https://doi.org/10.15388/vu.thesis.979
https://orcid.org/0009–0000–3906–0666

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Mantas Drazdys

Atominio storio sluoksnio nusodinimo technologijos taikymas nanofotoninių struktūrų formavimui

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (T 008)

VILNIUS 2026

Disertacija rengta 2021–2025 metais Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas – prof. dr. Zigmas Balevičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Disertacijos gynimo taryba:
Pirmininkas – dr. Arūnas Kadys (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).
Nariai:
Dr. Mindaugas Gedvilas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008),
Prof. dr. Jonas Gradauskas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika – N 002),
Prof. dr. Saulius Juodkazis (Sinburno technologijų universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008),
Prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijų universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Disertacija ginama viešame Disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2026 m. rugsėjo mėn. 10 d. 10 val. Valstybinio mokslinių tyrimų instituto Fizinių ir technologijos mokslų centro D401 posėdžių salėje.
Adresas: Saulėtekio al. 3, D401, Vilnius, Lietuva, tel. +37052649211; el. paštas office@ftmc.lt

https://doi.org/10.15388/vu.thesis.979
https://orcid.org/0009–0000–3906–0666

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Mantas Drazdys

Application of Atomic Layer Deposition for Nanophotonic Structures

DOCTORAL DISSERTATION

Technological Sciences,
Materials Engineering (T 008)

VILNIUS 2026

The dissertation was prepared between 2021 and 2025 at the Cnter for Physical Sciences and Technology.

Academic Supervisor – Prof. Dr. Zigmas Balevičius (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).

Dissertation Defence Panel:
Chairman – Dr. Arūnas Kadys (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).
Committee:
Dr. Mindaugas Gedvilas (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).
Prof. Dr. Jonas Gradauskas (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics – N 002),
Prof. Dr. Saulius Juodkazis (Swinburne University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008),
Prof. Habil. Dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008),

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 10 (hour) on 10 September 2026 in meeting room D401 of the State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology. Adress: Saulėtekio ave. 3, D401, Vilnius, Lithuania, tel. +37052649211; e-mail: office@ftmc.lt.

SANTRUMPOS

3J SC – trijų sandūrų saulės elementas (angl. *three junction solar cell*)
AFM – atominių jėgų mikroskopija (angl. *atomic force microscopy*)
ALD – atominio storio sluoksnio nusodinimas (angl. *atomic layer deposition*)
AOI – šviesos kritimo kampas (angl. *angle of incidence*)
AR – skaidrinanti danga (angl. *anti–reflective*)
ATR – susilpnintas visiškasis atsipindys (angl. *attenuated total reflection*)
BDEAS – bis(dietilamino)silanas
CVD – cheminis garų nusodinimas (angl. *chemical vapor deposition*)
DC – nuolatinė srovė (angl. *direct current*)
DLW – tiesioginis lazerinis rašymas (angl. *direct laser writing*)
Eff. – efektyvumas (angl. *efficiency*)
FF – užpildymo faktorius (angl. *fill factor*)
FS – kvarcinis stiklas (angl. *fused silica*)
FTIR – Furjė transformacinė infraraudonųjų spindulių spektroskopija (angl. *Fourier transform infrared spectroscopy*)
FWHM – pilnas plotis ties puse maksimumo (angl. *full width at half maximum*)
GPC – sluoksnio storio pokytis per ciklą (angl. *growth–per–cycle*)
HR – didelio atspindžio danga (angl. *high–reflection*)
IBS – jonapluoštis dulkinimas (angl. *ion beam sputtering*)
IR – infraraudonieji spinduliai
LSPR – lokalizuotas paviršiaus plazmonų rezonansas (angl. *localized surafe plasmon resonance*)
MCT – gyvsidabrio kadmio telūridas (angl. *mercury cadmium telluride*)
MS – magnetroninis dulkinimas (angl. *magnetron sputtering*)
NA – skaitinė apertūra (angl. *numerical aperture*)
OES – optinės emisijos spektroskopija (angl. *optical emission spectroscopy*)
OTS – optinė Tamm'o būsena (angl. *optical Tamm state*)
PBG – fotoninis draudžiamosios energijos tarpas (angl. *photonic band gap*)
PC – fotoninis kristalas (angl. *photonic crystal*)
PMMA – polimetilmetakrilatas
PVD – fizinis garų nusodinimas (angl. *physical vapor deposition*)
RF – radijo dažnis (angl. *radio frequency*)
QCM – kvarcinio kristalo mikrosvarstyklės (angl. *quartz crystal microbalance*)
QMS – kvadrupolinė masių spektrometrija (angl. *quadrupole mass spectrometry*)

SE – spektrinė elipsometrija
SEM – skenuojanti elektronų mikroskopija (angl. *scanning electron microscopy*)
SEW – paviršinės elektromagnetinės bangos (angl. *surface electromagnetic waves*)
SLR – paviršiaus gardelių rezonansai (angl. *surface lattice resonances*)
SPOES – nuolatinio plazmos šaltinio optinės emisijos spektrometras (angl. *self plasma optical emission spectrometer*)
SPP – paviršiaus plazmonai poliaritonai (angl. *surface plasmon polariton*)
TDMAH – tetrakis(dimetilamino)hafnis
TDMAS – tris(dimetilamino)silanas
TDMAT – tetrakis(dimetilamino)titanas
TE – skersinė elektrinė (angl. *transverse electric*)
TEM – transmisijos elektroninis mikroskopija (angl. *transmission electron microscopy*)
TM – skersinė magnetinė (angl. *transverse magnetic*)
TMA – trimetilaliuminis
TPP – Tamm'o plazmonai poliaritonai
VAS – vakuumas – oras poslinkis (angl. *vacuum–to–air shift*)
VASE – kintamo kampo spektrinė elipsometrija (angl. *variable angle spectroscopic ellipsometry*)
XRD – rentgeno spindulių difrakcija (angl. *X–ray diffraction*)

TURINYS

ĮVADAS 9
1. LITERATŪROS APŽVALGA 17
1.1. Nanofotoninės struktūros 17
1.1.1. Daugiasluoksnės optinės dangos 17
1.1.2. Plazmonines būsenas palaikančios struktūros 18
1.2. Optinių sluoksnių formavimo metodai 20
1.2.1. Atominio storio sluoksnio nusodinimas 20
1.2.2. Jonapluoštis dulkinimas 24
1.2.3. Magnetroninis dulkinimas 27
1.3. Medžiagos, naudojamos optinių dangų formavimui 30
1.3.1. Žemo lūžio rodiklio medžiagos 30
1.3.2. Aukšto lūžio rodiklio medžiagos 36
1.4. *In situ* charakterizavimo galimybės ALD metode 38
1.4.1. Kvarcinio kristalo mikrosvarstyklės 39
1.4.2. Spektrinė elipsometrija 41
1.4.3. Kvadrupolinė masių spektrometrija 43
1.4.4. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija 45
1.4.5. Optinės emisijos spektroskopija 48
2. TYRIMO METODIKA 52
2.1. Dangų formavimo įranga 52
2.2. Eksperimentiniai metodai 53
2.2.1. ALD proceso analizė naudojant OES 53
2.2.2. Dangų formavimas ant temperatūrai ir aplinkos poveikiui jautrių padėklų 54
2.2.3. TPP būsenas palaikančių struktūrų formavimas 58
2.2.4. Sidabro nanogumbų gardelių modifikavimas ALD metodu 60
2.3. Dangų charakterizavimo metodai 61
3. REZULTATAI 64

3.1. ALD proceso optimizavimas OES metodu 64
3.2. Dangų formavimas ant aplinkos poveikiui jautrių padėklų 68
3.2.1. Skaidrinanti danga ant GaSe 68
3.2.2. Skaidrinančios dangos ant saulės elementų 71
3.3. TPP būsenas palaikančių struktūrų formavimas 76
3.4. Sidabro nanogumbų gardelių modifikavimas ALD metodu 81
IŠVADOS..... 86
SUMMARY 87
LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS 109
LITERATŪROS SĄRAŠAS..... 113

ĮVADAS

Fizinio garų nusodinimo (PVD – angl. *physical vapor deposition*) technologijos buvo ir yra plačiausiai naudojami metodai optinių komponentų, taikomų lazeriuose ir fotoninėse lazerinėse sistemose, gamybai [1]. Tačiau tobulėjant lazerinėms technologijoms atsiranda poreikis tokių komponentų, kurių gamyba naudojant PVD dėl technologinių suvaržymų neužtikrina reikalaujamų dangos charakteristikų viso dengiamo komponento paviršiuje. Tai dažniausiai yra sudėtingos formos pagrindai, tokie kaip fotoniniai kristalai, didelio gaubtumo lęšiai, mikrooptiniai komponentai, sudėtingos mikro– ar nanoarchitektūros padėklai ir kt. [2].

Viena iš alternatyvių technologijų yra atominio storio sluoksnio nusodinimas (ALD – angl. *atomic layer deposition*). ALD yra cheminio garų nusodinimo (CVD – angl. *chemical vapor deposition*) technologijos atšaka, kurios veikimo principas yra pagrįstas ciklišku pirmtakų dozavimu į reaktorių ir jų nuosekliomis reakcijomis su paviršiais suformuojant monomolekulinius medžiagos sluoksnius [3]. Šios technologijos esminiai privalumai lyginant su PVD metodais yra ypatingai tiksli sluoksnio storio kontrolė bei sluoksnių tolygumas dideliame plote formuojant dangas ant 2D ir 3D pagrindų [4].

Kadangi praktikoje procesai dažnai nukrypsta nuo idealaus ALD apibrėžimo, siekiant užtikrinti optimalias nusodinamų sluoksnių ir dangų charakteristikas, būtina optimizuoti kiekvienos naudojamos medžiagos nusodinimo parametrus: proceso temperatūrą, pirmtakų dozes, reaktoriaus prasiurbimo tarp impulsų trukmes, nešančiųjų dujų tipą ir jų srautus. Dėl plataus optimizuojamų parametrų sąrašo, technologinių procesų optimizavimą efektyviausia atlikti panaudojant *in situ* charakterizavimo metodus. Neinvazinių *in situ* charakterizavimo metodų panaudojimas leidžia ne tik efektyviai parinkti optimalius technologinio proceso parametrus, bet ir geriau suprasti nusodinimo proceso metu vykstančias reakcijas bei sluoksnio formavimosi dinamiką. Šiame darbe terminio ALD proceso analizei buvo panaudotas naujoviškas nuolatinio plazmos šaltinio optinės emisijos spektrometras (SPOES – angl. *self plasma optical emission spectrometer*) kartu su kvarcinio kristalo mikrosvarstyklėmis (QCM – angl. *quartz crystal microbalance*).

Kita šios disertacijos dalis skirta ALD metodo pritaikymo skaidrinančių optinių dangų formavimui ant saulės elementų problemoms spręsti. Kelių sandūrų saulės elementai, susidedantys iš III–V grupės puslaidininkių, yra plačiai naudojami kosmoso ir koncentruotos saulės šviesos taikymuose. Siekiant pasiekti didelį energijos konversijos efektyvumą, svarbu sumažinti optinio atspindžio nuostolius, todėl skaidrinančių dangų konstrukcijos ir

nusodinimo metodo pasirinkimas saulės elementų tobulinimo etapuose užima svarbų vaidmenį. Atsižvelgiant į kai kurių saulės elementų struktūrose esančių sluoksnių jautrumą aplinkos drėgmei bei pačio saulės elemento 3D architektūrą, ALD metodas buvo pasirinktas kaip tinkamiausias skaidrinančių dangų formavimui.

Toliau šioje disertacijoje pristatomi ALD metodo taikymo tiksliai Tamm'o plazmonų poliaritonų (TPP) rezonansinio bangos ilgio kontrolei tyrimo rezultatai. Per pastarąjį dešimtmetį labai daug dėmesio buvo skirta fotoninių kristalų (PC – angl. *photonic crystal*) struktūroms su plonu metaliniu sluoksniu. Buvo pastebėta, kad PC ir metalo sluoksnio sąlyčio riboje sužadinama paviršinė plazmoninė moda – TPP, kuri gali būti sužadinama esant tiek p , tiek s poliarizacijai. Priešingai nei paviršiaus plazmonų poliaritonų (SPP – angl. *surface plasmon polariton*) modų sužadinimams, TPP gali būti sužadinami paprastose optinėse konfigūracijose, nereikalaujančiose papildomų bangos vektoriaus suderinimo optinių elementų (prizmės ar gardelės). Tai atveria naujas galimybes plazmoninių prietaisų taikymui optinių biosensorių, draudžiamosios energijos tarpo filtrų, nanolazerių ir kitose srityse. Tolimesniam šių sričių technologiniam progresui reikalinga itin tiksli TPP rezonansinio bangos ilgio kontrolė, o tai pasiekiama tik panaudojant tikslia storio kontrole pasižyminčius metodus, kaip ALD.

Galiausiai, šioje disertacijoje pristatomi ant sidabro nanogumbų gardelių ALD metodu suformuotų Al_2O_3 sluoksnių įtakos tyrimai. Paviršiaus gardelių rezonansai (SLR – angl. *surface lattice resonances*), paremti metalinių metapaviršių masyvais, buvo pasiūlyti kaip alternatyva gerai žinomiems paviršiniams plazmonų rezonansams SPP. SLR leidžia padidinti perduodamos energijos efektyvumą bei kontroliuoti poliaritoninės emisijos kryptingumą iš plazmonų – eksitonų nanostruktūrų. SLR atsiranda dėl sąveikos tarp atskirų dalelių lokalių plazmonų rezonansų difrakcinių eilių gardelėje, taip sumažinant nuostolius, atsirandančius metale. Ši savybė leidžia sustiprintam elektriniam laukui pasiekti didesnius atstumus, užtikrinant veiksmingą sąveiką su toliau nuo paviršiaus esančiais emiteriais, o tai yra svarbus veiksnys siekiant efektyvesnės koherentinės spinduliuotės iš struktūrų, mažesnių nei difrakcijos riba. Viena dažniausiai naudojamų medžiagų tokių gardelių formavimui yra sidabras, kuris, lyginant su kitais tauriaisiais metalais, pasižymi mažiausiais ominiais nuostoliais bei didžiausiu elektromagnetinio lauko stiprinimo regimosios šviesos bei artimojo infraraudonojo spektro srityje. Esminis sidabro trūkumas yra jo polinkis reaguoti su ore esančiomis sieros turinčiomis dujomis, o tai nulemia prastėjančią sidabro sluoksnio kokybę, todėl reikalingi sprendimai jo izoliacijai.

TIKSLAI

- Atlikti terminio ALD proceso analizę panaudojant realaus laiko optinės emisijos spektroskopiją titano oksido ir hafnio oksido subnanometrinio storio sluoksnių formavimo metu.
- Pritaikyti ALD technologiją skaidrinančių ir apsauginių dangų formavimui ant GaSe kristalų ir GaAs, AlGaAs, GaAsBi bei trijų sandūrų saulės elementų, siekiant pagerinti saulės elementų energijos konversijos efektyvumą.
- Pritaikyti ALD technologiją plazmoninėse nanofotoninėse daugiasluoksnėse struktūrose padidinant Tamm'o plazmonų poliaritonų rezonansinio bangos ilgio derinimo jautrumą.
- Ištirti nanometrinio storio aliuminio oksido tarpsluoksnių įtaką koherentinės emisijos optiniam atsakui sidabro nanogumbų gardelės ir rodamino (R6G) organinių molekulių struktūroje.

Uždaviniai tikslams pasiekti:

- Pritaikyti realaus laiko optinės emisijos spektroskopiją kartu su kvarcinio kristalo mikrosvarstyklėmis terminio titano oksido ALD nusodinimo technologinio proceso optimizavimui.
- Pritaikius daugiaimpulsinį pirmtakų dozavimo režimą, realaus laiko optinės emisijos spektroskopijos ir kvarcinio kristalo mikrosvarstyklių metodus, ištirti paviršiaus prisotinimo pirmtakais dinamiką hafnio oksido terminio ALD nusodinimo metu.
- Išbandyti ALD metodo pritaikomumą skaidrinančių dangų formavimui ant GaSe kristalų.
- Panaudojant eksperimentiškai nustatytas ALD metodu formuojamų dielektrinių sluoksnių optinių konstantų dispersijas, atlikti skaidrinančių dangų, tinkamų GaAs, AlGaAs, GaAsBi bei trijų sandūrų saulės elementams, modeliavimą.
- Palyginti GaAs, AlGaAs, GaAsBi bei trijų sandūrų saulės elementų be dangos ir su ALD metodu suformuotomis dangomis energijos konversijos efektyvumą.
- Atlikti struktūrų palaikančių Tamm'o plazmonų poliaritonų būsenas modeliavimą, panaudojant skirtingas 1D fotoninio kristalo struktūras bei skirtingų metalų sluoksnius.
- Išvystyti struktūrų palaikančių Tamm'o plazmonų poliaritonų būsenas formavimo metodiką apjungiant jonapluoštį dulkinimą, ALD ir magnetroninį dulkinimą.

- Išmatuoti suformuotų Tamm'o plazmonų poliaritonų būsenas palaikančių struktūrų optinio pralaidumo spektrus, elipsometrinių parametrų optinį atsaką ir atlikti gautų struktūrų charakterizavimą.
- Atlikti nanometrinio storio aliuminio oksido apsauginių dangų nusodinimus ALD metodu pritaikant daugiaimpulsinį pirmtakų dozavimo režimą.
- Išmatuoti ir palyginti aliuminio oksido apsauginių sluoksnių įtaką sidabro nanogumbų gardelių optiniam atsakui bei įvertinti hibridinių plazmoninių rezonansų spektrinius poslinkius.

MOKSLINIS NAUJUMAS

Šiame darbe atlikti eksperimentiniai tyrimai priklauso nanofotoninių prietaisų tematikai. Tyrimų metu pagamintos dviejų rūšių struktūros: dangos pasižyminčios plazmoninėmis poliaritoninėmis būsenomis ir skaidrinančios dangos daugiasluoksniams saulės elementams bei GaSe kristalams. Pagrindinis šio darbo naujumas yra ALD technologijos pritaikymas nanofotoninių struktūrų optinių savybių optimizavimui subnanometrų skalėje.

Yra žinoma, kad ALD procesai pasižymi sąlyginai lėtu dangos formavimo greičiu, todėl efektyviausias būdas procesų technologinių parametrų optimizavimui yra *in situ* charakterizavimo metodų pasitelkimas. Literatūroje aprašomų tyrimų metu, kuomet liekamųjų dujų analizei naudojamas OES metodas, naudojamos tokios OES konfigūracijos, kurios leidžia stebėti liekamųjų dujų sudėtį tik oksiduojančios plazmos degimo etape [5]. Šiame tyrime buvo pritaikytas OES principu veikiantis liekamųjų dujų analizatorius su nuolatiniu plazmos šaltiniu, leidžiantis analizuoti dujas realiu laiku visų ALD ciklo etapų metu. ALD technologinio proceso optimizavimo rezultatai buvo pritaikyti formuojant skaidrinančias dangas ant GaSe kristalų (padidinant jų optinį pralaidumą) bei saulės elementų (padidinant jų energijos konversijos efektyvumą).

Šiuose tyrimuose buvo parodyta, kad užtenka keisti paskutinio PC sluoksnio storį norint tiksliai kontroliuoti plazmoninio minimumo padėtį spektre. Dėl dielektriko ir metalo sąlyčio ribos jautrumo TPP generavimui, raiška, kuria galima kontroliuoti minimumo padėtį spektre, priklauso nuo metodo, kuris naudojamas struktūros formavimui, sluoksnio storio kontrolės tikslumo. Todėl, šiame darbe buvo pritaikytas ALD metodas suformuojant paskutinį fotoninio kristalo sluoksnį, o tai leido kontroliuoti plazmoninio minimumo padėtį spektre kelių nanometrų tikslumu.

Padengus metalinių sidabro nanogumbų gardelių masyvus iki 10 nm storio aliuminio oksido sluoksniais buvo parodyta, kad stiprioji sąveika tarp SLR ir

rodamino organinių molekulių eksitonų leidžia ženkliai nuslopinti fluorescencijos gesinimo reiškinį itin mažuose atstumuose tarp metalo ir emiterio, o tai leidžia pasiekti didesnį spinduliavimo efektyvumą iš metaloorganinių nanostruktūrų.

PRAKTINIS PRITAIKYMAS

Šiame darbe ALD metodu formuojamos dielektrinės dangos buvo pritaikytos saulės elementų efektyvumo gerinimui mažinant jų atspindį tuo pat metu pasyvuojant paviršių, mažinant defektų, kuriuose elektronai gali rekombinuoti, skaičių. Tai sumažina krūvininkų rekombinacijos greitį bei prailgina jų gyvavimo trukmę. Taip sumažinami energijos nuostoliai, prailginama veikimo trukmė bei padidinamas saulės elementų efektyvumas.

Atlikti tyrimai parodė, kad ALD metodu formuojant itin plonas dielektrines dangas galima kontroliuoti Tamm'o plazmoninių rezonansų padėtį spektre ir jų kokybę subnanometrų skalėje. Taip pat ALD suformuotos dielektrinės dangos apsaugo metalų paviršius nuo oksidacijos ir aplinkos poveikio, tuo pačiu išsaugant jų optines savybes, tokias kaip nanogumbų gardelių masyvų lokalizuoto paviršiaus plazmonų rezonanso (LSPR – angl. *localized surface plasmon resonance*) bangos ilgis. Šios ALD metodo savybės leidžia kurti įvairios struktūros plazmoninius įtaisus, intengruotus į nanofotoninius grandynus, siekiant sumažinti jų matmenis, apeinant difrakcijos ribą, bei pagreitinti tokių įtaisų veikimo spartą.

Disertacijoje gauti rezultatai atveria praktinio taikymo galimybes fotovoltikos bei nanofotonikos technologijų srityse. Atlikti tyrimai visapusiškai pagrindžia ALD metodo universalumą bei platų technologinį pritaikomumą, kurį lemia cikliškas monomolekulinių paviršinių reakcijų mechanizmas. Dėl gebėjimo formuoti subnanometrinio tikslumo nanodangas ant įvairaus reljefo objektų, šis būdas įgalina precizišką įvairios paskirties nano– ir mikrostruktūrinių darinių modifikavimą. Pristatytas metodikos lankstumas atsiskleidžia per galimybę ALD ciklo metu tikslingai parinkti bei derinti proceso ciklų skaičių bei skirtingas dielektrines medžiagas, tokias kaip aliuminio oksidas, titano oksidas, hafnio oksidas bei silicio dioksidas taip pritaikant galutinės dangos optines, elektrines bei chemines savybes konkretiems inžineriniams uždaviniams.

GINAMIEJI TEIGINIAI

- Optinės emisijos spektroskopijos metodika, taikoma terminio ALD procesuose naudojant analizatorių su nuolatinės plazmos šaltiniu, leidžia realiu laiku sekti liekamųjų dujų sudėtį ir įvertinti paviršiaus prisotinimo bei oksidacijos dinamiką viso ALD ciklo metu.
- ALD metodo pritaikymas skaidrinančių optinių dangų nusodinimui leidžia jas formuoti ant struktūrizuotų daugiasluoksnių III–V grupės saulės elementų ir mechaniniam bei temperatūriniam poveikiui jautrių GaSe kristalų.
- ALD metodo pritaikymas daugiasluoksnių fotoninių – plazmoninių sruktūrų formavimui, dėl cikliškos monomolekulinių sluoksnių formavimo prigimties, leidžia nanometrų tikslumu derinti Tamm'o plazmonų poliaritonų rezonansinio bangos ilgio padėtį spektre.
- ALD būdu suformuoti aliuminio oksido sluoksniai ant sidabro nanogumbų gardelių masyvų slopina nespindulinius nuostolius metalo paviršiuje taip stiprinant poliaritoninę plazmonų – eksitonų emisiją, kurios intensyvumas reguliuojamas keičiant šių sluoksnių storį.

Disertacijos struktūra

Disertacija sudaryta iš šešių skyrių: įvadas, literatūros apžvalga, tyrimo metodika, rezultatai, išvados ir santrauka. Įvade pristatoma motyvacija, tyrimų tikslai ir uždaviniai bei ginamieji teiginiai. Literatūros apžvalga padalinta į keturis poskyrius, kuriuose pristatomos nanofotoninės struktūros, optinių sluoksnių formavimo metodai, medžiagos, naudojamos optinėms dangoms formuoti, ir *in situ* charakterizavimas ALD nusodinimų metu. Tyrimo metodikoje aprašoma disertacijoje naudotų sluoksnių formavimo įranga, išdėstyta eksperimentinė metodika bei pateikti dangų charakterizavimo metodai. Disertacijos rezultatai yra padalinti į keturis poskyrius. Pirmajame pristatomi ALD proceso optimizacijos panaudojant *in situ* OES ir QCM tyrimai. Antrajame – skaidrinančių dangų ant GaSe kristalų bei saulės elementų tyrimai. Trečiajame – ALD metodo pritaikymas tiksliai TPP rezonansinio bangos ilgio kontrolei tyrimais. Ketvirtajame – ALD metodo pritaikymas sidabro nanogumbų gardelių modifikavimui. Toliau disertacijoje pateikiamos išvados, santrauka anglų kalba bei naudoti literatūros šaltiniai.

Mokslinių publikacijų disertacijos tema sąrašas

1. T. Paulauskas, V. Pačebutas, A. Geižutis, M. Kamarauskas, M. Drazdys, M. Rudzikas, R. Kondrotas, A. Naujokaitis, I. Nevinskas, B. Šebeka, V. Strazdienė, A. Krotkus. Performance Analysis of GaAsBi/InAaAs Heterostructure for III–V Multi–Junction Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **248**(112013):1–8, 2022.
2. T. Paulauskas, V. Strazdienė, B. Šebeka, A. Maneikis, M. Kamarauskas, A. Geižutis, M. Skapas, A. Suchodolskis, M. Drazdys, V. Pačebutas. Epitaxial lift–off method for GaAs solar cells with high Al content AlGaAs window layer. *Semicond. Sci. Technol.*, **38**(3):1–9, 2023.
3. T. Paulauskas, V. Pačebutas, V. Strazdienė, A. Geižutis, J. Devenson, M. Kamarauskas, M. Skapas, R. Kondrotas, M. Drazdys, M. Rudzikas, B. Šebeka, V. Vretenár, A. Krotkus. Performance assessment of triple–junction solar cell with 1.0 eV GaAsBi absorber. *Discover Nano*, **18**(86), 2023.
4. M. Drazdys, E. Bužavaitė–Vertelienė, D. Astrauskytė, Z. Balevičius. Atomic Layer Deposition for Tailoring Tamm Plasmon–Polariton with Ultra–High Accuracy. *Coatings* **14**(1), 33, 2024.

Kita doktorantūros metu išspausdinta mokslinė publikacija

1. D. Astrauskytė, K. Galvanauskas, D. Gailevičius, M. Drazdys, M. Malinauskas, L. Grinevičiūtė. Anti–Reflective Coatings Produced via Atomic Layer Deposition for Hybrid Polymer 3D Micro–Optics. *Nanomaterials*, **13**(16):1–13, 2023.

Konferencijos

1. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Rytis Buzelis, Tomas Murauskas, Ramutis Drazdys. *SiO_2 plonų sluoksnių sintezė atominio storio nusodinimo metodu naudojant skirtingus pirmtakus ir oksidatorius*. **11–oji Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija „Fiztech“**, Vilnius, 2021 m. spalio 20–21 d.
2. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys, Tadas Paulauskas. *Modeling and deposition of anti–reflective coatings for III–V multi–junction solar cells using atomic layer deposition*. **65th International conference for students of physics and natural sciences „Open Readings“**, Vilnius, 2022 m. kovo 15–18 d.

3. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys, Tadas Paulauskas. *Performance improvement of III–V multi–junction solar cells using atomic layer deposited anti–reflective coatings.* **22nd International conference on atomic layer deposition „ALD 2022“**, Gentas, Belgija, 2022 m. birželio 26–29 d.
4. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys, Martynas Audronis. *ALD process monitoring and optimisation by self–plasma OES.* **22nd International conference on atomic layer deposition „ALD 2022“**, Gentas, Belgija, 2022 m. birželio 26–29 d.
5. Mantas Drazdys, Ernesta Bužavaitė – Vertelienė, Darija Astrauskytė, Zigmas Balevičius. *Precise Tuning of Tamm Plasmon–Polaritons resonances with Sub–nanometer Accuracy by Atomic Layer Deposition.* **AVS 24th international conference on Atomic Layer Deposition „ALD 2024“**, Helsinkis, Suomija, 2024 m. rugpjūčio 4–7 d.

Autoriaus indėlis

Šios disertacijos autorius atliko visus ALD metodu darytus dangų nusodinimus bei su tuo susijusius paruošiamuosius darbus. Taip pat, autorius atliko visus sluoksnių ir dangų modeliavimo TFCalc programine įranga darbus. Atliko spektrofotometrinius matavimas ir dalyvavo AFM, FTIR, VASE ir fluorescencinės emisijos matavimuose. Autorius prisidėjo prie mokslinių publikacijų rengimo ir pilnai parengė ir pristatė tarptautinių konferencijų pranešimus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Nanofotoninės struktūros

1.1.1. Daugiasluoksnės optinės dangos

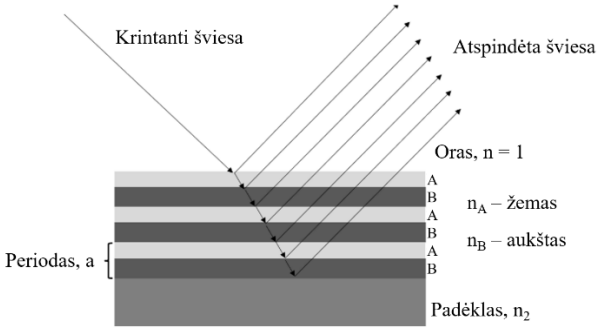
Daugiasluoksnės optinės dangos yra plačiai naudojamos įvairiuose optikos bei optoelektronikos komponentuose, siekiant tiksliai kontroliuoti šviesos srauto spektrines charakteristikas. Tai gali būti skaidrinančios (AR – angl. *anti–reflective*) dangos, veidrodžiai (aukšto atspindžio (HR – angl. *high–reflection*) dangos), poliarizatoriai, optiniai filtrai ir kt. Krintant elektromagnetinei bangai į paviršių, ribojantį dvi skirtingo lūžio rodiklio sritis, dalis šviesos yra atspindima, o dalis praleidžiama. Taip pat dėl įvairių paviršiaus ir tūrinių defektų, tokių kaip paviršiaus šiurkštumas, medžiagos tankio netolygumas ar porėtumas, mikrotrūkiai, priemaišos ir kt., dalis šviesos prarandama sugerties ir sklaidos metu [1].

Šviesos srautui sąveikaujant su daugiasluoksnėmis optinėmis dangomis vyksta destruktyvi arba konstruktyvi interferencija, nuo kurios priklauso bendras dangos atspindys. AR ir HR dangų struktūra priklauso nuo sluoksnių lūžio rodiklių, storio bei jų skaičiaus, o optimizuojant šiuos parametrus siekiama gauti destruktyvią (AR dangoms) arba konstruktyvią (HR dangoms) interferenciją specifiniuose spektro ilgiuose ar jų ruožuose [1]. Periodiškai besikartojančiuose sluoksniuose fotonai elgiasi analogiškai elektronams fizinio kristalo gardelėje, o tokių struktūrų sluoksnių storio ir lūžio rodiklio kontrolė leidžia valdyti elektromagnetinių bangų dažnius bei jų elektrinio lauko dydį.

PC yra ypatingi dėl savo savybės slopinti tam tikrus elektromagnetinių bangų dažnius, gesindami šviesos sklidimą skirtingose geometrinėse konfigūracijose. Tai sintetiškai pagamintos makroskopinės terpės, sudarytos iš periodiškai išdėstytų medžiagų (pvz., daugiasluoksnės dangos, sluoksnis su skylėmis, sintetiniai arba natūralūs opalai). Priklausomai nuo struktūros ir šviesos sklidimo krypties PC skirstomi į 1D, 2D ir 3D kategorijas . Esant specialioms sąlygoms, šios periodinės struktūros neleidžia stabdo tam tikro dažnio elektromagnetinių bangų sklidimą, taip suformuojant fotoninės draudžiamosios energijos tarpą (PBG – angl. *photonic band gap*). Šis reiškinys primena draudžiamosios energijos tarpus elektronams kristaluose, kur elektronai, keliaujantys atomų gardelėje, yra moduliuojami periodinio atomų potencialo. Panašiai fotonams įtakos turi periodiškai kintanti PC dielektrinė funkcija, taip sukuriant PBG [6]. Jei fotono energija patenka į PBG diapazoną, fotonas negali sklisti PC. Šios energijos priklauso nuo medžiagų

dielektrinių funkcijų ir nuo PC gardelės konstantos – kad patektų į PBG, krintančių fotonų bangos ilgiai turi būti artimi struktūros periodui.

Čia bus aptariamas paprasčiausias 1D PC atvejis. Viena pirmųjų optinės daugiasluoksnės struktūros savybių analizė buvo aptarta J. W. S. Reilėjaus [7]. Kai šviesos srautas keliauja per daugiasluoksnę periodinę struktūrą (1 pav.), dalis jo yra atspindima, o dalis praleidžiama kiekvienoje sandūroje. Dėl periodiškumo, daugybiniai atspindėti ir į priekį sklindantys spinduliai interferuoja destruktyviai, eliminuodami į priekį sklindančią bangą. Tokie atspindintys 1D PC kartais vadinami ir Bragg‘o veidrodžiais. Jei periodų skaičius yra pakankamai didelis – atspindžio koeficientas tampa beveik lygus vienetui. PBG susidarymas taip pat gali būti paaiškinamas iš kristalinės struktūros perspektyvos – 1D PC lūžio rodiklio pasiskirstymas yra izotropinis xy plokštumoje ir periodiškai kinta z kryptimi.



1 pav. Šviesos sklidimo daugiasluoksnėje periodinėje struktūroje schema [8].

Fotoniniai kristalai yra patrauklūs dėl savo optinių savybių bei sąlyginai pigios gamybos. Lengvas PBG inžinerijos valdymas daro įtaką TPP, kurie gali būti generuojami tokiose struktūrose, optinėms savybėms. Be to, šios struktūros plačiai naudojamos kaip optiniai filtrai [9], bangolaidžiai [10], antenos [11] ir kitose fotonikos srityse [12].

1.1.2. Plazmonines būsenas palaikančios struktūros

Paviršinių elektromagnetinių bangų (SEW – angl. *surface electromagnetic waves*) sklidimo ir sąveikos su medžiagų paviršiumi ypatybės kelia didelį susidomėjimą įvairiose taikymo srityse, tokiose kaip jutikliai [13–16], integruotoji optika, lazerinės technologijos [17,18] ir kitos [19,20]. Šio tipo bangos yra lokalizuotos ties dviejų skirtingų terpių sandūra. Dėl itin stipraus elektrinio lauko lokalizacijos metalo ir dielektriko sandūroje plazmoniniai

rezonansai sulaukia didelio susidomėjimo jų pritaikymo galimybėmis nanofotonikoje [21–23].

Įvedus defektą į PC struktūrą, gali būti sukurta būsena, esanti PBG [24], leidžianti sklisti specifinės energijos fotonams. Vienas iš tokių atvejų yra optinė Tamm'o būsena (OTS – angl. *optical Tamm state*), atsirandanti struktūrose, turinčiose du dielektrinius Bragg'o veidrodžius su skirtingais gardelių periodais [25,26]. Šios optinės Tamm'o būsenos yra analogiškos elektrono būsenoms ties kristalo paviršiumi, kurias pasiūlė I. Tamm'as [27] ir kurios gali atsirasti energijos juostos tarpe. Tačiau šios optinės būsenos gali atsirasti tik sąsajoje tarp dviejų PC su persidengiančiomis PBG. Šios modos yra ypatingos dėl savo dispersijos, kuri visada patenka į šviesos kūgį, taip sužadinant tokias būsenas šviesai tiesiogiai krintant į struktūrą (t. y. nereikalauja papildomų optinių elementų bangos vektoriaus suderinimui). Tačiau tokios struktūros turi būti pagamintos labai tiksliai kontroliuojant sluoksnių storius ir lūžio rodiklių dispersijas PBG persidengimui ir OTS sužadinimui.

Kitas būdas sužadinti OTS yra naudojant 1D PC (Bragg'o veidrodį) su plonu metalo sluoksniu ant struktūros paviršiaus. Šiuo atveju TPP SEW gali būti tiesiogiai sužadinamos šviesa 1D PC ir metalo sąlyčio riboje. Bragg'o veidrodis susideda iš A ir B sluoksnių (1 pav.), kurių storiai atitinkamai yra d_1, d_2, o lūžio rodikliai n_1, n_2, kad būtų tenkinama sąlyga:

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \pi c / 2\omega_{Br}, \tag{1}$$

čia ω_{Br} yra Bragg'o dažnis. Jei Bragg'o veidrodžio ir metalo struktūroje sukurtų TPP modų virpesiai yra tokio paties (arba beveik tokio paties) dažnio – patenkinamos rezonansinio dažnio sąlygos TPP sužadinimui. Dėl šios priežasties normaliosios modos gali būti įsivaizduojamos kaip du atspindžiai ties metalo ir A sluoksnio riba, sklindantys priešingomis kryptimis.

TPP režimas gali būti generuojamas tiek skersinėje elektrinėje (TE – angl. *transverse electric*), tiek skersinėje magnetinėje (TM – angl. *transverse magnetic*) poliarizacijos būsenose [28]. TPP buvo pritaikyti jutikliams [29–32] bei lazerinėse sistemose [33] dėl mažų nuostolių ir tiesioginio jų sužadinimo. Teoriškai [34,35] ir eksperimentiškai [36] parodyta, kad OTS ir TPP gali būti stiprioje sąveikoje su eksitonais. Įvairios struktūros, tinkamos Tamm'o plazmonų lazeriams, yra plačiai tiriamos [37–39].

1.2. Optinių sluoksnių formavimo metodai

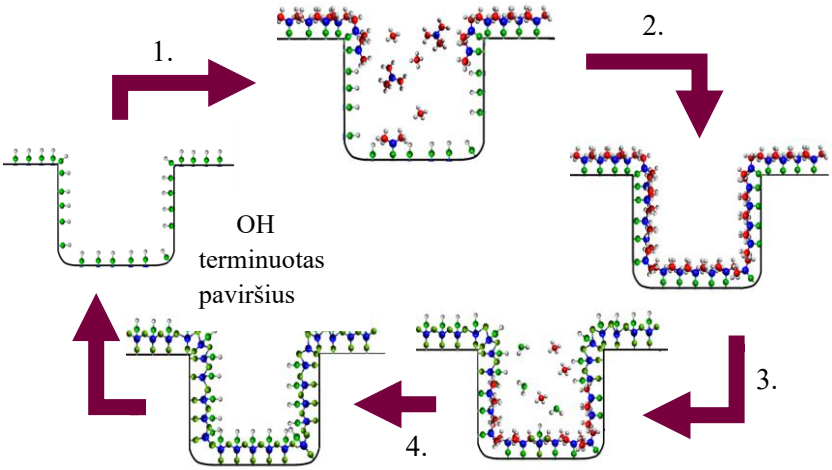
1.1. poskyryje aprašytų struktūrų formavimui dažniausiai naudojamos PVD technologijos. Tačiau tobulėjant lazerinėms technologijoms atsiranda poreikis tokių komponentų, kurių gamyba naudojant PVD technologijas, dėl technologinių suvaržymų, neužtikrina reikalaujamų dangos charakteristikų viso dengiamo komponento paviršiuje. Tai dažniausiai yra sudėtingos formos pagrindai, tokie kaip fotoniniai kristalai, lęšiai, mikrooptiniai komponentai ir kt. [2].

Viena iš alternatyvių technologijų yra ALD, kuri yra CVD technologijos atšaka ir kurios veikimo principas yra pagrįstas nuosekliomis pirmtakų reakcijomis su dengiamais paviršiais, suformuojant atominio storio sluoksnius [3]. Šios technologijos esminiai privalumai yra tiksli sluoksnio storio kontrolė bei sluoksnių tolygumas dideliame plote ant 2D ir 3D pagrindų [4]. Tačiau dėl cikliškos metodo prigimties nusodinimo procesai yra sąlyginai lėti, t. y. 1 Å storio sluoksnio nusodinimas gali trukti nuo kelių sekundžių iki kelių minučių, todėl, pavyzdžiui, Bragg‘o veidrodžio suformavimas užtruktų labai ilgai, o metalinių sluoksnių formavimas ALD metodu yra apsunkintas, nes reikalauja papildomos įrangos. Dėl šios priežasties disertacijos metu buvo naudojami keli skirtingi nusodinimo metodai, kurie bus apžvelgti toliau.

