus $\lambda_0/4$ (λ_0 - krentančios šviesos bangos ilgis). Atsispindinčios šviesos kiekis nuo paviršiaus didėja, nes šviesos pluoštai, atsispindėję nuo pagrindo ir nuo dielektriko (1 pav.), stiprina vienas kitą sukurdami konstruktyvią interferenciją. Abiejų pluoštų bangos yra vienodų fazių, nes abi pasislenka per π . Pirmosios bangos atveju tai vyksta dėl atsispindėjimo nuo optiškai tankesnės medžiagos, antrosios bangos atveju atsilikimą per π lemia bangos sklidimas sluoksnyje į vieną pusę ir atgal. Bangų eigos skirtumas

$$\Delta = 2hn\cos\beta + \frac{\lambda_0}{2} \approx 2\frac{\lambda_0}{4} + \frac{\lambda_0}{2} = \lambda_0$$

tenkina konstruktyvios interferencijos maksimumo sąlygą (1 pav). Atspindžio koeficientą galima dar labiau padidinti, naudojant dielektrikų sluoksnius su pakaitomis dengiamais didelio (n_1) ir mažo (n_2) lūžio rodiklio medžiagomis (2 pav.). Jeigu šių medžiagų optiniai storiai vienodi ir lygūs $\lambda_0/4$, tokiu atveju sandūroje atsispindėjusios bangos bus vienodų fazių ir interferuodamos viena kitą stiprins. Dengiant tokias dielektrines dangas, galime gauti itin didelį atspindžio koeficientą (>99,99%). Deja, dėl skirtingų dangų savybių skirtingiems bangų ilgiams itin didelį atspindžio koeficientą galima gauti tik ribotame bangų ilgių ruože.



1 pav. Šviesos atspindys nuo vieno sluoksnio dielektrinės dangos

2 pav. Šviesos atspindys nuo daugiasluoksnės dielektrinės dangos Dielektrinėmis dangomis galima ne tik didinti atspindžio koeficientą, bet galima jį ir sumažinti, sukuriant skaidrinančias dangas. Tokiu atveju reikia parinkti dielektriką, kurio lūžio rodiklis būtų mažesnis už padėklo ($n < n_0$) ir optinis sluoksnio storis $hn = \lambda_0/4$. Tokiu atveju, šviesos, krentančios į dangą, atsispindėjusios bangos yra priešingų fazių ir silpnina viena kitą.

1.2. Dangų formavimas

Ploni sluoksniai formuojami, atomams jungiantis į saleles, kurios auga, prie jų jungiantis vis naujiems atomams. Proceso metu svarbų vaidmenį vaidina dalelių adsorbcija, cheminiai sąryšiai ir kiti veiksniai. Visuotinai priimta, kad yra trys dangos augimo ant paviršiaus metodai, jie schematiškai pavaizduoti 3 paveiksle. Salų arba Volmero-Veberio (Volmer-Weber) metodu (3 pav. (a)) atomai, krentantys į paviršių, dalį savo energijos perduoda pagrinduko gardelei, taip sudarydami silpną ryšį su padėklu (adsorbuojasi) [8]. Adsorbuotas atomas, gavęs pakankamai energijos iš kitų į pagrinduką krentančių atomų, gali desorbuotis nuo paviršiaus, tačiau dažniausiai šis atomas difunduoja paviršiumi, atiduodamas dalį savo energijos padėklui arba kitiems atomams, kol jo kinetinė energija pasiekia minimalią vertę. Tai vadiname atomo nusėdimu. Tokie nusėdę atomai sudaro mažas grupes, kurios išauga į saleles. Taip nutinka, nes atomai labiau linkę jungtis vieni su kitais nei su paviršiniais pagrindo atomais. Toliau augant saloms, jos jungiasi vienos su kitomis ir formuoja vientisa sluoksni. Sluoksnio arba Franko-van der Merve (Frank-van der Merwe) metodu (3 pav. (b)) danga formuojasi priešingu būdu. Kadangi atomai labiau linkę jungtis prie pagrindo atomų nei vienas prie kito, tai nusėde atomai jungiasi, sudarydami užbaigta sluoksnį ant paviršiaus, ant kurio po to susidaro naujas sluoksnis. Trečias sluoksnio augimo metodas - tai kombinuotas sluoksnio ir salos arba Stranskio-Krastanovo (Stranski-Krasanov) metodas (3 pav. (c)), kuris yra įdomus tarpinis atvejis. Šiuo atveju ant pagrindo susiformuoja vienas ar keli medžiagos sluoksniai ir vėliau ant šių sluoksnių pradeda formuotis salos, kurios didėdamos ir besijungdamos sudaro užbaigtą sluoksnį. Nesvarbu, kurį metodą pasirinktume, susiformavus dangos sluoksniui prasideda tūrinė difuzija, kuriai reikalinga aukšta pagrinduko temperatūra. Šio proceso metu galutinai susiformuoja dangos mikrostruktūra.

Procesai, vykstantys atomams ir molekulėms jungiantis su paviršiumi, pavaizduoti 4 paveiksle. Molekulė nebūtinai jungiasi prie padėklo toje vietoje kur nusileidžia. Taigi apibrėžiamas r - prisijungimo prie padėklo spindulys, matuojamas m⁻²s⁻¹ ir išreiškiamas formule [9]:

$$r = p\sqrt{\pi mkT}$$

kur p yra dujų slėgis, m yra molekulės masė, k yra Bolcmano konstanta ir T- šaltinio temperatūra. Apibūdinant atskirus atomus ant padėklo, naudojama atomų koncentracija (N_I/N_0) , kur $N_I(t)$ – atomų tankis, N_0 – laisvų vietų skaičius ant padėklo ploto vienetui. Taigi laisvas atomas gali laisvai judėti ant viso paviršiaus, kol jis išgaruoja nuo paviršiaus, jungiasi į dvimates arba trimates grupes (sluoksniai arba salos) arba jungiasi prie jau egzistuojančių grupių. Visi šie procesai galimi tiek tobulam teoriniam padėklui, tiek ir realiomis sąlygomis. Tačiau realiame padėkle atsiranda ir du nauji procesai – tai jungimasis su padėklo atomais, ties padėklo nelygumais (rėžiais) ir jungimasis prie pašalinių molekulių (šiukšlių/defektų).



3 pav. Dangų augimo modeliai: a) Volmero-Veberio, b) Franko-van der Merve, c) Stranskio-Krastanovo.

Kiekvienas iš anksčiau minėtų procesų apibūdinamas charakteringu laiku, kuris priklausys nuo atomų koncentracijos ir dydžių. Jei minėti procesai termiškai aktyvūs, tokiu atveju charakteringas laikas kis priklausomai nuo aktyvacijos energijos ir dažnio. 4 pav. pavaizduotas išgaravimas nuo paviršiaus. Atomas, silpnai surištas su paviršiumi, gali vietoj jungimosi su kitais dangą formuojančiais atomais arba pagrindo atomais vėl atitrūkti. Šis procesas apibūdinamas laiku kuris priklauso tiek nuo padėklo temperatūros, tiek nuo padėklo virpesių dažnio, tiek nuo kitų parametrų. 4 pav. galime matyti kelias svarbias energijas: išgaravimo nuo padėklo energiją (E_a),difuzijos energiją (E_d), jungimosi į mažas grupes, kurių dydis *j*, energiją (E_j), augimo iki vadinamo "kritinio" branduolių, kurių dydis *i*, energiją (E_i). Kai didelės grupės gali nykti taip pat, kaip ir augti dėl pusiausvyros absorbcijos sąlygų, tai garavimo energija (fazinio virsmo šiluma) dvimatė (2D, ant paviršiaus) ir trimatė (3D, kol dar yra laisva), taip pat gali daryti įtaką. Tačiau augant dangos sluoksniui ir dangai storėjant šie modeliai nebetinka, juos pakeičia Thornton modelis.

Thornton modelis tik papildė Movchan ir Damchishin modelį. Šie mokslininkai padarė išvadą, kad optinės dangos gali būti apibūdinamos trimis T_P/T_L santykio zonomis (čia T_P – padėklo temperatūra, o T_L – medžiagos lydymosi temperatūra), kurių kiekviena turi sau būdingą struktūrą ir fizikines savybes[10], šios zonos pavaizduotos 5a paveiksle.