1.2.1. Atominio storio sluoksnio nusodinimas

Priešingai nei standartiniuose CVD procesuose, ALD metu nusodinimas vyksta cikliškai dozuojant pirmtakus į reakcijos kamerą (2 pav.) [40]. Nusodinant oksidinius plonus sluoksnius, „idealus“ ALD ciklas susideda iš keturių žingsnių: 1. į reakcijos kamerą labai tiksliu impulsu įleidžiama metalo pirmtako, kuris dažniausiai yra metaloorganinis junginys, dozė. Pirmtakas reaguoja su ant nusodinamų paviršių esančiomis hidroksilo grupėmis, kol nebelieka vietos naujai reakcijai, kitaip tariant, kol pasiekiama sotis; 2. prasiurbiamas reaktorius pašalinant likusį nesureagavusį pirmtaką bei reakcijos produktus; 3. į reakcijos kamerą taip pat tiksliai kuontruoliuojamu impulsu įleidžiama oksidatoriaus dozė. Priklausomai nuo naudojamo metalo pirmtako medžiagos ir jos reaktyvumo parenkamas oksidatorius. Dažniausiai naudojami yra vanduo, ozonas (terminis ALD) arba deguonies plazma (plazminis ALD) [40,41]; 4. Prasiurbiamas reaktorius pašalinant nesureagavusį oksidatorių bei reakcijos produktus. Po šių žingsnių lieka hidroksilo grupėmis prisotintas paviršius, kuris gali dalyvauti naujame ALD cikle. Idealiu atveju po vieno ALD ciklo nusėda vienas monomolekulinis sluoksnis [40]. Svarbu paminėti, kad pirmtakų nunešimui į reakcijos vietą bei

prasiurbimų palengvinimui yra naudojamas pastovus inertiškų dujų, tokių kaip argonas ar azotas, srautas. Šios dujos paprastai vadinamos nešančiosiomis dujomis.



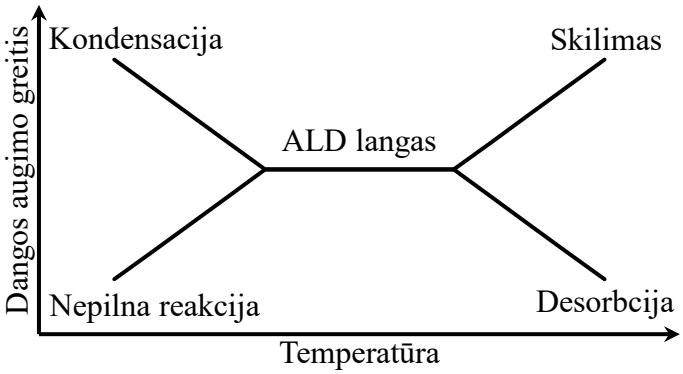
2 pav. ALD ciklo schema: 1. metalorganinio pirmtako impulsas, 2. reaktoriaus prasiurbimas, 3. oksidatoriaus impulsas, 4. reaktoriaus prasiurbimas. Po ketvirto žingsnio vėl susidaro –OH grupėmis prisotintas paviršius. [40].

Atitinkamai sureguliavus proceso parametrus – temperatūrą, pirmtakų impulsų trukmes bei pirmtakų pertekliaus ir reakcijos produktų prasiurbimo laikus, dangos augimo procesas vyksta soties režime, o sluoksnio formavimo ciklų skaičius leidžia tiksliai nustatyti augančios dangos storį [42]. Siekiant užtikrinti tikslų plonų sluoksnių nusodinimą, ALD pirmtakų savybėms yra keliami griežti reikalavimai (1 lentelė).

1 lentelė. ALD pirmtakų savybės [3].

Esminės savybės	Siekiamos, bet nebūtinos savybės
Lakūs	Nereaktyvūs ir lakūs reakcijų produktai
Greitos ir pilnos reakcijos	Nebrangūs
Savaime nesuyrantys	Lengvai sintetinami
Neėsdinantys pagrindų ar dangos	Netoksiški ir nežalingi gamtai
Netirpūs pačioje dangoje	
Gryni	

Viena svarbiausių pirmtakų, naudojamų ALD procesuose, charakteristikų yra vadinama „ALD langu“ (3 pav.). Tai yra toks temperatūrų intervalas, kuriame ALD procesas vyksta beveik idealiai. Jis yra tarp dviejų zonų, kuriose ALD procesas laikomas netiksliu. Esant per žemai temperatūrai galima pirmtako kondensacija ant reaktoriaus paviršių, taip pat reakcijos gali vykti nepilnai dėl per mažos terminės energijos. Kai temperatūra yra per aukšta, pirmtakų molekulės gali skilti ir atsiras galimybė vykti nekontroliuojamam CVD procesui. Per aukšta temperatūra gali lemti ant dengiamų paviršių esančių molekulių desorbciją, dėl ko ant paviršiaus sumažės adsorbcijos centrų kiekis [43].

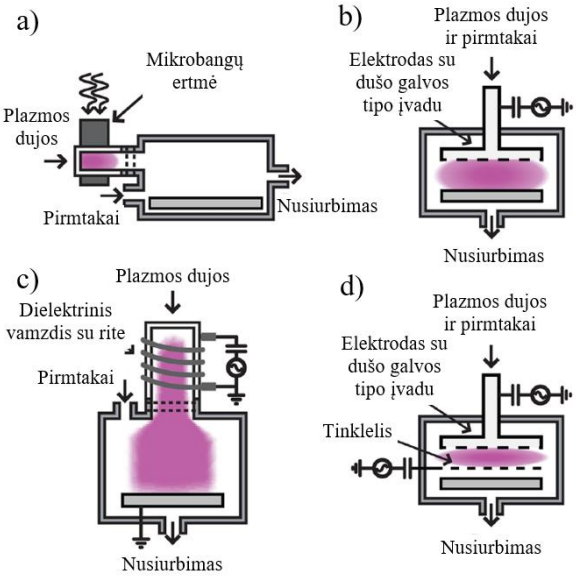


3 pav. Dangos augimo greičio priklausomybės nuo temperatūros schema.

Daugumai pirmtakų yra reikalinga sąlyginai aukšta nusodinimo temperatūra, siekiant užtikrinti nusodinimo vykdymą „ALD lange“. Nusodinant plonus sluoksnius ant temperatūrai jautrių padėklų terminiu ALD procesu pailgėja proceso trukmė, dėl lėtai vykstančių reakcijų [44]. Siekiant pagreitinti nusodinimą naudojamas plazminis ALD procesas.

Plazma yra laisvų, krūvį turinčių dalelių mišinys, kuris iš esmės yra neutralus. Šis vadinamas kvazineutralumas reiškia, kad plazmoje esančių jonų ir elektronų tankiai yra lygūs. Daugumoje plazmos generatorių konfigūracijų, plazma generuojama radijo dažnio elektrinio lauko pagalba. Elektrinis laukas įgreitina elektronus, kurie įvykus susidūrimui su dujų atomais ar molekulėmis gali juos jonizuoti. Taip pat, šie susidūrimai gali sukelti dujų disociaciją ar dujų molekulių sužadinimą. Tokiu būdu plazmoje susikuria krūvio neturinčios dalelės, vadinamos plazmos radikalais, kurie gali paskatinti paviršiaus reakcijas [45,46]. Dėl šios priežasties naudojant plazminį ALD procesą nusodinimus galima atlikti esant žemesnei temperatūrai.

Yra keletas skirtingų plazminio ALD reaktoriaus konfigūracijų (4 pav.).

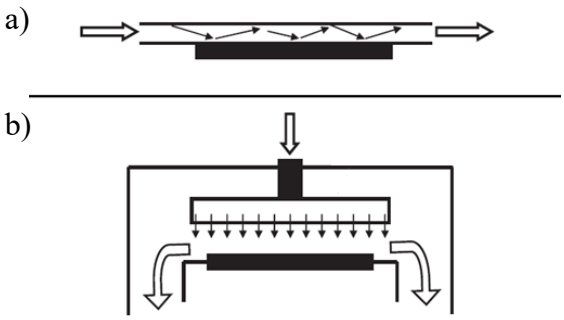


4 pav. Plazminio ALD reaktoriaus konfigūracijos: a) radikalais sustiprintas ALD, b) tiesioginės plazmos ALD, c) nuotolinės plazmos ALD, d) tiesioginės plazmos su tinkleliu reaktorius [47].

Greta galimybės nusodinti plonus sluoksnius žemose temperatūrose, plazminis ALD procesas turi ir kitų privalumų. Buvo pastebėta, kad ploni sluoksniai, nusodinti plazminiu ALD, pasižymėjo didesniu tankiu [48,49], mažesne priemaišų dalimi [50,51] bei geresnėmis elektrinėmis savybėmis [52] lyginant su sluoksniais, nusodintais naudojant terminį ALD. Taip pat plazminis ALD procesas leidžia panaudoti pirmtakus, kurie yra sąlyginai termiškai ir chemiškai stabilūs. Gerai žinomas pavyzdys yra trisdimetilaminosilanas arba β–diketonatiniai pirmtakai [53]. Tokiems pirmtakams reikalingi reaktyvesni koreaktantai, kadangi su vandeniu jų reakcijos vyksta labai lėtai arba visai nevyksta. Taip pat buvo pastebėta, kad plazma sukuria daugiau adsorbcijos centrų, o tai lemia didesnį sluoksnio storio pokytį per ciklą [54].

Nors plazminis ALD procesas turi daug pranašumų lyginant su terminiu ALD, plazminio ALD įranga yra brangesnė ir sudėtingesnė. Todėl jeigu dirbama su reaktyviais pirmtakais ir nėra poreikio sluoksnius formuoti žemoje temperatūroje, terminis ALD yra priimtinesnis. Išskiriami du pagrindiniai terminio ALD reaktoriai: išilginio srauto (angl. *cross–flow*) (5 pav. (a)) ir statmeno srauto (angl. *perpendicular–flow*) (5 pav. (b)) reaktoriai [3]. Išilginio srauto reaktoriaus pagrindinis privalumas yra trumpesni ciklai, todėl tokio dizaino reaktoriai yra efektyvesni. Dėl mažo atstumo tarp bandinio ir

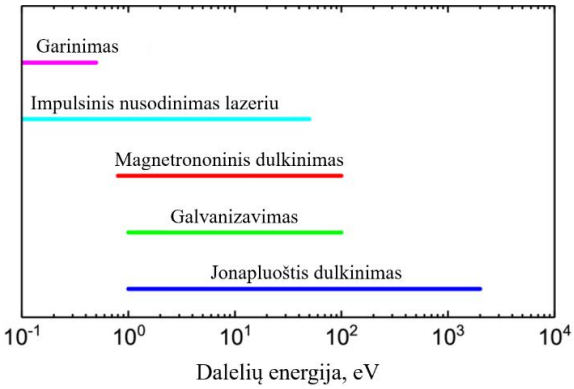
reaktoriaus lubų pirmtakų molekulės susiduria su paviršiais daugiau kartų, kas padidina tikimybę molekulei rasti laisvą adsorbcijos centrą, o tai lemia greitesnį paviršių prisisotinimą. Taip pat dėl reaktoriaus mažo tūrio, prasiurbimo laikai tarp pirmtakų impulsų gali būti trumpesni lyginant su statmeno srauto reaktoriais. Išilginio srauto reaktoriaus pagrindinis trūkumas yra didelis jautrumas pirmtako skilimui ir reakcijos produktų readsorbcijai. Tai turi įtakos plonų sluoksnių storio netolygumui. Produktų readsorbcija yra labai nepageidaujamas reiškinys, nes reaktoriaus konfigūracija lemia tai, kad reakcijos produktų molekulės maišosi su pirmtako molekulėmis [3].



5 pav. Dažniausiai sutinkami terminio ALD reaktoriai: a) išilginio srauto, b) statmeno srauto [3].

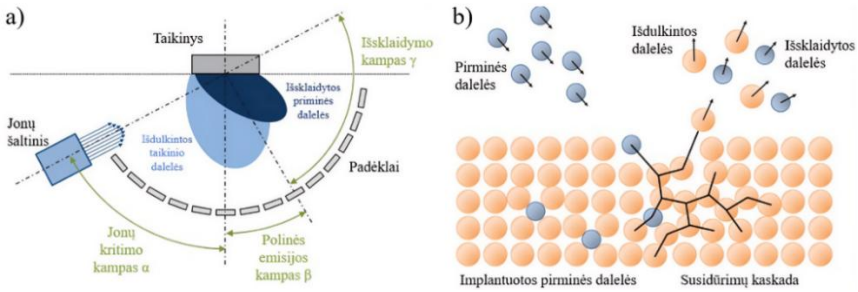
1.2.2. Jonapluoštis dulkinimas

Kita didelė grupė metodų, naudojamų optinėms dangoms formuoti, yra PVD, o vienas jų – jonapluoštis dulkinimas (IBS – angl. *ion beam sputtering*). PVD metodais nusodinamų dangų charakteristikos priklauso nuo sluoksnių formavimui naudojamų medžiagų charakteristikų, šių medžiagų garų srauto parametrų ir energijos, kuri, lyginant skirtingus metodus, yra skirtinga (6 pav.) [55]. Pavyzdžiui, mažiausiomis energijomis ($E \approx 0{,}1–0{,}5$ eV) garų sraute esančios dalelės pasižymi terminio garinimo procesuose, didesnėmis ($E \approx 1–100$ eV) – magnetroninio dulkinimo (MS – angl. *magnetron sputtering*), IBS procesuose dalelių energijos dažnai prilyginamos MS arba yra dar didesnės.



6 pav. Tipiniai garų sraute esančių dalelių energijų diapazonai skirtingiems nusodinimo metodams [55].

Kaip ir visi PVD metodai, IBS nusodinimas vyksta vakuume. IBS įranga susideda iš jonų šaltinio, taikinio ir padėklų laikiklio (7 pav. (a)) [56]. Kai energinga dalelė, šiuo atveju jonas, pasiekia taikinį, pirminė dalelė susiduria su taikinio atomu, kuriai yra perduodama energija. Šios jono ir kieto kūno sąveikos metu gali vykti įvairūs procesai [57], iš kurių svarbiausi IBS metodui yra pateikti 7 paveikslėlio (b) dalyje [58]. Išmušta taikinio atomas bei išsklaidyta pirminė dalelė gali susidurti su kitais taikinio atomais arba išlėkti iš taikinio. Jei taikinio atomas po susidūrimo turi pakankamai energijos ir įveikia paviršiaus potencialą, jis palieka taikinį (vyksta dulkinimas). Išsklaidyti dujų jonai gali išlėkti iš taikinio arba likti jame (implantacija).



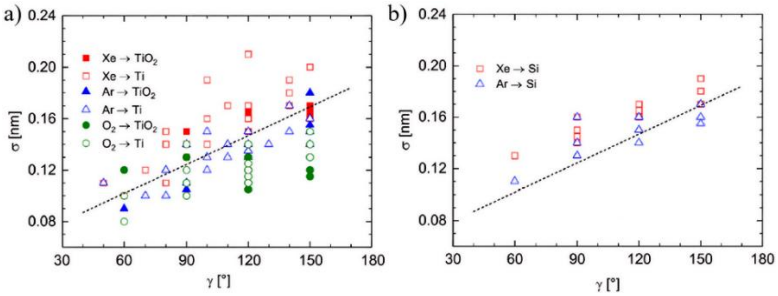
7 pav. a) IBS sistemos schema [56], b) esminiai procesai, vykstantys dulkinant taikinį IBS nusodinimo metodu [58].

Vieni svarbiausių IBS parametrų yra jonų pluošto parametrai: jonų rūšis ir energija bei geometriniai parametrai: jonų kritimo kampas α ir polinės emisijos kampas β. Šie du geometriniai parametrai apsprendžia išsklaidymo kampą:

$$\gamma = 180° - (\alpha + \beta). \quad (2)$$

Jonų pluošto geometriniai parametrai daro įtaką formuojamo sluoksnio sudėčiai, paviršiaus šiurkštumui, liekamiesiems įtempiams, tankiui, optinėms savybėms bei kristalinei struktūrai [56]. Kaip ir kituose sluoksnių formavimo metoduose, sluoksnių kristališkumui turi įtakos ir temperatūra, tačiau formuojant optinius sluoksnius IBS metodu, nusodinimai yra atliekami kambario temperatūroje, todėl sluoksniai pasižymi amorfine (dielektrikų atveju) ar polikristaline (metalų atveju) struktūra [59].

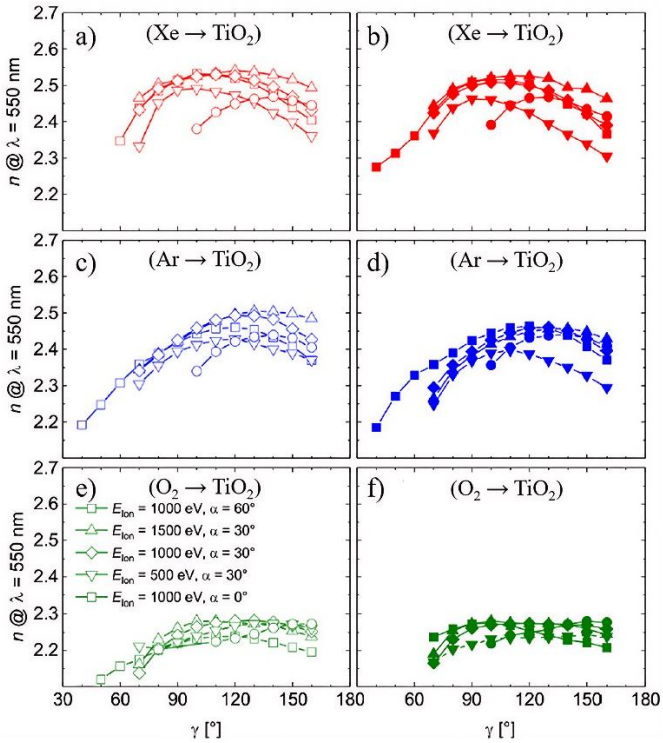
Siekiant gauti mažu šiurkštumu pasižyminčius sluoksnius dažniausiai reikalingos didesnės energijos dulkinamos medžiagos dalelės, pasižyminčios didesniu mobilumu dengiamo sluoksnio paviršiuje. 8–to paveikslėlio (a) ir (b) dalyse atitinkamai pavaizduotos TiO_2 ir SiO_2 sluoksnių paviršių šiurkštumų σ priklausomybės nuo dulkinimui naudojamų skirtingų dujų jonų srauto išsklaidymo kampo [56]. TiO_2 sluoksnio nusodinimo atveju taip pat buvo lyginami skirtingi taikiniai – TiO_2 ir Ti, tačiau taikinio medžiaga ženklios įtakos rezultatams neturėjo. Iš grafikų taip pat matoma, kad didėjant srauto išsklaidymo kampui, didėja paviršiaus šiurkštumas, o tai reiškia, jog iš taikinio išmušami atomai pasižymi tuo didesne energija, kuo mažesnis yra jonų srauto išsklaidymo kampas.



8 pav. IBS metodu suformuotų a) TiO_2 ir b) SiO_2 sluoksnių šiurkštumų priklausomybė nuo išsklaidymo kampo [56].

Dangos tankis, kuris lemia ir liekamuosius įtempius bei optines ir elektrines sluoksnių savybes, taip pat priklauso nuo išmuštų atomų energijos. 9–ame paveikslėlyje pateiktos lūžio rodiklių n ties 550 nm šviesos bangos ilgiu priklausomybės nuo darbinių dujų jonų srauto išsklaidymo kampo [60]. Apibendrinant paveikslėlyje pateiktus grafikus, visuose matoma ta pati tendencija. Pirmiausia, didėjant išsklaidymo kampui kartu didėja ir lūžio rodiklis iki kol pasiekiama stabili vertė ar maksimumas, tada lūžio rodiklio vertė pradeda mažėti. Taip pat matoma, kad dulkinimui naudojant ksenono

jonus, gaunami didesniais lūžio rodikliais pasižymintys sluoksniai lyginant su sluoksniais, gautais naudojant argono ar deguonies jonus.



9 pav. Lūžio rodiklių ties λ = 550 nm priklausomybės nuo išsklaidymo kampo naudojant a) Xe jonus ir Ti taikinį, b) Xe jonus ir TiO_2 taikinį, c) Ar jonus ir Ti taikinį, d) Ar jonus ir TiO_2 taikinį, e) O_2 jonus ir Ti taikinį bei f) O_2 jonus ir TiO_2 taikinį [60].

Tačiau IBS technologija turi ir trūkumų, lyginant su terminio garinimo bei magnetroninio dulkinimo technologijomis. IBS pasižymi ženkliai mažesniais sluoksnių augimo greičiais, patikimai dengti dangas ant didelio kiekio padėklų taip pat yra žymiai sudėtingiau. Jonų šaltiniai, lyginant su magnetronais ar garinimo šaltiniais, yra sudėtingesni ir brangesni, todėl IBS technologija dažniausiai yra naudojama sąlyginai nišiniams taikymams, kur didelė kaina gali būti pateisinta aukšta nusodintų sluoksnių ar dangų kokybe [56].

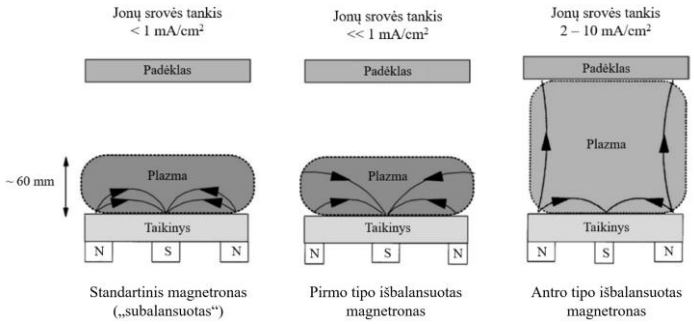
1.2.3. Magnetroninis dulkinimas

Kitas metodas, pasitelkiantis taikinio dulkinimą plazma, yra magnetroninis dulkinimas (MS). Pastaraisiais metais MS technologija buvo labai sparčiai plėtojama ir tapo vienu dažniausiai naudojamu metodu dengiant įvairias

pramonei svarbias dangas ne tik optinių prietaisų srityje, bet ir atsparias dėvėjimuisi, mažos trinties, antikorozines bei dekoratyvines dangas [61].

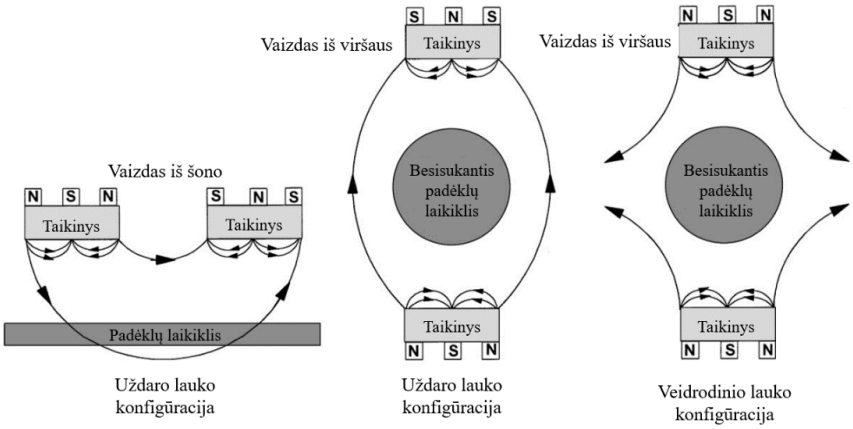
Kaip buvo minėta prieš tai, dulkinimo proceso metu taikinys yra bombarduojamas energingais jonais išmušant taikinio atomus, kurie pasiekia padėklus ar kitus paviršius ir kondensuojasi taip suformuodami reikiamų charakteristikų dangas. Svarbu paminėti, kad išmušant atomus iš taikinio, taip pat yra išmušami ir antriniai elektronai, kurie prisideda prie plazmos degimo palaikymo [62]. Magnetronuose yra naudojami lygiagrečiai taikiniui išdėstyti magnetai, kurie apriboja antrinių elektronų judėjimą. Magnetai yra išdėstyti tokiu būdu, jog vienas iš polių yra centrinėje taikinio ašyje, o kitas taikinio išoriniame žiede. Tokiu būdu įkalinti elektronai ženkliai padidina darbinių dujų jonizacijos tikimybę elektrono ir atomo sąveikos metu, o tai lemia tankios plazmos sukūrimą taikinio srityje. Tanki plazma leidžia gerokai efektyviau dulkinti taikinį ir, tuo pačiu, pasiekti didesnius dangų nusodinimo greičius, lyginant su IBS [63].

Yra keletas skirtingų magnetronų konfigūracijų, kurių dizaino skirtumai yra nežymūs, tačiau labai pastebimi lyginant nusodintus sluoksnius. Standartinio magnetrono konfigūracijoje plazma yra labai arti, paprastai iki 60 mm nuo taikinio. Dangos, nusodinamos ant padėklų, esančių šiame regione, yra nuolatos veikiamos jonais, o tai turi įtakos sluoksnių struktūrai bei kokybei. Jei padėklai būtų toliau nuo taikinio, t. y. mažo tankio plazmos regione, plazma negali pasiekti ir modifikuoti nusodinamos dangos, dėl ko taip pat nukenčia sluoksnių kokybė. Yra galimybė padėklams suteikti neigiamą potencialą, tokiu būdu plazmos jonai pritraukiami prie padėklų siekiant juos modifikuoti, tačiau tai gali turėti neigiamos įtakos sluoksnių savybėms [64]. Siekiant nusodinti tankius sluoksnius, kurie nepasižymėtų dideliais liekamaisiais įtempiais, reikalingas didelis sąlyginai mažos energijos jonų srautas [65]. Tokios sąlygos gali būti pasiekiamos naudojant išbalansuoto magnetrono konfigūraciją (10 pav.) [63].



10 pav. Schematinis standartinio ir išbalansuoto magnetrono atvaizdavimas [63].

Išbalansuoto magnetrono konfigūracijoje išorinio magnetų žiedo magnetinis laukas yra stipresnis centrinio magneto lauko atžvilgiu, todėl ne visos magnetinio lauko linijos yra sufokusuotos ties taikiniu – dalis linijų yra nukreiptos į padėklą. Dalis antrinių elektronų gali judėti šiomis linijomis, todėl plazma nebėra taip stipriai sufokusuota taikinio regione. Dėl šios priežasties jonų srautas gali pasiekti padėklus be papildomo neigiamo potencialo [66]. Nors, naudojant išbalansuoto magnetrono konfigūraciją, jau galima nusodinti aukštos kokybės dangas ant pavienių bandinių, sluoksnių tolygumas dideliame plote vis dar išlieka problema. Dėl šios priežasties yra naudojamos kelių magnetronų sistemos (11 pav.) [63].



11 pav. Dviejų išbalansuotų magnetronų konfigūracijos [63].

Tokiose sistemose magnetai atskiruose magnetronuose turės arba identišką (veidrodinio lauko konfigūracija), arba priešingą (uždaro lauko konfigūracija) poliškumą. Veidrodinio lauko konfigūracijoje magnetinio lauko linijos yra nukreiptos į vakuuminės kameros sienas, o antriniai elektronai yra prarandami, todėl gaunama mažo tankio plazma. Tuo tarpu uždaro lauko konfigūracijoje magnetinio lauko linijos yra susijungusios tarp magnetronų, o tai lemia didelio tankio plazmą [67]. Kadangi uždaro lauko konfigūracijoje yra naudojami du magnetronai, prie kiekvieno iš jų galima naudoti skirtingus taikinius, o tai leidžia nesunkiai nusodinti įvairius mišinius [68,69].

Svarbu paminėti, kad optinių dangų formavimo metu dažniausiai yra nusodinami metalų oksidų sluoksniai. Šiam tikslui pasiekti naudojant MS technologiją naudojami metaliniai taikiniai, o procesas vyksta deguonies dujų atmosferoje. Dangos formavimo metu dalis taikinio paprastai pasidengia nusodinamos medžiagos sluoksniu, kuris šiuo atveju yra izoliacinėmis

savybėmis pasižymintis metalo oksido sluoksnis. Toliau vykstant nusodinimui šis sluoksnis yra statiškai užkraunamas, kol įvyksta išlydis. Išlydžių prie taikinio metu išauga defektų įnešimo į dangą tikimybė [70]. Buvo pastebėta, jog uždegant magnetrono plazmą impulsais tam tikru dažniu (10–200 kHz), ženkliai sumažėja išlydžių ir, tuo pačiu, defektų kiekis dangose. Dėl šios priežasties optinių dangų pramonėje dažniausiai naudojamas impulsinis MS [71]. Optinės dangos, nusodintos MS metodu, taip pat pasižymi gera adhezijos kokybe, mažu paviršiaus šiurkštumu, dideliu tankiu, tačiau nusodinimas vyksta tiesiškai, t. y. labai sunku nusodinti tolygias dangas ant sudėtingos formos optinių padėklų, tokių kaip didelio gaubtumo lęšiai. Taip pat dangos gali būti užterštos dulkinimui naudojamų dujų atomais [72].

1.3. Medžiagos, naudojamos optinių dangų formavimui

Apžvelgti PVD metodai leidžia nusodinti daugybę medžiagų bei junginių. Tuo tarpu medžiagų pasirinkimas ALD nusodinimams yra sąlyginai ribotas dėl griežtų pirmtakams keliamų reikalavimų bei dėl ribojimų, susijusių su padėklų paviršiuose vykstančiomis cheminėmis reakcijomis. Todėl šiame skyriuje bus apžvelgti optinių sluoksnių nusodinimui dažniausiai naudojami ALD pirmtakai.

1.3.1. Žemo lūžio rodiklio medžiagos

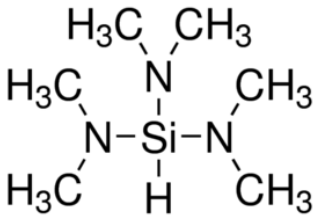
Kai ALD metodas buvo pradėtas taikyti paprastų optinių dangų formavimui, kaip žemo lūžio rodiklio medžiaga dažniausiai buvo naudojami aliuminio oksido sluoksniai, kadangi terminis aliuminio oksido ALD nusodinimas yra gerai ištyrinėtas ir nereikalauja sudėtingo reaktoriaus dizaino [73]. Tačiau sudėtingesnių optinių dangų formavimui reikia medžiagų, kurių lūžių rodiklių skirtumas yra didesnis. Dėl žemo lūžio rodiklio ir plataus draudžiamosios energijos tarpo silicio (IV) oksidas (SiO_2) yra viena plačiausiai optinių dangų formavimui naudojamų medžiagų [41].

Šiuo metu SiO_2 nusodinimui ALD metodu dažniausiai naudojami pirmtakai yra aminosilanai [74]. Tačiau buvo pastebėta, kad terminis ALD SiO_2 nusodinimas, kai naudojami aminosilanai ir vanduo, pasižymi prasta išeiga ir labai lėtu sluoksnio augimu [75]. Dėl šios priežasties SiO_2 nusodinimui dažniausiai naudojami deguonies plazma arba ozonas [41].

1.3.1.1. Tris(dimetilamino)silanas

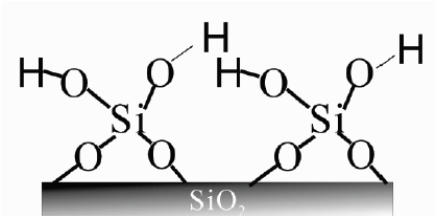
Tris(dimetilamino)silanas (TDMAS) (12 pav.) yra kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios lydymosi ir virimo temperatūros atitinkamai yra

-90 °C ir 142 °C. TDMAS taip pat yra labai lakus pirmtakas, kurio garų slėgis siekia 13 Torr 36 °C temperatūroje [76].



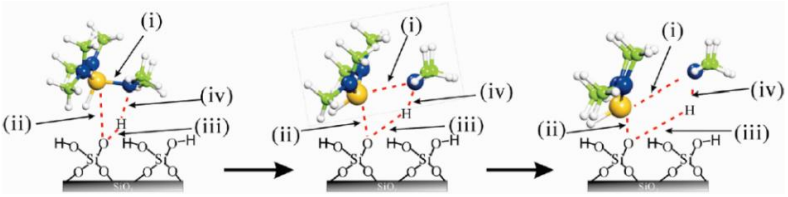
12 pav. Tris(dimetilamino)silano molekulė.

Pirmtako molekulės reakcija su paviršiumi yra vienas iš svarbiausių procesų, nulemiančių galutinę dangos kokybę. TDMAS adsorbciją ir disociaciją galima išskirti į tris žingsnius, bet pirmiausia reikia padaryti prielaidą, kad paviršius, ant kurio vyksta reakcija, yra prisotintas OH grupėmis (13 pav.). Taip pat svarbu paminėti, kad TDMAS molekulėje esantis H atomas yra neigiamo krūvio, bet disociacinėje chemisorbcijoje nedalyvauja, nes elektronais prisotintas dimetilamino ligandas yra geresnė pasišalinanti grupė [77].



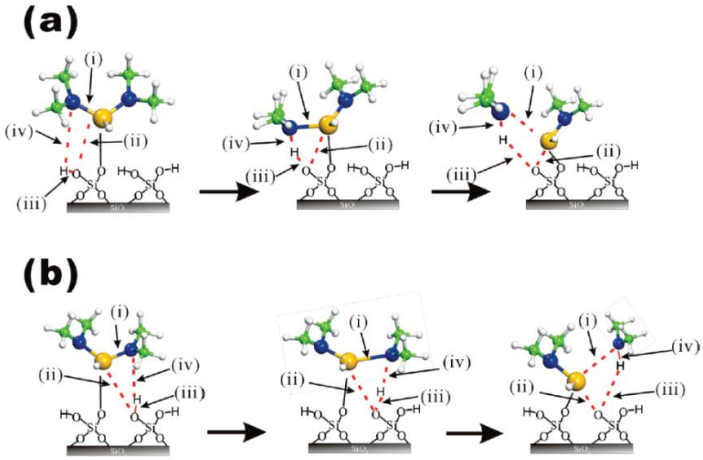
13 pav. Pilnai OH grupėmis prisotinto SiO_2 paviršiaus schema [77].

Pirmas chemisorbcijos žingsnis (14 pav.) vyksta, kai TDMAS molekulė pasiekia paviršių ir vienos iš dimetilamino grupių N atomas atakuoja vienos iš paviršiuje esančių OH grupių H atomą, o Si atomas taikosi į tos pačios OH grupės O atomą. Šio pirmo žingsnio metu reakcija vyksta per pereinamąją būseną, kur susidaro keturnaris žiedas, susidedantis iš susilpnėjusių Si–N ir O–H ryšių. Galiausiai įvyksta dalinė TDMAS disociacija ir bis(dimetilamino)sililenilo grupė adsorbuojasi, o dimetilamino molekulė atitrūksta nuo paviršiaus [77].



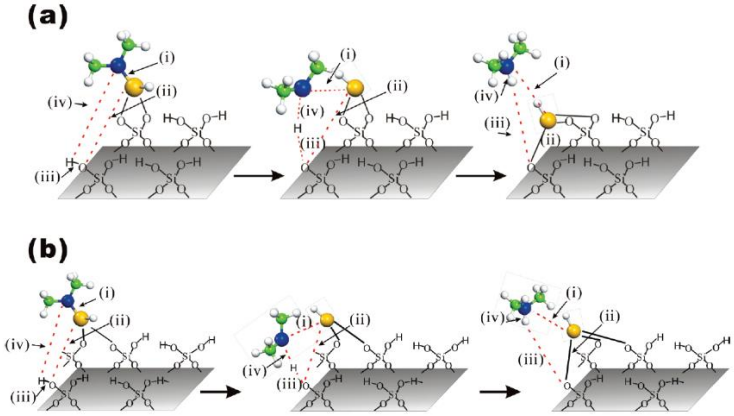
14 pav. Pirmo TDMAS disociacijos žingsnio schema. (i) Si–N atstumas TDMAS molekulėje, (ii) Si–$O_{paviršš.}$ atstumas, (iii) $O_{paviršš.}$–H atstumas, (iv) N–H atstumas [77].

Prieš antrą chemisorbcijos žingsnį (15 pav.) adsorbatas persiorientuoja taip, kad viena iš dviejų likusių dimetilamino grupių būtų šalia paviršinės OH grupės. Kadangi OH grupės yra iš dviejų pusių, galimi du reakcijos keliai. Vienas iš kelių (15 pav. (a)) yra, kai bis(dimetilamino)sililenilo fragmentas reaguoja su OH grupe, kuri yra prisijungusi prie to paties Si atomo. Toks augimas įveda nukrypimą nuo tvarkingos kristalinės SiO_2 struktūros, kadangi (001) kristaliniame paviršiuje O atomas turi būti susijungęs su dviem greta esančiais Si atomais. Dėl šios priežasties toks reakcijos kelias lemtų amorfinį sluoksnį. Kitas kelias (15 pav. (b)) yra, kai bis(dimetilamino)sililenilo fragmentas reaguoja su OH grupe, kuri yra susijungusi su kitu Si atomu. Antro kelio atveju formuosis kristalinis SiO_2 sluoksnis. Nepaisant struktūrinių skirtumų, reakcija abiem keliais vyksta taip pat; ant paviršiaus lieka dimetilaminosililenilo fragmentas bei dimetilamino molekulė pereina į dujų fazę [77].



15 pav. Antro TDMAS disociacijos žingsnio schema. (i) Si–N atstumas TDMAS molekulėje, (ii) Si–$O_{paviršš.}$ atstumas, (iii) $O_{paviršš.}$–H atstumas, (iv) N–H atstumas [77].

Trečias disociacijos žingsnis (16 pav.) taip pat galėtų vykti dviem keliais, po kurio atitrūktų paskutinė dimetilamino molekulė ir susidarytų SiH paviršiaus grupė. Tačiau J. Li ir kt. skaičiavimai parodė, kad trečiasis disociacijos žingsnis yra kinetiškai ir termochemiškai neįmanomas dėl molekulėse susidarančių įtempių [77].

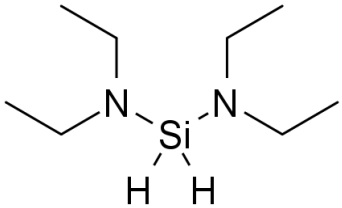


16 pav. Teorinio trečio TDMAS disociacijos žingsnio schema. (i) Si–N atstumas TDMAS molekulėje, (ii) Si–$O_{paviršiaus}$ atstumas, (iii) $O_{paviršiaus}$–H atstumas, (iv) N–H atstumas [77].

Kadangi TDMAS disociacija vyksta tik iki antro žingsnio, paviršiuje lieka dimetilamino grupė. Nepilnas paviršiaus oksidavimas gali lemti sluoksnio užteršimą azotu ir anglimi. Taip pat nepilnas paviršiaus oksidavimas gali lemti tai, kad paviršiuje liks dimetilamino grupė, kuri steriškai trukdys prisijungti naujai pirmtako molekulei, todėl formuosis mažo tankio bei žemo lūžio rodiklio sluoksnis [77].

1.3.1.2. Bis(dietilamino)silanas

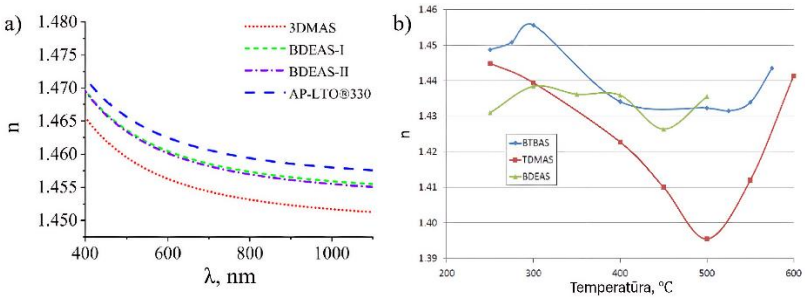
Bis(dietilamino)silanas (BDEAS) (17 pav.) yra kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios lydymosi ir virimo temperatūros atitinkamai yra -10 °C ir 188 °C. BDEAS taip pat yra labai lakus pirmtakas, kurio garų slėgis siekia 30 Torr 70 °C temperatūroje [78]. BDEAS adsorbcija ir disociacija vyksta analogiškai anksčiau aprašytam TDMAS pirmtakui. Esminis skirtumas yra tai, kad po BDEAS disociacijos paviršiuje nelieka alkilamino grupių, todėl tikimybė, kad sluoksniai bus užteršti anglimi ar azotu, yra mažesnė, o nusodinti sluoksniai turėtų pasižymėti didesniu tankiu bei didesniu lūžio rodikliu [79].



17 pav. Bis(dietilamino)silano molekulė.