Pirmoje zonoje ($T_P/T_L < 0,3$) pasireiškia šešėliavimo efektas. Šis efektas pasižymi būdinga garuojančios medžiagos atomų ir padėklo paviršiaus šiurkštumo sąveika. Kadangi atomų sklaidos nepakanka įveikti šešėliavimui, tai lemia, kad adatos formos kristalai atsiranda iš palyginti nedaug branduolių (daugiau atomų jungiasi su pagrindo iškylimais, mažiau – su įdubimais). Kristalams didėjant jungiasi vis daugiau atomų prie kristalų šonų ir formuojasi apversto kūgio formos kristalai. Jų viršūnėse yra sferinės kepurėlės. Tokie kristalai formuoja plėvelę, kurioje lieka dideli tarpai tarp kristalų (iki kelių nm). Vidiniai kristalai yra neapibrėžti, didelis dislokacijos tankis. Kristalų skersmuo didėja didėjant T_P/T_L , paviršiaus sklaida ir aktyvacijos energijos - mažos.



4 pav. Schematiškai pavaizduoti dangos augimo procesai ir charakteringos energijos.

Antroje zonoje ($0,3 < T_P/T_L < 0,5$) prasideda antrinė kristalizacija, kurios metu kūginių kristalų skersmuo didėja, bet vis dar priklauso nuo T_P/T_L . Tarpai tarp kūgių mažėja, tarpų difuzija vyksta visoje dangoje, o kūgiai įgyja į stačiakampius panašią formą. Per antrinę rekristalizaciją tobulėja dangos struktūra. Dominuoja paviršinė difuzija.

Trečioje zonoje ($0.5 < T_P/T_L < 1$) susidaro lygiausia ir mažiausiai porėta medžiagos struktūra, turinti kristalų savybes. Dominuoja tūrinė difuzija.

Thorntonas pridėjo papildomą zoną tarp pirmos ir antros zonų ir pavadino ją *T* zona (5b pav). Ši zona dangos formavimosi procese galima tik tuo atveju, jei atomams suteikiama papildoma energija (naudojamas jonų šaltinis, joninis dulkinimas). Sumažėja paviršiaus šiurkštumo ir šešėliavimo įtaka. Šioje zonoje formuojasi kūgiai jau panašėjantys į stačiakampius, danga formuojasi daug tankesnė nei 1 zonoje [11].



5 pav. Dangos struktūros modeliai: a) Movchan ir Demchishin modelis, b) Thorntono modelis. Adaptuota pagal [11].

Thorntono modelis einant laikui buvo ir toliau tobulinamas. 2010 metais Andre Anders pasiūlė naują medžiagos struktūros schemą (6 pav.). Nors dangos formavimuisi įtakos turi daug pirminių parametrų, tokių kaip taikinio srovė, įtampa, slėgis ar padėklo atstumas, tačiau šie parametrai nepraktiški palyginimams ar fundamentinei analizei. Todėl Anders pasiūlytoje schemoje parodyti 2 parametrai, kurie tiesiogiai kontroliuoja sluoksnio augimo procesą. Apibendrinta temperatūra T* (logaritminė skalė), įskaitant padėklo temperatūrą ir bet kokį šios temperatūros kitimą dėl potencinės energijos gautos iš nusodinamos ant pagrindo dalelės. Sunormuota energija E* (logaritminė skalė) naudojama apibūdinti energijos pokytį ir kaitimą dėl nusodinamų dalelių kinetinės energijos. Papildomai ant trečios ašies atidedamas storis, kuris priklauso nuo dangos sutankinimo, dulkinimo, taip pat įtraukiamas ir ėsdinimo poveikis.

Kylant padėklo temperatūrai vyksta perėjimas iš akytos struktūros fazės (1 zona), link tankiai susigrūdusių grūdų pluoštų fazės (T zona), toliau kylant temperatūrai struktūra darosi panaši į koloninę grūdinę (2 zona) ir galiausiai kristalinė struktūra (3 zona), kitaip dar vadinamą atskirtų kristalų zona. Kaip joninio bombardavimo rezultatas, šiluminė energija pakeičiama kinetine, todėl tampa galimos panašios struktūros su skirtingais energijos ir temperatūros deriniais, kuriems konkuruojant galime gauti defektų generavimą, atkaitinimo efektą, grūdų kūrimąsi ir kristalų augimą. Taigi visos 4 zonos (1, T, 2, 3) yra apribotos įstrižomis linijomis. Tačiau per intensyvus

bombardavimais jonais veda prie jau suformuotos dangos dulkėjimo ir sluoksnio storio mažėjimo. Realybėje schema gali būti žymiai sudėtingesnė, ypač jei pridėsime papildomą etapą, kai nusodinamas junginys iš kelių medžiagų su skirtingomis lydymosi temperatūromis.



6 pav. Medžiagos struktūros zonų schema. Čia T* - medžiagos nusodinimoant padėklo temperatūra, E* - energijos srautas, t* - grynasis storis. Tarp zonų ribos yra laipsniškos ir pateiktos tik iliustracijai. Adaptuota pagal [12].

1.3Parametrai, įtakojantys plonų sluoksnių formavimąsi

Santykis tarp proceso parametrų ir dangos savybių žinomas jau seniai. Šį santykį apibendrino Ritter [13], žiūrėti 1 lentelę. Vienas stačiakampis nusako priklausomybę, du stačiakampiai – stiprią priklausomybę, o pusė stačiakampio – tik galimą priklausomybę. Iš lentelės galima pastebėti, kad dangos savybių ir proceso parametrų sąveika yra labai sudėtinga, ypač, kai vieno parametro pakeitimas gali pakeisti net kelias savybes. Paimkime kaip pavyzdį temperatūrą: vienintelė jos savybė, dėl kurios lentelės autorius abejoja, yra pralaidumas ir prie jo nurodė tik galimą priklausomybę. Tačiau sidabro monosluoksnio pavyzdys šias abejones puikiai išsklaido. Jo pralaidumas mažėjo didėjant nusodinimo temperatūrai. Greitas pralaidumo mažėjimas pastebėtas padėklo temperatūrai išaugus iki 200°C. Šį mažėjimą lėmė greitas šiurkštumo didėjimas [14]. Šiurkštumo didėjimas įtakojo didesnę šviesos sklaidą nuo paviršiaus [15]. Ši sidabro savybė buvo aprašyta 2006 metais. Taigi ir kitos savybių priklausomybės per daugiau nei 30 metų gali būti išaiškėjusios.

Sluoksnio savybė	Padėklo medžiaga	Padėklo švarumas	Garinama medžiaga	Garinimo metodas	Greitis	Slėgis	Dujos	Temperatūra
Lūžio rodiklis								
Pralaidumas								
Sklaida								
Storio pasiskirstymas								
Įtempimai								
Sukibimas								
Kietumas								
Temperatūros stabilumas								
Netirpumas								
Atsparumas lazerio spinduliams								
Defektai								

1 lentelė. Sluoksnio savybių priklausomybė nuo proceso parametrų [13].

1 lentelėje parodyta, kaip dangos savybes įtakoja 8 garinimo parametrai, bet tai ne visi dangų struktūrą įtakojantys parametrai. Sugalvojama vis daugiau būdų, kaip galima gerinti dangų kokybę. Dabar jau įprastas metodas pagerinti storių tolygumą optinių dangų sistemoms yra paprastas arba planetarinis sukimas [16]. Sukimas buvo įvestas, nes sunku sukomplektuoti tokį dangų dengimo aparatą, kuris tolygiai dengtų didesnį plotą. Dažniausiai neišvengiama dangų storių netolygumų dėl

padėklų nevienodo nuotolio iki dulkinamos/garinamos medžiagos. Storių netolygumai lemia, kad gaunamos dangos su lūžio rodiklio ir pralaidumo netikslumais. Paprasto sukimo atveju sukamas kupolas su jame esančiais padėklais. Šiuo atveju dangos tolygumas priklauso nuo atstumo iki kupolo centro. Planetarinio sukimo atveju į besisukantį kupolą dedasi padėklai, kurie taip pat sukasi. Pritaikius planetarinį sukimą dangos tolygumas gaunamas geriausias, galima garinti tikslesnes dangas ant didesnių padėklų.

Dar viena dangų gerinimo "gudrybė", naudojama jonapluoščio dulkinimo ir garinimo elektronų pluoštu technologijose – joninis asistavimas. Jis padeda padidinti nusodinamų atomų energiją. Didesnės energijos atomai būna aktyvesni, dėl to padidėja sluoksnio tankis ir lūžio rodiklis. Plonus sluoksnius kontroliuojant aukštos energijos jonais, pagerėja sukibimas, galime kontroliuoti paviršiaus tekstūrą ir sumažinti vidinius įtempimus [17].

1.4 Skulptūrinės dangos

Skulptūrinės dangos skiriasi nuo įprastų optinių dangų tuo, kad yra garinamos padėklui esant kampu į garinamos medžiagos dalelių srautą. Tokia padėklo padėtis lemia, kad augantis dangos sluoksnis formuojasi į tam tikrą struktūrą, kuri priklauso nuo padėklo pasukimo kampo ir padėklo sukimosi aplink savo ašį. Skulptūrinės dangos formuojamos medžiagą garinant įvairiomis technologijomis, viena iš jų yra elektronų pluošto technologija [18]. Tokiu būdu danga pasižymi porėtumu. Tiksli porėtumo kontrolė leidžia garinti medžiagas, kurių lūžio rodiklis svyruotų tarp oro ir grynos medžiagos lūžio rodiklio. Dėl susidarančių sąlygų, ribojančių atomų mobilumą, naudojant fizinį garų nusodinimą, danga formuodamasi ant kampu į garinamos medžiagos srautą esančių padėklų kurie sukasi aplink savo ašį. Tokia technologija yra efektyvus metodas kurti skirtingas periodines mikrostruktūras, tokias kaip sraigtas, zigzagas, kolonos ir kitos.

Naudojant kampu pakreiptą padėklą, sukuriamos sąlygos saviorganizuojančios skulptūrinės dangos augimui. Šiuo metodu formuojamų dangų parametrus galime kontroliuoti. Tai tokie fiziniai parametrai, kaip formos, dydžiai, jų struktūros. Yra galimybė užgarinti trijų dimensijų nanostruktūras [19].

Ankstesniame skyriuje nagrinėjome optinių dangų susidarymo modelius. Taip pat ir modelius, kurie yra paremti medžiagos lydymosi ir pagrindo temperatūrų santykiu. Kalbant apie skulptūrines dangas reiktų remtis Thornton pasiūlytu modeliu dangos augimui. Šis modelis dangos augimą yra suskirstęs į penkias zonas pagal medžiagos lydymosi ir pagrindo temperatūras [20].

Kalbant apie skulptūrines dangas, didžiausią dėmesį reiktų koncentruoti į pirmąją zoną, kurioje beveik nepasireiškia difuzija, todėl galima laikyti, kad atomai kondensuojasi, t.y. nusėda ir lieka toje vietoje, kur buvo nusėdę. Būtent šis režimas mums leidžia naudoti garų nusodinimą ant kampu į medžiagos garų srautą nukreiptą bandinį. Jei bandinio kampas yra pakankamai didelis (> 70 °), tai tokio bandinio atžvilgiu medžiagos garų srautas nėra vienalytis, atsiranda vietų, kur garų nusodinimas neveiks dėl šešėliavimo efekto (7 pav.).



7 pav. Šešėliavimo efektas dangoje. Kairėje dangos užuomazga, dešinėje - dangos augimas.

Pirmieji atsidarę dariniai meta šešėlį ant dalies ploto, kur jau nebepradeda augti danga ir danga auga tik ant pirmųjų nusodintų vietų. Tai dar galima būtų aiškinti kaip dominuojančiais ir nedominuojančiais plotais. Tie plotai, kur pirmiausiai nusėdo garų dalelės, virsta dominuojančiais ir neleidžia dalelėms nusėsti už savęs esančiame plote, taip danga auga įstrižai į garinamos medžiagos šaltinį. Norint gauti didžiausią galimą efektą, būna naudojamas kolimuotas garų srautas ir optimalus atstumas nuo garinamos medžiagos [19]. Priklausomai nuo garinimo parametrų skulptūrinės dangos gali formuotis su skirtingomis mikrostruktūromis. Jei padėklas bus pakreiptas kampu į medžiagos srautą ir nesukamas formuosis kampu į dangą auganti koloninė struktūra (8 a) paveikslas). Jeigu padėklą lėtai suksime apie savo ašį susiformuos spiralinė struktūra (8 b) paveikslas). Greitai sukant padėklą aplie savo ašį gausime statmenai paviršiui augančias kolonas (8 c) paveikslas),



8 pav. Skulptūrinių struktūrų skenuojančio elektronų mikroskopo nuotraukos: a) kampu augintas sluoksnis be sukimo; b) naudojant lėtą sukimą; c) naudojant greitą sukimą. Adaptuota pagal [21].

Skulptūrinės optinės dangos leidžia formuoti sluoksnius, kurių lūžio rodiklis svyruotų tarp oro ir grynos medžiagos lūžio rodiklio [22]. Tokiu atveju daugiasluoksnėse optinėse dangose nebūtina naudoti medžiagų su dideliu lūžio rodikliu, nes optinės dangos formuojamos naudojant mažo lūžio rodiklio medžiagos standartinius ir skulptūrinius sluoksnius. Optinės dangos, formuojamos iš standartinių ir skulptūrinių sluoksnių, jau demonstruoja aukštus optinius rodiklius plačiajuostėse, plataus kampo [3] ir atspindį mažinančiose dangose [4].

1.5 Terminio garinimo technologijos

Optinėms dangoms dengti šiais laikais yra sugalvota daugybė įvairiausių technologijų: cheminis nusodinimas, jonapluoštis dulkinimas, magnetroninis dulkinimas, terminis garinimas ir kitos. Dulkinimo technologijos paremtos ne medžiagos garinimu, o medžiagos dalelių išmušimu iš taikinio, bombarduojant didelės energijos atomų srautu. Toks erdvėje apibrėžtas atomų srautas gaunamas elektrinio išlydžio plazmoje metu ir įgreitinamas iki reikiamų energijų elektriniame lauke. Įgreitintas atomų srautas bombarduoja taikinį, ir išmušti taikinio atomai yra nusodinami ant padėklų, kur formuojama danga. Yra išskiriamos dvi tokio tipo technologijos - jonapluoštis dulkinimas ir magnetroninis dulkinimas, kurios skiriasi tik būdais nukreipiančiais jonus link taikinio [23]. Terminio garinimo esmė yra šildyti medžiagą iki garavimo temperatūros. Tokį garavimą galima sukelti dviem būdais. Pirmasis - naudojant elektronų pluoštą, kai yra įkaitinama ne visa medžiaga, o tik sritis į kurią yra nukreiptas elektronų pluoštas. Antrasis būdas - naudojant varžinį garintuvą, kuriame visa lovelyje esanti medžiaga yra kaitinama iki garavimo temperatūros.

Garinimo elektronų pluoštu metu, medžiaga patalpinama į vandeniu aušinamą varinį tiglį (9 pav.). Ją elektronų pluoštas kaitina iki garavimo temperatūros. Tokiu metodu garinant medžiagą, ji negali chemiškai reaguoti su aplinka, taip sumažėja dangų užteršimo garintuvo medžiaga rizika.

Garinimo elektronu pluoštu technologija yra viena iš universaliausių ir labiausiai paplitusių, tačiau turi savo trūkumų. Naudojant šią technologiją, dėl mažos nusodinamų molekulių energijos užgarintų optinių dangų lūžio rodiklis mažesnis, dangos nėra tankios, dėl to jos yra nepatvarios [24]. Tačiau būtent maža nusodinamų molekulių energija mums leidžia formuoti skulptūrines optines dangas.