1.3.1.3. ALD metodu nusodinti SiO_2 sluoksniai

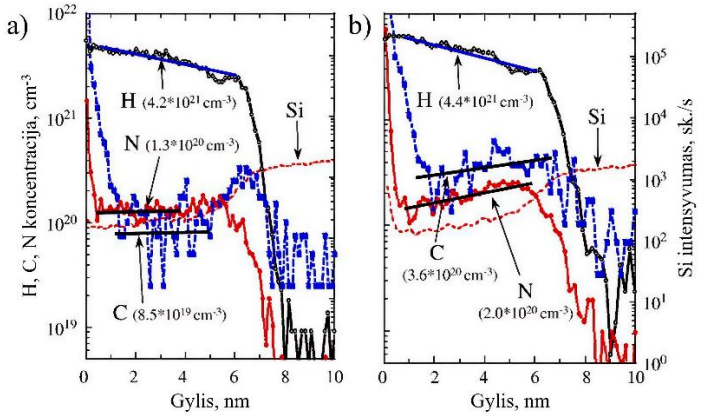
1.3.1.1. poskyryje aprašytas teorinis aminosilanų reakcijos mechanizmas atitinka ir eksperimentinius rezultatus. Sluoksniai, nusodinti naudojant TDMAS, pasižymi mažesniu lūžio rodikliu, nei sluoksniai, kurie buvo nusodinti naudojant BDAES (18 pav. (a)). K. Pfeiffer ir kt. pritaikydami vakuumas – oras poslinkio (VAS – angl. *vacuum–to–air shift*) matavimus patvirtino, kad lūžio rodiklių skirtumą nulėmė skirtingi sluoksnių tankiai. VAS vertė TDMAS atveju buvo 0,4–0,8 % didesnė, kas reiškia, kad sluoksnis, nusodintas naudojant TDMAS pirmtaką, yra porėtesnis [41]. Panašus lūžio rodiklių skirtumas pastebimas ir esant skirtingoms sluoksnių nusodinimo temperatūroms (18 pav. (b)) [80].



18 pav. a) SiO_2 sluoksnių, nusodintų naudojant TDMAS, BDEAS ir komercinį AP–LTO®300 pirmtakus, lūžio rodiklių dispersijos [41]; b) SiO_2 sluoksnių, nusodintų naudojant BTBAS, TDMAS ir BDEAS, lūžio rodiklių, kai λ = 1000 nm, priklausomybė nuo nusodinimo temperatūros [80].

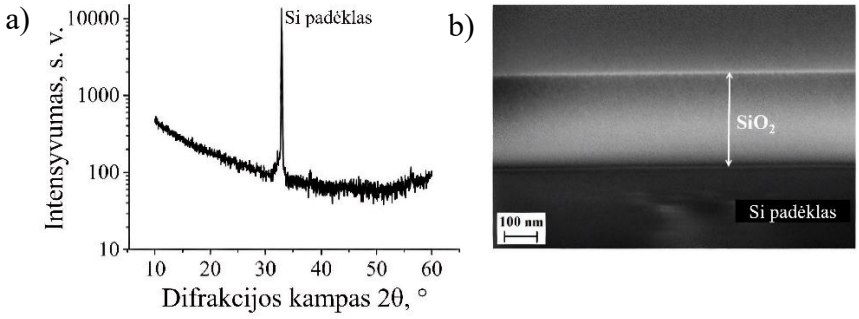
S. Kamiyama ir kt. pademonstravo, kad pirmtaku naudojant du alkilamino ligandus turintį aminosilaną, sluoksnyje lieka mažesnė koncentracija azoto ir anglies nei kai naudojamas tris alkilamino ligandus turintis amino silanas (19 pav.). Kai naudojamas du alkilamino ligandus turintis aminosilanas (19 pav. (a)), anglies ir azoto koncentracijos dangoje atitinkamai buvo $8{,}5 \cdot 10^{19}$ cm^{-3} ir $1{,}3 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}. Dangoje, nusodintoje naudojant tris alkilamino ligandus

turintį pirmtaką (19 pav. (b)), anglies ir azoto koncentracijos atitinkamai buvo $3{,}6 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} ir $2{,}0 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} [81].



19 pav. SiO_2 sluoksnių, nusodintų naudojant a) BDMAS ir b) TDMAS pirmtakus, gylių profiliai išmatuoti naudojant antrinių jonų masių spektrometrijos metodą [81].

Remiantis K. Pfeiffer ir kt. publikuotais rentgeno spindulių difrakcijos (XRD – angl. *X–ray diffraction*) ir skenuojančios elektronų mikroskopijos (SEM – angl. *scanning electron microscopy*) matavimų rezultatais (20 pav.) galima daryti išvadą, kad aminosilanų adsorbcijos ir disociacijos mechanizmas, kur paviršiaus reakcija vyksta su OH grupėmis, esančiomis prie vieno Si atomo, yra dominuojantis, nes gaunami sluoksniai yra amorfiniai [41]. Dėl didelio sluoksnių tankio, mažo paviršiaus šiurkštumo bei sluoksnių grynumo ALD metodu nusodinti SiO_2 sluoksniai dažnai naudojami ir kaip izoliacinės medžiagos [82,83].



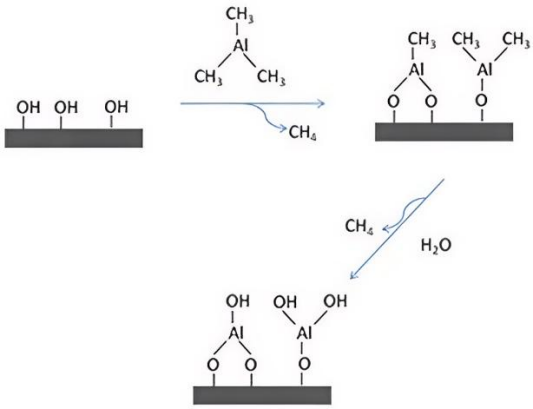
20 pav. SiO_2 sluoksnio, nusodinto naudojant TDMAS pirmtaką, a) XRD difraktograma ir b) skerspjūvio SEM nuotrauka [41].

1.3.2. Aukšto lūžio rodiklio medžiagos

1.3.2.1. Aliuminio oksidas

Dėl skaidrumo UV srityje ir didelio atsparumo lazerinei spinduliuotei aliuminio oksidas (Al_2O_3) yra plačiai naudojama medžiaga optinių komponentų gamyboje [84]. Anksčiau aliuminio oksido ar nitrido nusodinimui buvo naudojamas aliuminio chloridas ($AlCl_3$), tačiau buvo pastebėta, kad sluoksniai auga lėtai, nusodinimams reikalinga sąlyginai aukšta temperatūra, o reakcijos metu susidaro druskos rūgštis (HCl), kuri gali paveikti tiek nusodinamą sluoksnį, tiek įrangos komponentus [85,86]. Dėl šios priežasties labai plačiai tyrinėjami 12–14 grupių elementų alkilmetaliniai junginiai. Šie junginiai dažnai pasižymi dideliu lakumu, reaktyvumu bei dažniausiai būna skysti, todėl kai kurie alkil–metalai jau yra sėkmingai taikomi ALD technologijoje [87–89]. Vienas tokių junginių yra trimetilaliuminis (TMA).

TMA yra piroforinė, kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios lydymosi ir virimo temperatūros atitinkamai yra 15 °C ir 127 °C. Taip pat tai yra labai laki medžiaga, pasižyminti 69 Torr garų slėgiu 60 °C temperatūroje [90]. Al_2O_3 nusodinimas naudojant TMA ir vandenį yra vienas iš plačiausiai tyrinėtų ALD procesų [91,92]. Šios nusodinimo reakcijos (21 pav.) metu susidaro labai lakus ir inertiškas šalutinis produktas – metanas, todėl nusodinti sluoksniai yra gryni ir tankūs. Dėl sąlyginai mažo TMA molekulės dydžio ir svorio, pirmtakas lengvai išnešiojamas po visą reaktorių, todėl šis procesas pasižymi dideliu tolygumu visame dengiamame plote [93].

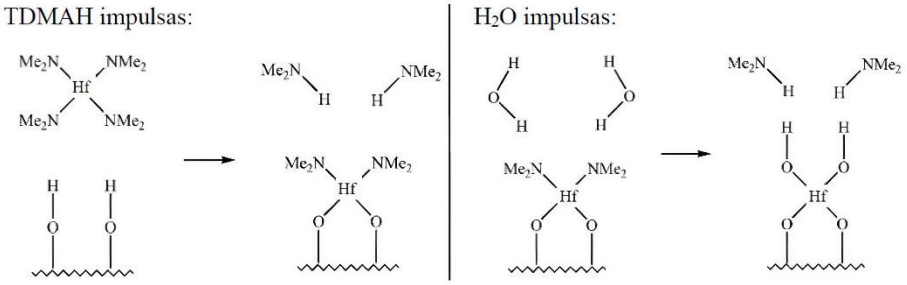


21 pav. Aliuminio oksido nusodinimo naudojant trimetilaliuminį ir vandenį schema.

1.3.2.2. Hafnio (IV) oksidas

Kita optinių dangų gamyboje labai plačiai naudojama aukšto lūžio rodiklio medžiaga, pasižyminti skaidrumu nuo ultravioletinės iki infraraudonosios spektro srities, yra hafnio dioksidas (HfO_2) [94]. Pirmuosiuose eksperimentuose HfO_2 dangoms gauti dažniausiai buvo naudojami hafnio halogenidai: hafnio chloridas ($HfCl_4$) ar hafnio jodidas (HfI_4). Tačiau buvo pastebėta, kad reakcijoms reikalinga sąlyginai aukšta temperatūra, gautos dangos pasižymi dideliu paviršiaus šiurkštumu, chloro ar jodo priemaišomis, o reakcijos produktai yra kenksmingi naudojamos įrangos komponentams [95,96]. Todėl buvo pradėti tirti hafnio alkilamidai. Pasirinkti buvo būtent amidai, nes metalo – azoto ryšys yra silpnesnis nei metalo – halogeno (abu ryšiai yra silpnesni nei metalo – deguonies ryšys), o tai leidžia nusodinimus atlikti sąlyginai žemose temperatūrose [97].

Vienas tokių pirmtakų yra tetrakis(dimetilamino)hafnis (TDMAH), kuris pasižymi žema (26–29 °C) lydymosi temperatūra ir 1 Torr garų slėgiu 75 °C temperatūroje [98]. Taip pat TDMAH pasižymi dideliu reaktyvumu, todėl jo oksidavimui net ir esant žemai dengimo temperatūrai užtenka vandens (22 pav.). Svarbu paminėti, kad šio nusodinimo metu susiformuoja polikristalinis HfO_2 sluoksnis [99].



22 pav. Hafnio dioksido nusodinimo naudojant TDMAH ir vandenį schema [99].

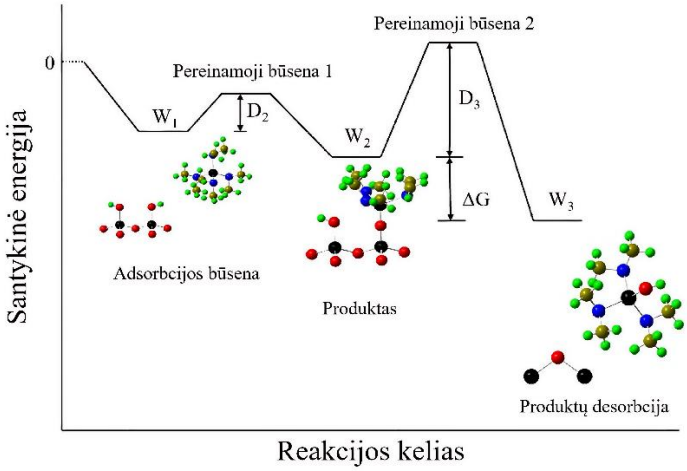
1.3.2.3. Titano (IV) oksidas

Titano dioksidas (TiO_2) yra plačiai tyrinėjama medžiaga kosmetikos, plastikų, dažų ir katalizės pramonėje [100]. Dėl itin aukšto lūžio rodiklio bei skaidrumo regimojoje ir artimojoje infraraudonojoje spektro srityse, skaidrūs TiO_2 sluoksniai dažnai naudojami saulės elementų bei optinių komponentų gamyboje [101].

TiO_2 ploniems sluoksniams nusodiniti ALD metodu dažniausiai naudojami pirmtakai yra titano tetrachloridas ($TiCl_4$), titano tetraizopropoksidas ir

tetrakis(dimetilamino)titanas (TDMAT) [102,103]. Renkantis pirmtaką, svarbu atsižvelgti į tai, ar lengvai vyks jo oksidavimas ir ar nesusidarys kenksmingi aplinkai ar įrangai reakcijos produktai.

TDMAT yra kambario temperatūroje skysta medžiaga, kurios virimo temperatūra 50 °C, o garų slėgis esant 60 °C temperatūrai siekia 1 Torr [104]. Pirmtako reaktyvumas leidžia nusodinimus vykdyti žemose temperatūrose, naudojant vandenį oksidavimui, o reakcijų metu susidaro lakus ir inertiškas šalutinis produktas – dimetilaminas (23 pav.) [105].



23 pav. TiO_2 nusodinimo naudojant TDMAT ir vandenį reakcijos kelio schema. Juodi, raudoni, mėlyni, tamsiai žali ir šviesiai žali apskritimai atitinkamai atvaizduoja Ti, O, N, C ir H atomus [105].

1.4. *In situ* charakterizavimo galimybės ALD metode

Kadangi praktikoje procesai dažnai nukrypsta nuo idealaus ALD apibrėžimo, siekiant užtikrinti optimalias optinių dangų charakteristikas, būtina optimizuoti kiekvienos naudojamos medžiagos nusodinimo parametrus: proceso temperatūrą, pirmtakų impulsų trukmes, reaktoriaus prasiurbimo tarp impulsų trukmes, nešančiųjų dujų tipą ir srautus. Procesų *in situ* charakterizavimas leidžia efektyviai, taupant laiką ir medžiagas, nustatyti reikiamus skirtingų medžiagų nusodinimo parametrus. Taip pat, skirtingi *in situ* charakterizavimo metodai suteikia papildomos informacijos apie nusodinimo metu vykstančius procesus bei leidžia geriau suprasti procesų metu vykstančias reakcijas ir jų mechanizmus.

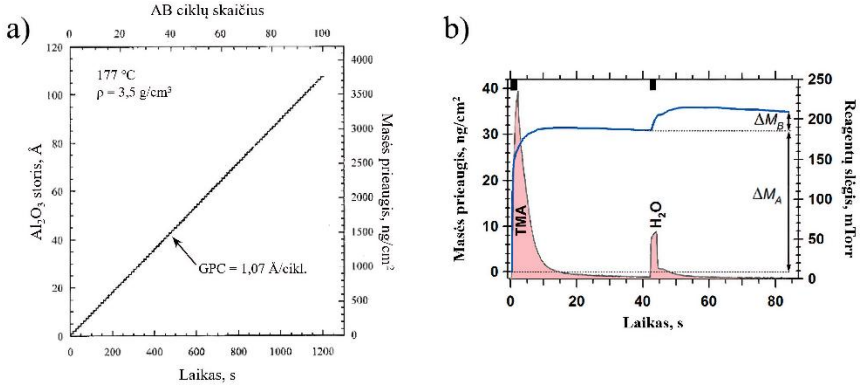
1.4.1. Kvarcinio kristalo mikrosvarstyklės

Sluoksnių augimo greičio stebėjimui ir kontrolei *in situ* ALD procesuose dažniausiai naudojami du metodai – QCM ir spektrinė elipsometrija (SE). QCM yra jautrus masės pokyčio matavimo sensorius, susidedantis iš plono kvarco monokristalo disko ir metalinių (dažniausiai auksinių, sidabrinių ar aliuminio lydinio) elektrodų abiejose disko pusėse. Kristalas yra pagamintas taip, jog kintamame elektriniame lauke osciliuotų rezonansiniu dažniu f. Bet koks sensoriaus masės pokytis sukelia dažnio pokytį Δf, pagal tokią priklausomybę:

$$\Delta m = -C \cdot \Delta f, \tag{3}$$

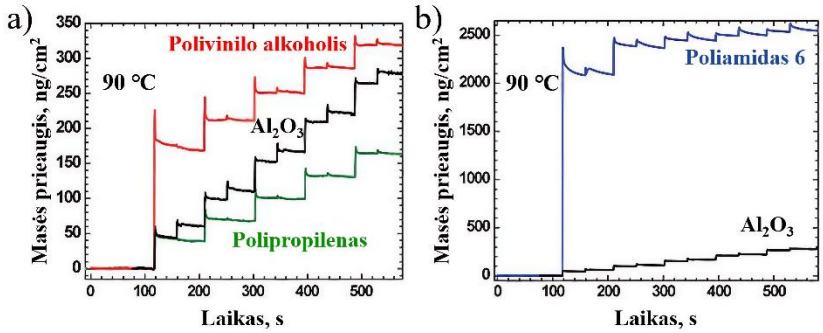
čia C yra konstanta, priklausanti nuo kvarco kristalo savybių [106].

QCM metodas ALD procesuose yra labai tinkamas sluoksnio augimo, kaip nusodintų ciklų funkcijos, stebėjimui, kas suteikia informacijos apie sluoksnio storio pokytį per ciklą (GPC – angl. *growth–per–cycle*) (24 pav. (a)). Svarbu paminėti, jog sluoksnio storis yra gaunamas masės pokytį padalinant iš tankio ir kristalo paviršiaus ploto, ant kurio formuojasi danga. Dažnu atveju naudojami duomenų bazėse esantys nusodinamų medžiagų tankiai ir dėl šios priežasties galimos paklaidos nustatinėjant sluoksnių storius QCM metodu. Nepaisant to, dėl didelio QCM jautrumo masės pokyčiams, šis metodas yra taip pat tinkamas paviršių įsisotinimo bei reakcijų mechanizmų analizei (24 pav. (b)) [107].



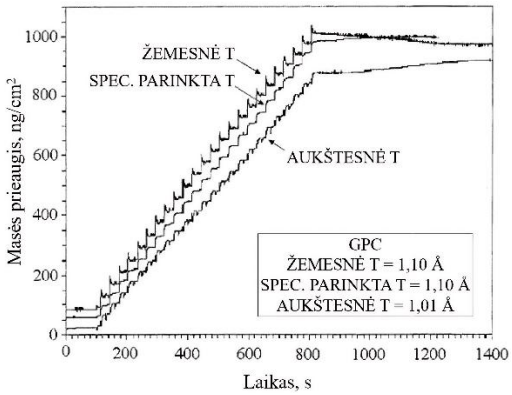
24 pav. a) QCM parodymai Al_2O_3 nusodinimo ALD metodu metu [118], b) QCM masės pokytis vieno Al_2O_3 nusodinimo ciklo metu. Masės prieaugiai per TMA ir vandens impulsus atitinkamai yra ΔM_A ir ΔM_B. Rausvos zonos yra slėgio profiliai [107].

QCM metodo paprastumas leidžia tyrinėti sluoksnių augimo dinamiką ant skirtingų paviršių. J. C. Spagnola et al. tyrinėjo Al_2O_3 augimą ant skirtingų polimerų [108]. Autoriai tyrimui naudojo kvarco kristalus, padengtus 30 nm storio skirtingų polimerų sluoksniais. Tyrimo rezultatai rodo, kad pradinis sluoksnio augimas labai priklauso nuo polimero prigimties, t. y. paviršinių grupių, kurios dalyvauja reakcijoje su ALD pirmtakais bei polimero porėtumo (25 pav.).



25 pav. QCM parodymai pirmų 5 Al_2O_3 nusodinimo ciklų metu ant kristalų, padengtų skirtingais polimerais. a) kristalai padengti polivinilalkoholiu (raudona) ir polipropilenu (žalia) bei standartinis Al_2O_3 augimas (juoda), b) kristalas padengtas poliamidu 6 (mėlyna) bei standartinis Al_2O_3 augimas (juoda) [108].

Tačiau vienas didžiausių QCM metodo trūkumų yra didelis kristalo jautrumas slėgio, dujų srautų bei temperatūros pokyčiams. Dėl šios priežasties QCM metodą yra sudėtinga taikyti plazminio ALD analizei. Taip pat keičiant nešančiųjų dujų srautus, svarbu skirti laiko QCM parodymų stabilizavimuisi. Svarbu paminėti, jog reikalinga itin stabili temperatūra ne tik reaktoriuje, bet ir vamzdžiuose, kuriais nešančiosios dujos bei dujiniai pirmtakai pasiekia reaktorių. M. N. Rocklein ir S. M. George pademonstravo, jog priklausomai nuo vamzdynų temperatūros QCM atvaizduoja skirtingus Al_2O_3 sluoksnio formavimosi greičius (26 pav.) [109]. Tyrimo metu QCM kristalas buvo išlaikomas stabilios 170 °C temperatūros, bet buvo keičiama vamzdynų temperatūra: ji buvo aukštesnė nei QCM, žemesnė nei QCM arba specialiai parinkta, siekiant sumažinti įvedamas paklaidas.



26 pav. Masės pokyčio priklausomybės nuo laiko gautos naudojant skirtingus temperatūros profilius: vamzdynų temperatūra aukštesnė nei QCM, žemesnė nei QCM arba specialiai parinkta temperatūra siekiant sumažinti įvedamas paklaidas. Kreivės yra paslinktos iš apačios į viršų siekiant aiškiau atvaizduoti rezultatus [109]

1.4.2. Spektrinė elipsometrija

Kitas plačiai žinomas ir naudojamas sluoksnių storių nustatymo metodas yra SE. Naudojant SE taip pat nustatomos sluoksnių optinės konstantos, o metodo jautrumas teoriškai leidžia stebėti storio pokyčius, prilygstančius monosluoksniui [110], todėl SE yra dažnai naudojama kaip *in situ* charakterizavimo metodas tiek PVD, tiek CVD tipo nusodinimuose. Dėl didelio jautrumo SE yra itin naudinga ALD tyrimams siekiant stebėti monosluoksninius storio pokyčius [111].

Elipsometrija yra pagrįsta atsispindėjusios šviesos poliarizacijos pokyčio matavimu. Elipsometrijos duomenis galima išreikšti kaip amplitudės santykį Ψ ir fazių skirtumą Δ. Šie parametrai yra susiję su kompleksiniais Fresnelio atspindžio koeficientais per kompleksinį elipsometrinį parametrą ρ:

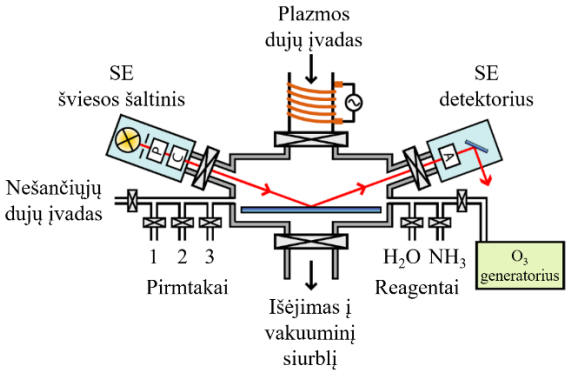
$$\rho = R_p/R_s = \tan\Psi \cdot e^{i\Delta}, \tag{4}$$

čia R_p ir R_s atitinkamai yra kompleksiniai Fresnelio atspindžio koeficientai p– ir s–poliarizuotai šviesai. Elipsometrijoje įprastai yra išmatuojamas poliarizacijos pokytis plačiame šviesos bangos ilgių diapazone, o naudojant šiuos matavimus yra apskaičiuojamas sluoksnio storis bei optinių konstantų dispersijos [112].

Fizikinės sluoksnių savybės yra apskaičiuojamos naudojant modeliais grįstą analizę. Bendru atveju, elipsometrijos programinėje įrangoje yra

sukuriamas daugiasluoksnis modelis, kur kiekvienas sluoksnis yra aprašytas tam tikra storio ir optinių konstantų dispersijos funkcija. Daugumoje ALD procesų yra nusodinamos sąlyginai paprastos struktūros, t. y. vienasluoksnės ar dvisluoksnės dangos, todėl modeliai, aprašantys tokias dangas, yra pakankamai nesudėtingi [113].

Siekiant naudoti SE ALD procesų charakterizavimui, reikalingas reaktorius, turintis langus, kurie dažniausiai būna pagaminti iš kvarcinio stiklo (FS – angl. *fused silica*), kuris yra skaidrus 180–2000 nm šviesos bangos ilgių diapazone. Taip pat siekiant išvengti paklaidų, svarbu itin gerai apsaugoti langus nuo sluoksnių formavimosi ant jų, todėl dažniausiai yra naudojamos sklendės, kurios pirmtakų impulso metu yra uždaromos (27 pav.) [114].

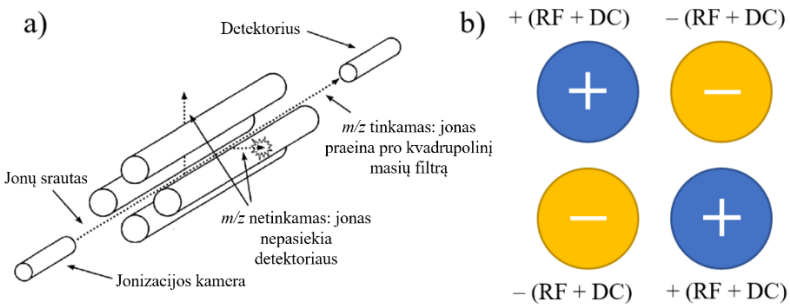


27 pav. ALD įrenginio su spektroskopiniu elipsometru schema [114].

Taip pat kaip ir QCM, SE ALD procesuose labiausiai taikoma sluoksnių augimo stebėjimui – augimo greičiui nustatyti, augimo dinamikai ir paviršiaus įsisotinimui tirti. Lyginant su QCM, pagrindinis elipsometrijos privalumas yra nejautrumas dengimo sąlygoms. SE duomenys nepriklauso nuo reaktoriaus ar kitų įrenginio komponentų temperatūros, taip pat nesvarbu, koks ir kokių nešančiųjų dujų srautas yra naudojamas. Taip pat dažnu atveju yra analizuojamas pats bandinys, todėl gaunami reprezentatyvesni duomenys nei dengiant ant QCM kristalo. Tačiau elipsometrijos duomenų tikslumas labai priklauso nuo interpretacijos, t. y. nuo optinio modelio tikslumo, ypač tyrinėjant ypatingai plonus sluoksnius. Dėl šios priežasties dažnai reikalingi *ex situ* charakterizavimo metodai siekiant užtikrinti gautų duomenų patikimumą [114].

1.4.3. Kvadrupolinė masių spektrometrija

Kvadrupolinė masių spektrometrija (QMS – angl. *quadrupole mass spectrometry*) yra metodas, naudojamas dujų sudėties nustatymui. Dujos analizuojamos dalį jų jonizuojant elektronais, kurių energija įprastai būna apie 70 eV, ir praleidžiant jonizuotas dujas pro kvadrupolinį masių filtrą (28 pav. (a)) [115]. Šis filtras susideda iš lygiagrečiai aplink centrinę ašį išsidėsčiusių metalinių strypų, į kuriuos tiekiama nuolatinės srovės (DC – angl. *direct current*) įtampa (statinis potencialas) ir radijo dažnio (RF – angl. *radio frequency*) įtampa (kintamas potencialas), taip, kad šalia esantys strypai būtų skirtingo poliškumo (28 pav. (b)). Šios įtampos sukuria kintamą elektrinį lauką, kuris įprastai osciliuoja 1 MHz dažniu [116].



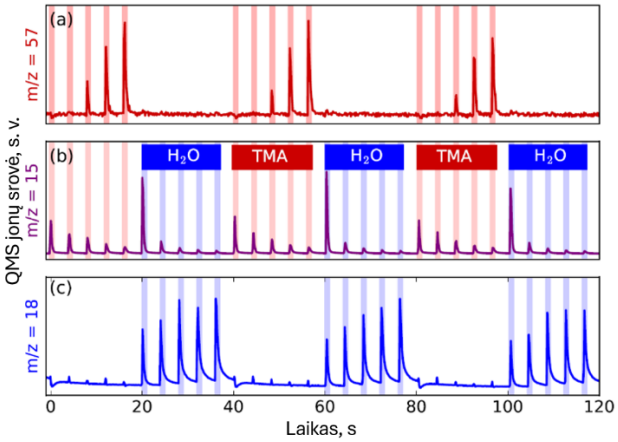
28 pav. a) Kvadrupolinio masių filtro schema [115], b) kvadrupolinio masių filtro strypų poliškumas.

Jonai, patekę į elektrinį lauką, įgauna lėkimo trajektoriją, priklausančią nuo dalelės masės ir krūvio santykio (*m/z*). Esant tam tikram elektriniam laukui, tik atitinkamą *m/z* santykį turintys jonai įgauna tiesią trajektoriją ir pasiekia detektorių, likę – susiduria su strypais. Keičiant elektrino lauko stiprį, skenuojamas tam tikras *m/z* verčių diapazonas, gaunant analizuojamų dujų sudėtį [116].

QMS yra puikus įrankis ALD procesų tyrinėjimui dėl kelių priežasčių: metodas yra neinvazinis, nes analizei naudojama labai maža reaktoriuje esančių dujų dalis, todėl analizė nedaro įtakos sąlygoms pačiame reaktoriuje. QMS yra greitas analizės metodas, ypač kai registruojamas tik kelių *m/z* verčių signalas. Duomenis lengva interpretuoti, kai yra žinomos analizuojamų dujų skilimo tendencijos bei nėra persiklojančių signalų. Metodas yra labai jautrus ir mažoms dujų koncentracijoms, tačiau tam reikalingas mažas triukšmo lygis. Taip pat QMS yra tinkamas įvairių skirtingų junginių registravimui [117].

Tyrinėjant ALD procesus QMS paprastai yra naudojamas reakcijų mechanizmų analizei. 29–ame paveikslėlyje pateikti *m/z* vertes 15, 18 ir 57,

atitinkančias atitinkamai CH_3^+, H_2O^+ ir $Al(CH_3)_2^+$ jonus, QMS signalai užregistruoti ALD proceso metu [118]. Remiantis šiais rezultatais galima daryti prielaidas apie reaktoriuje vykstančius procesus. Autoriai tyrė daugiaimpulsinį ALD režimą, t. y. vietoje standartinio ALD ciklo: pirmtako impulsas / prasiurbimas / oksidatoriaus impulsas / prasiurbimas, buvo daromi keli, šiuo atveju penki pirmtako ir oksidatoriaus impulsai po kiekvieno impulso skiriant laiko prasiurbimui. 29–to paveikslėlio (a) dalyje matomas *m/z* = 57 signalas, atitinkantis $Al(CH_3)_2^+$ parodo TMA buvimą reaktoriaus aplinkoje. Matoma, kad pirmus du impulsus signalo nėra, todėl galima teigti, jog visas pirmtakas yra sunaudojamas reakcijai su paviršiumi. 3–5 impulsų metu signalas stiprėja, nes sumažėja laisvų reakcijos centrų kiekis. Teoriškai, toliau dozuojant pirmtaką turėtų būti pasiekta sotis, kai reakcijos centrų visai nelieka. Po kiekvieno TMA impulso taip pat stebimas ir *m/z* = 15 signalas (29 pav. (b)), atitinkantis CH_3^+ joną. Šis jonas gali būti gaunamas dviem būdais: jonizuojant CH_4 molekulę, kuri yra reakcijos produktas, arba jonizuojant TMA molekulę, kurios metu gaunami du jonai – CH_3^+ ir $Al(CH_3)_2^+$, todėl pasiekus *m/z* = 57 signalo sotį, *m/z* = 15 signalas irgi pasiektų stabilią vertę. Vandens impulsų metu matomas ryškus *m/z* = 18 signalas, atitinkantis H_2O^+ (29 pav. (c)) bei *m/z* = 15, kuris šiuo atveju gaunamas tik iš reakcijos produkto – CH_4. Taip pat matoma, kad priešingai nei *m/z* = 57, *m/z* = 18 nepasižymi signalų nebuvimu pirmųjų impulsu metu. Tai leidžia daryti prielaidą, jog TMA molekulė yra labiau reaktyvi su paviršiumi nei vandens molekulė.

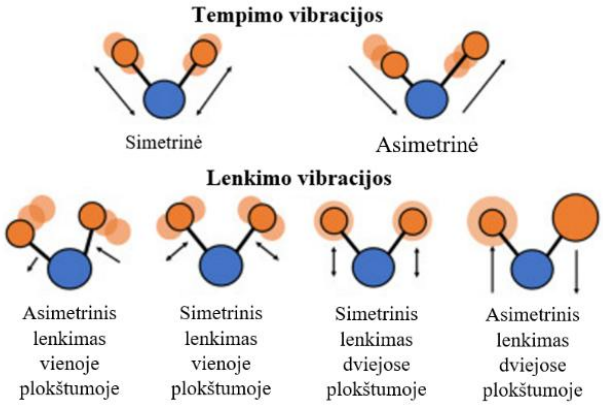


29 pav. QMS signalai užregistruoti ALD Al_2O_3 nusodinimo proceso metu naudojant TMA ir vandenį. Spalvotomis linijomis pažymėti pirmtako (raudona) ir oksidatoriaus (mėlyna) impulsai: a) *m/z* = 57 – atitinka $Al(CH_3)_2^+$, b) *m/z* = 15 – atitinka CH_3^+, c) *m/z* = 18 – atitinka H_2O^+ [118].

Svarbu paminėti, jog QMS analizuoja visus dujinius reakcijos produktus, susidariusius ALD reaktoriuje – ne tik susidariusius bandinių paviršiuje, bet ir ant reaktoriaus sienų bei kitų komponentų, todėl gali būti gaunami stipresni signalai. Tačiau galimi atvejai, kai bandinio paviršiuje ir ant reaktoriaus komponentų susiformuoja skirtingi produktai. Tokiu atveju analizė naudojant QMS tampa sudėtinga. Taip pat QMS analizę apsunkina ir pirmtakų, turinčių vienodų molekulių fragmentų, naudojimas, nes dėl jų suskaldymo jonizuojant gali būti sunku priskirti signalus pradinėms medžiagoms [117].

1.4.4. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Infraraudonųjų spindulių (IR) spektroskopija yra metodas, kuriuo matuojama molekulių infraraudonųjų spindulių sugertis joms pereinant į vibracinius lygmenis (30 pav.). Išskiriamos šešios vibracinės modos, kurios skirstomos į dvi grupes: tempimo vibracijos (angl. *stretching*) – simetrinė ir asimetrinė bei lenkimo vibracijos (angl. *bending*) – simetrinė (angl. *scissoring*) ir asimetrinė (angl. *rocking*) vienoje plokštumoje, bei simetrinė (angl. *twisting*) ir asimetrinė (angl. *wagging*) skirtingose plokštumose [119]. IR spektroskopijos matavimas paprastai atliekamas registruojant du spektrus – bazinį spektrą, kuris ALD atveju yra tuščio reaktoriaus spektras, ir spektrą su analite, kuris ALD atveju yra spektras po pirmtako arba koreaktanto impulso. Iš spektro su analite atėmus bazinį spektrą gaunamas absorbcijos spektras, kuris, siekiant įvertinti į matavimo aplinką įvestas sugeriančias grupes, toliau yra lyginimas su duomenų bazėse ir literatūroje esančiais rezultatais [120].



30 pav. Molekulių vibracinės modos [119].

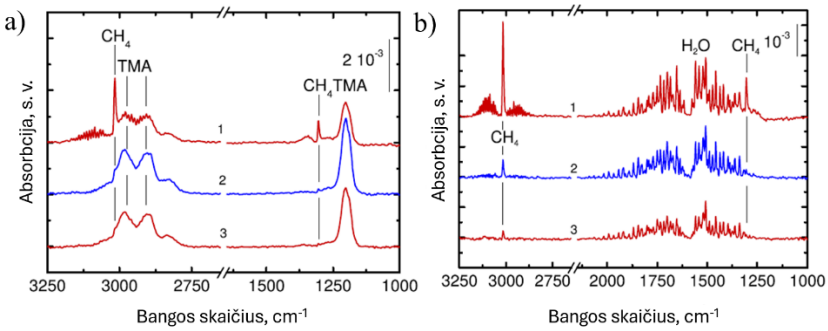
2.4.4.1. Dujinės fazės IR spektroskopija

Siekiant atlikti dujinės fazės IR spektroskopiją ALD procesų charakterizavimui, reaktorius privalo turėti IR spinduliuotei pralaidžius langus. Taip pat kaip ir SE atveju, siekiant išvengti dangos formavimosi dažniausiai naudojami sklendėmis apsaugomi langai. Vienoje reaktoriaus pusėje būna įmontuotas IR spindulių šaltinis, kitoje – detektorius. Svarbu paminėti, jog dažnu atveju ALD reaktoriai yra nuolat siurbiami, todėl siekiant gauti gerą signalo ir triukšmo santykį, gali reikėti atlikti matavimą kelis kartus suvidurkinant rezultatus. Kitas galimas šios problemos sprendimo būdas yra siurbimo sustabdymas, t. y. reagentų ar reakcijos produktų užlaikymas reaktoriuje matavimo metu [120]. Nepaisant to, naudojant dujinės fazės IR spektroskopijos metodą, atlikus kalibravimo eksperimentus su individualiomis dujomis, galima kiekybinė likutinių dujų analizė [121]. Taip pat dėl charakteringos kai kurių dujų IR spinduliuotės sugerties yra lengva jas identifikuoti, tačiau IR spinduliuotės sugertimi pasižymi tik elektrinį dipolinį momentą turinčios dujos, todėl tokios dujos, kaip H_2, N_2 ar O_2 negali būti registruojamos [120].

In situ dujinės fazės IR spektroskopija ALD procesuose dažniausiai naudojama reakcijos produktų stebėjimui. Tai leidžia daryti prielaidas apie vykstančias reakcijas bei paviršiaus įsisotinimo reagentais tendencijas. 32–ame paveikslėlyje pavaizduoti dujų fazės IR spektroskopijos metodu gauti absorbcijos spektrai, registruoti Al_2O_3 ALD nusodinimo metu, naudojant tris pirmtako (TMA) ir tris koreaktanto (H_2O) impulsus [118]. Spektruose matomos smailės atitinka paveikslėlyje pažymėtas molekules. Pirmojo TMA impulso metu (31 pav. ((a) – 1)) registruojami CH_4 ir TMA signalai, todėl galima teigti, kad vyksta reakcija, aprašoma šia lygtimi:

$$Paviršius - OH + Al(CH_3)_3 \rightarrow Paviršius - O - Al(CH_3)_2 + CH_4. \quad (5)$$

Antro ir trečio TMA impulso metu (31 pav. ((a) – 2 ir 3)) registruojamas tik TMA signalas, o tai reiškia, jog reakcija su paviršiumi nebevyksta bei paviršiai yra prisotinti pirmtaku. Vandens impulsų metu (31 pav. (b)) stebima kitokia tendencija – visų trijų impulsų metu registruojamas mažėjantis CH_4 signalas. Tai patvirtina skyriuje apie QMS darytą prielaidą, jog vanduo yra mažiau reaktyvus su paviršinėmis $–CH_3$ grupėmis nei TMA su paviršinėmis –OH grupėmis.



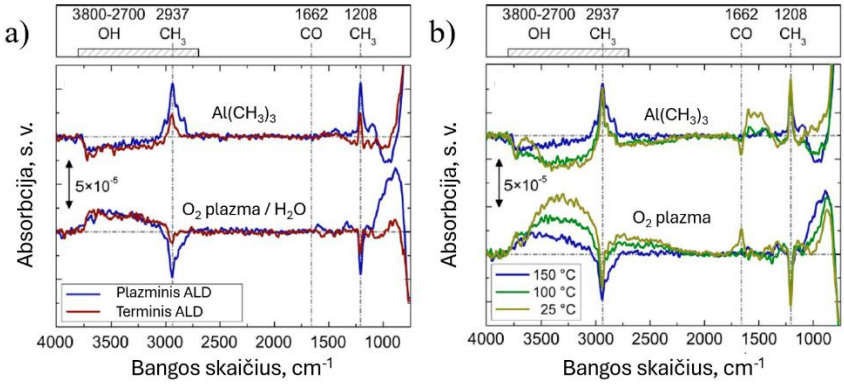
31 pav. Dujų fazės IR spektroskopijos absorbcijos spektrai registruoti Al_2O_3 ALD nusodinimo metu, naudojant a) tris pirmtako (TMA) impulsus ir b) tris koreaktanto (H_2O) impulsus [118].

2.4.4.2. Paviršiaus IR spektroskopija

Esminis matavimo metodikos skirtumas tarp paviršiaus ir dujų fazės IR spektroskopijos yra tai, jog siekiant išmatuoti padėklų paviršiuje esančių grupių IR spinduliuotės sugertį, spindulys turi praeiti pro bandinį, todėl reikalingi IR spinduliuotei skaidrūs padėklai. Paviršiaus IR spektroskopijos atveju signalas yra registruojamas iš itin plonų sluoksnių, kurie pasižymi mažu IR spinduliuotę sugeriančių grupių kiekiu. Dėl šios priežasties dažnai reikalingas ilgas signalo rinkimo laikas – iki 10 minučių [122]. Vienas iš būdų sutrumpinti šį laiką yra nusodinimą atlikti ant į tinklelį įspaustų smulkių dalelių – tokiu būdu padidinamas paviršiaus plotas, o tai lemia didesnį kiekį paviršinių grupių [123]. Kitas galimas būdas yra susilpninto visiško atspindžio (ATR – angl. *attenuated total reflection*) kristalo panaudojimas. Šiuo atveju IR spinduliuotė keletą kartų zonduoja paviršių taip sustiprinant surenkamą signalą, tačiau reikalinga šiek tiek kitokia reaktoriaus konfigūracija, kadangi matuojama atspindžio režime [122]. Esminis paviršiaus IR spektroskopijos privalumas yra tai, jog tiesiogiai matuojamas paviršius, ant kurio nusodinama danga, o tai leidžia tiksliai įvertinti bandinio paviršiuje po kiekvieno pirmtako ar koreaktanto impulso susidariusias grupes [124].

E. Langereis ir kt. pritaikydami paviršiaus IR spektroskopiją lygino paviršiaus grupių susidarymo tendencijas Al_2O_3 formavimo terminio ir plazminio ALD metodais (32 pav.) [124]. Teigiami ekstremumai parodo paviršiaus grupių susidarymą, neigiami ekstremumai – paviršiaus grupių pasišalinimą. 32–o paveikslėlio (a) ir (b) dalių viršutiniuose spektruose matoma, jog po TMA impulso paviršiuje nelieka –OH grupių, bet susikuria CH_3 grupės. Po vandens impulso (32 pav. (a – raudona)) matoma priešingas pokytis. Šie faktai patvirtina gerai žinomą reakcijos mechanizmą nusodinant

Al_2O_3 iš TMA ir vandens [124]. Plazminio ALD atveju stebima panaši tendencija. Vienintelis skirtumas yra tai, jog plazminio ALD metu, ypač žemesnėje nusodinimo temperatūroje, stebimas CO signalas. Šio CO signalo atsiradimą galima paaiškinti nepilna ligandų oksidacija.



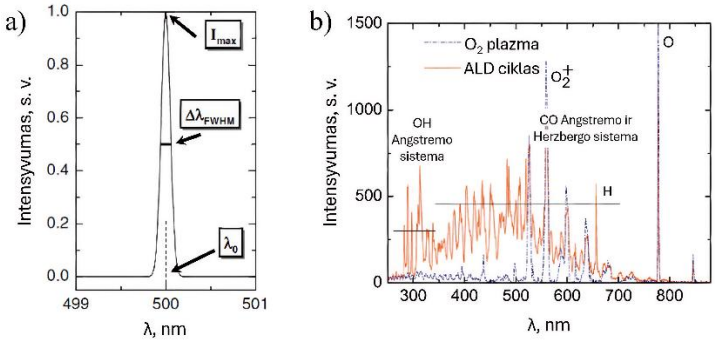
32 pav. Absorbciniai IR spektrai registruoti po TMA impulso (viršuje) ir po oksidacijos (apačioje). a) paviršiaus grupių, susidarančių plazminio ALD ir terminio ALD metu palyginimas, b) paviršiaus grupės, susidarančios plazminio ALD metu esant skirtingoms reaktoriaus temperatūroms [124].

1.4.5. Optinės emisijos spektroskopija

Optinės emisijos spektroskopija (OES – angl. *optical emission spectroscopy*) yra metodas, kurio pagalba registruojami atomų ar molekulių perėjimo iš sužadintos būsenos į žemesnės energijos būseną išspinduliuoti tam tikro bangos ilgio fotonai. Kiekvienas elementas bei kai kurie junginiai pasižymi charakteringa būtent tam elementui ar junginiui spinduliuote, kuri priklauso nuo jo elektroninės struktūros, todėl analizuojant bandinių OES spektrus galima kokybiškai nustatyti bandinio sudėtį. ALD procesuose dažniausiai naudojama plazmos spektroskopija, kur registruojama plazmos išspinduliuota šviesa. Į plazmą patekę atomai, molekulės ar jonai dėl susidūrimų su elektronais yra sužadinami iš p lygmens į q lygmenį, po to vyksta relaksacija į k lygmenį, kurios metu išspinduliuojama elementui ar junginiui charakteringa spinduliuotė. Tokiu būdu gaunama emisijos linija, kurios centrinis bangos ilgis aprašomas:

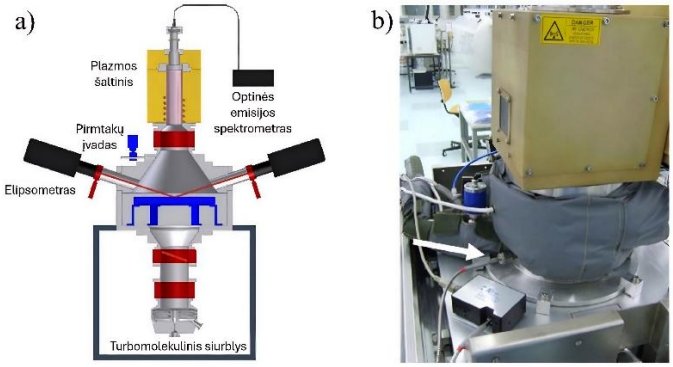
$$\lambda_0 = h \cdot c/(E_q - E_k), \tag{6}$$

čia h – Planko konstanta, c – šviesos greitis, $(E_q - E_k)$ – išspinduliuoto fotono energija (33 pav.) [125].



33 pav. a) Optinės emisijos linija ir jos charakteristikos [125], b) tipinis ALD proceso plazmos emisijos spektras po TMA impulso [126].

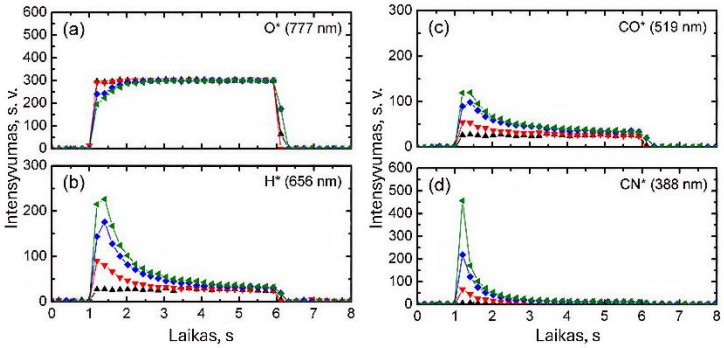
OES idealiai tinka plazminių ALD procesų charakterizavimui. Kadangi tokiuose procesuose naudojamas plazmos šaltinis, užtenka prie reaktoriaus šviesolaidžiu prijungti spektrometrą (34 pav.).



34 pav. Dažniausiai naudojamos OES spektrometro prijungimo konfigūracijos: a) Oxford Instruments FlexAL reaktoriaus schema, kur šviesolaidis prijungtas plazmos šaltinio viršuje, b) FlexAL reaktoriaus nuotrauka, kur šviesolaidis prijungtas tiesiai į reaktorių (balta rodyklė) [126].

Naudojant OES ALD procesuose galima daryti prielaidas apie paviršių įsisotinimą pirmtakais, vykstančias reakcijas bei optimizuoti procesą. 35–ame paveikslėlyje yra pateiktos 777 nm (O*), 656 nm (H*), 519 nm (CO*) ir 388 nm (CN*) signalų intensyvumų priklausomybės nuo laiko naudojant skirtingas pirmtako (PDMAT) impulso trukmes. 35–to paveikslėlio (a) dalyje matoma, kad nedarant pirmtako impulso (t = 0 s), kai įjungiama deguonies plazma, iš karto registruojamas stabilus O* signalas. Kai naudojamas trumpas pirmtako impulsas (t = 0,5 s), įjungus deguonies plazmą iš pradžių stebimas

šiek tiek mažesnis O* signalo intensyvumas, kuris po tam tikro laiko pasiekia stabilią vertę. Toliau ilginant pirmtako impulso trukmę šis efektas tampa dar labiau pastebimas. O* radikalo emisijos intensyvumas koreliuoja su staigiu H*, CO* ir CN* signalų intensyvumo padidėjimu ir vėliau slopimu (35 pav. (b–d)) [127].



35 pav. a) O*, b) H*, c) CO* ir d) CN* signalų intensyvumo priklausomybė nuo laiko. Signalų intensyvumai gauti naudojant skirtingas pirmtako impulso trukmes: 0 s (juoda), 0,5 s (raudona), 2,0 s (mėlyna) ir 4,0 s (žalia) [127].

Remiantis 35–ame paveikslėlyje pateiktais duomenimis, galima teigti, jog dar nebuvo pasiektas pilnas paviršių įsisotinimas pirmtaku, kadangi, vis didinant pirmtako impulsą, kartu didėjo ir maksimalus CO*, CN* ir H* signalų intensyvumas, o yra gerai žinoma, jog ALD procese pirmtakas reaguos su paviršiumi tol, kol bus vietos naujai reakcijai, t. y. kol bus reakcijos centrų. Oksiduojant organinius pirmtako PDMAT ligandus susidaro H_2O ir CO_2, todėl stebimi H* ir CO*. O* signalo perėjimo į stabilią vertę trukmė parodo optimalų plazmos veikimo periodą. Kai pasiekiama stabili vertė, reakcijos nebevyksta, todėl, siekiant sutrumpinti nusodinimo procesą, plazmos degimo žingsnį galima nutraukti praėjus 3–4 s. Taip pat, H*, CO* ir CN* signalų gesimas parodo, kiek laiko reakcijos produktai užsibūna reaktoriuje, todėl remiantis šiais gesimo laikais galima daryti atitinkamus pakeitimus reakcijos produktų pašalinimo prasiurbiant trukmei.

Nors naudojant OES galima gauti daug naudingos informacijos apie reaktoriuje vykstančius procesus, yra ir trūkumų. Vienas jų yra tai, jog analizuojamos reaktoriuje esančios dujos, o ne padėklų paviršiai. Taip pat metodas yra kokybinis, todėl negaunama jokios informacijos apie produktų koncentracijas. Didžiausias šio metodo trūkumas yra tai, kad galima analizuoti tik plazminio ALD procesus, o informacija yra renkama tik plazmos degimo

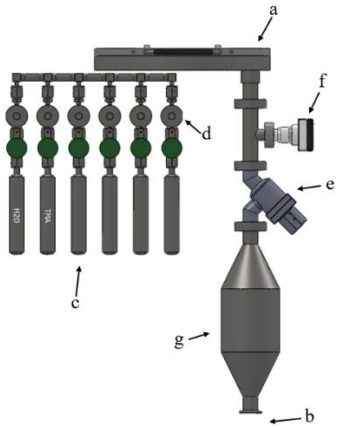
metu. Dėl šios priežasties šiuo metu yra kuriami prietaisai, turintys atskirą plazmos generatorių, kurie leistų tyrinėti ir terminius ALD procesus [128].

Apibendrinant, ALD procesų *in situ* charakterizavimo metodus pagal taikymą galima išskirti į dvi grupes: sluoksnio formavimosi greičio analizės metodai – QCM ir SE, ir reagentų ar reakcijos produktų analizės metodai – dujinės fazės IR spektroskopija, paviršiaus IR spektroskopija, QMS bei OES. Siekiant efektyviau analizuoti procesus, galima vienu metu naudoti keletą metodų, kurių kombinacijos priklausys nuo analizės tikslų. Analizuojant sluoksnių augimo ypatumus, greta QCM ar SE naudojama QMS ar OES gali suteikti naudingos informacijos apie paviršių įsisotinimą bei dujų sąstato kitimą augant sluoksniui. Analizuojant reakcijų mechanizmus paviršiaus IR spektroskopijos ar QMS metodais, lygiagrečiai renkami QCM duomenys gali padėti patvirtinti ar paneigti išsikeltas hipotezes apie pirmtakų ir koreaktantų reaktyvumą su paviršiumi. Taigi, nors kiekvienas iš apžvelgtų metodų turi savų trūkumų, dažnu atveju privalumai ir gaunama informacija juos nusveria. Apžvelgtų metodų naudojimas ALD procesų *in situ* charakterizavimui leidžia efektyviai, taupant laiką ir medžiagas, nustatyti reikiamus skirtingų medžiagų nusodinimo parametrus, o gauti duomenys leidžia geriau suprasti vykstančius procesus, reakcijas ir jų mechanizmus.

2. TYRIMO METODIKA

2.1. Dangų formavimo įranga

ALD procesams (HfO_2 ir TiO_2 ciklai (3.1. poskyris), AR dangos (3.2. poskyris), paskutiniai PC struktūrų sluoksniai (3.3. poskyris) ir Al_2O_3 sluoksniai (3.4. poskyris)) buvo naudojamas Veeco Savannah S200 ALD įrenginys, kurį sudaro 200 mm diametro, 7 mm aukščio (15 mm aukščio, jeigu naudojamas plazmos šaltinis) reaktorius, tepalinis vakuuminis siurblys, pirmtakų cilindrai, pirmtakų impulsų ir siurbimo sklendžių atidarymo/uždarymo pneumatinė sistema, vakuumo daviklis bei didelio paviršiaus ploto dujų gaudyklė (36 pav.).

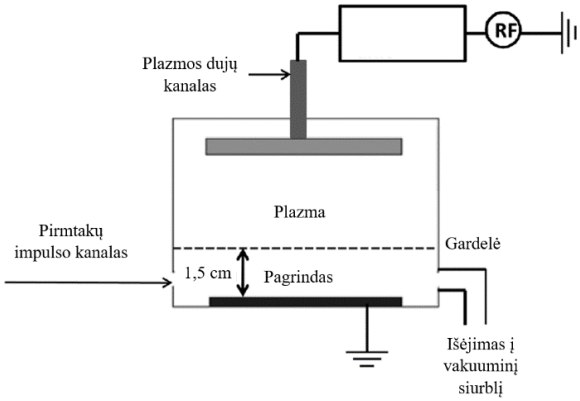


36 pav. ALD sistemos schema: a – reaktorius, b – išėjimas į vakuuminį siurblį, c – pirmtakų cilindrai, d – pirmtakų impulsų sklendės, e – siurbimo sklendė, f – vakuumo daviklis, g – didelio paviršiaus ploto dujų gaudyklė.

Dengimams naudoti pirmtakai buvo tris(dimetilamino)silanas (TDMAS) (99 % grynumo), trimetilaliuminis (TMA) (98 % grynumo), tetrakis(dimetilamino)hafnis (TDMAH) (98 % grynumo) ir tetrakis(dimetilamino)titanas (TDMAT) (99 % grynumo) įsigyti iš Strem Chemicals, bei dejonizuotas vanduo. Taip pat buvo naudojamos N_2 (99,999 % grynumo), Ar (99,999 % grynumo) ir O_2 (99,999 % grynumo) dujos, įsigytos iš Elme Messer Gaas.

Nusodinimų metu sistemos komponentai, remiantis gamintojų rekomendacijomis, kaitinami iki 150 °C, o reaktoriaus, į kurį patalpinami dengimui paruošti padėklai, darbinės temperatūros diapazonas yra 25–350 °C. Siekiant užtikrinti mažiau lakių pirmtakų pakankamą dalinį garų slėgį pirmtakų rezervuarai taip pat gali būti kaitinami. TDMAS ir TDMAT nusodinimo metu buvo kaitinami iki 50 °C, TDMAH – 75 °C, o TMA

laikomas kamario temperatūroje. Deguonies plazmos generavimui naudojamas talpuminio ryšio plazmos šaltinis, turintis metalinę gardelę (nerūdijančio plieno plokštė su tam tikro diametro kiaurymėmis) (37 pav.), kurios viena iš paskirčių yra apsaugoti dengiamus paviršius nuo intensyvaus bombardavimo jonais. Nusodinimams naudojant deguonies plazmą, į plazmos šaltinį buvo leidžiamas 100 sccm O_2 srautas.



37 pav. ALD reaktoriaus su plazmos šaltiniu schema.

Jonapluoščio dulkinimo technologija dengiamų sluoksnių formavimui (PC struktūros, 3.3. poskyris) buvo naudojamas kompanijos Cutting Edge Coatings Navigator IBS įrenginys. Nusodinimams buvo naudojami Ta ir Si taikiniai, kurie buvo dulkinami naudojant Ar plazmą, generuojamą radijo dažnio plazmos šaltiniu. Procesų metu į nusodinimo kamerą buvo leidžiamos O_2 dujos, siekiant užtikrinti pilną sluoksnių oksidaciją. Nusodinimai buvo vykdomi esant ≈ 50 °C kameros temperatūrai. Nusodinimų kontrolei buvo naudojamas plačiajuostis optinis monitoringas.

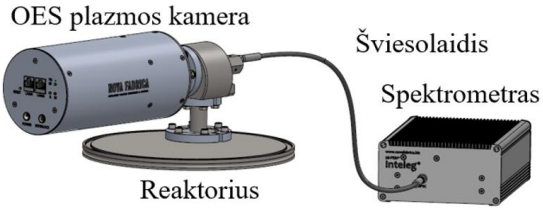
Metalinių dangų formavimui (Au ir Ag sluoksniai (3.3. ir 3.4. poskyriai atitinkamai)) buvo naudojamas Quorum Q150T ES MS įrenginys. Au ir Ag sluoksniai buvo formuojami Au ir Ag taikinius dulkinant Ar dujų plazma kambario temperatūroje. Sluoksnių storių kontrolė buvo vykdoma nustatant nusodinimo trukmę.

2.2. Eksperimentiniai metodai

2.2.1. ALD proceso analizė naudojant OES

ALD proceso optimizavimas buvo atliekamas panaudojant Nova Fabrica Ltd. Inteleg® S IM nuolatinio plazmos šaltinio optinės emisijos

spektroskopijos įrangą (SPOES – angl. *self–plasma optical emission spectroscopy*), skirtą proceso dujų analizei kartu su anksčiau į ALD sistemą idegta QCM sistema (38 pav.). Analizė buvo atliekama dviem medžiagoms: HfO_2 ir TiO_2 nusodinimus atliekant esant 60 °C reaktoriaus temperatūrai, atitinkamai naudojant TDMAH ir TDMAT pirmtakus bei dejonizuotą vandenį kaip deguonies šaltinį. TDMAH ir TDMAT, siekiant gauti pakankamą dalinį garų slėgį pirmtakų cilindruose buvo kaitinami atitinkamai iki 75 °C ir 50 °C. Analizės metu SPOES įranga buvo registruojami dviejų molekulių signalai: CN* (388 nm ir 420 nm bangos ilgiuose), kuris parodo nesureagavusio pirmtako ir reakcijos produktų likutį reaktoriuje, ir OH* (310 nm bangos ilgyje), kuris parodo nesureagavusio vandens likutį reaktoriuje.



38 pav. SPOES įrangos schema.

TiO_2 nusodinimo atveju buvo analizuojama reaktoriaus prasiurbimo trukmė stebint CN* ir OH* signalų gesimą po TDMAT ir H_2O impulsų į reaktorių. Taip pat kartu buvo registruojamas storio pokytis naudojant QCM.

HfO_2 nusodinimo atveju buvo analizuojama paviršių prisisotinimo pirmtaku dinamika atliekant daugiaimpulsinį procesą, t. y. pirmiausia į reaktorių dešimtimi impulsų dozuojamas TDMAH, po kurių dešimtimi impulsų dozuojamas H_2O. Kartu registruojamas ir storio pokytis naudojant QCM.

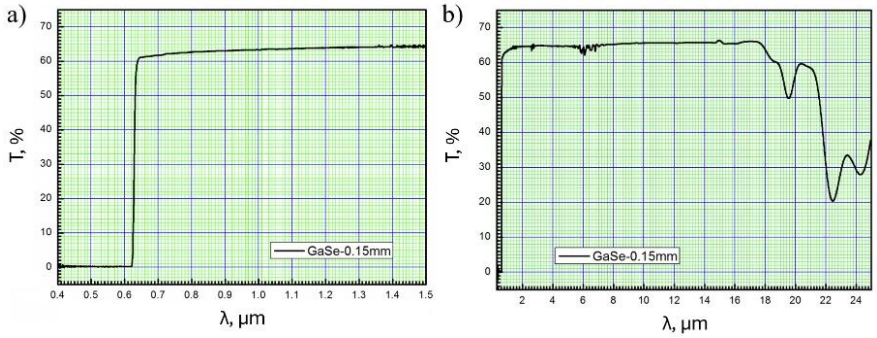
2.2.2. Dangų formavimas ant temperatūrai ir aplinkos poveikiui jautrių padėklų

2.2.2.1. Skaidrinanti danga ant GaSe kristalų

Skaidrinančių dangų nusodinimai ALD metodu buvo atliekami išlaikant reaktoriaus temperatūrą 50 °C ir naudojant 30 sccm N_2 nešančiųjų ir prasiurbimo dujų srautą. Pirmtakai (TMA ir H_2O) buvo išlaikomi kambario temperatūros. ALD ciklą sudarė 0,02 s TMA impulsas, 20 s prasiurbimas, 0,02 s H_2O impulsas ir 30 s prasiurbimas.

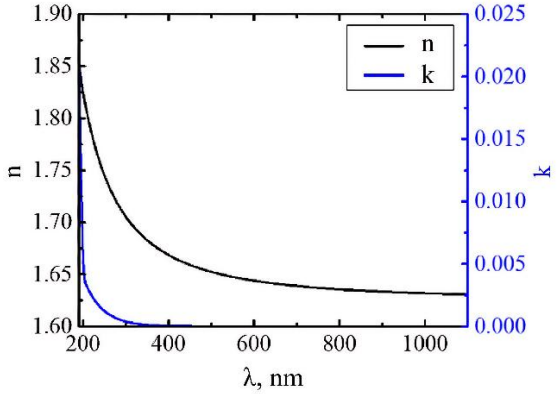
Šio tyrimo tikslas buvo suformuoti skaidrinančią dangą ant abiejų kristalo pusių pagerinant kristalo pralaidumą nuo ≈ 65 % (39 pav.) iki > 90 % 4–7 μm

spektro srityje esant 40° šviesos kritimo kampui. Šiam tikslui pasiekti reikalinga sąlyginai didelio storio danga, todėl pirmiausia buvo dengiama plonesnė, 280 nm storio, danga siekiant iš principo patikrinti ALD metodo taikymo tinkamumą tokio tipo kristalams.



39 pav. 150 μm storio GaSe kritalo optinio pralaidumo spektrai skirtinguose diapazonuose: a) 0,4–1,5 μm, b) 0,4–25 μm [129].

Dangos modeliavimui naudotos laboratorijoje eksperimentiškai nustatytos (2.3. poskyris) Al_2O_3 lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento dispersijos (40 pav.). Nusodintos dangos charakterizavimui, danga vienu metu formuojama ant GaSe kristalo ir FS padėklo. Po dengimo atlikta kristalų inspekcija optiniu mikroskopu bei FS padėklų optinio pralaidumo matavimai spektrofotometru. Po kristalo inspekcijos nebuvo pastebėta pažeidimų, todėl buvo formuojama pilna (664 nm storio) danga. Galiausiai buvo atlikti kristalų optinio pralaidumo matavimai naudojant FTIR spektrometrą.



40 pav. Eksperimentiškai gautos ALD metodu formuojamo Al_2O_3 lūžio rodiklio (juoda) ir ekstinkcijos koeficiento (mėlyna) dispersijos.

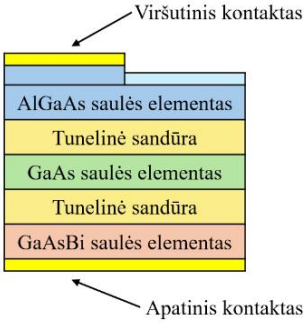
2.2.2.2. Skaidrinančios dangos ant saulės elementų

Šiame darbe skaidrinančios dangos buvo nusodinamos ant GaAs, AlGaAs, GaAsBi bei trijų sandūrų saulės elementų (3J SC – angl. *three junction solar cell*) (41 pav.).

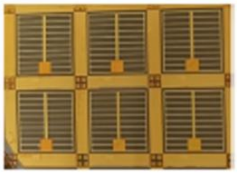
a)

Sluoksnis	Medžiaga	Storis, nm	Priemaiša
Kontaktas–p++	GaAs	15	Be
Kontakas–p+	GaAs	300	Be
Langas–p	$Al_{0.85}Ga_{0.15}As$	30	Be
p	$Al_{0.35}Ga_{0.65}As$	70	Be
p-	$Al_{0.35}Ga_{0.65}As$	230	Be
n	$Al_{0.35}Ga_{0.65}As$	300	Si
bsf-n	$Al_{0.90}Ga_{0.10}As$	200	Si
Tunelinis sl.-n	GaAs	60	Si+Te
Tunelinis sl.-p	GaAs	15	Be
Langas-p	$Al_{0.90}Ga_{0.10}As$	200	Be
p	GaAs	100	Be
n	GaAs	1500	Si
bsf-n	$Al_{0.90}Ga_{0.10}As$	200	Si
Tunelinis sl.-n	GaAs	60	Si+Te
Tunelinis sl.-p	GaAs	15	Be
Langas-p	$Al_{0.90}Ga_{0.10}As$	200	Be
Buferis-p	GaAs	250	Be
Buferis-p	$In_{0.03}Ga_{0.97}As$	10	Be
Buferis-p	$In_{0.06}Ga_{0.94}As$	10	Be
Buferis-p	$In_{0.09}Ga_{0.91}As$	10	Be
Buferis-p	$In_{0.11}Ga_{0.89}As$	10	Be
Buferis-p	$In_{0.10}Ga_{0.90}As$	300	Be
Absorberis-i	GaAsBi	1200	
Kontaktas-n+	$In_{0.08}Ga_{0.92}As$	200	Si
Kontaktas-n++	$In_{0.08}Ga_{0.92}As$	15	Si

b)



c)

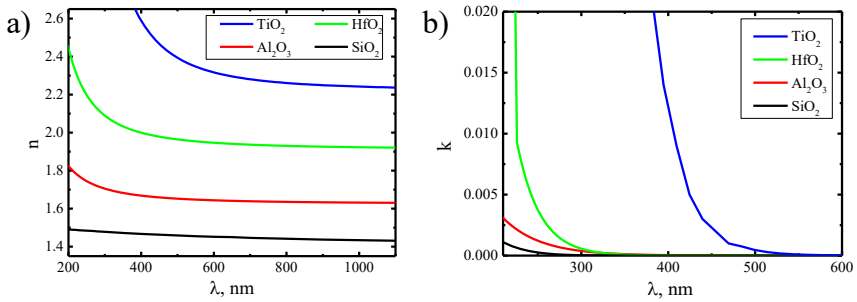


41 pav. Galutinio 3J SC a) sluoksnių struktūra, kurioje atsispindi AlGaAs (mėlyna), GaAs (žalia) ir GaAsBi (raudona) saulės elementų struktūros. Galutinio 3J SC b) geometrijos schema ir c) nuotrauka iš viršaus (aktyvus kiekvieno saulės elemento plotas, įskaitant gardelės šešėliavimą, buvo 0,2 cm^2).

Kiekvieno saulės elemento struktūros tobulinimo etape buvo reikalingos skaidrinančios dangos siekiant optimizuoti pačių saulės elementų sluoksnių struktūrą. Dėl skirtingų saulės elementų darbinių optinio spektro rėžių buvo reikalingos skirtingos skaidrinančios dangos. Taip pat 3J SC buvo išbandytos dvi skaidrinančios dangos struktūros (2 lentelė). Visi 2–oje lentelėje pateikti dangų dizainai buvo modeliuojami TFCalc programine įranga. Optimalūs sluoksnių storiai ir naudojamos medžiagos buvo nustatyti optimizuojant skaidrinančių dangų konstrukcijas. Modeliavimui buvo naudojamos eksperimentiškai laboratorijoje nustatytos medžiagų lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento dispersijos, kurios yra pateiktos 42–ame paveikslėlyje.

2 lentelė. Sumodeliuotų skaidrinančių dangų skirtingiems saulės elementams struktūros.

	Sluoksnio nr.:	Medžiaga	Storis, nm
GaAs ir AlGaAs saulės elementai	1	TiO_2	56,8
	2	Al_2O_3	83,5
GaAsBi saulės elementas	1	TiO_2	60,2
	2	Al_2O_3	87,4
	3	SiO_2	119,0
3J SC dizainas 1	1	Al_2O_3	10,0
	2	HfO_2	63,4
	3	SiO_2	93,4
3J SC dizainas 2	1	TiO_2	56,3
	2	SiO_2	113,3



42 pav. Eksperimentiškai nustatytos modeliams naudotų medžiagų a) lūžio rodiklio ir b) ekstinkcijos koeficiento dispersijos.

Nusodinimai buvo atliekami išlaikant reaktoriaus temperatūrą 60 °C ir naudojant pastovų nešančiųjų ir prasiurbimo Ar dujų srautą. Kartu su saulės elementais danga buvo dengiama ir ant FS kontrolinio padėklo, skirto optinio spektro matavimui. Detalesnė informacija, susijusi su kiekvieno sluoksnio formavimu, yra pateikta 3 lentelėje. Po nusodinimų spektrofotometru buvo išmatuojami ant FS padėklų nusodintų dangų pralaidumo spektrai, o gauti rezultatai tinkinami naudojant TFCalc programinę įrangą nusodintos dangos sluoksnių storiams nustatyti. Kadangi dėl techninių suvaržymų tiesiogiai išmatuoti ant saulės elementų gautų dangų nebuvo galima, tinkinant gauti rezultatai buvo permodeliuojami ant saulės elementų struktūrų, gaunat saulės elementų su dangomis atspindžio spektrus.

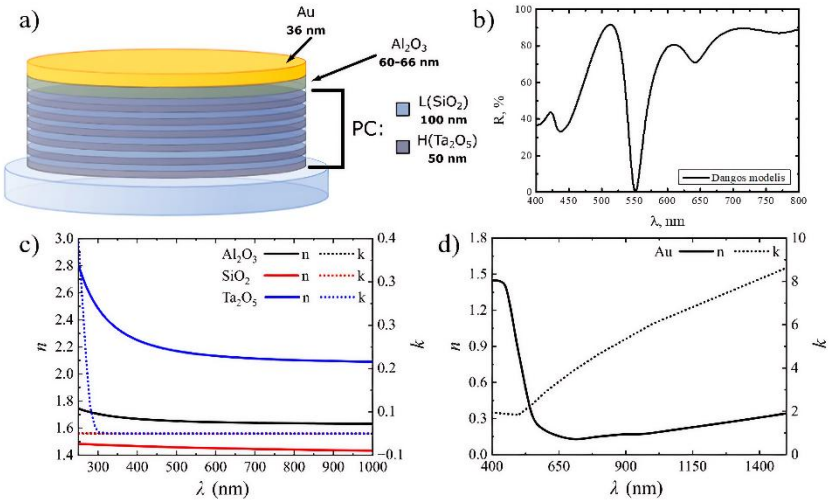
3 lentelė. Skaidrinančių dangų formavimo parametrai. ALD ciklas: pirmtako impulsas / prasiurbimas / oksidatoriaus impulsas / prasiurbimas.

	Medžiaga	Pirmtakas	Oksidatorius	ALD ciklas, s	Ciklų sk.
GaAs ir AlGaAs saulės elementai	TiO_2	TDMAT	O_2 plazma	0,15 / 15 / 6 / 15	839
	Al_2O_3	TMA	O_2 plazma	0,02 / 8 / 6 / 8	499
GaAsBi saulės elementas	TiO_2	TDMAT	O_2 plazma	0,15 / 15 / 6 / 15	882
	Al_2O_3	TMA	O_2 plazma	0,02 / 8 / 6 / 8	524
	SiO_2	TDMAS	O_2 plazma	0,15 / 15 / 6 / 15	937
3J SC dizainas 1	Al_2O_3	TMA	H_2O	0,02 / 15 / 0,02 / 15	85
	HfO_2	TDMAH	H_2O	0,2 / 15 / 0,02 / 15	348
	SiO_2	TDMAS	O_2 plazma	0,15 / 15 / 6 / 15	769
3J SC dizainas 2	TiO_2	TDMAT	O_2 plazma	0,15 / 15 / 6 / 15	828
	SiO_2	TDMAS	O_2 plazma	0,15 / 15 / 6 / 15	935

Galiausiai buvo išmatuotos saulės elementų be ir su dangomis fotovoltinės charakteristikos. Taip pat atlikti vieno 3J SC su skaidrinančia danga matavimai transmisijos elektroniniu mikroskopu (TEM – angl. *transmission electron microscopy*).

2.2.3. TPP būsenas palaikančių struktūrų formavimas

Pirmiausia TFCalc programine įranga buvo modeliuojami galimų struktūrų spektrai. Kiekviena struktūra sudaroma iš ant FS padėklo nusodinto fotoninio kristalo (šiuo atveju tai buvo Bragg‘o veidrodis), papildomo aukšto lūžio rodiklio dielektriko sluoksnio ir metalo sluoksnio. Iš gautų modeliavimo rezultatų buvo pasirinkta struktūra, susidedanti iš 6 dvisluoksnių: ≈ 50 nm Ta_2O_5 ir ≈ 100 nm SiO_2, Al_2O_3 (60 nm, 63 nm ir 66 nm storių) sluoksnio ir 36 nm storio Au sluoksnio. Šios struktūros optinio atspindžio modelis ir modeliui naudotos dispersijos yra pateiktos 43–ame paveikslėlyje.



43 pav. a) nusodinamos struktūros schema, b) nusodinamos struktūros optinio atspindžio modelis, c) eksperimentiškai nustatytos struktūros formavimui naudojamų medžiagų (Al_2O_3, SiO_2 ir Ta_2O_5) lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento dispersijos, d) Au optinių konstantų dispersijos, gautos iš literatūros [130].

Bragg'o veidrodis buvo nusodintas IBS metodu. Al_2O_3 sluoksniai buvo nusodinami ALD metodu. Al_2O_3 usodinimui buvo naudojamas TMA kaip Al pirmtakas ir dejonizuotas vanduo kaip deguonies šaltinis. Nusodinimo metu reaktoriuje buvo išlaikoma 150 °C temperatūra. Kaip nešančios ir prasiurbimo dujos buvo naudojamas 30 sccm N_2 srautas. Al_2O_3 nusodinimo ciklą sudarė keturi žingsniai: 0,02 s TMA impulso, 6 s prasiurbimo, 0,02 s H_2O impulso ir 6 s prasiurbimo. Siekiant ant Bragg'o veidrodžių gauti skirtingų storių Al_2O_3 sluoksnius, į reaktorių buvo patalpinti 3 bandiniai ir dengiami 600 ciklų. Išėmus vieną bandinį iš reaktoriaus, dengiami papildomi 30 ciklų ir tai pakartojama dar vieną kartą, gaunant tris bandinius: PC + 60 nm Al_2O_3, PC + 63 nm Al_2O_3 ir PC + 66 nm Al_2O_3. Ant gautų struktūrų MS metodu nusodintas 36 nm storio Au sluoksnis. Dėl mažo MS įrenginio tūrio Au sluoksnis ant kiekvieno padėklo buvo formuojamas atskirai. Gautos struktūros buvo charakterizuojamos naudojant spektrofotometrinius, atominių jėgų mikroskopu (AFM – angl. *atomic force microscopy*) gautus bei kintamo kampo spektrinės elipsometrijos (VASE – angl. *variable angle spectroscopic ellipsometry*) matavimų rezultatus.

2.2.4. Sidabro nanogumbų gardelių modifikavimas ALD metodu

1,5 × 1,5 mm ploto sidabro nanogumbų gardelės buvo formuojamos ant FS padėklų su MS metodu nusodintais ≈ 50 nm storio sidabro sluoksniais panaudojant tiesioginio lazerinio rašymo (DLW – angl. *direct laser writing*) metodą. DLW buvo vykdomas naudojant Yb:KGW femtosekundinį lazerį (Pharos, Light Conversion Ltd.), generuojantį antros harmonikos (515 nm) 300 fs impulsus. Objektyvu, kurio skaitinė apertūra (NA – angl. *numerical aperture*) yra 0,5, lazerio pluoštas buvo fokusuojamas į ≈ 1 μm diametro tašką. Kiekvienas sidabro nanogumbas buvo suformuojamas vienu lazerio impulsu, kurio energija buvo 1,5 nJ. Padėklo pozicijos keitimas ir lazerio impulsų pasikartojimų dažnis buvo 2,8 mm/s ir 4kHz atitinkamai, išlaikant 0,7 μm periodą tarp atskirų sidabro nanogumbų tiek x, tiek y ašyse. Sidabro nanogumbų formavimasis yra paremtas lazerio spinduliuote sukeltų lokalių terminių įtempių, kurie sukelia sluoksnio deformaciją. Lazerio pluošto intensyvumo Gauso pasiskirstymas lemia didžiausią energijos tankį lazerio pluošto centre, todėl gaunami sidabro nanogumbai yra mažesni nei lazerio pluošto skersmuo objektyvo židinio nuotolyje. [131]

Ant sidabro nanogumbų gardelių ALD metodu buvo formuojami Al_2O_3 sluoksniai. Nusodinimui buvo naudojamas TMA kaip Al pirmtakas ir dejonizuotas vanduo kaip deguonies šaltinis. Reaktoriaus temperatūra buvo palaikoma 150 °C temperatūroje viso nusodinimo metu. Pirmtakų pernešimui į reaktoriaus kamerą buvo naudojamas 30 sccm N_2 srautas, jos atliko ir prasiurbimo funkciją. 3 nm, 5 nm ir 7 nm storio Al_2O_3 sluoksniai buvo nusodinami atliekant 30, 50 ir 70 ALD ciklų atitinkamai. Atsižvelgiant į labai plonų ištisinių sluoksnių poreikį, buvo atliekamas daugiaimpulsinis ALD: 7 TMA impulsai (po kiekvieno reaktorius prasiurbimas 6 s) ir 7 H_2O impulsai (po kiekvieno reaktorius prasiurbimas 6 s). Kiekvienas bandinys buvo dengiamas atskirai.

Galiausiai ant bandinių su sidabro nanogumbų gardelėmis ir Al_2O_3 sluoksniais liejimo centrifuguojant (angl. *spin–coating*) metodu nusodintas polimetilmetakrilato (PMMA) matricoje esantis R6G dažas. Tai gaunama ištirpinant R6G dažą bei PMMA etanolyje. R6G ir PMMA tirpalų koncentracijos buvo $25 \cdot 10^{-3}$ mol/L ir $1 \cdot 10^{-5}$ mol/L atitinkamai, o galutinis tirpalas, kuris naudojamas liejimui centrifuguojant, gaunamas sumaišant PMMA ir R6G tirpalus santykiu 3:1. Sluoksnio padengimas atliekamas liejimo centrifūguojant metodu esant 3000 sūkių per minutę 30 s. Tokiu būdu gaunamas R6G legiruotas PMMA sluoksnis, kurio storis yra ≈ 20 nm.

2.3. Dangų charakterizavimo metodai

Optinio pralaidumo ir atspindžio matavimai buvo atliekami EssentOptics Photon RT spektrofotometru, kurio darbiniai bangos ilgių rėžiai yra nuo 185 nm iki 3500 nm. Spektrofotometre esantis monochromatorius leidžia registruoti praeinančios ar atspindėtos šviesos intensyvumą 1–2 nm intervalais. Spektrofotometru galima registruoti spektrus esant 8–80° šviesos kritimo kampui (AOI – angl. *angle of incidence*). Šiame darbe atliktų tyrimų metu optinio pralaidumo spektrai buvo matuojami 0° AOI, o optinio atspindžio spektrai – 8° AOI.

Optinio pralaidumo ir atspindžio modeliavimams buvo naudojamos eksperimentiškai nustatytos medžiagų optinių charakteristikų dispersijos. Šaim tiksliui pasiekti buvo nusodinami 100–200 nm storio sluoksnius ant FS padėklo. Spektrofotometru atliekami gautų sluoksnių optinio pralaidumo ir atspindžio matavimai. Gauti spektrai TFCalc programinėje įrangoje yra tinkinami naudojantis teorinėmis optinių charakteristikų dispersijomis siekiant gauti preliminarų nusodintos dangos storį, kuris toliau naudojamas apskaičiuojant nusodintų sluoksnių optinių charakteristikų dispersijas OptiChar programinio paketo pagalba. Lūžio rodiklis nustatomas naudojant Cauchy modelį [132]:

$$n(\lambda) = A_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4}, \tag{7}$$

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 bedimensis dydis, kai $n \to \infty$, $n(\lambda) \to A_0$. 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. Ekstinkcijos koeficiento dispersija UV ir regimajam diapazonui nustatoma pagal eksponentinį modelį [132]:

$$k(\lambda) = B_0 \cdot exp\left(-\frac{B_1}{\lambda} - B_2 \cdot \lambda\right), \tag{8}$$

čia k – ekstinkcijos koeficientas, λ – bangos ilgis, B_0, B_1, B_2 – koeficientai. $0 < |B_2| < |B_1| < 1 < B_0$. B_0 yra bedimensis dydis, kai $n \to \infty$, $n(\lambda) \to B_0$. B_1 (nm^2) nulemia sugerties koeficiento dispersijos kreivės išlenktumą ir amplitudę regimajame diapazone, o B_2 (nm^4) daro įtaką sugerties koeficiento dispersijos kreivės išlenktumui ir amplitudei UV srityje. Keičiant šiuos koeficientus yra

sutapatinamos teorinės ir eksperimentinės pralaidumo bei atspindžio spektrų kreivės ir taip gaunamos lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento dispersijos.

Optinė inspekcija buvo atliekama Olympus BX41 optiniu mikroskopu.

IR srities optinio pralaidumo matavimams (3.2.1. poskyris) buvo naudojamas Bruker kompanijos FTIR spektrometras prie kurio prijungtas Bruker mikroskopas Hyperion 3000. Matavimams naudojamas plataus spektro infraraudonosios srities šaltinis – 3000 K temperatūros silicio karbido strypelis. Spektras gaunamas atlikus spinduliuotės, praėjusios pro spektrometro interferometrą, Furjė vaizdavimą. Matavimas atliekamas du kartus – spinduliuotei be bandinio ir su bandiniu. Šiuos spektrus atėmus gaunamas pralaidumo spektras. Spinduliuotė į bandinį nukreipiama panaudojant mikroskopą Hyperion 3000. Spinduliuotės fokusavimui ir surinkimui naudojami veidrodiniai (Kasegreno tipo) objektyvai didinantys 40 kartų. Pluoštelio diametras židinio vietoje (ant bandinio) yra 200 μm. Erdvinė skyra gali būti didinama iki 20 μm naudojant pluoštą ribojančias apertūras. Spinduliuotė buvo registruojama puslaidininkiu, skystu azotu aušinamu, gyvsidabrio kadmio telūrido (MCT – angl. *mercury cadmium telluride*) jutikliu. Spektrai registruoti 4 cm^{-1} spektrine skyra.