Varžinis garinimas yra paprasčiausia optinių dangų dengimo technologija (10 pav). Garinama medžiaga dažniausiai dedama į lovelį, kuris šyla per jį tekant elektros srovei. Šylantis lovelis kaitina medžiagą, kuri garuoja ant padėklo. Garinimo kameroje palaikomas $\sim 10^{-4}$ Pa vakuumas. Lovelis gaminamas iš aukštą lydymosi temperatūrą turinčių medžiagų (tantalo, volframo, molibdeno).

Didžiausias varžinio garinimo technologijos trūkumas, tai jog galima garinti tik tokias medžiagas, kurių lydymosi temperatūra žymiai mažesnė už lovelio lydymosi temperatūrą. Kitu atveju kartu su garinama medžiaga gali išgaruoti ir lovelio medžiagos molekulių, taip sumažės dangos homogeniškumas, padaugės priemaišų dangoje ir padidės pro dangą praeinančios šviesos sugerties koeficientas. Didžiausias šios technologijos privalumas - galimybė garinti fluoridų, sulfidų, selenidų mišinius, metalus.



9 pav. Prietaiso, garinančio elektronų pluošto būdų, principinė schema.



10 pav. Principinė varžinio garinimo prietaiso schema.

2 Metodika

2.1 Spektrofotometras

Šiame darbe matuoti bandinių pralaidumų spektrams buvo naudojamas Perkin Elmer pagamintas spektrofotometras "Lamda 950 UV-VIS". 11 pav. pavaizduota spektrofotometro, naudojamo pralaidumo spektrui $T(\lambda)$ matuoti.



11 pav. Spektrofotometro principinė schema.

Šviesai perėjus per filtrus, į monochromatorių patenka reikiamų bangos ilgių šviesos spinduliuotė. Jai sklindant per gardelę, spinduliuotė atsispindi ir gauname spektrą. Sukant gardelės ratą, vis kitas bangos ilgių ruožas patenka į plyšį. Plyšio plotis apsprendžia, kokio bangos ilgių ruožas bus praleistas. Perėjusi per du monochromatorius, kurie suderinti praleisti vienodo bangos ilgio spinduliuotę, šviesa nukreipiama į sukamąjį laikiklį, kuris atlieka spinduliuotės daliklio funkciją. Šis sudarytas iš šviesai nepralaidžios medžiagos, veidrodžio ir apertūros. Atsisukus veidrodžiui, spinduliuotė sklinda link veidrodžio V2' ir nuo jo atsispindėjusi sklinda per bandinį. Spinduliuotė išėjusi iš bandinio ir atsispindėjusi nuo veidrodžių V3', V4', V5' patenka į šviesos

intensyvumą matuojantį detektorių. Atsisukus laikiklio tarpui, šviesa, atsispindėjusi nuo veidrodžių V1 ir V2, nieko nekliudoma suvaikščiojusi pro veidrodžius V3, V4, V5 patenka į detektorių. Atsisukus šviesai nepralaidžiai medžiagai, detektorius registruoja bazinį signalą. Pralaidumo spektras $T(\lambda)=I_1(\lambda)/I_2(\lambda)$ išmatuojamas, registruojant intensyvumų $I_1(\lambda)$ ir $I_2(\lambda)$ santykio priklausomybę nuo bangos ilgio λ . Čia I₁ žymi šviesos intensyvumą, praėjusį pro bandinį, o I₂ – intensyvumą, šviesai sklindant tokį patį kelią oru, tik nekertant bandinio.

2.2. Atominės jėgos mikroskopas

Atominės jėgos mikroskopas naudojamas bandinio šiurkštumo matavimams. Matuojant nelygumus bandinio paviršiuje, per jį "važiuoja" adata. Jos vertikali padėtis keičiasi dėl sąveikos su paviršiaus atomais. Lazerio spindulys nukreipiamas į adatos galiuką, nuo kurio atsispindėjęs patenka į detektorių, kuris išmatuoja šviesos intensyvumo skirtumą ir paverčia jį elektros impulsu (12 pav.). Pagal šį nuokrypį mes galime spręsti apie bandinio paviršiaus nelygumus. Atominės jėgos mikroskopas turi 3 pagrindinius režimus: kontaktinį, bekontaktį ir virpančio zondo.



12 pav. Atominės jėgos mikroskopo veikimo schema.

Atominės jėgos mikroskopui dirbant kontaktiniame režime, adata (dar vadinama zondu) visada liečiasi su paviršiumi ir jos nuokrypį sukelia tik stūmos jėga, susidariusi tarp paviršiuje esančių atomų ir adatos galiukų atomų.

Bekontaktiniame režime adatėlė nesiliečia su bandinio paviršiumi. Adatėlė virpa pastoviu dažniu, kurio amplitudė yra iki 10 nm. Priartėjus prie paviršiaus, van der valso jėga, kuri yra

stipriausia nuo 1 nm iki 10 nm virš paviršiaus, arba bet kuri kita jėga, esanti virš bandinio paviršiaus, sumažina rezonansą tarp zondo dažnio (kuris dėl sąveikos yra pakeičiamas) ir vidinio dažnio. Taip registruojant dažnių kitimus yra piešiama paviršiaus nuotrauka. Matuojant kietą paviršių tarp kontaktinio ir bekontakčio režimo, didelio skirtumo nebus. Matuojant kietą bandinį, ant kurio paviršiaus bus skysčio lašelių, kontaktiniu ir bekontakčiu režimu gautos nuotraukos labai skirsis. Taip nutiks, nes kontaktiniame režime matuojančio prietaiso adatėlė važiuos kieto bandinio paviršiumi, nereaguodama į skystį, o bekontakčiu režimu dirbančio prietaiso adatėlė važiuos virš skysčio lašų.

Virpančio zondo režimas yra panašus į bekontaktį režimą, tačiau jo amplitudė didesnė nei 10 nm - paprastai nuo 100 iki 200 nm. Virpančiam zondui priartėjus prie bandinio paviršiaus, pasikeičia virpėjimo dažnis ir amplitudė, šie pokyčiai yra užregistruojami ir "piešia" paviršiaus vaizdą. Šis režimas sumažiną žalą tiek adatos galiukui, tiek bandinio paviršiui, lyginant su kontaktiniu režimu.

Matuojant bandinius buvo naudojamas virpančio zondo režimas. Kiekvienas bandinys buvo matuojamas dviejose vietose 400 μ m² plote, 0,6 Hz dažniu, visą plotą padengiant 256 - iomis skenavimo linijomis.

2.3 Atsparumo matavimai

Matuojant lazerio indukuotą pažeidimų slenkstį, buvo naudojamas nanosekundinis režimas 355 nm bangos ilgiui. Lazerio matavimai vyksta naudojantis ISO standartu (ISO 21254:2011 [25]) su mikro - fokusavimu. Bazinėje matavimų sistemoje trečios harmonikos impulsinis nanosekundinis Nd:YAG lazeris buvo naudojamas palyginamiesiems matavimams. Gausinio (eng. *Gaussian*) spindulio formos pulsuojantis lazeris buvo kontroliuojamas slopintuvu. Norint išvengti bandinių atgalinio paviršiaus pažeidimų (dėl lazerio spindulio savaiminio fokusavimo), lazerio indukuotam pažeidimų slenksčio matavimams buvo naudojamas lazeris, kurio fokusavimo atstumas f=20 cm fokusavimo lazeris. Šviesios išsisklaidymas buvo projektuojamas per ~0,5 mm diafragmą į fotodetektorių naudojantį ~ 40 mm ir f=150 mm lęšį. Norint išvengti lazerio šviesos aptikimo, papildomas 10 mm skersmens metalinis apskritimas buvo padėtas lazerio kelyje priešais lęšį. Norint gauti didesnį matavimų tikslumą, mažos energijos lazerio impulsai skanuodavo tokio pačio dydžio plotą keliuose šimtuose skirtingų vietų. Šis metodas leidžia pasiekti automatinį lazerio indukuotos pažeidimo slenksčio aptikimą (pažeistas arba nepažeistas). Plotai, parenkami pažeidžiamų rezultatų palyginimui, yra visiškai atsitiktiniai. Šis metodas žymiai padidina matavimų greitį ir leidžia mums išvengti galimų klaidų. Naudojant bazinius matavimų sistemos nustatymus mus domina tik lazerio indukuoto pažeidimo slenksčio palyginimas, tačiau tikslus energijos patekimas nėra matuojamas.