Fotovoltinių charakteristikų matavimai (3.2.2. poskyris) buvo atliekami kambario temperatūroje naudojant Tektronix Keithley 4200 – SCS puslaidininkių parametrų analizatorių. Bandiniai apšviečiami AM1.5G spektrine šviesa naudojant ScienceTech SS1.6 K saulės simuliatorių, kuris buvo kalibruojamas pagal etaloninį saulės elementą, kad bandinio plokštumoje būtų gautas AM1.5G vienos saulės apšvietimas – 100 mW/cm^2. Išorinio kvantinio našumo matavimai atliekami naudojant Bentham PVE300 spektrometrą. Analizatoriaus šviesos bangos ilgis keičiamas nuo 300 iki 1400 nm 5 nm žingsniu, panaudojant halogeninę ir ksenono lempas bei monochromatorių.

Aukštos skiriamosios gebos fazių kontrasto TEM vaizdinimas (3.2.2. poskyris) buvo atliekamas FEI Tecnai G2 F20 X–TWIN mikroskopu naudojant 200 kV greitinančią įtampą. Skerspjūvio bandiniai buvo paruošti naudojant fokusuoto jonų pluošto FEI Helios Nanolab 650 mikroskopą pritaikant nukėlimo (angl. *lift–off*) metodą.

VASE (3.3. poskyris) buvo atliekama naudojant J. A. Woollam Co. RC2 elipsometrą su dviem besisukančiais kompensatoriais. Šio elipsometro darbiniai bangos ilgių rėžiai yra nuo 210 nm iki 1700 nm bei galimi 20–90° AOI.

Dangų paviršiaus morfologija (3.3. poskyris) buvo nustatoma Veeco Dimension Edge AFM naudojant pusiau kontaktinį virpančio zondo režimą

(angl. *tapping mode*). Paviršiaus šiurkštumas įvertinamas skenuojant tam tikrą plotą keliose skirtingose bandinio vietose ir suvidurkinant gautas vertes.

3. REZULTATAI

3.1. ALD proceso optimizavimas OES metodu

Iki šiol didžioji dalis tyrimų, atliekamų ALD proceso analizei panaudojant OES, buvo vykdomi tik plazminio ALD procesams. Šiam tikslui pasiekti prie reaktoriaus šviesolaidžiu prijungiamas spektrometras ir analizuojama liekamųjų dujų sudėtis plazmos įjungimo (dielektrinių optinių dangų formavimo atveju tai yra oksidatoriaus impulso žingsnis) metu [5]. Šiame tyrime buvo naudojamas nuolatinio plazmos šaltinio OES analizatorius. Kadangi OES metodas nėra invazinis, kartu buvo naudojamas ir QCM analizatorius.

Pirmojo tyrimo metu buvo analizuojamas TiO_2 sluoksnio nusodinimo ciklas. Vieną ciklą sudaro 0,2 s TDMAT impulsas, 60 s reaktoriaus prasiurbimas, 0,02 s H_2O impulsas ir 60 s prasiurbimas. Ilgos prasiurbimo trukmės buvo pasirinktos siekiant užtikrinti OES ir QCM signalų nusistovėjimą po medžiagų impulsų į reaktorių. OES metodu buvo registruojami dviejų analičių signalai: CN* ir OH*. Šių signalų kilmės TiO_2 nusodinimo metu gali būti paaiškinamos šiomis cheminėmis lygtimis:

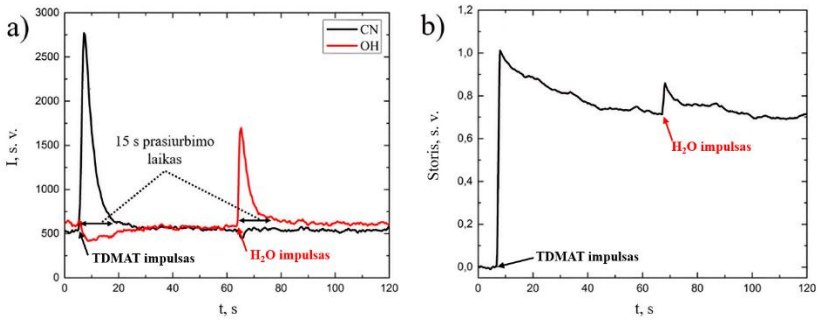
$$\begin{aligned} &Paviršius - OH + Ti(N(CH_3)_2)_4 \rightarrow \\ &\rightarrow Paviršius - O - Ti(N(CH_3)_2)_3 + HN(CH_3)_2 \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} &Paviršius - O - Ti(N(CH_3)_2)_3 + 3H_2O \rightarrow \\ &\rightarrow Paviršius - O - Ti(OH)_3 + 3HN(CH_3)_2 \end{aligned} \tag{10}$$

TDMAT impulso metu (9 lygtis) CN* signalas gaunamas plazmoje jonizuojant nesureagavusio pirmtako molekules ($Ti(N(CH_3)_2)_4$) bei reakcijos produktus ($HN(CH_3)_2$). Vandens impulso metu (10 lygtis) OH* signalas gaunamas plazmoje jonizuojant nesureagavusio vandens molekules, bei CN* signalas gaunamas jonizuojant dujinį reakcijos produktą ($HN(CH_3)_2$).

44–ame paveikslėlyje pateikti OES ir QCM signalai gauti vieno TiO_2 formavimo ciklo metu. Registruojant OES signalus, visos analizės metu yra registruojamas platus spektras (250–850 nm), apimantis skirtingų likutinių dujų signalus, tačiau siekiant atlikti šio proceso analizę, buvo izoliuojami CN* ir OH* signalai ir registruojamos jų intensyvumų priklausomybės nuo laiko. 44–čio paveikslėlio (a) dalyje matomas CN* signalo staigus šuolis, parodantis pirmtako patekimą į reaktorių, ir gesimas, rodantis nesureagavusio pirmtako bei reakcijos produktų pašalinimą iš reaktoriaus. Sprendžiant iš CN* signalo gesimo laiko, galima daryti išvadą, kad praėjus 15 s po pirmtako impulso,

reaktoriuje nebelieka tiek nesureagavusio pirmtako, tiek reakcijos produktų, todėl galima tęsti procesą koreaktanto impulsu. Tačiau lyginant šį laiką su QCM parodymais (44 pav. (b)) pastebimas neatitikimas. QCM atveju po pirmtako impulso stebimas staigus šuolis, parodantis pirmtako adsorbciją ant QCM kristalo, ir lėtas signalo mažėjimas. Svarbu atkreipti dėmesį, kad grafike pateikta skalė yra storis angstremais, tačiau yra žinoma, kad QCM parodymai yra tiesiogiai susiję su QCM kristalo rezonansiniu dažniu, o nusodinamas dangos storis yra perskaičiuojamas iš kristalo rezonansinio dažnio. Taip pat, kristalo rezonansiniam dažniui didelę įtaką turi aplinka, kurioje jis yra. Pirmtako impulso metu, nusistovėjęs nešančiųjų dujų srautas yra sumaišomas, todėl kristalas gali būti išvedamas iš pusiausvyros. QCM signalo pokyčiui įtaką daro trys faktoriai: pirmtako molekulių adsorbcija ir desorbcija, reakcijos produktų desorbcija bei kristalo grįžimas į pusiausvyrą. Tikėtina, kad trečiasis faktorius turi didžiausią įtaką OES ir QCM signalų neatitikimui.



44 pav. a) SPOES registruotas CN* (juodas) ir OH* (raudonas) signalų intensyvumas po TDMAT ir H_2O impulsų į reaktorių, b) QCM registruotas nusodinto sluoksnio storio pokytis po TDMAT ir H_2O impulsų.

Vandens impulso metu OES registruojamas OH* signalo šuolis, parodantis vandens patekimą į reaktorių, ir gesimas, parodantis nesureagavusio vandens pašalinimą iš reaktoriaus, tačiau neregistruojamas CN*, turintis atsirasti jonizuojant reakcijos produktą. Sprendžiant iš OH* gesimo laiko, praėjus ≈ 15 s po vandens impulso, didžioji dalis nesureagavusio vandens yra pašalinta iš reaktoriaus ir galima tęsti nusodinimo procesą dozuojant TDMAT. Praėjus 15 s po vandens impulso, tiek OES tiek QCM stebimas ypatingai lėtai mažėjantis signalų pokytis, o tai paaiškinama vandens molekulių poliškumu ir polinkiu adsorbuotis ant paviršių. Nusodinant storus (> 20 nm) sluoksnius, šią vandens savybę galima laikyti teigiama, nes nusodinant daug ciklų, vidutinis vandens likutis ant paviršiaus išlieka kontroliuojamas viso proceso metu, likęs vanduo skatina pirmtako adsorbciją ant paviršių, o tiksli galutinės

dangos storio kontrolė užtikrinama atliekant kalibracinius nusodinimus. Tačiau nusodinant plonus (< 20 nm) sluoksnius, dėl mažo ciklų skaičiaus, ši vandens savybė gali įvesti nepageidaujamas paklaidas. Vienas iš būdų, siekiant to išvengti, gali būti ilgesnių prasiurbimo trukmių panaudojimas. Svarbu paminėti, kad šis tyrimas buvo atliekamas 60 °C reaktoriaus temperatūroje, siekiant apsaugoti OES įrangą. Didinant reaktoriaus temperatūrą galimos trumpesnės nusodinimo trukmės dėl efektyvesnės vandens desorbcijos nuo paviršių.

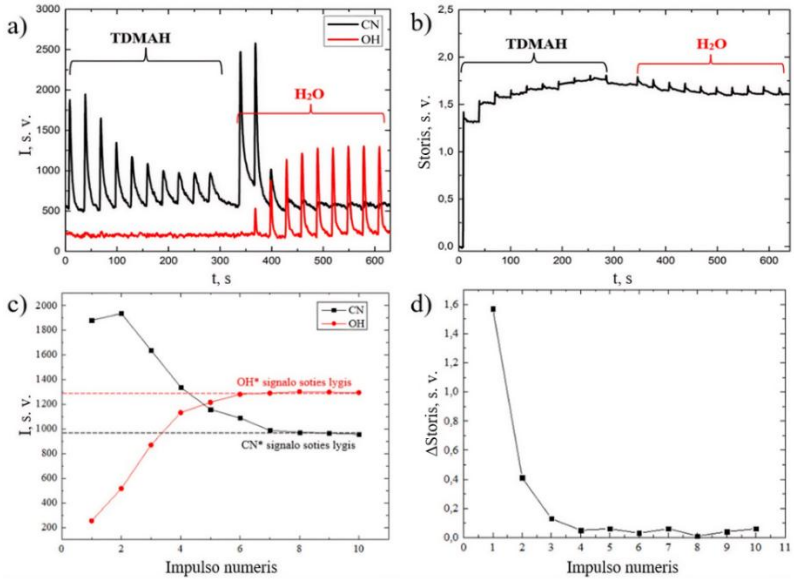
Ypatingai plonų (< 3 nm) ištisinių sluoksnių nusodinimas, dėl sluoksnių formavimosi ypatumų [133] yra sudėtingas taikant bet kokius nusodinimo metodus. Vienas iš būdų tokių sluoksnių formavimui ALD metodu yra daugiaimpulsinio pirmtakų dozavimo režimo panaudojimas. Šio tyrimo metu, panaudojant OES ir QCM įrangą, buvo analizuojamas HfO_2 daugiaimpulsinio formavimo procesas. Vienas ALD ciklas susidėjo iš dešimties TDMAH impulsų su 30 s prasiurbimais tarp jų, ir dešimties vandens impulsų su 30 s prasiurbimais tarp jų. OES metodu buvo registruojami dviejų analičių signalai: CN* ir OH*. Šių signalų kilmės HfO_2 nusodinimo metu gali būti paaiškinamos šiomis cheminėmis lygtimis:

$$Paviršius - OH + Hf(N(CH_3)_2)_4 \rightarrow \\ \rightarrow Paviršius - O - Hf(N(CH_3)_2)_3 + HN(CH_3)_2 \quad (11)$$

$$Paviršius - O - Hf(N(CH_3)_2)_3 + 3H_2O \rightarrow \\ \rightarrow Paviršius - O - Hf(OH)_3 + 3HN(CH_3)_2 \quad (12)$$

TDMAH impulso metu (11 lygtis) CN* signalas gaunamas plazmoje jonizuojant nesureagavusio pirmtako molekules ($Hf(N(CH_3)_2)_4$) bei reakcijos produktus ($HN(CH_3)_2$). Vandens impulso metu (12 lygtis) OH* signalas gaunamas plazmoje jonizuojant nesureagavusio vandens molekules, bei stebimas CN* signalas gaunamas jonizuojant dujinį reakcijos produktą ($HN(CH_3)_2$).

45–ame paveikslėlyje pateikti OES ir QCM signalai gauti vieno HfO_2 formavimo ciklo metu. Pirmų TDMAH impulsų metu stebimi dideli CN* signalo šuoliai, kurie nustoja kisti po ≈ 7 TDMAH impulsų (45 (c)). Pirmtako dozavimo pradžioje CN* signalas susideda iš dviejų dedamųjų: TDMAH pirmtako ir produktų po pirmtako reakcijos su paviršiumi. Nuo 7 TDMAH impulso stebimas CN* signalo stabilizavimasis parodo, kad nebesusidaro reakcijos produktų, todėl galima daryti prielaidą, kad liko viena signalo dedamoji – TDMAH pirmtakas. QCM atveju stebima panaši tendencija, tačiau signalo sotis pasiekiama po 4–5 TDMAH impulsų (45 pav. (d)).



45 pav. Daugiaimpulsinio HfO_2 nusodinimo naudojant TDMAH ir H_2O vieno ciklo metu užregistruoti a) CN* ir OH* signalų intensyvumai naudojant SPOES, b) nusodinto sluoksnio storio pokytis naudojant QCM. c) CN* ir OH* intensyvumų ekstremumų priklausomybė nuo impulso numerio, d) sluoksnio storio pokyčio priklausomybė nuo TDMAH impulso numerio.

Vandens impulsų metu po pirmo impulso OH* signalas nėra registruojamas, vėliau signalo ekstremumas didėja, kol pasiekiama sotis. Tuo pačiu metu stebimi CN* signalo šuoliai, kurie palaipsniui sumažėja. Nors pirmo vandens impulso iš OH* signalo nesimato, galima užtikrintai teigti, kad jis įvyko, nes stebimas ženklus CN* signalo šuolis, parodantis reakcijos produktų atsiradimą reaktoriuje. Sprendžiant iš intensyvėjančių OH* signalo smailių ir mažėjančio intensyvumo CN* signalo smailių, matoma, kad pilna paviršiaus oksidacija pasiekiama tik po ≈ 6 vandens impulsų. OH* signalams pasiekus sotį, vis dar stebimi maži CN* signalo šuoliai. Juos galima paaiškinti, atsižvelgiant į pačio eksperimento metodiką. Spektrometru registruojama visa regimojo spektro sritis, dujų sąstato pokyčiai gali lemti bendrą plazmos emituojamos šviesos intensyvumą. Dėl šios priežasties galimai registruojamas netikras CN* signalo suintensyvėjimas, kurio gesimo trukmė yra tokia pati kaip OH* signalo. Paviršiaus oksidavimo lygio analizė QCM metodu yra gan sudėtinga, dėl stebimų labai mažų storio (kristalo rezonansinio dažnio) pokyčių.

Apibendrinant šį skyrių, galima teigti, kad dviejų nepriklausomų metodų panaudojimas leidžia daryti patikimas išvadas apie nusodinimo metu vykstančius procesus. Nuolatinio plazmos šaltinio OES metodo pritaikymas leido analizuoti visą ALD ciklą neapsiribojant oksidatoriaus impulso žingsniu.

3.2. Dangų formavimas ant aplinkos poveikiui jautrių padėklų

3.2.1. Skaidrinanti danga ant GaSe

GaSe kristalai pasižymi pageidautinomis savybėmis netiesinės optikos taikymams. Viena svarbiausių yra GaSe kristalų skaidrumas plačiame, 0,65–18 µm, spektriniame ruože. GaSe netiesiniai optiniai koeficientai yra tarp penkių didžiausių IR sričiai dvejopalaužiškumu pasižyminčių kristalų atveju. Dėl didelio dvejopo lūžio GaSe atitinka fazinio sinchronizmo sąlygas parametrinei konversijai 1–18 µm bangos ilgių ruože. Taip pat, GaSe gali būti naudojamas efektyviai suminių ir skirtuminių dažnių konversijai. Tačiau GaSe yra trapi, žema lydymosi temperatūra pasižyminti medžiaga. Kristalo pralaidumas 1–9 µm spektro srityje yra ≈ 65 %, todėl paviršių praskaidrinimas optinėmis dangomis būtų ypatingai svarbus jų panaudojimo srityse. Tačiau dėl jau minėto kristalo jautrumo temperatūrai, trapumo, paviršiaus, pasižyminčio prasta adhezija, standartiniai PVD metodai, tokie kaip MS, IBS ar garinimas elektronų pluoštu, nėra tinkami (46 pav.) ir tipiniuose tokių kristalų taikymuose lazerių sistemose jie naudojami be dangų [134]. Dėl šviesos pralaidumo nuostolių kenčia sistemos efektyvumas. Analizuojant literatūros šaltinius, nepastebėta bandymų formuoti dangas ant GaSe kristalų panaudojant ALD technologiją, todėl atsižvelgiant į ALD panaudojimą dangų formavimui ant kitų jautrių padėklų, buvo atliktas tyrimas nusodinant skaidrinančią dangą ALD metodu.

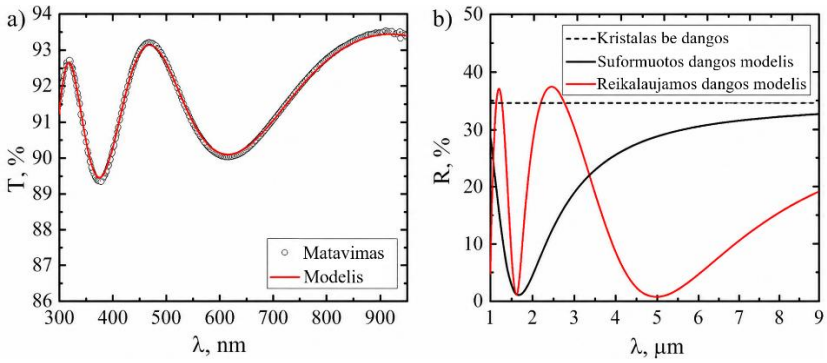
46 pav. Abiejų GaSe optinio elemento pusių nuotraukos po dangos nusodinimo naudojant garinimą elektronų pluoštu.

Efektyvioms skaidrinančioms dangoms ant dideliu lūžio rodikliu pasižyminčių padėklų, dažnai pakanka vieno tam tikro storio dielektrinės medžiagos sluoksnio. Skaičiavimai rodo, kad pakankamai žemas aliuminio oksido lūžio rodiklis (1,62) 3–4 μm srityje leistų sumažinti GaSe atspindžio nuostolius ir padidinti pralaidumą iki 90–95 %.

Al_2O_3 formavimas ALD metodu yra vienas labiausiai ištirtų ir sąlyginai paprasčiausių procesų. Al_2O_3 nusodinimui naudojamas pirmtakas TMA yra labai paprastos molekulinės struktūros, yra pigus, o tai yra svarbu formuojant IR sričiai skirtas didelio storio sluoksnių dangas. Kitas ALD metodo privalumas, susijęs su proceso ekonomiškumu, yra dangos formavimas ant abiejų kristalo pusių vienu metu.

Šio tyrimo tikslas buvo suformuoti skaidrinančią dangą ant abiejų kristalo pusių pagerinant kristalo pralaidumą nuo ≈ 65 % iki > 90 % 4–7 μm spektro ruože esant 40° šviesos kritimo kampui. Pirmame etape buvo dengiama plonesnė, 280 nm storio, danga siekiant patikrinti ALD metodo taikymo tinkamumą.

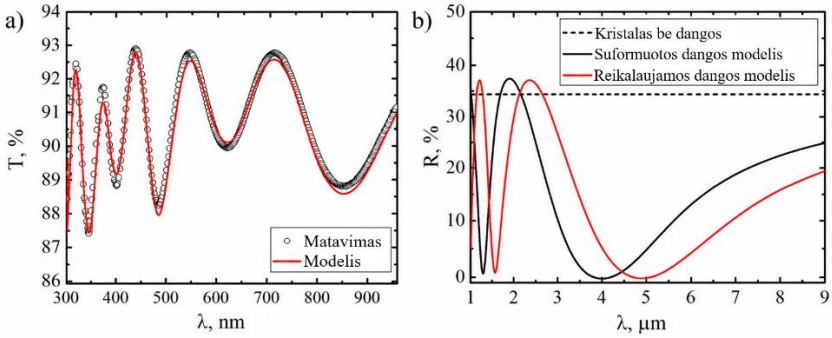
Dėl laboratorijoje esančios įrangos ribojimų, tiesiogiai spektrofotometru išmatuoti kristalo optinio pralaidumo ir atspindžio nebuvo įmanoma, todėl siekiant įsivertinti kristalo su danga optinio atspindžio spektrą, spektrofotometru išmatuotas tame pačiame procese danga padengto FS padėklo optinis pralaidumas ir TFCalc programine įranga atlikto tinkinimo rezultatai (47 pav. (a)) permodeliuojami ant GaSe kristalo (47 pav. (b)).



47 pav. a) Spektrofotometru išmatuotos (apskritimai) ir modeliuojant (raudona linija) gauti dangos optinio pralaidumo spektrai, b) kristalo be dangos (juoda punktyrinė linija), nusodintos dangos modelio ant GaSe kristalo (juoda linija) ir galutinės reikalaujamos dangos modelio optinio atspinžio spektrai.

Tinkinimui buvo naudojamos laboratorijoje eksperimentiškai nusistatytos Al_2O_3 lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento dispersijos ir kaip matoma 47–to paveikslėlio (a) dalyje, modelis gerai atitinka gautus rezultatus. Po dengimo atlikta kristalo paviršiaus inspekcija optiniu mikroskopu, kurios metu nebuvo registruota matoma kristalo pažaida. Sekančiame etape buvo formuojama pilna, 664 nm storio, danga.

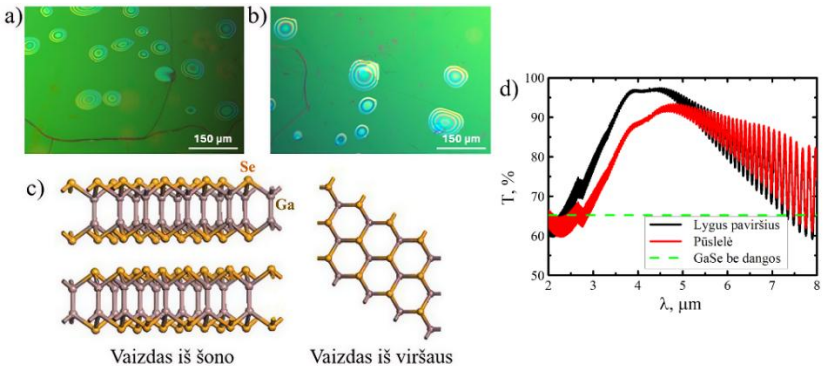
Po antrojo dengimo FS padėklo optinio pralaidumo matavimų tinkinimas (48 pav. (a)) parodė, kad gautos dangos storis buvo 577 nm. Taip pat, galima pastebėti nedidelį matavimo rezultatų ir optinio modelio kreivių ekstremumų intensyvumų neatitikimą. Šis neatitikimas, bet mažiau išreikštas gali būti pastebimas ir pirmojo dengimo rezultatuose (47 pav. (a)). Tai galima paaiškinti nusodinto sluoksnio ir modeliui naudojamos lūžio rodiklio dispersijos neatitikimu. Nepaisant to, galima teigti , kad sluoksnio storio nustatymui tai turi mažai įtakos, nes ekstremumų padėtys spektre sutampa gan tiksliai, be to, kadangi danga formuojama 4–7 µm ruožui, nedidelės sluoksnio storio paklaidos turi mažai įtakos galutiniam GaSe su danga optiniam atsakui.



48 pav. a) Spektrofotometru išmatuotos (juodi apskritimai) ir modeliuojant (raudona linija) gauti dangos optinio pralaidumo spektrai, b) kristalo be dangos (juoda punktyrinė linija), nusodintos dangos modelio ant GaSe kristalo (juoda linija) ir galutinės reikalaujamos dangos modelio optinio atspindžio spektrai.

Tačiau atlikus kristalų inspekciją optiniu mikroskopu, buvo pastebėta kristalo paviršiaus pažaida (49 pav. (a ir b)). GaSe kristalas pasižymi kristaline struktūra, primenančia grafitą (49 pav. (c)), kur kristalas yra sudarytas iš atskirų GaSe lakštų, kurie tarpusavyje yra laikomi silpnų van der Waals'o jėgų [135], todėl galima teigti, kad šie pūsleles primenantys dariniai galimai yra kristalo lakštų delaminacijos padarinys, o ne prastos dangos adhezijos rezultatas. 49 b paveikslėlyje matoma, kad dalis vienos pūslelės yra kitokios spalvos. Šioje vietoje dėl pūslelės iškilimo buvo išlaužtas nusodinto sluoksnio

gabalas, tačiau interferencinių žiedų struktūra yra vienoda visai pūslelei, o tai patvirtina, kad GaSe kristale prasidėjo lokali delaminacija. Siekiant įvertinti šių pūslelių įtaką kristalo optiniam pralaidumui, buvo atlikti matavimai FTIR, pamatuojant pralaidumo spektrą zonoje be pūslelės ir su pūslele (48 pav. (d)).



49 pav. a) ir b) Optiniu mikroskopu užfiksuotas GaSe kristalo paviršiaus vaizdas po Al_2O_3 skaidrinančios dangos nusodinimo skirtingose kristalo vietose. c) GaSe kristalo struktūra [135]. d) FTIR metodu išmatuoti GaSe kristalo su skaidrinančia danga spektrai skirtingose kristalo vietose: lygiame paviršiuje (juoda), ties pūslele (raudona).

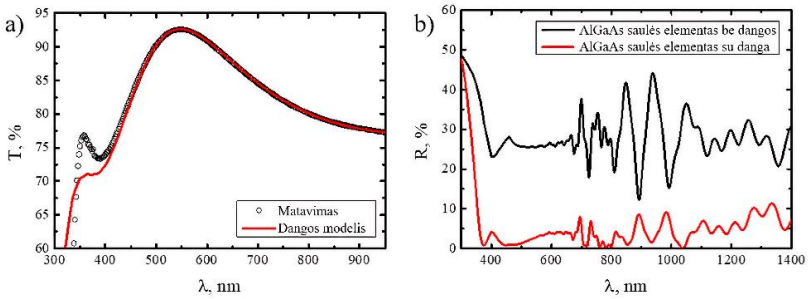
FTIR matavimų rezultatai parodė, kad net ir zonoje su pūslele, optinis pralaidumas yra ženkliai didesnis nei kristalo be skaidrinančios dangos. Taip pat, atsižvelgiant į FTIR išmatuotą GaSe kristalo zonos be pūslelės optinio pralaidumo maksimumo padėtį spektre, TFCalc programine įranga sumodeliuotas GaSe kristalo optinio atspindžio spektras, yra artimas realiai išmatuotam. Galima teigti, kad buvo pademonstruotas iš dalies sėkmingas skaidrinančios dangos formavimas ALD metodu. ALD metodu suformuota danga pasižymėjo gera adhezija, tačiau dėl galimai per didelių liekamųjų dangos įtempių GaSe kristale buvo sukelta lokali delaminacija. Šio reiškinio eliminavimui reikalingi tolimesni tyrimai siekiant sumažinti liekamuosius dangos įtempius.

3.2.2. Skaidrinančios dangos ant saulės elementų

Kelių sandūrų saulės elementai, susidedantys iš III–V grupės puslaidininkių, yra plačiai naudojami kosmoso ir koncentruotos saulės šviesos taikymuose. Norint pasiekti didelį energijos konversijos efektyvumą, svarbu sumažinti optinio atspindžio nuostolius, todėl skaidrinančių dangų konstrukcijos ir nusodinimo metodo pasirinkimas saulės elementų tobulinimo

ir taikymo etapuose užima svarbų vaidmenį. Šiame darbe skaidrinančios dangos buvo nusodinamos ant GaAs, AlGaAs, GaAsBi saulės elementų bei 3J SC. Atsižvelgiant į vieno iš saulės elementų (AlGaAs) jautrumą aplinkos drėgmei bei pačio saulės elemento 3D architektūrą, ALD metodas buvo pasirinktas kaip tinkamiausias skaidrinančių dangų formavimui.

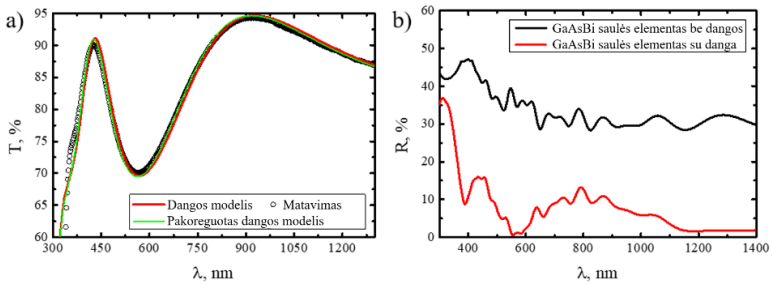
Galutinio 3J SC kūrimo procese buvo tobulinamos kiekvieno saulės elemento (GaAs, AlGaAs ir GaAsBi) struktūros. Siekiant įvertinti kiekvieno iš jų spektrinių, elektrinių ir kitų parametrų pagerinimą panaudojant skaidrinančias dangas, kiekvienam saulės elementui buvo modeliuojama atitinkama skaidrinančios dangos konstrukcija. Dėl vienodų išorinių sluoksnių ir artimų darbinių optinio spektro rėžių GaAs ir AlGaAs saulės elementams buvo naudojama ta pati dangos konstrukcija, kurią sudarė du sluoksniai: 58,6 nm TiO_2 ir 83,5 nm Al_2O_3. Kadangi dėl technologinių ribojimai nebuvo galima tiesiogiai išmatuoti pačių saulės elementų atspindžio spektrų, to paties proceso metu danga kartu buvo nusodinama ir ant FS padėklo, kurio spektrofotometru išmatuotas optinio pralaidumo spektras yra pateiktas 50–to paveikslėlio (a) dalyje. Matoma, kad matavimo rezultatai gerai sutampa su modeliu. Esminis skirtumas yra prie 365 nm esantis ekstremumas, kuris gali būti paaiškinamas realaus sluoksnio ir modeliui naudojamo ekstinkcijos koeficiento dispersijos neatitikimu. Gauta danga pasižymi geresniu pralaidumu 350–400 nm spektriniame ruože nei numatyta modelyje. Perkėlus nusodinto sluoksnio optinį modelį ant AlGaAs saulės elemento struktūros (50 pav. (b)) yra gaunamas akivaizdžiai sumažintas optinis atspindys.



50 pav. a) GaAs ir AlGaAs saulės elementams skirtos skaidrinančios dangos, nusodintos ant FS padėklo, išmatuotas (juodi apskritimai) ir sumodeliuotas (raudona linija) optinio pralaidumo spektrai, b) modeliuojant gauti AlGaAs saulės elemento be ir su skaidrinančia danga optinio atspindžio spektrai.

GaAsBi saulės elemento darbiniai optinio spektro rėžiai yra kiti, tai lėmė poreikį suprojektuoti kitokios sandaros optinę dangą, t. y. trijų sluoksnių: 60,2 nm TiO_2, 87,4 nm Al_2O_3 ir 119,0 nm SiO_2. Kartu su saulės elementu danga

padengto FS padėklo bei modeliavimų rezultatai pateikti 51–ame paveikslėlyje. Spektrofotometrinių matavimų analizė parodė, kad gautos dangos sluoksniai buvo 1 % plonesni, tačiau tai neturėjo įtakos saulės elemento optinio atspindžio sumažinimui.



51 pav. a) GaAsBi saulės elementui skirtos skaidrinančios dangos, nusodintos ant FS padėklo, išmatuotas (juodi apskritimai), pakoreguotas (žalia linija) ir sumodeliuotas (raudona linija) optinio pralaidumo spektrai, b) modeliuojant gauti GaAsBi saulės elemento be ir su skaidrinančia danga optinio atspindžio spektrai.

Buvo išmatuotos saulės elementų fotovoltinės charakteristikos (52 pav.), kurios patvirtina modeliuojant gautus saulės elementų optinio atspindžio sumažinimo rezultatus. Iš šių matavimų buvo apskaičiuojami užpildymo faktorius (*FF* – angl. *fill factor*), kuris parodo kiek reali srovės tankio – įtampos kreivė piartėja prie idealaus stačiakampio:

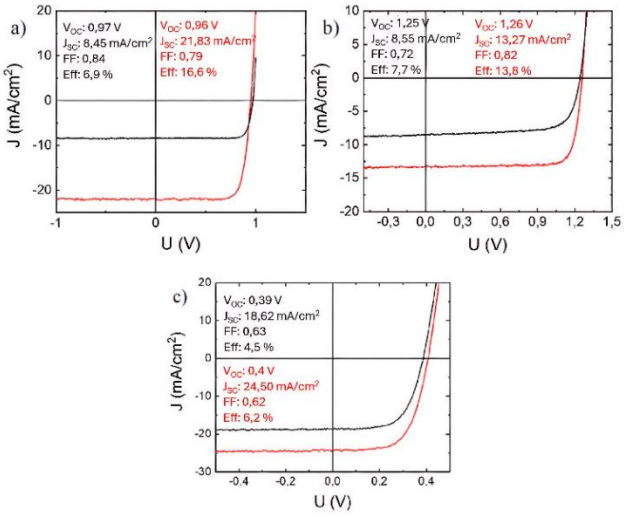
$$FF = \frac{P_{max}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}, \tag{13}$$

čia V_{OC} – įtampa, kuri susidaro apšviestame saulės elemente, kai išorinė grandinė atjungta ir srovė neteka ($J = 0$), J_{SC} – trumpojo jungimo srovės tankis (fotogeneruota srovė, normalizuota į aktyvų saulės elemento plotą, kai įtampa tarp kontaktų lygi nuliui ($U = 0$), P_{max} – maksimali galia ploto vienetui. Užpildymo faktorius yra tiesiogiai susijęs su galios konvertavimo efektyvumu (*Eff.* – angl. *efficiency*):

$$Eff. = \frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}}, \tag{14}$$

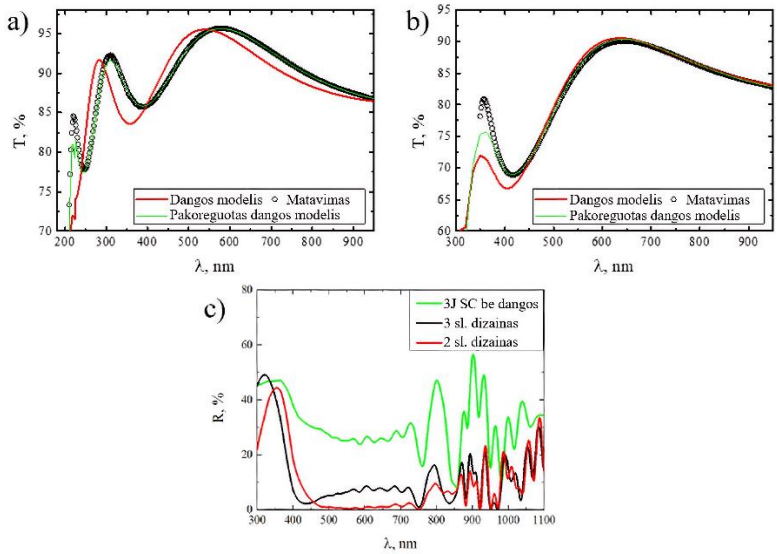
čia P_{in} – krintančios šviesos galios tankis. GaAs saulės elemento (52 pav. (a)) efektyvumas padidėjo nuo 6,9 % iki 16,6 %, AlGaAs saulės elemento (52 pav.

(b)) efektyvumas padidėjo nuo 7,7 % iki 13,8 % ir GaAsBi saulės elemento (52 pav. (c)) efektyvumas padidėjo nuo 4,5 % iki 6,2%.



52 pav. a) GaAs, b) AlGaAs ir c) GaAsBi saulės elementų srovės tankio – įtampos charakteristikos be (juoda) ir su (raudona) skaidrinančiomis dangomis.

Toliau buvo formuojamos dangos, skirtos pilnam 3J SC. Buvo suprojektuotos dviejų konstrukcijų optinės dangos: pirmosios struktūrą sudarė trys sluoksniai: 10,0 nm Al_2O_3, 63,4 nm HfO_2 ir 93,4 nm SiO_2, antroji struktūra buvo dviejų sluoksnių: 56,3 nm TiO_2 ir 113,3 nm SiO_2. Kalbant apie šių dangų optinio pralaidumo ir atspindžio matavimus buvo atliekama tokia pati procedūra kaip ir su prieš tai aprašytais saulės elementais, t. y. proceso metu kartu su saulės elementais dengiami ir kontroliniai FS pagrindai. FS padėklų su dangomis optinio pralaidumo spektrai yra pateikti 53–o paveikslėlio (a) ir (b) dalyse. Trijų sluoksnių skaidrinanti danga pasižymėjo gan dideliu nuokrypiu nuo originaliai planuoto dizaino. Pakoregavus optinį modelį (programiškai keičiant sluoksnių storius optiniame modelyje) buvo gauti 18,0 nm Al_2O_3, 69,7 nm HfO_2 ir 98,4 nm SiO_2 sluoksnių storiai. Nepaisant to, modeliui naudojamų medžiagų optinių konstantų dispersijos atitiko realiai suformuotų sluoksnių dispersijas. Nors sluoksnių storių paklaida yra akivaizdi, perkėlus optinį modelį ant 3J SC struktūros (53 (c) juoda), gaunamas ženkliai sumažintas optinis atspindys.

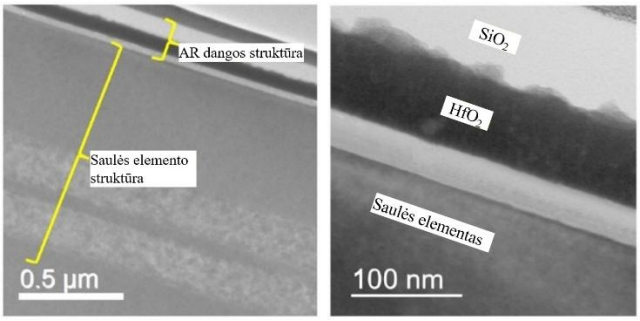


53 pav. a) Pirmojo dizaino dangos, skirtos 3J SC, nusodintos ant FS padėklo, išmatuotas (juodi apskritimai), dizaino modelio (raudona linija) ir pagal rezultatus pakoreguoto modelio (žalia linija) optinio pralaidumo spektrai, b) antrojo dizaino dangos, skirtos 3J SC, nusodintos ant UVFS padėklo, išmatuotas (juodi apskritimai), dizaino modelio (raudona linija) ir pagal rezultatus pakoreguoto modelio (žalia linija) optinio pralaidumo spektrai, c) modeliuojant gauti 3J SC be ir su skirtingomis skaidrinančiomis dangomis optinio atspindžio spektrai.

Dviejų sluoksnių skaidrinanti danga pasižymėjo geru sutapimu su planuotu modeliu. Modeliuojant gauta, kad buvo nusodintas 3 nm plonesnis TiO_2 sluoksnis, tačiau optinio pralaidmo matavimuose (53 pav. (b) apskritimai) matoma, kad nusodintas sluoksnis pasižymėjo mažesniu ekstinkcijos koeficientu nei buvo modeliuojama. Šie modeliavimo rezultatai taip pat buvo perkelti ant 3J SC struktūros (53 (c) raudona).

Kaip matoma 3J SC atspindžio grafikuose abu dangos projektai turi tam tikrų privalumų ir trūkumų. Pirmasis projektas pasižymi didesniu atspindžiu 450–750 nm spektro ruože, tačiau mažesniu atspindžiu 360–450 nm spektro ruože. Taip pat buvo atlikti 3J SC su pirmojo projekto skaidrinančia danga TEM matavimai (54 pav.), kuriuose matomas HfO_2 paviršiaus netolygumas, kuris galimai yra sukeltas sluoksnio kristalizacijos, kuri yra būdinga ALD metodu nusodintiems HfO_2 sluoksniams, viršijantiems 30 nm storį [136]. Konkrečiai šiam taikymui tai nėra parazitinė HfO_2 savybė, tačiau siekiant išvengti kristalizacijos yra galimybė nusodinti nanolaminatus, t. y. po tam tikro HfO_2 nusodinimo ciklų skaičiaus įterpti ploną (≈ 0,5 nm) kitos,

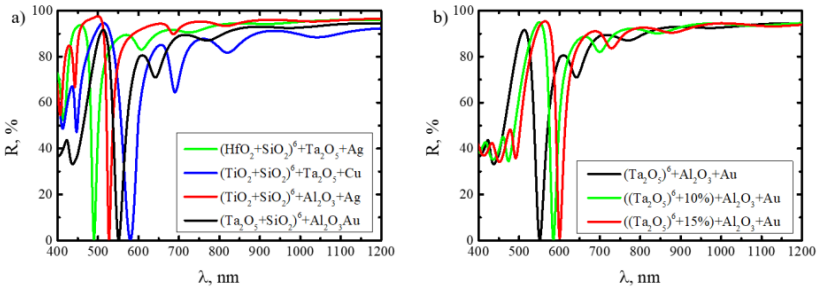
pavyzdžiui, Al_2O_3, medžiagos sluoksnį (3–7 ciklai), tokiu būdu slopinant kristalizacijos procesą [137].



54 pav. 3J SC su skaidrinančia danga skerspjūvio TEM nuotraukos skirtingais didinimais.

3.3. TPP būsenas palaikančių struktūrų formavimas

Yra žinoma, kad galima tam tikrose tikslumo ribose kontroliuoti plazmoninio minimumo padėtį spektre bei jo plotį parenkant PC medžiagas bei metalą (55 pav. (a)). Taip pat, plazmoninio minimumo padėtis gali būti kontroliuojama modifikuojant struktūros sluoksnių storius, tačiau sąlyginai maži storių pokyčiai (10–15 % Bragg‘o veidrodžio sluoksnių storių pokyčiai) lemia gan didelius minimo poslinkius (55 pav. (b)).

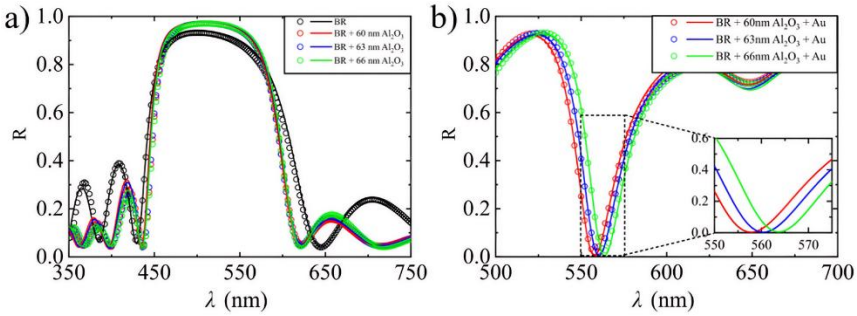


55 pav. TPP būsenas palaikančių struktūrų optinio atsako modeliai:
a) išlaikant Bragg‘o veidrodžio sluoksnių storius ir keičiant medžiagas,
b) keičiant Bragg‘o veidrodžio sluoksnių storius, bet naudojant tas pačias medžiagas.

Yra žinoma, kad užtenka keisti paskutinio PC sluoksnio storį norint tiksliai kontroliuoti plazmoninio minimumo padėtį spektre. Dėl dielektriko ir metalo sąlyčio ribos jautrumo TPP generavimui, skiriamoji geba, kuria galima kontroliuoti plazmoninio minimumo padėtį spektre, priklauso nuo metodo,

kuris naudojamas struktūros formavimui, sluoksnio storio kontrolės tikslumo. Siekiant derinti plazmoninio minimumo padėtį spektre kelių nanometrų tikslumu, reikalingas metodas, galintis kontroliuoti storį subnanometrų eilėje. ALD, dėl cikliškos metodo prigimties, kur vieno ciklo metu suformuojamas vienas monomolekulinis medžiagos sluoksnis, yra ypatingai geras įrankis šiai užduočiai spręsti. Tačiau dėl tokios cikliškos ALD prigimties, pilnos PC struktūros formavimas ALD metodu yra labai neekonomiškas.

Dėl šios priežasties pirmiausia IBS metodu buvo suformuotas Bragg'o veidrodis ir tada ant struktūros viršaus ALD metodu nusodinamas reikiamo storio Al_2O_3 sluoksnis. Spektrofotometru išmatuotas Bragg'o veidrodžio spektras yra pateiktas 56–to paveikslėlio (a) dalyje (juodi apskritimai). Siekiant pademonstruoti ALD metodo taikymo galimybę tiksliai plazmoninio minimumo padėties spektre kontrolei, ant Bragg'o veidrodžių buvo nusodinti skirtingų storių Al_2O_3 sluoksniai, o struktūrų spektrai yra pateikti 56–to paveikslėlio (a) dalyje (raudoni, mėlyni ir žali apskritimai atitinkamai 60 nm, 63 nm ir 66 nm storio Al_2O_3 sluoksniams).

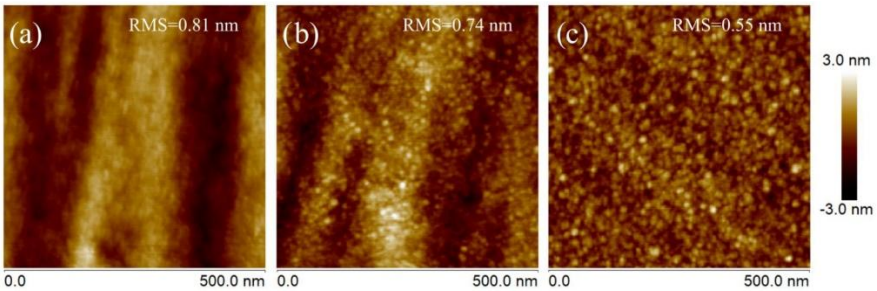


56 pav. Eksperimentiškai išmatuoti (apskritimai) ir sumodeliuoti (linijos) atspindžio spektrai esant 8° kampui: a) IBS metodu nusodintas Bragg'o veidrodis (juodas), su skirtingų storių Al_2O_3 sluoksniais: 60 nm (raudonas), 63 nm (mėlynas), 66 nm (žalias). b) Galutinė struktūra su skirtingų storių Al_2O_3 sluoksniais ir auksu: 60 nm (raudonas), 63 nm (mėlynas), 66 nm (žalias). Grafikuose pateiktas R yra absoliutus dydis – 1,0 R atitinka 100% atspindį. BR – Bragg'o veidrodis.

Po Al_2O_3 nusodinimo fotoninis draudžiamosios energijos tarpas sumažėja nuo 162 nm (Bragg'o veidrodis) iki 147 nm pilno pločio ties puse maksimumo (FWHM – angl. *full width at half maximum*), o maksimalus struktūros atspindys padidėja nuo 93 % iki 97 %. Po metalinio sluoksnio nusodinimo MS metodu buvo gautos struktūros, generuojančios TPP modą ties skirtingais šviesos bangos ilgiais (56 pav. (b)). Struktūros, kur Al_2O_3 sluoksnio storis

buvo 60 nm, 63 nm ir 66 nm, pasižymėjo TPP modos generavimu ties λ = 558 nm, λ = 561 nm ir λ = 564 nm atitinkamai, o matavimų rezultatai sutampa su modeliuotais spektrais. Taip pat iš tinkinimo rezultatų gauta, kad struktūra susidėjo iš 6 50,6 nm Ta_2O_5 ir 101,3 nm SiO_2 dvisluoksnių 61,3 nm, 63,3 nm ir 66,3 nm Al_2O_3 sluoksnių ir 36,0 nm Au sluoksnio. TPP rezonanso poslinkiai spektre (56 pav. (b)) buvo lygūs (3 ± 1) nm ir (4 ± 1) nm dėl 2 nm (61,3 nm – 63,3 nm) ir 3 nm (63,3 nm – 66,3 nm) Al_2O_3 sluoksnio storio pokyčio, o tai leidžia teigti, kad ALD metodas yra labai tinkamas tiksliai TPP rezonanso dažnio kontrolei.

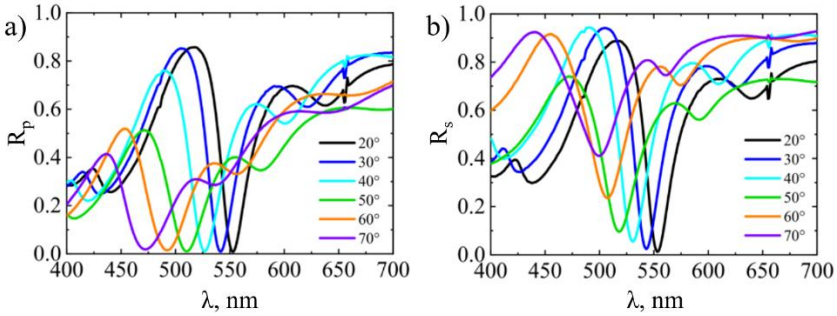
Suformuotų struktūrų: IBS metodu nusodinto Bragg'o veidrodžio, pilno 1D PC (Bragg'o veidrodis su ant viršaus ALD metodu nusodintu Al_2O_3 sluoksniu) ir pilnos struktūros (Bragg'o veidrodis + Al_2O_3 + MS metodu nusodintas Au), paviršiaus morfologija buvo charakterizuojama AFM (57 pav.). RMS šiurkštumai buvo įvertinti išmatuojant kiekvieno bandinio penkias 500 nm × 500 nm zonas ir suvidurkinant gautus rezultatus. Matavimai parodė, kad paskutinio Bragg'o veidrodžio sluoksnio paviršiaus šiurkštumas buvo 0,81 ± 0,08 nm. ALD metodu nusodintas Al_2O_3 sluoksnis struktūros paviršiaus šiurkštumą sumažino iki 0,74 ± 0,07 nm ir galiausiai MS metodu nusodinto Au sluoksnis paviršiaus šiurkštumą sumažino iki 0,55 ± 0,09 nm. Kadangi TPP optinės būsenos susidaro vidinėje, metalo ir dielektriko sąlyčio zonoje, esminę įtaką šiems rezonansams gali turėti ALD metodu suformuotas sluoksnis.



57 pav. AFM išmatuotos a) Bragg'o veidrodžio ant FS padėklo, b) Bragg'o veidrodžio ant FS padėklo + Al_2O_3 ir c) Bragg'o veidrodžio ant FS padėklo + Al_2O_3 + Au paviršiaus morfologijos.

Padėklų su struktūromis optinio atsako matavimui ir charakterizavimui buvo panaudotas VASE metodas, kuris leidžia išmatuoti elipsometrinius parametrus Ψ(λ) ir Δ(λ) plačiame AOI ruože. Remiantis šių p– ir s–poliarizuotos šviesos atspindžio intensyvumo matavimais (58 pav.) galima įvertinti TPP modos elgseną abiejų poliarizacijų komponentėse. Esant

mažiems AOI, TPP p– ir s–poliarizacijų komponentės spektre yra arti viena kitos, bet didėjant kampui pradeda skirtis. Esant 20° AOI abiejų p– ir s–poliarizacijos komponenčių TPP minimumas yra ties λ = 553 nm, o esant 70° AOI, TPP rezonansas pasislenka atitinkamai į λ = 472 nm ir λ = 499 nm p– ir s–poliarizacijoms. Ši ypatybė gali būti panaudota įvairiuose taikymuose, nes TPP modos p– ir s–komponentės gali būti naudojamos zondavimui (pavyzdžiui, du atskiri zondai (bangos ilgiai) optiniuose jutikliuose).

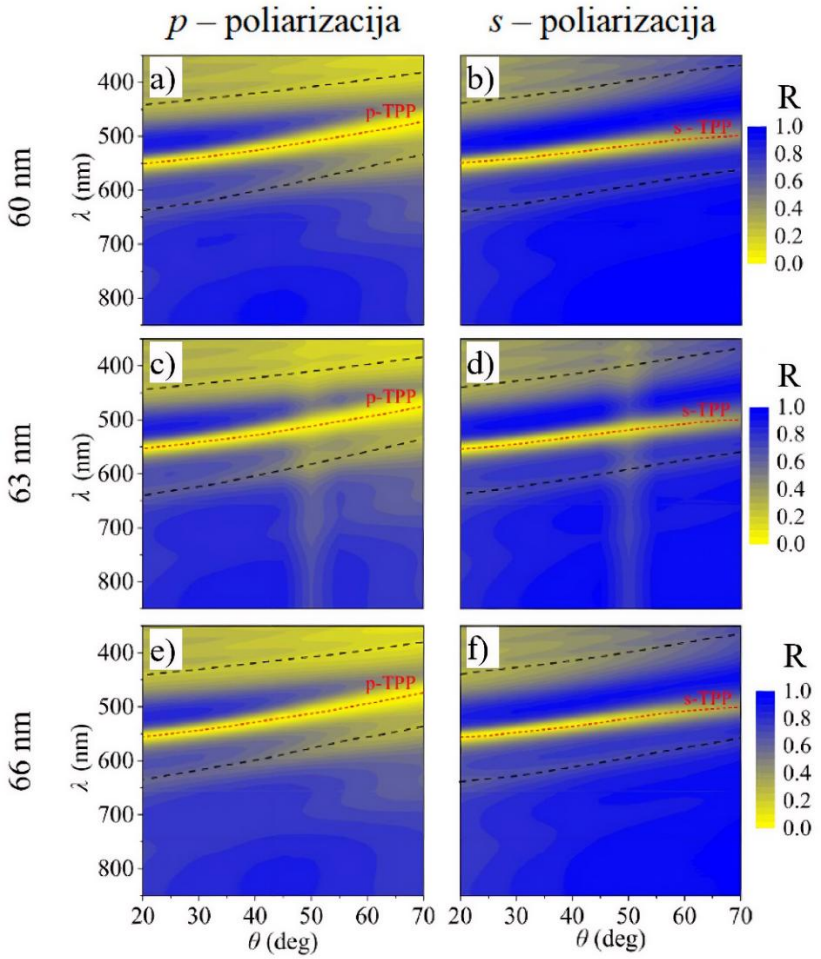


58 pav. Eksperimentiškai išmatuotos struktūros Bragg'o veidrodis + 63 nm Al_2O_3 + Au a) p–poliarizacijos ir b) s–poliarizacijos atspindžio intensyvumo priklausomybės nuo šviesos kritimo kampo. Grafikuose pateiktas R yra absoliutus dydis – 1,0 R atitinka 100% atspindį.

Taip pat pritaikant VASE matavimų metodą, galima atlikti TPP p– ir s–poliarizacijų atspindžio optinės dispersijos žemėlapių analizę (59 pav.). Matoma, kad TPP sužadinimai pasižymi paraboline dispersija, o p–poliarizacijos komponentė didėjant AOI slenkasi į trumpesnių bangos ilgių sritį sparčiau nei s–poliarizacijos komponentė. Šiuose žemėlapiuose matoma, kad didinant AOI nuo 20° iki 70° abiejų p– ir s–poliarizacijos komponenčių TPP dispersijos linijos slenkasi nuo λ = 550 nm į λ = 470 nm p–poliarizacijai ir į λ = 500 nm s–poliarizacijai. TPP p– komponentės PBG plotis didėjant AOI sumažėja ≈ 40 nm, o tuo tarpu s– komponentės PBG plotis sumažėjo mažiau nei 10 nm. TPP dispersijos linijų plotis sumažėjo mažiau s–poliarizacijos atveju dėl komponentės silpnos priklausomybės nuo AOI (bangos vektorius yra lygiagretus padėklo paviršiaus plokštumai). Lyginant abiejų TPP komponenčių kokybės faktorius Q, kuris apskaičiuojamas:

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \tag{15}$$

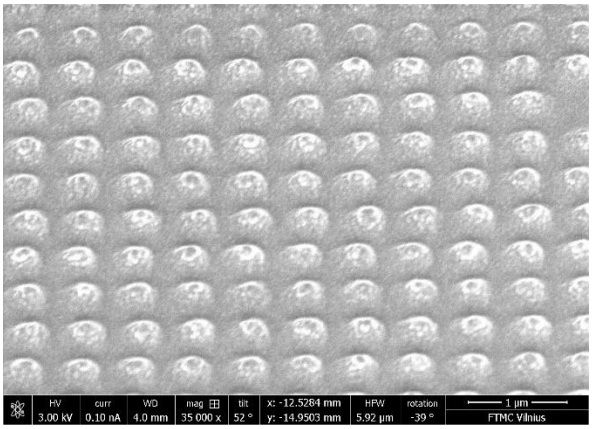
čia λ – centrinis plazmoninio ekstremumo bangos ilgis, $\Delta\lambda$ – FWHM, buvo nustatyta, kad esant 20° AOI abiejų p– ir s– komponenčių Q faktorius yra 21,19, o esant 70° AOI Q faktorius yra 9,25 ir 11,86 p– ir s–poliarizacijoms atitinkamai. Tai parodo, kad geresnė TPP rezonanso kokybė esant dideliems AOI gali būti pasiekiama s–poliarizacijoje. Al_2O_3 sluoksnio storio padidinimas iš 60 nm į 66 nm lėmė sumažėjusį FWHM nuo 26,3 nm iki 24,6 nm, o kokybės faktorius Q didėjo, didėjant Al_2O_3 sluoksnio storiui: $Q_{60} = 21{,}1$, $Q_{63} = 21{,}6$ ir $Q_{66} = 22{,}36$.



59 pav. Eksperimentiškai išmatuoti fotoninės struktūros, susidedančios iš šešių dvisluoksnių (Ta_2O_5 / SiO_2) / Al_2O_3 60 nm (a ir b), 63 nm (c ir d), 66 nm (e ir f) / Au, p–poliarizacijos (a, c ir e) ir s–poliarizacijos (b, d ir f) atspindžio intensyvumai. Skalėse pateiktas R yra absoliutus dydis – 1,0 R atitinka 100% atspindį.

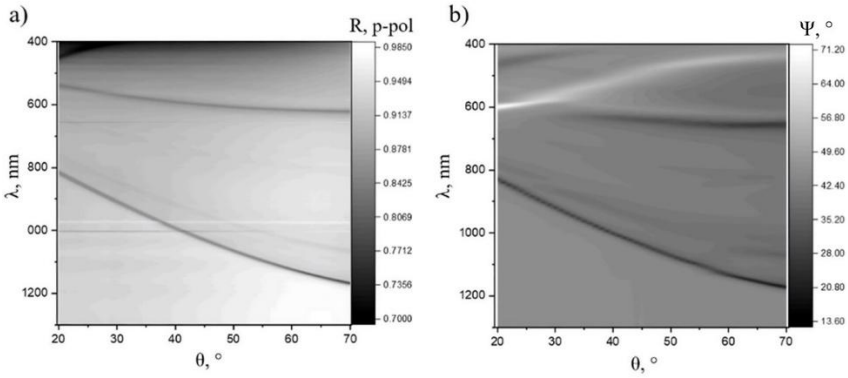
3.4. Sidabro nanogumbų gardelių modifikavimas ALD metodu

Delokalizuoto pobūdžio paviršiaus gardelių plazmoniniai rezonansai periodinėse struktūrose lemia poliaritoninų būsenų išplitimą, kurios pasižymi didesniais sklidimo atstumais bei geresnėmis koherentiškumo savybėmis dėl mažesnių nuostolių metale. Šių eksperimentų tikslas buvo ištirti stipriąją sąveiką tarp SLR, LSPR skirtinguose nanoelementuose ir R6G organinio dažo molekulių sugerties linijų. Siekiant ištirti plazmono ir eksitono sąveikos evoliuciją, buvo atliekami bandinių su Ag nanogumbų gardelėmis (60 pav.) optinės dispersijos matavimai panaudojant spektrinę elipsometriją p–poliarizacijos atspindžio konfigūracijoje.



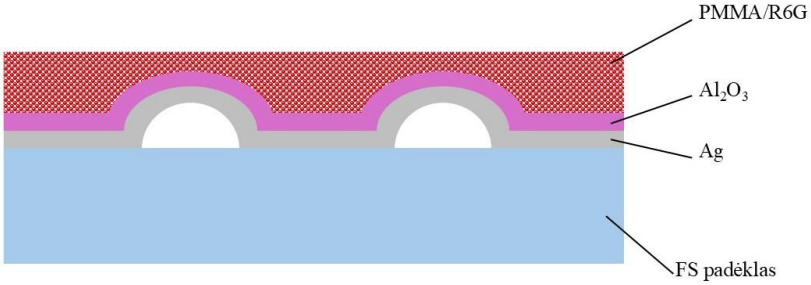
60 pav. SEM užfiksuotas padėklo su Ag nanogumbų gardele paviršius.

Ag gardelė be papildomos dangos (61 pav. (a)) pasižymi viena, plačia gardelės plazmonų juosta, kurią galima laikyti atskaitine rezonanso pozicijai ir pločiui. Tiesiogiai ant gardelės nusodinus PMMA/R6G (61 pav. (b)) pradeda ryškėti dažo sužadinimo sugertis (≈ 590 nm), o dispersijos žemėlapyje stebimas linijų išsiskyrimas, kurį galima interpretuoti kaip stipriąją plazmono ir eksitono sąveiką. Tačiau dėl tiesioginio dažo ir metalo kontakto, išlieka ženklūs nespinduliniai nuostoliai, kurie riboja rezonanso kokybę.



61 pav. a) Ag gardelė be dangos, b) Ag gardelė su PMMA/R6G optinės dispersijos žemėlapiai.

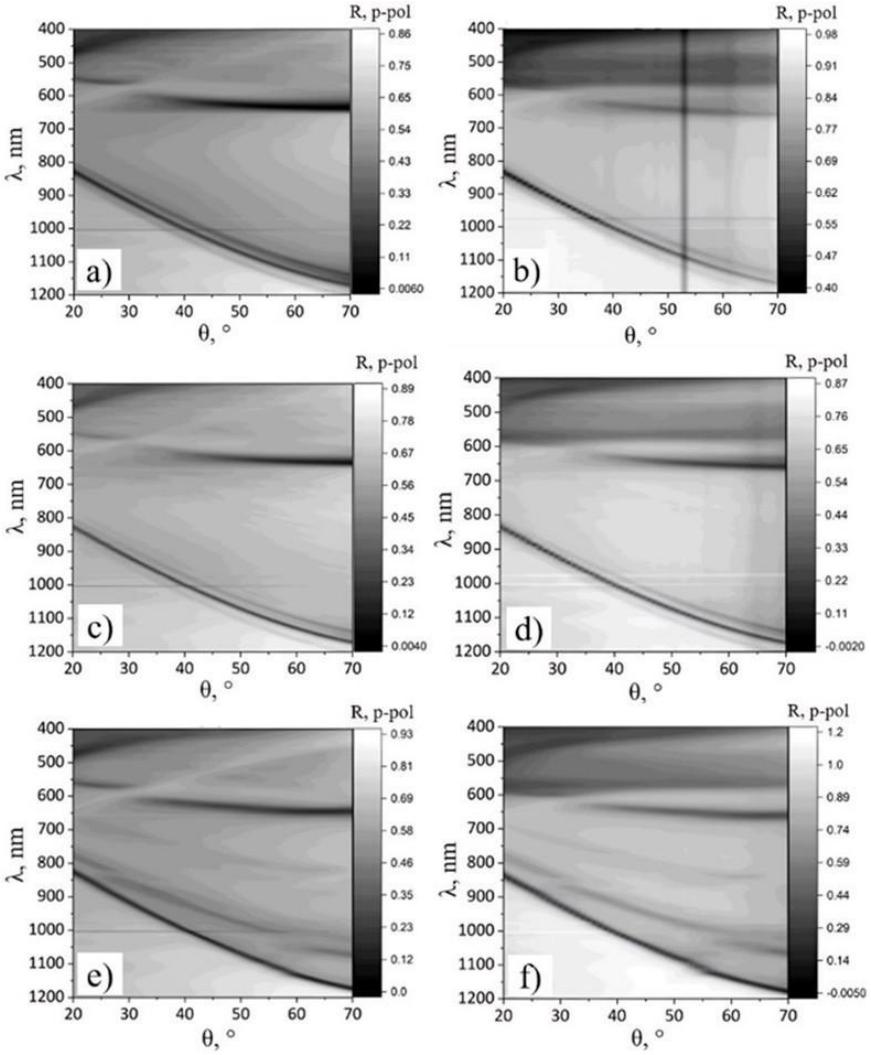
Esant nedideliam atstumui nuo paviršiaus (0–5 nm) emiterio sužadinimo slopimas yra greitinamas dėl nespindulinio gesimo metale. Šis reiškinys, dar žinomas kaip fluorescencijos gesinimas, lemia gyvavimo trukmės sumažėjimą esant mažam atstumui tarp emiterio ir metalo paviršiaus, todėl emiterio ir plazmoninės modos sąveikai yra optimalus atstumas [138]. Siekiant sumažinti fluorescencijos gesinimą, ALD metodu ant Ag nanogumbų gardelių buvo nusodinti skirtingų storių papildomi dielektriniai sluoksniai (Al_2O_3) (62 pav.).



62 pav. Galutinės struktūros, susidedančios iš FS padėklo, Ag nanogumbų gardelės, ALD metodu nusodinto Al_2O_3 sluoksnio ir PMMA/R6G sluoksnio schema.

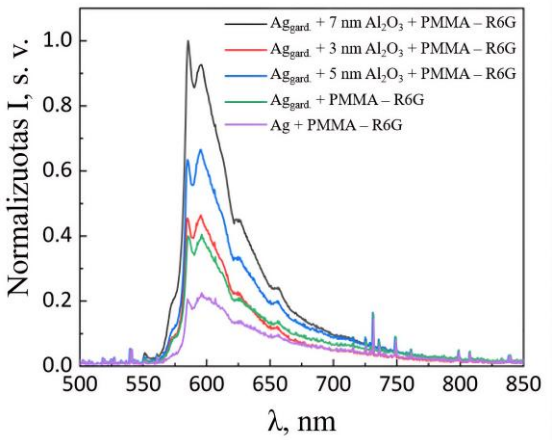
Dėl ant metalinės gardelės esančio dielektrinio sluoksnio yra generuojama nauja difrakcinė eilė, kuri išskiria gardelės difrakcijos kreivę krintant šviesai 32˚ kampu (63 pav.). Nusodinti Al_2O_3 sluoksniai atlieka dvi funkcijas: apsaugo sidabro sluoksnį nuo oksidacijos ir sumažina nuostolius. Su 3 nm Al_2O_3 sluoksniu (63 pav. (a, b)) gardelės rezonansas pasižymi neženkliu susiaurėjimu, indikuojančiu nuostolių sumažėjimą. Su 5 nm Al_2O_3 sluoksniu (63 pav. (c, d)) stebima labiau stabilizuota gardelės juosta ir matoma ryškesnė

sąveika šalia R6G sugerties linijos, o tai reiškia dalinį sąveikos stiprinimą. Ženkliausias efektas stebimas su 7 nm Al_2O_3 sluoksniu (63 pav. (e, f)), kur gardelės rezonansas yra siauras, o dispersijos žemėlapyje matomas akivaizdus dispersinės kreivės trūkis ties eksitoniniu sužadinimu. Ši priklausomybė patvirtina, kad didinant dielektrinį atskyrimą sumažinamas slopinimas ir sukuriama optimali aplinka hibridinėms poliaritoninėms būsenoms, veikiančioms stipriosios sąveikos tarp paviršiaus gardelės plazmonų ir molekulinių eksitonų pagrindu.



63 pav. Eksperimentiškai išmatuotos struktūrų, susidedančių iš Ag nanogumbų gardelės, Al_2O_3 3 nm (a, b), 5 nm (c, d) ir 7 nm (e, f), be (a, c, e) ir su (b, d, f) PMMA – R6G, p–poliarizacijos atspindžio optinės dispersijos.

Fluorescencinės emisijos matavimai buvo atliekami sužadinant struktūras 531 nm bangos ilgio pikosekundinio lazerio spinduliuote, praleista pro poliarizaciją išlaikantį vienmodį šviesolaidį. Emisija buvo registruojama 550–850 nm bangos ilgių srityje. Matavimai (64 pav.) buvo atliekami bandiniams su Ag nanogumbų gardele, ant kurių nusodinti skirtingi Al_2O_3 sluoksnių storiai (3 nm, 5 nm ir 7 nm) ir užneštas PMMA – R6G, vienam bandiniui be Al_2O_3 sluoksnio ir atskaitiniam bandiniui, ant kurio nebuvo gardelės ir Al_2O_3, bet buvo 20 nm PMMA – R6G.



64 pav. Eksperimentiškai išmatuoti emisijos spektrai struktūroms susidedančioms iš Ag nanogumbų gardelės su Al_2O_3 tarpsluoksniais (3 nm, 5 nm, 7 nm atitinkamai raudona, mėlyna, juoda) ir PMMA – R6G bei palyginimas su struktūra be Al_2O_3 tarpsluoksnio (žalia) ir nestruktūrizuoto Ag sluoksnio su PMMA – R6G (violetinė).

Paveikslėlyje matomas intensyvumo padidėjimas patvirtinta stipriąją sąveiką tarp paviršinės gardelės plazmoninių modų ir R6G eksitoninių perėjimų. Bandinys sudarytas iš Ag nanogumbų gardelės ir PMMA – R6G sluoksnio (žalia kreivė) pasižymi keliomis emisijos smailėmis, iš kurių dvi intensyviausios yra ties 585 nm ir 596 nm. Lyginant su bandiniu, kuriame nėra Ag nanogumbų gardelės (violetinė kreivė), akivaizdu kad struktūrizuotas bandinys pasižymi didesniu emisijos intensyvumu, o tai parodo, kad bandinio periodinė struktūra sustiprina fluorescensinį spinduliavimą. Remiantis šiais rezultatais, galima daryti prielaidą, kad gardelės struktūra ne tik palaiko išplitusias poliaritonines būsenas, bet ir padidina šių būsenų lokalų tankį, o tai nulemia efektyvesnę šviesos emisiją. Stebimi dispersinių kreivių trūkiai, postūmiai spektre bei emisijos sustiprinimas atitinka stipriosios sąveikos

režimą ir patvirtina hibridinę, tokiose sistemose generuojamų poliaritoninių būsenų, prigimtį. Visi hibridinėmis būsenomis pasižymintys bandiniai taip pat pasižymėjo ir R6G fluorescencijai charakteringomis dviem dominuojančiomis emisijos smailėmis ties 585 nm ir 596 nm, laipteliu ties 624 nm ir 656 nm link besitęsiančiu šlaitu. Emisijos intensyvumas stipriai priklauso nuo Al_2O_3 intarpo storio: bandinys su 7 nm sluoksniu pasižymėjo intensyviausia emisija, kuri mažėjo mažėjant Al_2O_3 sluoksnio storiui, o tuo tarpu bandinys be gardelės pasižymėjo penkiais kartais mažesne emisija nei bandinys su 7 nm Al_2O_3 sluoksniu. Stebimą emisijos intensyvumo didinimą esant storesniam intarpui galima paaiškinti kaip nespindulinių nuostolių sumažinimą metalo ir dielektriko sąlyčio riboje, o tai lemia stipresnes artimo lauko sąveikas bei didesnį spindulinį našumą.

IŠVADOS

- Realaus laiko OES TiO_2 nusodinimo 60 °C temperatūroje tyrimai parodė, kad optimalūs prasiurbimo laikai po 0,15 s TDMAT impulso ir 0,02 s H_2O impulso yra 15 s abiem atvejais. Ši trukmė yra keturis kartus trumpesnė nei remiantis QCM duomenimis, kurie gali būti netikslūs dėl temperatūros svyravimų kristale. Realaus laiko OES leido ženkliai sutrumpinti TiO_2 sluoksnių nusodinimo proceso trukmę.
- Vieno ALD ciklo metu nėra suformuojamas tobulas monomolekulinis sluoksnis. Remiantis realaus laiko OES daugiaimpulsinio HfO_2 nusodinimo 60 °C temperatūroje tyrimais matoma, kad dozuojant TDMAH 0,2 s trukmės impulsais ir dozuojant H_2O 0,02 s trukmės impulsais CN* ir OH* signalų intensyvumai tiek pirmtako, tiek vandens impulsų metu pasiekia sotį po 5–7 impulsų.
- ALD metodu ant GaSe kristalo suformuota danga pasižymėjo gera adhezija ir leido padidinti GaSe kristalo pralaidumą nuo 65 % iki 96 % ties 4,5 µm bangos ilgiu. Stebima lokali delaminacija galimai buvo sukelta per didelių liekamųjų dangos įtempių.
- Išmatuotos saulės elementų fotovoltinės charakteristikos patvirtina sumodeliuotų skaidrinančių optinių dangų ant saulės elementų efektyvumą. GaAs saulės elemento efektyvumas buvo padidintas nuo 6,9 % iki 16,6 %, AlGaAs saulės elemento efektyvumas buvo padidintas nuo 7,7 % iki 13,8 % ir GaAsBi saulės elemento efektyvumas buvo padidintas nuo 4,5 % iki 6,2 %.
- ALD metodo pritaikymas TPP rezonansus palaikančių struktūrų formavimui leido kontroliuoti TPP rezonanso padėtį spektre kelių nanometrų tikslumu: 3 nm ir 4 nm poslinkiai dėl 2 nm (61,3 nm – 63,3 nm) ir 3 nm (63,3 nm – 66,3 nm) Al_2O_3 sluoksnio storio pokyčio.
- ALD metodu suformuotas dielektrinis Al_2O_3 tarpsluoksnis tarp sidabro nanogumbų gardelės ir R6G dažo leido valdyti koherentinės spinduliuotės intensyvumą keičiant dielektrinio sluoksnio storį nanometrų tikslumu. Nustatyta, kad 7 nm Al_2O_3 sluoksnis lėmė beveik penkis kartus ir daugiau nei du kartus didesnę emisiją nestruktūrizuoto ir struktūrizuoto Ag padėklo atvejais atitinkamai.

SUMMARY

INTRODUCTION

Physical vapour deposition (PVD) technologies have been and remain the most widely used methods for the manufacturing of optical components used in lasers and photonic laser systems [1]. However, as laser technologies advance, there is a growing need for components where PVD manufacturing, due to technological limitations, cannot ensure the required coating characteristics across the entire surface of the component being coated. These are typically substrates with complex shapes, such as photonic crystals, high–curvature lenses, micro–optical components, substrates with complex micro– or nano–architectures, and so on [2].

One of the alternative technologies is atomic layer deposition (ALD). ALD is a branch of chemical vapour deposition (CVD) technology. The key of ALD operation is based on the cyclic introduction of precursors into the reactor and their sequential reactions with surfaces to form monomolecular layers of the material [3]. Advantages of this technology compared to PVD methods are extremely precise control of layer thickness and uniformity of layers over a large area when forming coatings on both 2D and 3D substrates [4].

Since, in practice, processes often deviate from the ideal ALD definition, it is necessary to optimise the deposition parameters (process temperature, precursor doses, reactor purge durations between pulses, carrier gas type and their flow rates) for each material used to ensure optimal characteristics of the deposited layers and coatings. Due to the extensive list of parameters to be optimised, the optimisation of technological processes is most effectively carried out using *in situ* characterisation methods. The use of non–invasive *in situ* characterisation methods allows not only for the effective selection of optimal technological process parameters, but also for a better understanding of the reactions occurring during the deposition process and the dynamics of film formation. In this work, an innovative self–plasma optical emission spectrometer (SPOES) was used for the analysis of the thermal ALD process, in conjunction with a quartz crystal microbalance (QCM).

Another part of this thesis is devoted to addressing the challenges of applying the ALD method to the formation of transparent optical coatings on solar cells. Multi–junction solar cells, consisting of Group III–V semiconductors, are widely used in space and concentrated solar power applications. To achieve high energy conversion efficiency, it is important to minimise optical reflection losses, therefore, the design of transparent coatings and the choice of deposition method play a significant role in the development

and application of solar cells. Given the sensitivity of certain layers in solar cell structures to ambient humidity and the 3D architecture of the solar cell itself, the ALD method was selected as the most suitable for the deposition of anti–reflective coatings.

Also, this thesis presents the results of research into the application of the ALD method for the precise control of the Tamm plasmon polariton (TPP) resonant wavelength. Over the last decade, considerable attention has been paid to photonic crystal (PC) structures with a thin metal layer. It has been observed that a surface mode – the TPP – is generated at the interface between the PC and the metal layer. This is a standing wave that can be generated in both p– and s–polarisations. Unlike the excitation of surface plasmon polariton (SPP) modes, TPPs can be excited in simple optical configurations that do not require additional optical elements for wave vector matching (prisms or gratings). This opens new possibilities for the application of plasmonic devices in optical biosensors, bandpass filters, nanolasers and other fields. Further technological progress in these areas requires extremely precise control of the TPP resonant wavelength, which can only be achieved using methods characterised by precise thickness control, such as ALD.

Finally, this thesis presents studies on the influence of Al_2O_3 protective layers formed on silver nanobump arrays using the ALD method. Surface lattice resonances (SLRs), supported by arrays of metallic metamaterials, have been proposed as an alternative to SPP for outcoupling. SLR allows for increased outcoupling efficiency and control over the directionality of polariton emission from plasmon–exciton nanostructures. SLR arises due to enhanced radiative interaction between the resonances of individual particles via in–plane diffraction orders. A key feature of SLRs is the generation of large near–field amplifications, which are weakly confined to the nanoparticles. This property allows the enhanced field to reach long distances, ensuring effective interaction with distant emitters, which is crucial for overcoming the limitations of near–field interactions. One of the most used materials for forming such arrays is silver. Compared to other noble metals, silver exhibits the lowest ohmic losses and the highest electromagnetic field enhancements in the visible light and near–infrared spectral bands. A major drawback of silver is its tendency to oxidise due to interaction with moisture in the air, which necessitates solutions for its capsulation.

OBJECTIVES

- Perform an analysis of the thermal ALD process using real–time optical emission spectroscopy during the formation of sub–nanometre–thick layers of titanium oxide and hafnium oxide.
- Apply ALD technology for the formation of anti–reflective and protective coatings on GaSe crystals and GaAs, AlGaAs, GaAsBi subcells, as well as triple–junction solar cells, with the aim of improving the energy conversion efficiency of solar cells.
- Application of ALD technology in plasmonic nanophotonic multilayer structures to increase the tuning sensitivity of Tamm plasmon polariton resonant wavelengths.
- Investigate the influence of nanometre–thick aluminium oxide protective layers on the optical response of surface plasmon polaritons on silver nanobubble arrays and the coherent emission of rhodamine organic molecules.

Tasks to achieve the objectives:

- Apply real–time optical emission spectroscopy in conjunction with a quartz crystal microbalance to optimise the thermal titanium oxide ALD deposition process.
- Using real–time optical emission spectroscopy in conjunction with quartz crystal microbalances investigate the dynamics of surface saturation by precursors during thermal hafnium oxide ALD deposition, utilising a multi–pulse dosing regimen for the precursors.
- Test the applicability of the ALD method for the formation of anti–reflective coatings on GaSe crystals.
- Perform simulations of GaAs, AlGaAs and GaAsBi subcells, as well as triple–junction solar cells, with transparent coatings, using the dispersions of the optical constants of dielectric layers formed by the ALD method.
- Compare the energy conversion efficiency of GaAs, AlGaAs, and GaAsBi subcells without coatings and with coatings formed by the ALD method.
- Model the structures which support Tamm plasmon polaritons states using different 1D photonic crystal structures and different metallic layers.
- Develop a methodology for the formation of structures supporting Tamm plasmon polariton states by combining ion beam sputtering, ALD and magnetron sputtering.

- Measure the optical transmission spectra and the optical response of ellipsometric parameters of the fabricated structures supporting Tamm plasmon polariton states and characterise the resulting structures.
- Deposit nanometre–thick aluminium oxide protective layers using the ALD multi–pulse precursor dosing regimen.
- Measure and compare the influence of aluminium oxide protective layers on the optical response of silver nanobump arrays and to evaluate the spectral shifts of hybrid plasmonic resonances.

SCIENTIFIC NOVELTY

The experimental studies conducted in this PhD thesis fall within the field of nanophotonic devices, in which two types of structures characterised by plasmonic polaritonic states or anti–reflective protective coatings for solar cells were fabricated. The main novelty of this doctoral thesis is the application of the technological capabilities of the ALD method to optimise the optical properties of nanophotonic structures on the sub–nanometre scale.

It is known that ALD processes are characterised by a relatively slow coating formation rate, therefore, the most effective method for optimising process parameters is the use of *in situ* characterisation methods. In studies described in the literature where the OES method is used for residual gas analysis, OES configurations are employed that allow the composition of residual gases to be monitored only during the second part of plasma enhanced ALD cycle – plasma oxidation. Therefore, in this study, an OES–based residual gas analyser with a continuous plasma source was employed, enabling real–time gas analysis throughout all stages of the ALD cycle. The results of the ALD process optimisation were applied to the formation of anti–reflective and protective coatings on solar cells, increasing their energy conversion efficiency and resistance to environmental effects.

These studies demonstrated that it is sufficient to vary the thickness of the final PC layer to precisely control the position of the plasmonic minimum in the spectrum. Due to the sensitivity of the dielectric–metal interface for TPP generation, the resolution with which the position of the minimum in the spectrum can be controlled depends on the precision of layer thickness control in the method used to form the structure. Therefore, in this work, the ALD method was employed to form the final layer of the photonic crystal, which allowed the position of the plasmonic minimum in the spectrum to be controlled with an accuracy of a few nanometres.