2.4 Bandinių paruošimas optinės dangos dengimui

Eksperimentams buvo pasirinkti lydyto kvarco (eng. FS - fused silica) stiklo tipo bandiniai, kurių parametrai pateikti 2 lentelėje.

Medžiaga	Plokštiškumas	Matmenys	Paviršių lygiagretumas	Paviršiai	Forma
Lydytas kvarcas	$\frac{\lambda}{4}$ 633 nm	25,4mm × 1 mm	<01'00"	Lygus/Lygus	

2 lentelė. Pagrindų specifikacijos.

Norint, kad optinė danga būtų aukštos kokybės, prieš dengiant dangą būtina švariai nuvalyti optinį paviršių, ant kurio bus dengiama danga. Pastebėta, kad nuo paviršiaus švarumo priklauso šviesos skaida, dangos storio pasiskirstymas, sukibimas, atsparumas lazerio spinduliuotei ir kiti parametrai. Paviršiaus valymas susideda iš plovimo ultragarsinio plovimo vonelėse bei galutinės apžiūros. Plovimo ciklas ultragarsinio plovimo vonelėse susideda iš keturių etapų (kiekvienas trunka po 5 min): plovimo ultragarsu vonelėje su šarmo tirpalu, plovimo ultragarsu vonelėje su distiliuotu vandeniu, plovimas dejonizuotame vandenyje, džiovinimas. Po plovimo kiekvienas padėklas apžiūrimas po koncentruotos šviesos lempa ir, jei matomas nešvarumas ar nusėdusi dulkė, tai pašalinama nuvalant su etilo acetatu arba pakartojant plovimo ciklą.

Skulptūrinės silicio dioksido dangos buvo garinamos iš silicio dioksido (SiO₂) granulių, naudojant elektronų pluošto garinimo techniką. Garinimo metu padėklai buvo pakreipti $\angle =70^{\circ}$ kampu (13 pav.). Garinimo metu, norint suformuoti vienodo storio dangą, padėklai buvo sukami f=0,75 Hz apsisukimo dažniu. Visų eksperimentų metu kameroje buvo palaikomas slėgis $p=1,8\cdot10^{-5}$ mbar. Atstumas tarp padėklų ir garinamos medžiagos buvo 30 cm. Darbo metu buvo garinamos tiek vienasluoksnės skulptūrinės dangos, tiek daugiasluoksnės optinės dangos su skulptūriniais sluoksniais. Vienasluoksnių dangų eksperimentuose buvo norima išsiaiškinti optimaliausius garinimo parametrus, norint gauti geriausias sluoksnių charakteristimas aukšto atspindžio dangoms formuoti. Buvo atlikti 10 vienasluoksnių eksperimentų (3 lentelė). Pirmi trys eksperimentai buvo skirti ištirti garų nusėdimo ant dangos greičio įtaką skulptūrinių sluoksnių charakteristikoms.



13 pav. Principinė bandinio padėties schema.

Buvo pasirinkti v=0,3 nm/s, v=1 nm/s ir v=3 nm/s medžiagos nusėdimo ant padėklo greičiai. Tęsiant darbą buvo tirta padėklo sukimosi aplink savo ašį dažnio įtaka skulptūrinių sluoksnių charakteristikoms. Tyrimas atliktas, kai dažniai f=0,5 Hz, f=0,75 Hz, f=1,125 Hz ir f=1,5 Hz. Vienasluoksnių dangų eksperimentai buvo užbaigti nustatant padėklo kampo įtaką skulptūrinių sluoksnių charakteristikoms. Buvo pasirinkti trys kampai: 70°, 75° ir 80°.

Vienasluoksnių dangų eksperimentai				
Bandinio numeris	Garų nusėdimo ant dangos greitis	Sukimo dažnis	Padėklo kampas	
V01	0,3 nm/s	0,75 Hz	70°	
V02	1 nm/s	0,75 Hz	70°	
V03	3 nm/s	0,75 Hz	70°	
V04	1 nm/s	0,5 Hz	70°	
V05	1 nm/s	0,75 Hz	70°	
V06	1 nm/s	1,125 Hz	70°	
V07	1 nm/s	1,5 Hz	70°	
V08	1 nm/s	0,75 Hz	70°	
V09	1 nm/s	0,75 Hz	75°	
V10	1 nm/s	0,75 Hz	80°	

3 lentelė. Vienasluoksnių dangų eksperimentai.

Ištyrus skulptūrinius sluoksnius, jų pagrindu buvo suformuotos šešios optinės dangos, atspindinčios λ =355 nm bangos ilgio šviesą (4 lentelė). Garinant dangas, kaip didelio lūžio rodiklio medžiaga buvo naudojami homogeniniai SiO₂, garinant 0° kampu. Kaip mažo lūžio rodiklio medžiaga buvo pasirinkti skulptūriniai SiO₂ sluoksniai, garinami 70° ir 80° kampais. Dangos buvo garinamos 3 skirtingų storių: 8 sluoksnių, 30 sluoksnių ir 50 sluoksnių.

Daugiasluoksnių dangų eksperimentai					
Bandinio numeris	Sluoksnių skaičius	Padėklo kampas			
D01	8 sl.	0°/70°			
D02	30 sl.	0°/70°			
D03	50 sl.	0°/70°			
D04	8 sl.	0°/80°			
D05	30 sl.	0°/80°			
D06	50 sl.	0°/80°			

4 lentelė. Daugiasluoksnių dangų eksperimentai.

3. Rezultatai

3.1. Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių charakteristikų priklausomybė nuo medžiagos nusėdimo ant padėklo greičio

Eksperimento metu buvo užgarinti trys bandiniai, naudojant skirtingus SiO₂ nusėdimo ant padėklo greičius: v=0,3 nm/s, v=1 nm/s ir v=3 nm/s. Bandinių storiai svyravo nuo $\lambda=502$ nm iki $\lambda=508$ nm. Iš 14 pav. pavaizduotų pralaidumų spektrų matome, kad skirtingų bandinių pralaidumų pikų aukštis skiriasi. Taip yra todėl, kad bandiniai pasižymi skirtingais lūžio rodikliais. Palyginus bandinių lūžio rodiklius, matome, kad lūžio rodiklis didėja, didinant medžiagos nusėdimo ant padėklo greitį (15 pav.). Prie $\lambda=355$ nm bangos ilgio medžiagai nusėdant ant padėklo v=0,3 nm/s greičiu lūžio rodiklis lygus n=1,263. Padidinus nusėdimo greitį iki 1 nm/s, lūžio rodiklis padidėjo iki n=1,274 (ties $\lambda=355$ nm). Padidinus nusėdimo greitį iki 3 nm/s, lūžio rodiklis padidėja iki n=1,294 (ties $\lambda=355$ nm), taigi lūžio rodiklis padidėja 2,45 %. Lyginant sugerties koeficiento pokytį, keičiant garinimo greitį, iš 16 pav. pavaizduotos priklausomybės pastebime, kad sugerties koeficientas beveik nesikeičia, nežymiai pablogėja tik medžiagos nusėdimo greičiui padidėjus iki v=3 nm/s.



14 pav. Dangos pralaidumo spektro priklausomybė nuo bangos ilgio, naudojant skirtingus medžiagos nusėdimo ant padėklo greičius.

Kadangi nusėdimo greičiui padidėjus iki v=1 nm/s, lūžio rodiklis padidėja tik n=0,87 %, o sugerties koeficientas beveik nesikeičia, tai tolesniems eksperimentams buvo naudotas v=1 nm/s greitis. Tokiu būdu sutrumpėja eksperimentų laikas, o lūžio rodiklis padidėja minimaliai. Išimtis buvo padaryta, garinant daugiasluoksnes dangas, kai buvo naudotas v=0,3 nm/s greitis, norint užtikrinti kuo didesnį lūžio rodiklių skirtumą.