By using silver nanobump arrays coated with up to 10 nm layers of aluminium oxide, it was demonstrated that the strong coupling between SLR

and rhodamine organic molecule excitons allows for significant suppression of fluorescence quenching at extremely short distances between the metal and the emitter, which enables higher radiative efficiency to be achieved from organometallic nanostructures.

PRACTICAL VALUE

In this study, dielectric coatings formed using the ALD method were applied to improve the efficiency of solar cells by reducing their reflectance whilst simultaneously passivating the surface, thereby reducing the number of defects in which electrons can recombine. This, in turn, reduces energy losses, extends the operational lifetime and increases the efficiency of the solar cells.

Research has shown that by forming ultra–thin dielectric coatings using the ALD method, it is possible to control the position of Tamm plasmonic resonances in the spectrum and their quality on a sub–nanometre scale. Furthermore, ALD–formed dielectric coatings protect metal surfaces from oxidation and environmental effects, whilst preserving their optical properties, such as the wavelength of localised surface plasmon resonance (LSPR) in silver nanobump arrays. These properties of the ALD method enable the creation of plasmonic devices with various structures incorporated into nanophotonic circuits to reduce their dimensions, circumventing the diffraction limit, and to accelerate the operating speed of such devices.

The results obtained in this thesis open up possibilities for practical applications in fields of photovoltaics and nanophotonics. The research carried out fully substantiates the versatility of the ALD method and its broad technological applicability, which is determined by the cyclic mechanism of monomolecular surface reactions. Due to its ability to form nanocoatings with sub-nanometre precision on objects with varying topography, this method enables the precise modification of nano- and microstructural features for various purposes. The flexibility of the methodology lies in the ability, during the ALD cycle, to selectively choose and combine the number of process cycles with different dielectric materials, such as aluminium oxide, titanium oxide, hafnium oxide and silicon oxide, thereby tailoring the optical, electrical and chemical properties of the final coating to specific engineering requirements.

STATEMENTS TO DEFENCE

- The optical emission spectroscopy technique, applied in thermal ALD processes using an analyser with a continuous plasma source, enables real-time monitoring of the composition of residual gases and assessment of the dynamics of surface saturation and oxidation throughout the entire ALD cycle.
- The application of the ALD method to the deposition of transparent optical coatings enables their formation on structured multilayer III–V group solar cells and on GaSe crystals, which are sensitive to mechanical and thermal stress.
- The application of the ALD method to the formation of multilayer photonic–plasmonic structures, due to the cyclic nature of monomolecular layer deposition, allows the position of the Tamm plasmon polariton resonance wavelength in the spectrum to be tuned with nanometre precision.
- Aluminium oxide layers formed by the ALD method on arrays of silver nanoball lattices suppress non-radiative losses at the metal surface, thereby enhancing the polariton-exciton emission, the intensity of which is controlled by varying the thickness of these layers.

LITERATURE OVERVIEW

This chapter presents a literature review covering topics related to the aims and objectives of the work presented in the thesis. The literature review is divided into four subsections, which discuss nanophotonic structures, methods for forming optical layers, materials used for forming optical coatings, and the possibilities for *in situ* characterisation for ALD method.

Section 1.1. presents multilayer optical coatings and structures that support plasmonic states. Multilayer optical coatings are widely used in various optical and optoelectronic components to precisely control the spectral characteristics of the light beam. These can include anti–reflective coatings, mirrors (high–reflection coatings), polarisers, optical filters, and others. When an electromagnetic wave interacts with surface separating two regions with different refractive indices, part of the light is reflected and part is transmitted. Furthermore, due to various surface and volumetric defects, such as surface roughness, non–uniformity of material density or porosity, microcracks, impurities, etc., part of the light is lost during absorption and scattering. In structures with periodically repeating layers, photons behave in a manner analogous to electrons in the lattice of a physical crystal. Controlling the

thickness of the periodic layers and their refractive index allows the frequencies of electromagnetic waves and the magnitude of their electric field to be controlled, therefore, such periodic nanostructures are referred to as PC. PCs are unique due to their ability to suppress certain frequencies of electromagnetic waves, thereby attenuating light propagation in different geometric configurations. By introducing a defect into the PC structure, a state similar to that in a PBG can be created, allowing photons of specific energies to propagate. One such case is the optical Tamm state (OTS), which arises in structures containing two dielectric Bragg mirrors with different lattice periods. Another method of exciting the OTS is to use a 1D PC (Bragg mirror) with a thin metal layer on the surface of the structure. In this case, TPP SEWs can be directly excited by light at the interface between the 1D PC and the metal. It has been demonstrated theoretically and experimentally that OTS and TPP can interact strongly with excitons.

Section 1.2. presents the theory of the methods used in the thesis for the formation of optical coatings. The text reviews: ion beam sputtering (IBS), magnetron sputtering (MS), and atomic layer deposition (ALD) technologies. PVD technologies are most commonly used for the formation of the structures described in Section 1.1. However, as laser technologies advance, there is a growing need for components where the use of PVD technologies, due to technological limitations, does not ensure the required coating characteristics across the entire surface of the component being coated. These are typically substrates with complex shapes, such as photonic crystals, lenses, micro–optical components, etc. One of the alternative technologies is ALD, which is a branch of CVD technology and whose operating principle is based on sequential precursor reactions with the surfaces being coated, forming layers of atomic thickness. The key advantages of this technology are precise control of layer thickness and uniformity of layers over a large area on both 2D and 3D substrates. However, due to the cyclic nature of the method, deposition processes are relatively slow; that is, the deposition of a single angstrom can take from a few seconds to several minutes. Consequently, for example, forming a Bragg mirror would take a very long time, whilst the formation of metal layers using the ALD method is complicated as it requires additional equipment.

Section 1.3. reviews the materials most commonly used for the formation of optical coatings from an ALD perspective. The PVD methods reviewed in Section 1.2. allow for the deposition of a wide range of materials and compounds. Meanwhile, the choice of materials for ALD deposition is relatively limited due to the strict requirements placed on precursors and the constraints associated with chemical reactions occurring on substrate surfaces.

Currently, the most widely used precursors for SiO_2 deposition by ALD are aminosilanes. However, it has been observed that thermal ALD deposition of SiO_2 using aminosilanes and water is characterised by poor yield and very slow film growth. For this reason, oxygen plasma or ozone is most commonly used for SiO_2 deposition. Meanwhile, high–refractive–index materials such as Al_2O_3, HfO_2 or TiO_2 were deposited using metal halides in the early days of ALD. However, the reaction products of such materials are acids, which etched the substrate. Therefore, various organometallic precursors are currently used. Trimethylaluminium (TMA), tetrakis(dimethylamino)hafnium (TDMAH) and tetrakis(dimethylamino)titanium (TDMAT) are most commonly used for the formation of Al_2O_3, HfO_2 and TiO_2 layers respectively.

Section 1.4. is the final section of the literature review, which discusses the possibilities for characterising the *in situ* ALD process. Since, in practice, processes often deviate from the ideal ALD definition, it is necessary to optimise the deposition parameters for each material used to ensure optimal optical coating characteristics: process temperature, precursor pulse durations, reactor purge durations between pulses, carrier gas type and flow rates. *In situ* characterisation of processes allows the required deposition parameters for different materials to be determined efficiently, saving time and materials. Furthermore, different *in situ* characterisation methods provide additional information about the processes occurring during deposition and allow for a better understanding of the reactions taking place during the processes and their mechanisms. Currently, quartz crystal microbalance (QCM) and spectroscopic ellipsometry (SE) are most commonly used to monitor layer growth rates, whilst the methods most used for analysing the reactions occurring during ALD deposition are quadrupole mass spectrometry (QMS), IR spectroscopy and optical emission spectroscopy (OES).

METHODS

This chapter describes the methodologies and equipment used in the research for this thesis. This chapter is divided into three sections: coating deposition equipment, experimental methodology and coating characterisation methods.

Section 2.1. presents the laboratory equipment used for the formation of optical coatings. ALD depositions were carried out using a Veeco Savannah S200 reactor. During deposition, the system components are heated to 150 °C in accordance with the manufacturers' recommendations, whilst the operating temperature range of the reactor, into which the substrates prepared for coating are placed, is 25–350 °C. To ensure a sufficient partial vapour pressure of less

volatile precursors, the precursor reservoirs may also be heated. A Cutting Edge Coatings Navigator IBS system was used to form the layers deposited by the IBS method. A Quorum Q150T ES MS system was used to form the metal coatings.

Section 2.2. presents the experimental methodologies applied in the thesis.

Section 2.2.1. describes the methodology for optimising the ALD process using QCM and OES. The experiments were carried out at a temperature of 60 °C. The OES method was used to register the time dependence of the intensity of two analytical signals: CN* (388 nm and 420 nm), a signal indicating the residual unreacted precursor and reaction products in the reactor, and OH* (310 nm), a signal indicating the residual unreacted water in the reactor. In the case of TiO_2 deposition, the reactor purge time was analysed by monitoring the decay of the CN* and OH* signals following TDMAT and H_2O pulses into the reactor. Additionally, changes in thickness were recorded simultaneously using QCM. In the case of HfO_2 deposition, the dynamics of surface saturation by precursors were analysed during a multi–pulse process, i.e. first, TDMAH was dosed into the reactor in ten pulses, followed by ten pulses of H_2O. Changes in thickness were also recorded using QCM. Section 2.2.2. describes the methodology for forming anti–reflective coatings on GaSe crystals and solar cells using the ALD method. Due to the high refractive index of GaSe, a single–layer transparent coating was formed, whereas the solar cells featured different structures, which dictated the need for optical coatings of different designs. This section presents the optical coating designs and ALD recipes for the formation of these coatings. Section 2.2.3. presents the methodology for forming structures that support the TPP state. The structure formation consisted of three phases. First, a photonic crystal was formed using the IBS method, with a structure consisting of 6 bilayers of ≈ 50 nm Ta_2O_5 and ≈ 100 nm SiO_2. Different layers of Al_2O_3 were deposited onto the photonic crystal using the ALD method: deposition of 600, 630 and 660 cycles were performed, corresponding to layers of 60 nm, 63 nm and 66 nm. Finally, a 36 nm thick Au layer was deposited on the PC + dielectric structure using the MS method. These structures were subsequently characterised by spectrophotometric, VASE and AFM measurements. Section 2.2.4. presents the methodology for modifying silver nanobump arrays using the ALD method. Silver nanobump arrays with an area of 1.5 × 1.5 mm were formed on 50 nm thick Ag layers deposited by the MS method using DLW. Al_2O_3 layers of 3 nm, 5 nm and 7 nm thickness were deposited onto the silver nanobump arrays using the ALD method, employing multi–pulse precursor dosing. Finally, the structure was completed by spin–coating an R6G dye

embedded in a PMMA matrix. These structures were subsequently characterised using VASE and fluorescence emission measurements.

Section 2.3. presents the characterisation methods used in the thesis. Optical transmittance and reflectance measurements were performed using a Photon RT spectrophotometer. Optical inspection was carried out using an Olympus BX41 optical microscope. A Bruker FTIR spectrometer was used for optical transmittance measurements in the IR region. Photovoltaic characteristic measurements were performed using a Tektronix Keithley 4200–SCS semiconductor parameter analyser. High–resolution phase–contrast TEM imaging was performed using an FEI Tecnai G2 F20 X–TWIN microscope. VASE was performed using a J. A. Woollam Co. RC2 ellipsometer. Imaging of the coating surface morphology was performed using a Veeco Dimension Edge AFM microscope.

RESULTS

This chapter presents the results of this work. The chapter is divided into four subsections, which analyse: the optimisation of the ALD process using the OES method, the formation of anti–reflective coatings on substrates sensitive to environmental conditions, the formation of structures maintaining TPP states, and the modification of silver nanobump arrays using the ALD method.

In the studies described in subsection 3.1., an innovative OES analyser with its own continuously operating plasma chamber was employed. To date, the majority of studies analysing the ALD process using OES have been conducted solely on plasma–assisted ALD processes. To achieve this, a spectrometer is connected to the reactor via an optical fibre, and the composition of the residual gases is analysed during plasma ignition (in the case of dielectric optical coating formation, this corresponds to the oxidant pulse step). The adaptation of the new OES analyser allowed not only the oxidation step of the plasma ALD process to be analysed, but the entire thermal process.

Figure 1 shows the OES (a) and QCM (b) signals obtained during a single TiO_2 formation cycle. Figure 1(a) shows a sharp rise in the CN* signal, indicating the entry of the precursor into the reactor, and a decay, indicating the removal of unreacted precursor and reaction products from the reactor. Judging by the decay time of the CN* signal, it can be concluded that 15 s after the precursor pulse, neither unreacted precursor nor reaction products remain in the reactor, so the process can be continued with a co–reactant pulse. However, when comparing this time with the QCM readings (Fig. 1 (b)), a

discrepancy is observed. In the case of the QCM, a sharp spike is observed following the precursor pulse, indicating the adsorption of the precursor onto the QCM crystal, followed by a slow decay of the signal. It is known that the crystal's readings are significantly influenced by the environment in which it is located. During the precursor pulse, the steady carrier gas flow is disrupted, which may cause the crystal to be taken out of equilibrium.

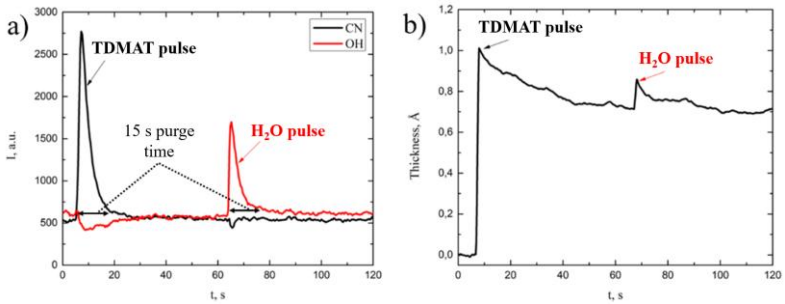


Fig. 1. a) Decay of the CN* (black) and OH* (red) signals recorded by SPOES following TDMAT and H_2O pulses into the reactor, b) Change in the thickness of the deposited layer recorded by QCM following TDMAT and H_2O pulses.

During the water pulse, the OES records a spike in the OH* signal, indicating the entry of water into the reactor, and a decay, indicating the removal of unreacted water from the reactor, however, no CN* is recorded, which should appear upon ionisation of the reaction product. Judging by the decay time of OH*, approximately 15 s after the water pulse, the majority of unreacted water has been removed from the reactor, and the deposition process can be continued by dosing TDMAT. 15 s after the water pulse, both OES and QCM observe an extremely slow decrease in signal, which is explained by the polarity of water molecules and their tendency to adsorb strongly onto surfaces.

Figure 2 shows the OES (a) and QCM (b) signals obtained during a single multi–pulse HfO_2 formation cycle. During the first TDMAH pulses, large CN* signal spikes are observed, which cease to change after ≈ 7 TDMAH pulses (Fig. 2 (c)). At the start of precursor dosing, the CN* signal consists of two components: the TDMAH precursor and the products of the precursor's reaction with the surface. From the 7th TDMAH pulse, the stabilisation of the CN* signal is observed, indicating that no further reaction products are formed, and the signal component remains a single one – the TDMAH precursor.

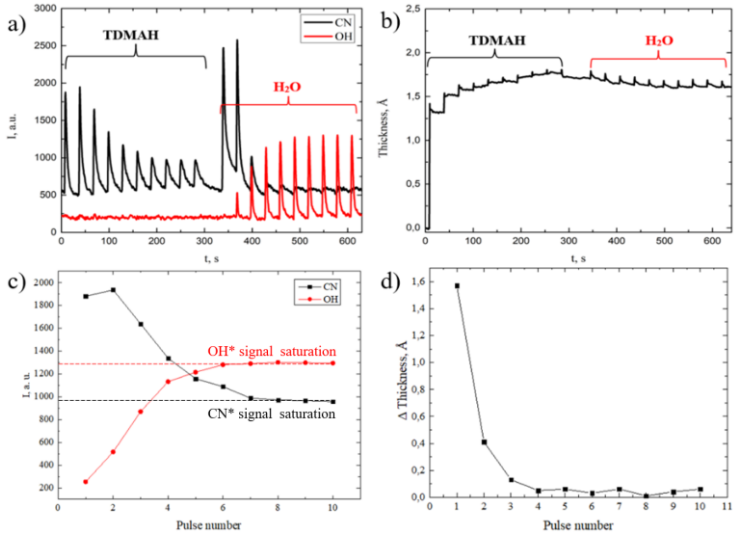


Fig. 2. Multi–pulse HfO_2 deposition using TDMAH and H_2O during a single cycle: a) decay of CN* and OH* signals recorded using SPOES, b) change in deposited layer thickness recorded using QCM. c) dependence of CN* and OH* peak intensities on pulse number, d) dependence of layer thickness change on TDMAH pulse number.

During the water pulses, the OH* signal is not recorded after the first pulse. Subsequently, the signal amplitude increases until saturation is reached. At the same time, CN* signal spikes are observed, which gradually diminish. Judging by the intensifying peaks of the OH* signal and the decreasing intensity of the CN* signal peaks, it can be seen that complete surface oxidation is achieved only after ≈ 6 water pulses. Analysis of the surface oxidation level using the QCM method is rather complex, due to the very small changes in thickness observed.

Subsection 3.2. is further divided into two sections, which present studies of anti–reflective coatings on GaSe and anti–reflective coatings on solar cells.

Section 3.2.1. presents studies of anti–reflective coatings on GaSe. GaSe is a soft material with a low melting point. Furthermore, the crystal itself exhibits ≈ 65 % transmittance in the 1–9 µm spectral range, therefore an optical coating is required. However, due to the crystal's aforementioned sensitivity to temperature, fragility, and a surface characterised by poor adhesion, standard PVD methods such as MS, IBS or electron beam evaporation are not suitable. The aim of this study was to form a transparent coating on both sides of the crystal, improving the crystal's transmittance from ≈ 65 % to > 90 % in the 4–7 µm spectral range at a 40° angle of incidence. Due to the crystal's shape, dimensions and the limitations of the laboratory

equipment, it was not possible to measure the crystal's optical transmittance and reflectance directly using a spectrophotometer, therefore, in order to estimate the optical reflectance spectrum of the coated crystal, the optical transmittance of the FS substrate, which had the same coating, was measured by a spectrophotometer and the fitting results obtained using the TFCalc software (Fig. 3 (a)) are modelled onto the GaSe crystal (Fig. 3(b)). The refractive index and extinction coefficient dispersions of Al_2O_3 used for simulations were experimentally determined in the laboratory (Fig. 3(c)), and as can be seen in part (a) of figure 3, the model agrees with the obtained results within the margin of error.

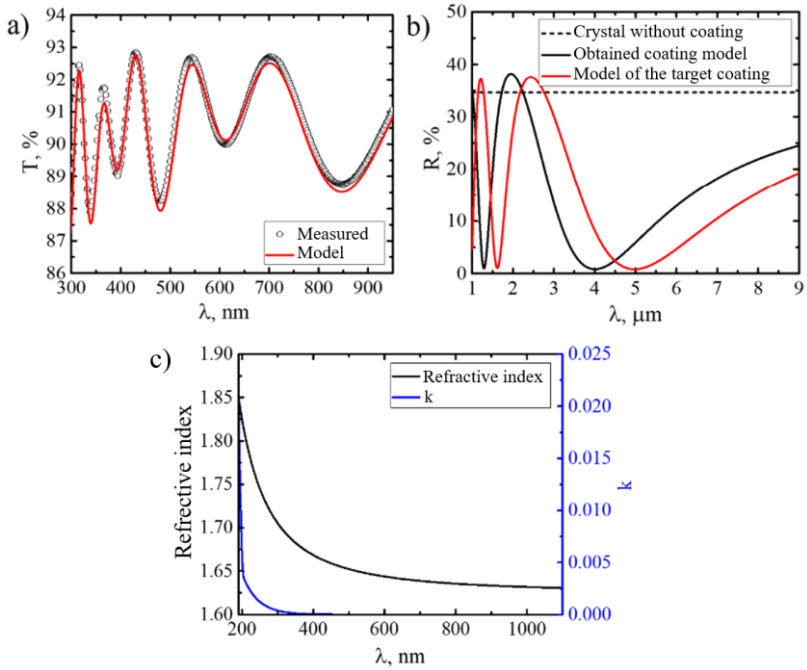


Fig. 3. a) Spectra of the obtained coating measured by a spectrophotometer (black circles) and modelled (red line), b) spectra of the uncoated crystal (black dotted line), the model of the obtained coating on a GaSe crystal (black line) and the final required coating model, c) experimentally determined dispersions of the refractive index and extinction coefficient of Al_2O_3.

Fitting of the measurements showed that the thickness of the resulting coating was 577 nm. Upon inspection of the crystals under an optical microscope, damage to the crystal surface was observed (Fig. 4 (a) and (b)). The GaSe crystal has a crystalline structure resembling graphite (Fig. 4 (c)),

where the crystal consists of individual GaSe sheets held together by weak Van der Waals forces, therefore it can be concluded that these blister–like structures are likely the result of delamination of the crystal layers, rather than poor coating adhesion. In part (b) of Figure 4, it can be seen that part of one blister is a different colour. Here, a piece of the deposited layer was broken off due to the blister protruding, but the structure of the interference rings is uniform across the entire blister, which confirms that the GaSe crystal has begun to delaminate locally. To assess the effect of these bubbles on the crystal's optical transmittance and reflectance, FTIR measurements were performed, measuring the transmittance spectrum in the region with and without a blister (Fig. 4 (d)).

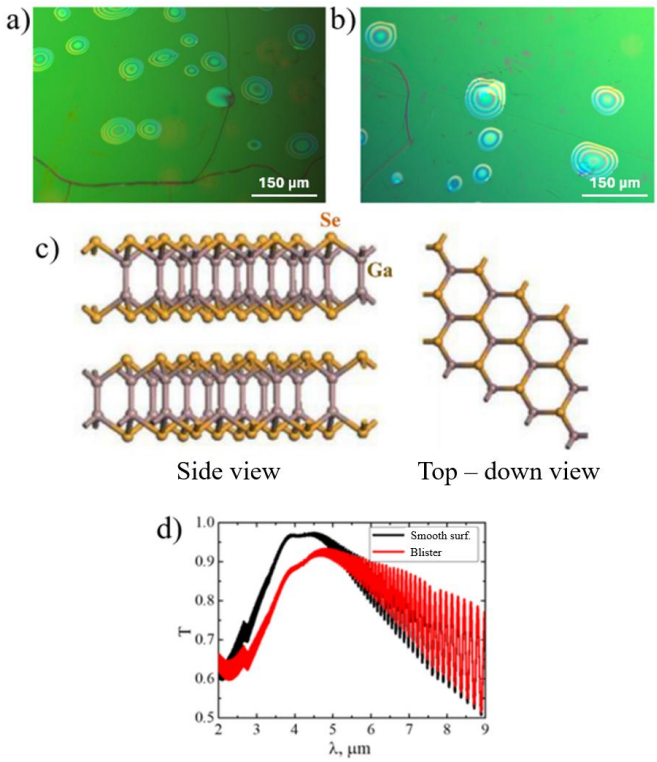


Fig. 4 (a and b) Image of the GaSe crystal surface captured by an optical microscope after deposition of an Al_2O_3 anti–reflective coating. c) Structure of the GaSe crystal [133]. d) FTIR spectra of the GaSe crystal with a transparent coating measured at different locations on the crystal: on a flat surface (black), near a bubble (red).

The results of the FTIR measurements showed that even in the region with a bubble, the optical transmittance is significantly higher than that of the

crystal without a transparent coating. Furthermore, considering the position of the optical transmittance maximum in the spectrum of the GaSe crystal region without a blister, as measured by FTIR, the optical reflectance spectrum of the GaSe crystal simulated using the TFCalc software is close to the actual measured value. It can be concluded that the formation of anti–reflective coating using the ALD method was partially successful. The coating formed by the ALD method exhibited good ahesion, however, local delamination occurred in the GaSe crystal due to potentially excessive residual stress in the coating. Further research is needed to eliminate this phenomenon by reducing the residual stress in the coating.

Section 3.2.2. presents the results of anti–reflective coating deposition on solar cells. Multi–junction solar cells, consisting of Group III–V semiconductors, are widely used in space and concentrated solar power applications. To achieve high energy conversion efficiency, it is important to minimise optical reflection losses; therefore, the design of anti–reflective coatings and the choice of deposition method play a significant role in the development and application of solar cells. In this work, anti–reflective coatings were deposited on GaAs, AlGaAs, GaAsBi subcells and 3J SCs. Given the sensitivity of one of the subcells (AlGaAs) to ambient humidity and the 3D architecture of the cell itself, the ALD method was selected as the most suitable for forming the anti–reflective coatings.

During the final stages of 3J SC development, the structures of each subcell (GaAs, AlGaAs and GaAsBi) were optimised. In order to evaluate the improvement in the spectral, electrical and other parameters of each subcell, a corresponding anti–reflective coating design was modelled for each subcell. The same coating design was used for the GaAs and AlGaAs subcells, as the cells themselves have similar structures – pure GaAs is used in the GaAs subcell, whilst aluminium–doped GaAs is used in the AlGaAs subcell. The optical coating for the GaAs and AlGaAs subcells consisted of two layers: 56,8 nm TiO_2 and 83,5 nm Al_2O_3. The GaAsBi subcell has a different structure, which necessitated the design of an optical coating with a different structure, i.e. three layers: 60,2 nm TiO_2, 87,4 nm Al_2O_3 and 119,0 nm SiO_2. The photovoltaic characteristics of the subcells were measured, confirming the results of the optical reflection reduction obtained from modelling. The efficiency of the GaAs subcell (Fig. 5(a)) increased from 6,898 % to 16,574 %, the efficiency of the AlGaAs subcell (Fig. 5(b)) increased from 7,672 % to 13,765 %, and the efficiency of the GaAsBi subcell (Fig. 5(c)) increased from 4,503 % to 6,208 % respectively.

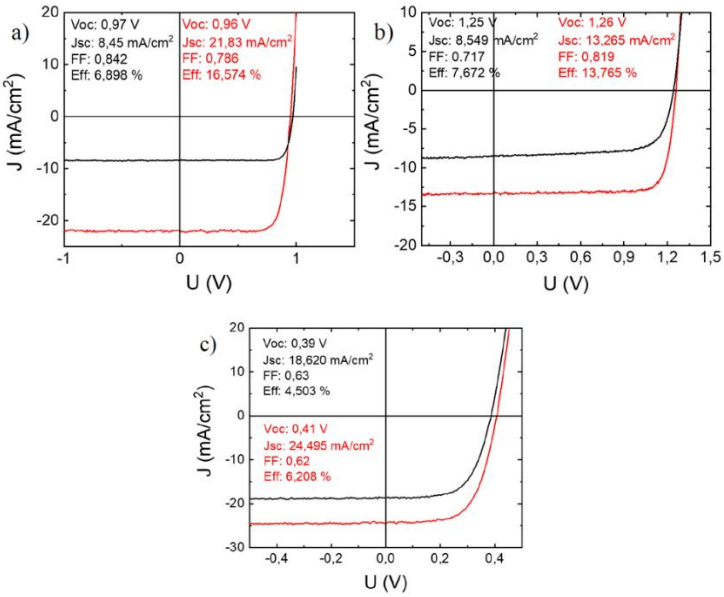


Fig. 5. a) Current density–voltage characteristics of GaAs, b) AlGaAs and c) GaAsBi subcells without (black) and with (red) anti–reflective coatings.

Next, coatings designed for the 3J SC were developed. Two types of optical coatings were designed: the first structure consisted of three layers: 10,0 nm Al_2O_3, 63,4 nm HfO_2 and 93,4 nm SiO_2, the second structure consists of two layers: 56,3 nm TiO_2 and 113,3 nm SiO_2. The optical transmission spectra of the FS substrates with coatings are shown in parts (a) and (b) of Figure 6. The three–layer anti–reflective coating exhibited a rather significant deviation from the originally planned design. After adjusting the optical model, layer thicknesses of 18,0 nm Al_2O_3, 69,7 nm HfO_2 and 98,4 nm SiO_2 were obtained. Nevertheless, the dispersion of the optical constants of the materials used in the model corresponded to the dispersion of the formed layers. Although the deviation in layer thickness is evident, transferring the optical model onto the 3J SC structure (Fig. 6 (c), black) results in a significantly reduced optical reflection. The two–layer anti–reflective coating showed good agreement with the planned model. These simulation results were also transferred to the 3J SC structure (6 (c) red).

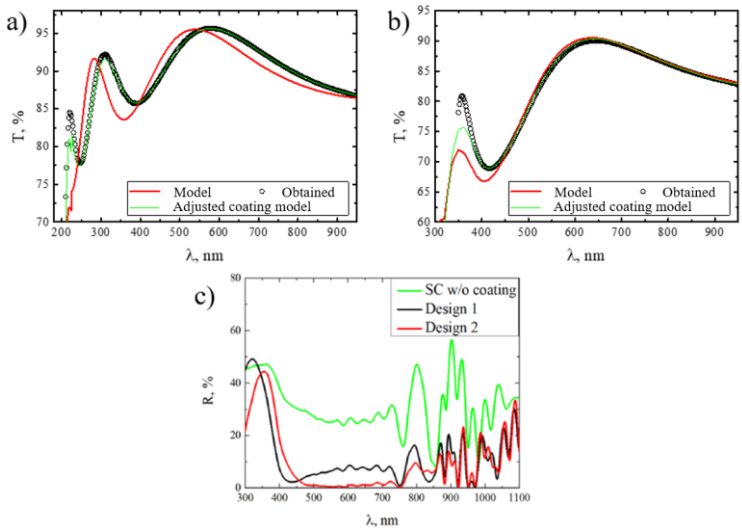


Fig. 6. Spectra of optical transmittance (T) and reflectance (R) of deposited coatings: a) three–layer anti–reflective coating (design 1), b) two–layer anti–reflective coating (design 2), c) optical reflectance spectra of 3J SCs with different coatings obtained from modelling.

As can be seen from the 3J SC reflectance plots, both coating designs have certain advantages and disadvantages. The first design exhibits higher reflectance in the 450–750 nm spectral range, but lower reflectance in the 360–450 nm spectral range.

Section 3.3 presents studies on the formation of structures that support TPP states. It is known that, within certain limits of accuracy, the position of the plasmonic minimum in the spectrum and its width can be controlled by selecting PC materials and the metal (Fig. 7(a)). Furthermore, the position of the plasmonic minimum can be controlled by modifying the thicknesses of the structural layers, however, relatively small changes in thickness (10–15 % changes in the thickness of the Bragg mirror layers) result in quite large shifts of the minimum position (Fig. 7(b)).

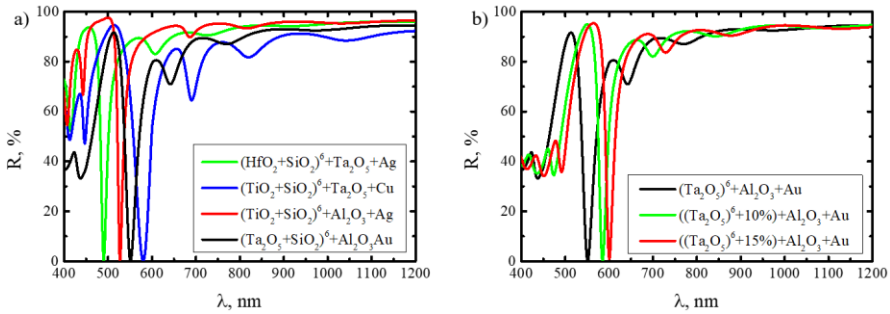


Fig. 7. Models of the optical response of structures supporting TPP states: a) while maintaining the thicknesses of the Bragg mirror layers and changing the materials, b) by changing the thicknesses of the Bragg mirror layers but using the same materials.

It is also known that varying the thickness of the final PC layer is sufficient to precisely control the position of the plasmonic minimum in the spectrum. Due to the sensitivity of the dielectric–metal interface to TPP generation, the resolution with which the position of the minimum in the spectrum can be controlled depends on the precision of layer thickness control in the method used to form the structure. To tune the position of the plasmonic minimum in the spectrum with an accuracy of a few nanometres, a method capable of controlling thickness at the sub–nanometre scale is required. ALD, due to the cyclic nature of the method, where a single monomolecular layer of material is formed during one cycle, is an exceptionally good tool for this task. However, due to this cyclic nature of ALD, the formation of a complete PC structure using the ALD method would take a very long time. For this reason, a Bragg mirror was first formed using the IBS method, and then a layer of Al_2O_3 of the required thickness was deposited on top of the structure using the ALD method. The spectrum of the Bragg mirror, measured using a spectrophotometer, is shown in Figure 8(a) (black circles). To demonstrate the potential of the ALD method for precise control of the position of the plasmonic minimum in the spectrum, Al_2O_3 layers of varying thicknesses were deposited on the Bragg mirrors and are shown in Figure 8(a) (red, blue and green circles for Al_2O_3 layers of 60 nm, 63 nm and 66 nm thickness, respectively). Following deposition of the metal layer, structures generating the TPP mode at different wavelengths were obtained (Fig. 8(b)). Structures where the Al_2O_3 layer thickness was 60 nm, 63 nm and 66 nm exhibited TPP mode generation at $\lambda = 558$ nm, $\lambda = 561$ nm and $\lambda = 564$ nm respectively, and the measurement results agree with the modelled spectra. Furthermore, fitting results indicated that the structure consisted of 6 50,6 nm Ta_2O_5 and 101,3 nm

SiO_2 bilayers, 61,3 nm, 63,3 nm and 66,3 nm Al_2O_3 layers and a 36,0 nm Au layer. The TPP resonance shifts in the spectrum were 3 ± 1 nm and 4 ± 1 nm due to 2 nm (61,3 nm – 63,3 nm) and 3 nm (63,3 nm – 66,3 nm) changes in the thickness of the Al_2O_3 layer thickness, which suggests that the ALD method is highly suitable for precise control of the TPP resonance frequency.

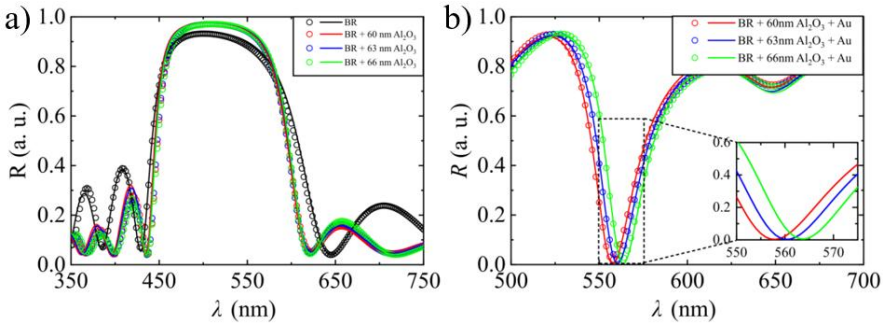


Fig. 8. Experimentally measured (circles) and simulated (lines) reflection spectra at an angle of 8°: (a) Bragg mirror deposited by the IBS method (black), with Al_2O_3 layers of different thicknesses: 60 nm (red), 63 nm (blue), 66 nm (green). (b) Final structure with Al_2O_3 layers of different thicknesses: 60 nm (red), 63 nm (blue), 66 nm (green).

Section 3.4 is the final section of results and presents the results of the study on the modification of silver nanobump arrays using the ALD method. Strong coupling between surface lattice plasmonic resonances, localized surface plasmon (LSP) resonances on individual nanobumps, and absorption lines of organic R6G dye molecules were investigated. To determine the evolution of plasmon–exciton coupling, the optical dispersion of Ag nanolattice samples was measured using spectroscopic ellipsometry, where p–polarized reflection intensity component is further analysed. The bare Ag lattice exhibits a single, broad lattice plasmon band, which serves as a reference for resonance position and linewidth. When PMMA/R6G is introduced directly on the lattice, a strong absorption near the dye transition (≈ 590 nm) becomes evident. However, due to direct contact with the metal, non–radiative losses remain, limiting the resonance quality.

The addition of the Al_2O_3 spacer not only protects the silver lattice from oxidation, but also reduces losses, improving the optical response. For a 3 nm spacer (Fig. 9 (a, b), the lattice resonance exhibits slight narrower resonances, suggesting limited damping. Increasing the spacer thickness to 5 nm (Fig. 9 (c, d)) results in a more stabilized lattice band and clearer interaction features near the R6G absorption region, pointing toward partial coupling

enhancement. The most pronounced effect occurs for the 7 nm spacer (Fig. 5 (e, f)), where the lattice resonance becomes narrow and well–defined, and the dispersion map displays distinct anti–crossing features near the excitonic transition. This trend confirms that increasing dielectric separation reduces damping and creates better conditions for hybrid polaritonic states based on strong coupling between lattice plasmons and molecular excitons.

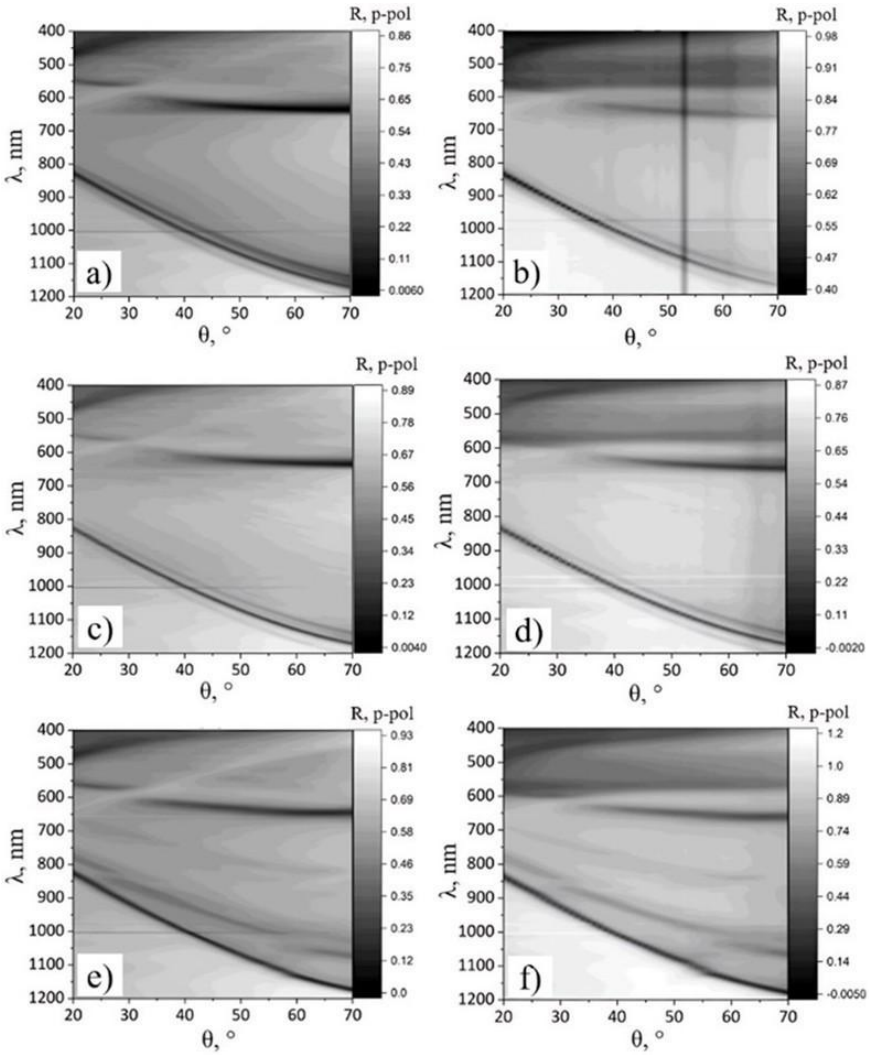


Figure 9. Experimentally measured p–polarisation reflection optical dispersion maps for structures consisting of Ag nanobump arrays, Al_2O_3 3 nm (a, b), 5 nm (c, d) and 7 nm (e, f) layers without (a, c, e) and with (b, d, f) PMMA–R6G.

Finally, the fluorescence emission measurements showed the spectral reshaping and intensity increase confirm strong coupling between the surface lattice plasmonic modes and the excitonic transitions of R6G. The sample consisting of Ag nanobump array and PMMA–R6G (Fig. 10 (green curve)) exhibits multiple emission peaks, with the two most intense corresponding to the lower 585 nm and 596 nm. The emission intensity strongly depended on the Al_2O_3 spacer thickness: the sample with a 7 nm coating demonstrated the highest intensity, followed by 5 nm and 3 nm, whereas the Ag/PMMA–R6G reference showed about 5 times lower intensity than the sample coated with 7 nm Al_2O_3. The observed enhancement for thicker dielectric layers is attributed to reduced non–radiative losses at the metal–dielectric interface, what facilitating stronger near–field interactions and higher radiative efficiency.

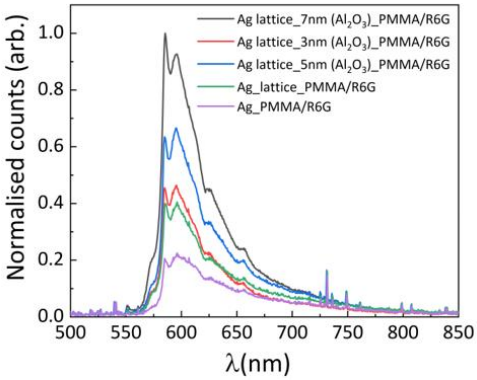


Figure 10. Experimentally measured emission spectra for structures consisting of Ag nanobump array, Al_2O_3 spacer of different thickness (3 nm, 5 nm, 7 nm corresponding to red, blue and black curves respectively) and PMMA–R6G. Additionally, unstructured Ag with PMMA–R6G (purple) and Ag nanobump array without Al_2O_3 (green) are provided as reference.

CONCLUSIONS

- Real-time OES studies of TiO_2 deposition at 60 °C showed that the optimal purge times following a 0,15 s TDMAT pulse and a 0,02 s H_2O pulse are 15 s in both cases. This duration is four times shorter than that based on QCM data, which may be inaccurate due to temperature fluctuations within the crystal. Real-time OES has enabled a significant reduction in the duration of the TiO_2 layer deposition process.
- A perfect monomolecular layer is not formed during a single ALD cycle. Studies of real-time OES during multi-pulse HfO_2 deposition at 60 °C show that when TDMAH is dosed in 0,2 s pulses and H_2O in 0,02 s pulses, the intensities of the CN* and OH* signals reach saturation after 5–7 pulses, both during the precursor and water pulses.
- The coating formed on the GaSe crystal using the ALD method exhibited good adhesion and enabled the transmittance of the GaSe crystal to be increased from 65 % to 96 % at a wavelength of 4,5 μm. The observed local delamination was possibly caused by excessive residual stresses in the coating.
- The measured photovoltaic characteristics of the solar cells confirm the effectiveness of the modelled anti-reflective optical coatings on the solar cells. The efficiency of the GaAs solar cell was increased from 6,9 % to 16,6 %, that of the AlGaAs solar cell from 7,7 % to 13,8 %, and that of the GaAsBi solar cell from 4,5 % to 6,2 %.
- The application of the ALD method to the formation of structures supporting TPP resonances made it possible to control the position of the TPP resonance in the spectrum with an accuracy of a few nanometres: shifts of 3 nm and 4 nm due to changes in the thickness of the 2 nm (61,3 nm – 63,3 nm) and 3 nm (63,3 nm – 66,3 nm) Al_2O_3 layer thickness.
- A dielectric Al_2O_3 interlayer formed by the ALD method between the silver nanobump lattice and the R6G dye allowed the intensity of coherent radiation to be controlled by varying the thickness of the dielectric layer with nanometre precision. It was found that a 7 nm Al_2O_3 layer resulted in an emission that was almost five times and more than twice as high for the unstructured and structured Ag substrates, respectively.

LIST OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS

1. T. Paulauskas, V. Pačebutas, A. Geižutis, M. Kamarauskas, M. Drazdys, M. Rudzikas, R. Kondrotas, A. Naujokaitis, I. Nevinskas, B. Šebeka, V. Strazdienė, A. Krotkus. Performance Analysis of GaAsBi/InAaAs Heterostructure for III–V Multi–Junction Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **248**(112013):1–8, 2022.
2. T. Paulauskas, V. Strazdienė, B. Šebeka, A. Maneikis, M. Kamarauskas, A. Geižutis, M. Skapas, A. Suchodolskis, M. Drazdys, V. Pačebutas. Epitaxial lift–off method for GaAs solar cells with high Al content AlGaAs window layer. *Semicond. Sci. Technol*., **38**(3):1–9, 2023.
3. T. Paulauskas, V. Pačebutas, V. Strazdienė, A. Geižutis, J. Devenson, M. Kamarauskas, M. Skapas, R. Kondrotas, M. Drazdys, M. Rudzikas, B. Šebeka, V. Vretenár, A. Krotkus. Performance assessment of triple–junction solar cell with 1.0 eV GaAsBi absorber. *Discover Nano*, **18**(86), 2023.
4. M. Drazdys, E. Bužavaitė–Vertelienė, D. Astrauskytė, Z. Balevičius. Atomic Layer Deposition for Tailoring Tamm Plasmon–Polariton with Ultra–High Accuracy. *Coatings* **14**(1), 33, 2024.

Other publication during this PhD

1. D. Astrauskytė, K. Galvanauskas, D. Gailevičius, M. Drazdys, M. Malinauskas, L. Grinevičiūtė. Anti–Reflective Coatings Produced via Atomic Layer Deposition for Hybrid Polymer 3D Micro–Optics. *Nanomaterials*, **13**(16):1–13, 2023.

Conferences

1. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Rytis Buzelis, Tomas Murauskas, Ramutis Drazdys. *SiO2 plonų sluoksnių sintezė atominio storio nusodinimo metodu naudojant skirtingus pirmtakus ir oksidatorius*. **11–oji Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija „Fiztech“**, Vilnius, Lithuania (2021).
2. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys, Tadas Paulauskas. *Modeling and deposition of anti–reflective coatings for III–V multi–junction solar cells using atomic layer deposition*. **65th International conference for students of physics and natural sciences „Open Readings“**, Vilnius, Lithuania (2022).

3. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys, Tadas Paulauskas. *Performance improvement of III–V multi–junction solar cells using atomic layer deposited anti–reflective coatings.* **22nd International conference on atomic layer deposition „ALD 2022“**, Ghent, Belgium (2022).
4. Mantas Drazdys, Darija Astrauskytė, Ramutis Drazdys, Martynas Audronis. *ALD process monitoring and optimisation by self–plasma OES.* **22nd International conference on atomic layer deposition „ALD 2022“**, Ghent, Belgium (2022).
5. Mantas Drazdys, Ernesta Bužavaitė – Vertelienė, Darija Astrauskytė, Zigmas Balevičius. *Precise Tuning of Tamm Plasmon–Polaritons Resonances with Sub–nanometer Accuracy by Atomic Layer Deposition.* **AVS 24th international conference on Atomic Layer Deposition „ALD 2024“**, Helsinki, Finland (2024).

Mantas Drazdys

CURRICULUM VITAE

E-mail mantas.drazdys@tlt-pcb.com

EDUCATION

2021 – 2025	Vilnius university, Center for Physical sciences and Technology – study programme materials engineering – doctoral (PhD) studies.
2019 – 2021	Vilnius University – study programme chemistry – masters degree in physical sciences.
2015 – 2019	Vilnius University – study programme chemistry of nanomaterials – bachelor degree in chemistry.

WORK EXPERIENCE

2026-03-04 – present Process Engineer at TLT PCB, Gaujos st. 4, LT-02121 Vilnius.

- Analysis of the manufacturing of printed circuit boards.
- New manufacturing process integration.
- Manufacturing process optimization.

2015-07-01 – 2026-02-28 Junior research fellow at Department of Laser Technologies, State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Savanorių ave. 231, LT-02300 Vilnius

- Operation and maintenance of electron beam sputtering equipment.
- Operation and maintenance of ion beam sputtering equipment.
- Operation and maintenance of atomic layer deposition equipment.
- Deposition, analysis and characterization of various optical coatings.

RESEARCH EXPERIENCE

2020-11-03 – 2023-06-30 „Optimization of optical component production processes by developing and installing more effective preparation of optical surfaces, deposition of coatings and optical contact technologies“ project executor.

2020-09-14 – 2021-12-31 „Design and deposition of polarizing optical coatings“ project executor.

2019-07-01 – 2020-10-31	„Significant improvement of non linear optical crystal characteristics optimizing atomic layer deposition of metal oxides technologies“ project executor.
2019-01-01 – 2019-12-01	„Development of VIS and near IR spectral range antireflection coating technology based on e-beam deposition method for fiber-bundles and determination of basic technological process parameter“ project excecutor.

SKILS

Languages	Lithuanian – native, English – C1.
Computer/data analysis	Capable of working with MS Office software package, TFClac, OptiLayer software package, OriginLab.
Driving license	B, B1, AM.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. Piegari, F. Flory. Optical Thin Films and Coatings: From Materials to Applications, Second Edition. Woodhead Publishing, pp. 3–20, 2018.
2. P. Paul, K. Pfeiffer, A. Szeghalmi. Antireflection Coating on PMMA Substrates by Atomic Layer Deposition. Coatings, t. 10, nr. 1, 64, 2020.
3. Royal Society of Chemistry. Chemical Vapour Deposition – Precursors, Processes and Applications. pp. 158–200, 2009.
4. R. L. Puurunen, F. Gao. Influence of ALD temperature on thin film conformality: Investigation with microscopic lateral high–aspect–ratio structures. 14th International Conference on Atomic Layer Deposition (BALD), pp. 20–24, 2016.
5. A. J. M. Mackus, S. B. S. Heil, E. Langereis, H. C. M. Knoops, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Optical Emission Spectroscopy as a Tool for Studying, Optimizing, and Monitoring Plasma–assisted Atomic Layer Deposition Processes. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 28, nr. 1, pp. 77–87, 2010.
6. E. Yablonovitch. Photonic band–gap crystals. J. Phys.: Condens. Matter, nr. 5, pp. 2443–2460, 1993.
7. Lord Rayleigh. XXV. Notes on electricity and magnetism .—III. On the behaviour of iron and steel under the operation of feeble magnetic forces. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, t. 23, nr. 142, pp. 225–245. 1887.
8. https://omega–optical.com/blog/dielectric–bragg–mirrors/ (žiūrėta 2025.11.12).
9. B. S. Song, T. Asano, Y. Akahane, Y. Tanaka, and S. Noda. Transmission and Reflection Characteristics of In–Plane Hetero–Photonic Crystals. Appl. Phys. Lett., t. 85 nr. 20, pp. 4591–4593, 2004.
10. A. Chutinan and S. Noda. Waveguides and Waveguide Bends in Twodimensional Photonic Crystal Slabs. Phys. Rev. B, t. 62 nr. 7, pp. 4488–4492, 2000.
11. M. Qiu and S. He. High–Directivity Patch Antenna With Both Photonic Bandgap Substrate and Photonic Bandgap Cover. Microw. Opt. Technol. Lett., t. 30 nr. 1, pp. 41–44, 2001.
12. H. Shen, Z. Wang, Y. Wu, B. Yang. One–Dimensional Photonic Crystals: Fabrication, Responsiveness and Emerging Applications in 3D Construction. RSC Adv., t. 6, nr. 6, pp. 4505–4520, 2016.
13. P. S. Maji and R. Das. Hybrid–Tamm–Plasmon–Polariton Based Self Reference Temperature Sensor, J. Lightwave Technol., t. 35, nr. 14, pp. 2832–2839, 2017.

14. J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface Plasmon Resonance Sensors: Review. Sensors and Actuators B: Chemical, t. 54, nr. 1–2, pp. 3–15, 1999.
15. J. Homola. Present and Future of Surface Plasmon Resonance Biosensors. Analytical and Bioanalytical Chemistry, t. 377, nr. 3, pp. 528–539, 2003.
16. M. Liscidini, J. E. Sipe. Analysis of Bloch–Surface–Wave Assisted Diffraction–Based Biosensors. J. Opt. Soc. Am. B, t. 26, nr 2, 2009.
17. A. Messner, P. A. Jud, J. Winiger, M. Eppenberger, D. Chelladurai, W. Heni, B. Baeuerle, U. Koch, P. Ma, C. Haffner, H. Xu, D. L. El, L. R. Dalton, J. Smajic, J. Leuthold. Broadband Metallic Fiber–to–Chip Couplers and a Low–Complexity Integrated Plasmonic Platform. Nano Lett., t. 21, nr. 11, pp. 4539–4545, 2021.
18. R.–M. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, G. Bartal, X. Zhang. Roomtemperature sub–diffraction–limited plasmon laser by total internal reflection. Nature Mater., t. 10, nr.2, pp. 110–113, 2011.
19. X. Wang, X. Jiang, Q. You, J. Guo, X. Dai, Y. Xiang. Tunable and multichannel terahertz perfect absorber due to Tamm surface plasmons with graphene. Photon. Res., t. 5, nr. 6, 2017.
20. T. Kovalevich, P. Boyer, M. Suarez, R. Salut, M.–S. Kim, H. P. Herzig, M.–P. Bernal, T. Grosjean. Polarization controlled directional propagation of Bloch surface wave. Opt. Express, t. 25, nr. 5, 2017.
21. N. Kedei, D. J. Lundberg, A. Toth, P. Welburn, S. H. Garfield, P. M. Blumberg. Characterization of the Interaction of Ingenol 3–Angelate with Protein Kinase C. Cancer Res., t. 64, nr. 9, pp. 3243–3255, 2004.
22. M. M. Baksh, M. Jaros, J. T. Groves. Detection of molecular interactions at membrane surfaces through colloid phase transitions. Nature, t. 427, nr. 6970, pp. 139–141, 2004.
23. A. L. Lereu, M. Zerrad, A. Passian, C. Amra. Surface plasmons and Bloch surface waves: Towards optimized ultra–sensitive optical sensors. Appl. Phys. Lett., t. 111, nr. 1, 2017.
24. A. P. Vinogradov, A. V. Dorofeenko, S. G. Erokhin, M. Inoue, A. A. Lisyansky, A. M. Merzlikin, A. B. Granovsky. Surface state peculiarities in one–dimensional photonic crystal interfaces. Phys. Rev. B, t. 74, nr. 4, 2006.
25. A. V. Kavokin, I. A. Shelykh, G. Malpuech. Lossless interface modes at the boundary between two periodic dielectric structures. Phys. Rev. B, t. 72, nr. 23, 2005.
26. T. Goto, A. V. Dorofeenko, A. M. Merzlikin, A. V. Baryshev, A. P. Vinogradov, M. Inoue, A. A. Lisyansky, A. B. Granovsky. Optical Tamm States in One–Dimensional Magnetophotonic Structures. Phys. Rev. Lett., t. 101, nr. 11, 2008.

27. I. Tamm. Über eine mögliche Art Elektronenbindung an Kristalloberflächen. Z. Physik, t. 76, nr. 12, pp. 849–850, 1932.
28. M. Kaliteevski, I. Iorsh, S. Brand, R. A. Abram, J. M. Chamberlain, A. V. Kavokin, I. A. Shelykh. Tamm plasmon–polaritons: Possible electromagnetic states at the interface of a metal and a dielectric Bragg mirror. Phys. Rev. B, t. 76, nr. 16, 2007.
29. B. Auguié, M. C. Fuertes, P. C. Angelomé, N. L. Abdala, G. J. A. A. Soler Illia, A. Fainstein. Tamm Plasmon Resonance in Mesoporous Multilayers: Toward a Sensing Application. ACS Photonics, t. 1, nr. 9, pp. 775–780, 2014.
30. S. Kumar, P. S. Maji, R. Das. Tamm–plasmon resonance based temperature sensor in a Ta_2O_5/SiO_2 based distributed Bragg reflector. Sensors and Actuators A: Physical, t. 260, pp. 10–15, 2017.
31. W. L. Zhang, F. Wang, Y. J. Rao, Y. Jiang. Novel sensing concept based on optical Tamm plasmon. Opt. Express, t. 22, nr. 12, 2014.
32. O. Buchnev, A. Belosludtsev, V. Reshetnyak, D. R. Evans, V. A. Fedotov. Observing and controlling a Tamm plasmon at the interface with a metasurface. Nanophotonics, t. 9, nr. 4, pp. 897–903, 2020.
33. M. Kaliteevski, S. Brand, R. A. Abram, I. Iorsh, A. V. Kavokin, I. A. Shelykh. Hybrid states of Tamm plasmons and exciton polaritons. Appl. Phys. Lett., t. 95, nr. 25, 2009.
34. A. Kavokin, G. Malpuech. Cavity Polaritons. Elsevier, 246 p., 2003.
35. A. Kavokin, I. Shelykh. G. Malpuech. Optical Tamm states for the fabrication of polariton lasers. Appl. Phys. Lett., t. 87, nr. 26, 2005.
36. T. Hu, Y. Wang, L. Wu, L. Zhang, Y. Shan, J. Lu, J. Wang, S. Luo, Z. Zhang, L. Liao, S. Wu, X. Shen, Z. Chen. Strong coupling between Tamm plasmon polariton and two dimensional semiconductor excitons. Appl. Phys. Lett., t. 110, nr. 5, 2017.
37. O. Gazzano, S. M. de Vasconcellos, K. Gauthron, C. Symonds, J. Bloch, P. Voisin, J. Bellessa, A. Lemaître, P. Senellart. Evidence for Confined Tamm Plasmon Modes under Metallic Microdisks and Application to the Control of Spontaneous Optical Emission. Phys. Rev. Lett., t. 107, nr. 24, 2011.
38. C. Symonds, G. Lheureux, J. P. Hugonin, J. J. Greffet, J. Laverdant, G. Brucoli, A. Lemaitre, P. Senellart, J. Bellessa. Confined Tamm Plasmon Lasers. Nano Lett., t. 13, nr. 7, pp. 3179–3184, 2013.
39. G. Lheureux, S. Azzini, C. Symonds, P. Senellart, A. Lemaître, C. Sauvan, J.–P. Hugonin, J.–J. Greffet, J. Bellessa. PolarizationControlled Confined Tamm Plasmon Lasers. ACS Photonics, t. 2, nr. 7, pp. 842– 848, 2015.

40. 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.
41. K. Pfeiffer, S. Shestaeva, A. Bingel, P. Munzert, L. Ghazaryan, C. van Helvoirt, W. M. M. Kessels, U. T. Sanli, C. Grevent, G. Schutz, M. Putkonen, I. Buchanan, L. Jensen, D. Ristau, A. Tunnermann, A. Szeghalmi. Comparative study of ALD SiO2 thin films for optical applications. Opt. Matter. Express, t. 6, nr. 2, pp. 660–670, 2016.
42. M. Leskela, M. Ritala. Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin films structures. Thin Solid Films, nr. 409, pp. 138–146, 2002.
43. S. M. George. Atomic Layer Deposition: An Overview. Chem. Rev. nr. 110, pp. 111–131, 2010.
44. E. Guziewicz, I. A. Kowalik, M. Godlewski, K. Kopalko, V. Osinniy, A. Wojcik, S. Yatsunenko, E. Lusakowska, W. Paszkowicz, M. Guziewicz. Extremely low temperature growth of ZnO by atomic layer deposition. J. Appl. Phys., t. 103, nr. 033515, 2008.
45. M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg. Priciples of Plasma Discharges and Materials Processing, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Yrok, 2005.
46. A. Grill. Cold Plasmas in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications, Wiley–IEEE Press, New Yrok, 1994.
47. S. B. S. Heil, J. L. van Hemmen, C. J. Hodson, N. Singh, J. H. Klootwijk, F. Roozeboom, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Deposition of TiN and HfO2 in commercial 200 mm remote plasma atomic layer deposition reactor. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 25, nr. 5, 2007.
48. A. Niskanen, K. Arstila, M. Leskela, M. Ritala. Radical Enhanced Atomic Layer Deposition of Titanium Dioxide. Chem. Vap. Depos., t. 13, nr. 4, 152–157, 2007.
49. M. Hirayama, A. Teramoto, S. Sugawa. Control of ion–flux and ion–energy in direct inductively coupled plasma reactor for interfacial–mixing plasma–enhanced atomic layer deposition. J. Vac. Sci. Technol., t. 38, nr. 3, 032408, 2020.
50. H. B. Profijt, P. Kudlacek, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Ion and Photon Surface Interaction during Remote Plasma ALD of Metal Oxides. J. Electrochem. Soc., t. 158, nr. G88, 2011.
51. O. K. Kwon, S. H. Kwon, H. S. Park, S. W. Kang. PEALD of a Ruthenium Adhesion Layer for Copper Interconnects. J. Electrochem. Soc., t. 151, nr. C753, 2004.
52. J. W. Lim, D. J. Yun, J. H. Lee. Low–Temperature Growth of SiO2 Films by Plasma–Enhanced Atomic Layer Deposition. ETRI J., t. 27, nr. 1, pp. 118–121, 2005.

53. G. A. T. Eyck, J. J. Senkevich, F. Tong, D. Liu, S. Pimanpang, T. Karaback, G. C. Wang, T. M. Lu, C. Jezewski, W. A. Lanford. Plasma–Assisted Atomic Layer Deposition of Palladium. Chem. Vap. Depos., t. 11, nr. 1, pp. 60–66, 2005.
54. S. Choi, J. Koo, H. Jeon, Y. Kim. Plasma–Enhanced Atomic–Layer Deposition of a HfO2 Gate Dielectric. J. Korean Phys. Soc., t. 44, nr. 1, 2004.
55. P. M. Martin. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 3rd edition, Elsevier B. V., 2010.
56. C. Bundesmann, R. Fe, J. W. Gerlach, H. Neumann. Ion beam sputter deposition of Ag films: Influence of process parameters on electrical and optical properties, and average grain sizes. Thin Solid Films, t. 551, nr. 31, pp. 46–52, 2014.
57. R. Behrisch. Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single–Element Solids, Sprienger, 2013.
58. C. Bundesmann, H. Neumann. Tutorial: The systematics of ion beam sputtering for deposition of thin films with tailored properties. J. Appl. Phys., t. 124, nr. 231102, 2018.
59. M. Ohring. Materials Science of Thin Films, Academic Press, 2001.
60. C. Bundesmann, T. Lautenschläge, D. Spemann, A. Finzel, M. Mensing. F. Frost. Correlation of process parameters and properties of TiO2 films grown by ion beam sputter deposition from a ceramic target. Eur. Phys. J. B., t. 90, nr. 187, 2017.
61. Rossnagel SM. Sputter Deposition. In: Sproul WD, Legg KO, editors. Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering. Šveicarija, Technomic Publishing Co., 1995.
62. R. Behrisch, W. Eckstein. Sputtering by Particle Bombardment: Experiments and Computer Calculations from Threshold to MeV Energies. Sprienger, 1995.
63. P. J. Kelly, R. D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. Vaccum, t. 56, pp. 159–172, 2000.
64. J. Musil, S. Kadlec. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. Vacuum, t. 40, nr. 5, pp. 435–444, 1990.
65. F. Adibi, I. Petrov, J. E. Greene, L. Hultman, J. E. Sundgren. Effects of high–flux low–energy (20–100 eV) ion irradiation during deposition on the microstructure and preferred orientation of Ti0,5Al0,5N alloys grown by ultra–high–vacuum reactive magnetron sputtering. J. Appl. Phys., t. 73, nr. 8580, 1993.
66. W. D. Sproul. High–rate reactive DC magnetron sputtering of oxide and nitride superlattice coatings. Vacuum, t. 51, nr. 4, pp. 641–646, 1998.

67. S. E. Rodil, J. J. Olaya. Unbalanced magnetic field configuration: plasma and film properties. J. Phys.: Condens. Matter, t. 18, nr. 32, 2006.
68. D. P. Monaghan, D. G. Teer, P. A. Logan, I. Efeoglu, R. D. Arnell. Deposition of wear resistant coatings based on diamond like carbon by unbalanced magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., t. 60, nr. 1–3, pp. 525–530, 1993.
69. D. P. Monaghan, D. G. Teer, K. C. Laing, I. Efeoglu, R. D. Arnell. Deposition of graded alloy nitride films by closed field undalanced magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., t. 59, nr. 1–3, pp. 21–25, 1993.
70. P. J. Kelly, O. A. Abu–Zeid, R. D. Arnell, J. Tong. The deposition of aluminium oxide coatings by reactive unbalanced magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., t. 86–87, nr. 1, pp. 28–32, 1996.
71. W. D. Sproul, M. E. Graham, M. S. Wong, S. Lopez, D. Li, R. A. Scholl. Reactive direct current magnetron sputtering of aluminium oxide coatings. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 13, nr. 3, 1188, 1995.
72. M. Braun. Handbook of Manufacturing Engineering and Technology. Springer, pp. 2929–2957, 2014.
73. D. Riihelä, M. Ritala, R. Matero, M. Leskelä. Introducing atomic layer epitaxy for the deposition of optical thin films. Thin Solid Films, t. 289, nr. 1–2, pp. 250–255, 1996.
74. M. Putkonen, M. Bosund, O. M. E. Ylivaara, R. L. Puurunen, L. Kilpi, H. Ronkainen, S. Sintonen, S. Ali, H. Lipsanen, X. Liu, E. Haimi, S. P. Hannula, T. Sajavaara, I. Buchanan, E. Karwacki, M. Vähä–Nissi. Thermal and plasma enhanced atomic layer deposition of SiO2 using comercial silicon precursors. Thin Solid Films, t. 558, nr. 2, pp. 93–98, 2014.
75. B. B. Burton, S. W. Kang, S. W. Rhee, S. M. George. SiO2 Atomic Layer Deposition Using Tris(dimethylamino)silane and Hydrogen Peroxide Studied by in Situ Transmission FTIR Spectroscopy. J. Phys. Chem., t. 113, nr. 19, pp. 8249–8257, 2009.
76. Y. Kinoshita, F. Hirose, H. Miya, K. Hirahara, Y. Kimura, M. Niwano. Infrared Study of Tris(dimethylamino)silane Adsorption and Ozone Irradiation on Si(100) Surfaces for ALD of SiO2. Electrochem. Solid–State Lett., t. 10, nr. 10, pp. G80–G83, 2007.
77. J. Li, J. Wu, C. Zhou, B. Han, E. J. Karwacki, M. Xiao, X. Lei, H. Cheng. On the Dissociative Chemisorption of Tris(dimetilamino)silane on Hydroxylated SiO2(001) surface. J. Phys. Chem., t. 113, nr. 22, pp. 9731–9736, 2009.
78. R. Katamreddy, B. Feist, C. Takoudis. Bis(diethylamino) Silane as the Silicon Precursor in the Atomic Layer Deposition of HfSiOx. J. Electrochem. Soc., t. 155, nr. 8, pp. G163–G167, 2008.

79. G. Fang, L. Xu, J. Ma, A. Li. Theoretical Unstanding of the Reaction Machanism of SiO2 Atomic Layer Deposition. Chem. Mater., t. 25, nr. 5, pp. 1247–1255, 2016.
80. M. L. O'Neill, H. R. Bowen, A. ecskei–Kovacs, K. S. Cuthill, B. Han, M. Xiao. Impact of Aminosilane Precursor Structure on Silicon Oxides by Atomic Layer Deposition. Electrochem. Soc. Interface, t. 20, nr. 4, pp. 33–37, 2011.
81. S. Kamiyama, T. Miura, Y. Nara. Comparison between SiO2 films deposited by atomic layer deposition with SiH2[N(CH3)2]2 and SiH[N(CH3)2]3 precursors. Thin Solid Films, t. 4, nr. 5, pp. 1517–1521, 2006.
82. S. K. Pradhan, E. K. Tanyi, J. R. Skuza, B. Xiao, A. K. Pradhan. Electrical behaviour of atomic layer deposited high quality SiO2 gate dielectric. J. Vac. Sci. Technol., t. 33, nr. 1, 01A107, 2015.
83. Y.–J. Choi, S.–M. Bae, J.–H. Kim, E.–H. Kim, H.–S. Hwang, J.–W. Park, H. Yang, E. Choi, J.–H. Hwang. Robust SiO2 gate dielectric thin films prepared through plasma–enhanced atomic layer deposition involving di–isopropylamino silane (DIPAS) and oxygen plasma: Application to amorphous oxide thin films transistors. Cheram. Int., t. 44, nr. 2, pp. 1556–1565, 2018.
84. R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber, N. Kaiser. A comparative study of UV optical and structural properties of SiO2, Al2O3, and HfO2 single layers deposited by reactive evaporation, ion–assisted deposition and plasma ion–assisted deposition. Thin Solid Films, t. 410, nr. 1–2, pp. 86–93, 2002.
85. Y. K. Ezhovskii, A. I. Klusevich. Fabrication and Dielectric properties of Multilayer Ta2O5/Al2O3 Nanostructures. Inorg. Mater., t. 39, nr. 10, pp. 1230–1235, 2003.
86. J. Jokinen, P. Haussalo, J. Keinonen, M. Ritala, D. Riihelä, M. Leskelä. Analysis of AlN thin films by combining TOF–ERDA and NRB techniques. Thin Solid Films, t. 289, nr. 1–2, pp. 159–165, 1996.
87. J. Kim, K. Shin, H. Kim, C. Lee. Enhancement of ZnO nucleation in ZnO epitaxy by atomic layer epitaxy. Thin Solid Films, t. 475, nr. 1–2, pp. 256–261, 2005.
88. J. D. Ferguson, A. W. Weimer, S. M. George. Surface chemistry and infrared absorbance changes during ZnO atomic layer deposition on ZrO2 and BaTiO3 particles. J. Vac. Sci. Technol., t. 23, nr. 118, pp. 118–125, 2005.
89. R. G. Vitchev, J. J. Pireaux, T. Conard, H. Ben, J. Wolstenholme, C. Defranoux. X–ray photoelectron spectroscopy characterisation of high–k

dielectric Al2O3 and HfO2 layer deposited on SiO2/Si surface. Appl. Surf. Sci., t. 235, nr. 1–2, pp. 21–25, 2004.
90. J. P. McCullough, J. F. Messerly, R. T. Moore, S. S. Todd. Trimethylaluminum: thermodynamic functions in the solid and liquid states, 0–380°K.; Vapor pressure, heat of vaporization, and entropy in the ideal gas state. J. Phys. Chem., t. 63, nr. 3, pp. 677–679, 1963.
91. V. E. Strempel, K. Knemeyer, R. N. d'Alnoncourt, M. Driess, F. Rosowski. Investigating the Trimethylaluminium/Water ALD process on Mesoporous Silica by In Situ gravimetric Monitoring. Nanomaterials, t. 8, nr. 6, pp, 365, 2018.
92. G. P. Gakis, H. Vergnes, E. Scheid, C. Vahlas, B. Caussat, A. G. Boudouvis. Computational Fluid Dynamics simulation of the ALD of alumina from TMA and H2O in a commercial reactor. Chem. Eng. Res. Des., t. 132, pp. 795–811, 2018.
93. P. Boryło, K. Lukaszkowicz, M. Szindler, J. Kubacki, K. Balin, M. Basiaga, J. Szewczenko. Structure and properties of Al2O3 thin films deposited by ALD process. Vacuum, t. 131, pp. 319–326, 2016.
94. J. M. Khoshman, M. E. Kordesch. Optical properties of a–HfO2 thin films. Surf. Coat. Technol., t. 201, nr. 6, pp. 3530–3535, 2006.
95. H. Zhang, R. Solanki. Atomic Layer Deposition of High Dielectric Constant Nanolaminates. J. Electrochem. Soc., t. 148, nr. 4, F63, 2001.
96. K. Kukli, K. Forsgren, M. Ritala, M. Leskelä, J. Aarik, A. Haårsta. Dielectric Properties of Zirconium Oxide Grwon by Atomic Layer Deposition from Iodide Precursor. J. Electrochem. Soc., t. 148, nr. 12, F227, 2001.
97. D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston. Chemistry of Organo–Zirconium and –Hafnium Compounds. Angew. Chem., t. 99, nr. 8, p. 825, 826, 1987.
98. B. S. Kim, S. D. Hyun, T. Moon, K. D. Kim, Y. H. Lee, H. W. Park, Y. B. Lee, J. Roh, B. Y. Kim, H. H. Kim, M. H. Park, C. S. Hwang. A Comparative Study on the Ferroelectric Performances in Atomic Layer Deposition Hf0,5Zr0,5O2 Thin Films, Using Tetrakis(ethylmethylamino) and Tetrakis(dimethylamino) Precursors. Nanoscale Res. Lett., t. 15, nr. 72, pp. 1–11, 2020.
99. D. M. Hausman, E. Kim, J. Becker, R. G. Gordon. Atomic Layer Deposition of Hafnium and Zirconium Oxides Using Metal Amide Precursors. Chem. Mater., t. 14, nr. 10, pp. 4350–4358, 2002.
100. T. Sekino. Synthesis and Applications of Titanium Oxide Nanotubes. Inorganic and Metallic Nanotubular Materials, Springer, t. 117, pp. 17–32, 2010.

101. I. Senain, N. Nayan, H. Saim. Structural and Electrical Properties of TiO2 Thin Film ived from Sol–gel Method using Titanium (IV) Butoxide. Int. J. Integ. Eng., t. 2, nr. 3, pp. 1–35, 2011.
102. R. P. Chaukulkar, S. Agarwal. Atomic layer deposition of titanium dioxide using titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide as precursors. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 31, nr. 3, 031509, 2013.
103. S. S. T. Vandenbroucke, E. Levrau, M. M. Minjauw, M. Van Daele, E. Solano, R. Vos, J. Dendooven, C. Detavernier. Study of the surface species during thermal and plasma–enhanced atomic lay deposition of titanium oxide films using in situ IR–spectroscopy and in vacuo X–ray photoelectron spectroscopy. Phys. Chem. Chem. Phys., t. 22, nr. 17, pp. 9262–9271, 2020.
104. S. C. Sun, M. H. Tsai. Comparison of chemical vapor deposition of TiN using tetrakis–diethylamino–titanium and tetrakis–dimethylamino–titanium. Thin Solid Films, t. 253, nr. 1–2, pp. 440–444, 1994.
105. Q, Xie, Y.–L. Jiang. Atomic layer deposition of TiO2 from tetrakis–dimethyl–amido titanium or Ti isopropoxide precursors and H2O. J. Appl. Phys., t. 102, nr. 8, 083521, 2007.
106. J. W. Elam, M. D. Groner, S. M. George. Viscous Flow Reactor With Quartz Crystal Microbalance for Thin Film Growth by Atomic Layer Deposition. Rev. Sci. Instrum., t. 73, nr. 8, pp. 2981–2987, 2002.
107. R. A. Wind, S. M. George. Quartz Crystal Microbalance Studies of Al2O3 Atomic Layer Deposition Using Trimethylaluminium and Water at 125 °C. J. Phys. Chem. A, t. 114, nr. 3, pp. 1281–1289, 2010.
108. J. C. Spagnola, B. Gong, S. A. Arvidson, J. S. Jur, S. A. Khan, G. N. Parsons. Surface and Sub–surface Reactions During Low Temperature Aluminium Oxide Atomic Layer Deposition on Fiber–Forming Polimers. J. Mater. Chem., t. 20, pp. 4213–4222, 2010.
109. M. N. Rocklein, S. M. George. Temperature–Induced Apparent Mass Changes Observed during Quartz Crystal Microbalance Measurements of Atomic Layer Deposition. Anal. Chem., t. 75, nr. 19, pp. 4975–4982, 2003.
110. H. Fujiwara. Spectroscopic Elipsometry: Principles and Applications. Wiley, Vakarų Veseksas, JK, 2007.
111. J. W. Klaus, A.W. Ott, J. M. Johnson, S. M. George. Atomic Layer Controlled Growth of SiO2 Films Using Binary Reaction Sequence Chemistry. Appl. Phys. Lett., t. 70, nr. 1092, 1997.
112. H. G. Tompkins, E. A. Irene. Handbook of Ellipsometry. William Andrew Publishing, Niu Jorkas, JAV, 2005.

113. G. E. Jellison Jr. Data Analysis for Spectroscopic Ellipsometry. Thin Solid Films, t. 234, nr.1–2, pp. 416–422, 1993.
114. E. Langereis, S. B. S. Heil, H. C. M. Knoops, W. Keuning, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. In Situ Spectroscopic Ellipsometry as a Versatile Tool for Studying Atomic Layer Deposition. J. Phys. D: Appl. Phys., t. 42, nr. 073001, pp. 1–19, 2009.
115. J. W. Honour. Benchtop Mass Spectrometry in Clinical Biochemistry. Ann. Clin. Biochem., t. 40, nr. 6, pp. 628–638, 2003.
116. E. de Hoffmann, V. Stroobant. Mass Spectrometry: Principles and Applications, 3rd Edition. Willey, Torontas, Kanda, 2007.
117. H. C. M. Knoops, E. Langereis, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Reaction Mechanisms of Atomic Layer Depositions of TaNx from Ta(NMe2)5 Precursor and H2–based Plasmas. J. Vac. Technol. A, t. 30, nr. 1, 01A101–1, 2012.
118. V. Vandalon, W. M. M. Kessels. Revisiting the Growth Mechanism of Atomic Layer Deposition of Al2O3: A Vibrational Sum–frequency Generation Study. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 35, nr. 5, 05C313–1, 2017.
119. J. M. Cameron, C. Bruno, D. R. Parachalil, M. J. Baker, F. Bonnier, H. J. Butler, H. J. Byrne. Vibrational Spectroscopy in Protein Research 1st Edition, 10 skyrius: Vibrational Spectroscopic Analysis and Quantification of Proteins in Human Blood Plasma and Serum. Elsevier, Londonas, JK, pp. 269–314, 2020.
120. B. A. Sperling, W. A. Kimes, J. E. Maslar, P. M. Chu. Time–resolved Fourier Transfrom Infrared Spectroscopy of the Gas Phase During Atomic Layer Deposition. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 28, nr. 4, pp. 613–621, 2010.
121. W. M. M. Kessels, H. C. M. Knoops, S. A. F. Dielissen, A. J. M. Mackus, M. C. M. van de Sanden. Surface Reactions During Atomic Layer Deposition of Pt ived from Gas Phase Infrared Spectroscopy. Appl. Phys. Lett., t. 95, nr. 2, 013114, 2009.
122. Y. J. Chabal. Surface Infrared Spectroscopy. Surf. Sci. Rep., t. 8, nr. 211, pp. 211–357, 1988.
123. J. D. Ferguson, A. W. Weimer, S. M. George. Surface Chemistry and Infrared Absorbance changes during ZnO Atomic Layer Deposition on ZrO2 and BaTiO3 Particles. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 23, nr. 118, pp. 118–125, 2005.
124. E. Langereis, J. Keijmel, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Surface Chemistry of Plasma–assisted Atomic Layer Deposition of Al2O3 Studied by Infrared Spectroscopy. Appl. Phys. Lett., t. 92, nr. 231904, 2008.

125. U. Fantz. Basics of Plasma Spectroscopy. Plasma Sources Sci. Technol., t. 15, pp. S137–S147, 2006.
126. A. J. M. Mackus, S. B. S. Heil, E. Langereis, H. C. M. Knoops, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Optical Emission Spectroscopy as a Tool for Studying, Optimizing, and Monitoring Plasma–assisted Atomic Layer Deposition Processes. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 28, nr. 1, pp. 77–87, 2010.
127. S. B. S. Heil, F. Roozeboom, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels. Plasma–assisted Atomic Layer Deposition of Ta2O5 from Alkylamide Precursor and Remote O2 Plasma. J. Vac. Sci. Technol. A, t. 26, nr. 3, pp. 472–480, 2008.
128. F. Papa, J. Brindley, B. Daniel, V. Bellido–Gonzalez. A Quantitative Approach to Optical Emission Spectroscopy (OES) Monitoring of Vacuum Processing Conditions Over a Wide Pressure Range and Aggressive Environments. NCCAVS 39th Annual Equipment Exhibition, 2018 m. vasario 22 d., San Jose, Kalifornija, JAV.
129. www.sot.com.sg/gase-crystal/# (žiūrėta 2026.06.24)
130. P. B. Johnson, R.W. Christy. Optical constants of the noble metals. Phys. Rev. B., nr. 6, pp. 4370–4379, 1972.
131. E. Stankevičius, K. Vilkevičius, M. Gedvilas, E. Bužavaitė–Vertelienė, A. Selskis, Z. Balevičius. Direct Laser Writing for the Formation of Large–Scale Gold Microbumps Arrays Generating Hybrid Lattice Plasmon Polaritons in Vis–NIR Range. Adv. Opt. Mater., t. 9, nr. 12, 2021.
132. A. L. Cauhy. Sur la Réfraction et la Réflexion de la lumière. Bulletin de Férussac, t. 14, pp. 6–10, 1831.
133. H. Brune. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Second Edition. Elsevier, pp. 3683–3693, 2001.
134. N. C. Fernelius. Properties of gallium selenide single crystal. Prog. Cryst. Growth Charact. Mater., t. 28, nr. 4, 1994.
135. H. Arora, A. Erbe. Recent Progress in Contact, Mobility, and Encapsulation Engineering of InSe and GaSe. Infomat., nr. 3, pp. 662–693, 2020.
136. R. Rammula, J. Aarik, H. Mändar, P. Ritslaid, V. Sammelselg. Atomic Layer Deposition of HfO_2: Effect of Structure development and Growth Morphology and Optical Properties of Thin Films. Appl. Surf. Sci., t. 257, nr. 3, pp. 1043–1052, 2010.
137. R. Lo Nigro, E. Schilirò, G. Greco, P. Fiorenza, F. Roccaforte. Laminated Al_2O_3–HfO_2 Layer Grown by Atomic Layer Deposition for Microelectronics Applications. Thin Solid Films, t. 601, pp. 68–72, 2016.

138. T. Zikmund, J. Bulíř, M. Novotný, P. Jiříček, J. Houdková, J. Lančok. Electric and magnetic dipole emission of Eu^{3+}: Effect of proximity to a thin aluminium film. J. Lumin., t. 246, 118778, 2022.

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT–10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
Tiražas 10 egz.