3.2 Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių charakteristikų priklausomybė nuo padėklo sukimo dažnio

Norint išsiaiškinti padėklo sukimo dažnio įtaką SiO₂ optinių dangų struktūros formavimuisi, buvo atlikti keturi eksperimentai. Eksperimentų metu dangos buvo garinamos $\angle =70^{\circ}$ kampu, v=1nm/s greičiu. Eksperimentams buvo pasirinkti keturi skirtingi padėklų sukimo dažniai: f=0,5 Hz, f=0,75 Hz, f=1,125 Hz ir f=1,5 Hz. Iš 17 pav. pavaizduotų pralaidumų spektrų matome, kad skirtingų bandinių pralaidumų pikų aukštis skiriasi. Taip yra todėl, kad bandiniai pasižymi skirtingais lūžio rodikliais. Atidėjus lūžio rodiklių priklausomybes (18 pav.) pastebime, kad keičiant padėklų sukimo dažnį nuo f=0,5 Hz iki f=1,125 Hz, lūžio rodiklis yra tarp n=1,276 ir n=1,278. Užgarinus dangą, padėklus sukant f=1,5 Hz dažniu, lūžio rodiklis sumažėja iki n=1,251. Mažėjantis

lūžio rodiklis leistų pagerinti lūžio rodiklių skirtumą, tačiau iš 19 pav. matome, kad mažėjant lūžio rodikliui, didėja sugerties koeficientas.



17 pav. Dangos pralaidumo spektro priklausomybė nuo bangos ilgio garinimo metu padėklus sukant skirtingais dažniais.









Padėklo sukimo dažniui kintant tarp f=0,75 Hz ir f=1,125 Hz, sugerties koeficientas beveik nesikeičia ir yra lygus $k=3,04\cdot10^{-5}$. Mažinant padėklų sukimo dažnį iki f=0,5 Hz, sugerties koeficientas padidėja iki $k=7,45\cdot10^{-5}$. Padidinus sukimo dažnį iki f=1,5 Hz, sugerties koeficientas padidėja iki $k=2,48\cdot10^{-4}$. Iš gautų rezultatų matome, kad norint išlaikyti mažą sugertį, galima naudoti sukimo dažnį tarp f=0,75 Hz ir f=1,125 Hz. Kadangi keičiant padėklo sukimo dažnį rekomenduojamose ribose lūžio rodiklis stipriai nesikeitė, buvo nuspręsta tolesniuose eksperimentuose naudoti f=0,75 Hz padėklo sukimo dažnį.

3.3 Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių charakteristikų priklausomybė nuo garinimo kampo

Norint išsiaiškinti padėklo kampo įtaką SiO₂ optinės dangos struktūros formavimuisi, buvo atlikti trys eksperimentai. Eksperimentų metu dangos buvo garinamos v=1 nm/s greičiu, padėklus sukant f=0,75 Hz dažniu. Garinant SiO₂ dangas eksperimentams, buvo pasirinkti trys skirtingi padėklų kampai: $\angle =70^{\circ}$, $\angle =75^{\circ}$ ir $\angle =80^{\circ}$.Iš 20 pav. pavaizduotų pralaidumų spektrų matome, kad bandiniai pasižymi skirtingais lūžio rodikliais.



20 pav. Dangos pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio, garinant ant skirtingu kampu pakreipto padėklo.

Atidėjus lūžio rodiklių priklausomybę matome, kad didėjant padėklų kampui, lūžio rodiklis mažėja (21 pav.). Užgarinus bandinį $\angle =70^{\circ}$ kampu, gautas lūžio rodiklis buvo lygus n=1,274 (bangos ilgis $\lambda=355$ nm), padidinus bandinio kampą iki $\angle =75^{\circ}$ - lūžio rodiklis sumažėjo iki n=1,256 (bangos ilgis $\lambda=355$ nm). Tačiau padidinus bandinio kampą iki $\angle =80^{\circ}$ - pastebimas smarkus lūžio

rodiklio sumažėjimas iki n=1,155 nm. Iš sugerties koeficiento priklausomybės nuo padėklo kampo (22 pav.) galima pastebėti, kad keičiant bandinio kampą sugerties koeficientas skiriasi minimaliai. Mažiausi lūžio rodiklio rezultatai buvo pasiekti garinant $\angle =80^{\circ}$ kampu, todėl tolesniuose daugiasluoksnių dangų eksperimentuose buvo lyginamos dangos su $\angle =70^{\circ}$ ir $\angle =80^{\circ}$ kampu garintais sluoksniais norint išsiaiškinti ar garinant $\angle =80^{\circ}$ kampu nenukenčia kiti dangų rodikliai.







3.4 Daugiasluoksnės skulptūrinės silicio dangos

Daugiasluoksnėms skulptūrinėms silicio dioksido dangoms, kaip didelio lūžio rodiklio medžiaga buvo pasirinktas SiO₂, garinamas ant padėklų, pasuktų $\angle =0^{\circ}$ kampu, o kaip mažo lūžio rodiklio medžiaga buvo parenkamas SiO₂ sluoksnis, garinamas $\angle =70^{\circ}$ arba $\angle =80^{\circ}$ kampu. Eksperimento metu buvo užgarintos 6 skirtingos skulptūrinės dangos. Visos dangos buvo sumodeliuotos, kad atspindėtų $\lambda = 355$ nm bangos ilgio šviesą. Skirtingais bandinio kampais buvo užgarintos 8-nių sluoksnių, 30-ties sluoksnių ir 50-ties sluoksnių dangos. Dangos būdavo pradedamos mažo lūžio rodiklio medžiaga, o baigiamos trigubu sluoksniu su didelio lūžio rodiklio medžiaga, bandinį pasukus $\angle =0^{\circ}$ kampu. Garinimo metu, norint suformuoti vienodo storio dangą, padėklai buvo sukami *f*=0,75 Hz apsisukimo dažniu. Daugiasluoksnėms dangoms buvo pasirinktas $\nu=0,3$ nm/s garinimo greitis, norint pasiekti geriausius galimus rezultatus.

23 ir 24 pav. atitinkamai pavaizduoti daugiasluoksnių dangų pralaidumo ir atspindžio spektrų priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus ir struktūrinio sluoksnio. Iš grafikų matome, kad didėjant sluoksnių skaičiui, didėja atspindžio koeficientas. Lyginant dangas su $\angle =70^{\circ}$ kampu ir $\angle =80^{\circ}$ kampu garintais sluoksniais, matoma, kad dangose su $\angle =80^{\circ}$ kampu garintais sluoksniais didesnis lūžio rodiklių skirtumas lėmė didesnį atspindį, platesniame šviesos bangų ruože.





23 pav. Daugiasluoksnių dangų pralaidumo priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus ir bandinio pasukimo kampo.

24 pav. Daugiasluoksnių dangų atspindžio priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus ir bandinio pasukimo kampo.

Iš 25 pav. matome, kad danga su struktūriniais sluoksniais garintai $\angle = 80^{\circ}$ kampu pasižymėjo didesniais atspindžio koeficientais, esant mažesniems sluoksnių skaičiams (11,3% skirtumas ties 8 sluoksniais), ir šis skirtumas mažėjo, didėjant sluoksnių skaičiui (0,13% skirtumas ties 50 sluoksnių). Didėjant sluoksnių skaičiui kinta ne tik veidrodžio plotis, bet ir pločio skirtumas tarp dangų su skirtingais struktūriniais sluoksniais. Iš 26 pav. matome, kad sluoksnių skaičiui didėjant nuo 8 sluoksnių iki 50 sluoksnių, veidrodžio pločių skirtumas ties pusaukščiu keičiasi atitinkamai nuo 5 nm iki 6 nm. Taigi idėjant sluoksnių skaičiui mažėja atspindžio skirtumas ir didėja veidrodžio pločio skirtumas tarp dangų garintų su sluoksniais pakreiptais $\angle = 70^{\circ}$ ir $\angle = 80^{\circ}$ kampais.



25 pav. Atspindžio priklausomybė nuo dangos sluoksnių skaičiaus ir skulptūrinio sluoknsio.

26 pav. Atspindžio nuo dangos pločio (ties pusaukščiu) priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus ir skulptūrinio sluoknsio.

3.5 Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių šiurkštumo pokytis

Užgarinus skirtingo storio daugiasluoksnes dangas su $\angle =80^{\circ}$ ir $\angle =70^{\circ}$ skulptūriniais sluoksniais buvo išmatuoti bandinių šiurkštumo parametrai. Gauti rezultatai atidėti 27 pav.



27 pav. Šiurkštumo palyginimas, SiO2 daugiasluoksnėse dangose.

Šiurkštumų parametrai svyravo nuo 0,99 nm (8 sluoksnių danga su $\geq =80^{\circ}$ skulptūriniais sluoksniais) (28 pav.) iki R=3,4 nm (30 sluoksnių danga su $\geq =80^{\circ}$ skulptūriniais sluoksniais) (29 pav.). Svyravimas tarp didžiausios ir mažiausios reikšmės yra didelis, tačiau kadangi kiekvieno eksperimento metu buvo naudotas tik vienas bandinys, išvadų apie dėsningumą daryti nebūtų galima. Bandinių šiurkštumo vidurkis buvo R=2,395 nm. Prieš garinimą padėklų šiurkštumas nebuvo matuotas (vidutinis padėklo šiurkštumas be dangos yra R=0,5 nm). Taigi nebuvo nustatyta ryšio tarp dangos šiurkštumo ir sluoksnių skaičiaus, bei skulptūrinių sluoksnių kampo.



28 pav. 8 sluoksnių dangos su ∠=80° skulptūriniais sluoksniais nuotrauka atominių jėgų mikroskopu.

29 pav. 30 sluoksnių dangos su ∠=80° skulptūriniais sluoksniais nuotrauka atominių jėgų mikroskopu.

3.6 Skulptūrinio silicio dioksido sluoksnių defektų kiekis

Užgarinus skirtingo storio daugiasluoksnes dangas su $\angle = 80^{\circ}$ ir $\angle = 70^{\circ}$ skulptūriniais sluoksniais, buvo suskaičiuotas defektų kiekis dangose. Iš 30 pav. matome, kad lyginant dangas su $\angle = 70^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais, pastebime, kad keičiantis sluoksnių skaičiui nuo 8 sluoksnių iki 30 sluoksnių ir 50 sluoksnių, defektų skaičius atitinkamai auga nuo 20 vnt/mm² iki 25 vnt/mm² ir 50 vnt/mm². Lyginant dangas su $\angle = 80^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais, pastebime, kad keičiantis sluoksnių skaičiui nuo 8 sluoksnių iki 30 sluoksnių ir 50 sluoksnių, defektų skaičius atitinkamai auga nuo 10 vnt/mm² iki 13 vnt/mm² ir 15 vnt/mm².Taigi nepriklausomai nuo skulptūrinių sluoksnių kampo, keičiantis tik sluoksnių skaičiui - defektų skaičius auga. Lyginant dangas su $\angle = 80^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais ir $\angle = 70^{\circ}$ kampu garintais sluoksniais matosi aiški tendencija, kad dangos su $\angle = 80^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais pasižymi žymiai mažesniu defektų skaičiumi. Taip pat dangų su $\angle = 80^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais defektų kiekis mažiau keitėsi didėjant sluoksnių skaičiui dangoje.



30 pav. Defektų kiekis SiO₂ daugiasluoksnėse dangose.

3.7 Aplinkos įtaka daugiasluoksnių skulptūrinių silicio dangų spektrams

Daugiasluoksnėms skulptūrinėms dangos pasižymi skirtingais pralaidumų spektrais vakuume ir ore, didžiausią įtaką tam daro ore esančios vandens molekulės. Norint išsiaiškinti aplinkos įtaką eksperimentas buvo atliktas trimis etapais. Pirmame etape buvo pamatuoti bandiniai, esantys ore, kambario temperatūros aplinkoje. Antrajame etape buvo matuojami pralaidumo spektrai - bandinių, esančių vakuumo kameroje ties slėgiu $p=1,8\cdot10^{-5}$ mbar. Dėl vakuumo kameroje esančio spektrometro parametrų nepavyko pamatuoti šviesos spektro prie trumpesnių nei $\lambda=400$ nm bangos ilgių. Gautų matavimų vakuume pagrindu buvo sumodeliuotas visos dangos poslinkis, sulyginus ore ir vakuume matuotų bandinių spektrus (31 pav.).

Trečiajame etape bandiniai buvo atkaitinti iki T=200°C temperatūros (temperatūros pakėlimas iki T=200° C truko 2 h, temperatūros palaikymas - 1 h, bandinių atvėsimas iki T=60° C temperatūros - 2 h). T=200°C temperatūra buvo pasirinkta, kadangi būtent prie tokios temperatūros vandens molekulės visiškai atsiskiria nuo skulptūrinės dangos struktūros. Atkaitinti bandiniai iš krosnelės buvo dedami tiesiai į spektrometrą, kuriame išmatavome šviesos pralaidumo spektrus. Eksperimentas buvo atliktas su visais 6 daugiasluoksnių dangų bandiniais. Visais atvejais buvo fiksuotas vienodas dėsningumas.



31 pav. Danga sumodeliuota pagal matavimą vakuume.

Dangos, esančio vakuume, atspindys ties pusaukščiu platėja 5,2 % (50 sluoksnių danga su $\angle =70^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais) ir pasislenka į UV spindulių sritį. 32 ir 33 pav. pavaizduoti dangų spektrai ore, iškarto po kaitinimo ir dangų esančių vakuume modelių.



32 pav. 50 sluoksnių dangos su ∠=70° kampu garintais skulptūriniais sluoksniais šviesos pralaidumo spektrai ore, iškarto po kaitinimo ir dangos esančios vakuume modelis. 33 pav. 8 sluoksnių dangos su ∠=80° kampu garintais skulptūriniais sluoksniais šviesos pralaidumo spektrai ore, iškarto po kaitinimo ir dangos esančios vakuume modelis. Pastebėta, kad realus spektras, vakuumo spektro modelis ir atkaitinto bandinio spektrai yra skirtingi. Šis spektrų nesutapimas atsiranda dėl vandens molekulių kiekio dangoje. Matavimai ore ir vakuume mums duoda kraštinius rezultatus, kai danga yra atitinkamai visiškai įsisotinusi vandens molekulėmis arba visiškai neturi vandens molekulių. Tuo tarpu atkaitintas bandinys leidžia mums išmatuoti tarpinę būseną tuo metu, kai skulptūriniai dangos sluoksniai nėra pilnai įsisotinę vandens molekulėmis ir vyksta spektro kitimas. Palyginus vakuume ir ore esančių dangų grafikus, matome, kad šviesos pralaidumo spektras pasislenka dėl skulptūrinių dangos sluoksnių lūžio rodiklių pokyčio. Vakuume esančio bandinio skulptūriniai sluoksniai pasižymėjo mažesniu lūžio rodikliu. Dėl šių savybių veidrodis, esantis vakuume, pasižymi didesniu atspindžiu platesniame bangos ilgių ruože. Taip yra todėl, kad skulptūriniai sluoksniai dalinai užsipildo aplinkoje esančiomis molekulėmis, daugiausiai vandens garų. Dėl didesnio skulptūrinių sluoksnių lūžio rodiklio, ore esančios dangos atspindimas spektras visada yra pasislinkęs į infraraudonąją spektro dalį ir pasižymi mažesniu pralaidumu siauresniame šviesos bangų ruože.

3.8 Pažeidimų slenksčio matavimo rezultatai

Gautais rezultatais pademonstravome, kad daugiasluoksnės dangos iš SiO₂ gali demonstruoti tokį patį gerą atspindį kaip ir standartinės dangos, kuriose SiO2 naudojamas kaip mažo lūžio rodiklio medžiaga. Buvo tirta trijų skirtingų veidrodžiai lazerio indukuotų pažeidimų slenkstis ties λ =355 nm bangos ilgiu. Visi minėti veidrodžiai užgarinti, kad atspindėtų λ =355 nm bangos ilgi: SiO₂ danga su $\angle =70^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais; SiO₂ danga su $\angle =80^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais ir standartinis veidrodis garintas joninio dulkinimo būdu (IBS). 34 pav. pavaizduotos visų trijų dangų didžiausios ir mažiausios pažeidimų slenksčio reikšmės. SiO₂ dangos su $\angle = 70^{\circ}$ kampu garintais skulptūriniais sluoksniais pažeidimų slenkstis svyravo tarp 12,1 santykinių vienetų (snt. vnt.) ir 20 snt. vnt., SiO₂ dangos su ∠=80° kampu garintais skulptūriniais sluoksniais pažeidimų slenkstis svyravo tarp 8,2 snt. vnt. ir 8,8 snt. vnt., o standartinio veidrodžio reikšmės svyravo nuo 3,5 snt. vnt. iki 3,8 snt. vnt. Iš rezultatų matome, kad SiO₂ dangos pasižymėjo geresniu pažeidimų slenksčiu lyginant su standartine danga, tačiau lyginant SiO₂ dangos su $\angle = 70^{\circ}$ ir $\angle = 80^{\circ}$ kampais garintais skulptūriniais sluoksniais vidurkiai skiriasi atitinkamai nuo 16 snt. vnt. iki 8,5 snt. vnt. SiO₂ danga su Z=80° kampu garintais skulptūriniais sluoksniais pasižymi mažesniu lūžio rodikliu, tačiau taip pat ir dvigubai mažesniu pažeidimų slenksčio vidurkiu. SiO₂ dangos su $\angle =70^{\circ}$ sluoksniais pasižymėjo nuo 4 iki 7 kartų didesniu pažeidimų slenksčiu, nei veidrodis iš standartinės dangos. Taigi galime teigti, kad dangos iš SiO₂

pasižymi žymiai didesniu lazerio indukuotu pažeidimo slenksčiu matuojant su λ =355 nm bangos ilgio lazeriu. Tai lemia SiO₂ dangos struktūra, susidedanti iš mažo ir labai mažo lūžio rodiklio medžiagų. Mažo lūžio rodiklio medžiagos yra tinkamesnės atsparesnėms dangoms gaminti, nes didelis lazerio indukuotas pažeidimo slenkstis pasižymi tiesiogine priklausomybe nuo mažo lūžio rodiklio ir atvirkščiai [1].



34 pav. Dangų lazerio pažeidimų slenksčio matavimų palyginimas

Rezultatai ir išvados

- 1. Optimaliausi nano-struktūrinių SiO₂ sluoksnių parametrai, aukšto atspindžio veidrodžiams, yra: garinimo greitis v=0,3 nm/s, padėklo sukimo dažnis f=150 Hz, padėklo kampas $\angle =70^{\circ}$.
- SiO₂ danga suformuota iš ∠=0° ir ∠=70° kampu formuotų sluoksnių pasižymėjo nuo 4 iki 7 kartus aukštesniu atsparumu lazerio indukuotiems pažeidimams, lyginant su standartine danga.

Formation and characterization of high-reflective coatings from nanostructure SiO₂ Danutė Bakaitytė Summary

In this work the influence of evaporation characteristics on the formation of sculptured silicon dioxide (SiO₂) layers have been investigated. Scope of this work includes sculptured monolayers and multilayer thin films with sculptured interlayers.

To optimize the process the following parameters were varied during formation of sculptured SiO₂ monolayers: evaporation rate, rotational frequency and angle of rotating samples. After that series of multilayers thin films consisting of 8, 30 and 50 layers were produced with sculptured layer sat $\geq 70^{\circ}$ and $\geq 80^{\circ}$ inclination. To characterize the obtained multilayer films roughness, the numbers of defects and spectral sensitivity to water were measured.

Lastly we compared the laser-induced damage threshold of thin films with sculptured layers versus standard thin films. Obtained results indicate that certain combinations of parameters result in sculptured SiO_2 multilayers with damage threshold increased by a factor of 4 to 7.

Literatūros sąrašas

[1] B. Mangote, L. Gallais, M. Commandre, M. Mende, L. Jensen, H. Ehlers, M. Jupe, D. Ristau, A. Melnikaitis, J. Mirauskas, V. Sirukaitis, S. Kičas, T. Tolenis, R. Drazdys, *Femtosecond Laser Damage Resistance Of Oxide And Mixture Oxide Optical Coatings* (Opt. Lett., 2012)

[2] T. Tolenis, L. Grinevičiūtė, R. Buzelis, L. Smalakys, E. Pupka, S. Melnikas, A. Selsnis, E. Drazdys, A. Melninkaitis, *Sculptured Anti-Reflection Coatings For High Power Lasers* (Optical Materials express, 2017)

[3] S. R. Kennedy, M. J. Brett, *Porous Broadband Antireflection Coating By Glancing Angle Deposition* (Appl. Opt., 2003)

[4] K. M. A. Sobahan, Y. J. Park, J. J. Kin, C, K, Hwangbo, *Nanostructured Porous Sio*₂ *Films For Antireflection Coatings* (Opt. Commun, 2011)

[5] P. W. Baumeister, Optical Coating Technology. (Spie press, 2004).

[6] R. A. Synowicki, Spectroscopic Ellipsometry Characterization Of Indium Tin Oxide Film Microstructure And Optical Constants (Thin Solid Films, 1998)

[7] V. A.Šalna, Optika. (Vilnius: Enciklopedija, 2004).

[8] S.H. Cho, S. Lee, D.Y. Ku, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, K.S. Lee, *Growth Behavior And Optical Properties Of Metal-Nanoparticle Dispersed Dielectric Thin Films Formed By Alternating Sputtering* (Thin Solid Films, 2004)

[9] H. Lüth, Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films. (Springer, 2015)

[10] R. Messier, A. P. Giri' R. A. Roy, *Revised Structure Zone Model For Thin Film Physical Structure* (J. Vac. Sci. Technol., 1984)

[11] C. Thornton, Z. Ning, A Theoretical Model For The Stick/Bounce Behaviour Of Adhesive, Elastic-Plastic Spheres (Powder Technology, 1998)

[12] A. Anders, A Structure Zone Diagram Including Plasma-Based Deposition And Ion Etching (Thin Solid Films, 2010)

[13] E. Ritter, *Properties Of Optical Film Materials* (Applied Optics, 1981)

[14] K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, *ITO/AG/ITO Multilayer Films For The Application* Of A Very Low Resistance Transparent Electrode (Thin Solid Films, 1999)

[15] D.R. Sahu; C.Y. Chen; S.Y. Lin; Jow-Lay Huang, *Effect Of Substrate Temperature And Annealing Treatment On The Electrical And Optical Properties Of Silver-Based Multilayer Coating Electrodes* (Thin Solid Films1, 2006) [16] Mark Gross, Svetlana Dligatch and Anatoli Chtanov, *Optimization Of Coating Uniformity In An Ion Beam Sputtering System Using A Modified Planetary Rotation Method* (Applied Optics, 2011)

[17] Darina Manova, Jürgen W. Gerlach and Stephan Mändl, *Thin Film Deposition Using Energetic Ions* (Materials, 2010)

[18] J. Q. Xi, Jong Kyu Kim, E. F. Schubert, Dexian Ye, T.-M. Lu, Shawn-Yu Lin, Very Low-Refractive Index Optical Thin Films Consisting Of An Array Of Sio₂ Nanorods (Optics letters, 2006)

[19] J. Gustafson, Fabrication And Characterization Of Sculptured Thin Silver Films (2013)

[20] J. A. Thornton, Influence Of Apparatus Geometry And Deposition Conditions On The Structure And Topography Of Thick Sputtered Coatings (J. Vac. Sci. Technol., 1974)

[21] T. Karabacak, *Nanostructures by Glacing Angle Deposition* (Thin Film and Nanostructure, 2009).

[22] S.-T. Ho, S. L. McCall, R. E. Slusher, L. N. Pfeiffer, K. W. West, A. F. J. Levi, G. E. Blonder,J. L. Jewell, *High Index Contrast Mirrors For Optical* Microcavities (Appl. Phys. Lett., 1990)

[23] Mark Gross, Svetlana Dligatch, and Anatoli Chtanov, *Optimization Of Coating Uniformity In An Ion Beam Sputtering System Using A Modified Planetary Rotation Method* (Applied Optics, 2011)

[24] R. J. Crase, Dr. M. Hamel, *Optical Thin - Film Coating Methods: Determiningthe Right Method For The Job.* (2008)

[25] 11254-1: Lasers and laser-related equipment - Determination of laser-induced damage treshhold of optical surface - Part 1: 1-on-1 test, ISO (2011)