

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
KVANTINĖS ELEKTRONIKOS KATEDRA

Nerijus Jurkūnas

**Jonapluoščio dulkavimo technologija suformuotų metalų
oksidų mišinių plonų sluoksnių įtempių ir optinių savybių
tyrimas**

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas
(studijų programa – TAIKOMOJI FIZIKA)

Studentas	Nerijus Jurkūnas
Darbo vadovas	Giedrius Abromavičius
Recenzentas	dr. Martynas Peckus
Katedros vedėjas	prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis

Vilnius 2017

TURINYS

1	LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1	Elektromagnetinių bangų sąveika su plonomis dangomis.....	5
1.2	Optinių savybių priklausomybė nuo bangos ilgio	7
1.3	Kompozitinių medžiagų charakterizavimas	8
1.4	Įtempiai plonose dangose	9
1.4.1	Įtempių atsiradimo priežastys.	11
1.4.2	Įtempių padariniai.	12
1.4.3	Įtempių mažinimo būdai.	13
1.5	Jonapluoščio dulkinimo technologija	14
2	DARBO METODIKA	15
2.1	Padėklų paruošimas	15
2.2	Medžiagos.....	15
2.3	Sluoksnių nusodinimas jonų pluoštu	15
2.4	Pralaidumo matavimai	17
2.5	Dangos paviršiaus kreivumo nustatymas	17
2.6	Optinių parametrų nustatymas.....	18
3	REZULTATAI	19
3.1	Optiniai parametrai	19
3.2	Bandinių atkaitinimas	21
3.2.1	Lūžio rodiklių dispersijos	21
3.2.2	Įtempiai	22
4	PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS	25

ĮVADAS

Sluoksniai, nusodinti ant metalų, keramikos, stiklo, polimerų ar kitų paviršių, vadinamų padėklais, keičia jų optines, mechanines, elektrines, tribologines, katalitines savybes bei pagerina gaminių charakteristikas [1, 2]. Plonosiomis dangomis yra vadinami sluoksniai, kurių storis yra nuo vieno atomo iki kelių mikrometrų. Šios plonosios dangos, nusodintos ant padėklo, gali pakeisti jo optines, mechanines, elektrines ir kitokias savybes. Ploni sluoksniai itin svarbūs mikroelektronikoje integrinių schemų metalizacijai, specialių elektrodų, plonasluoksnių rezistorių, fotorezistorių ir interferencinių filtrų ir veidrodžių formavimui. Saulės energetikoje naudojami optiškai skaidrūs (permatomi) ir laidūs elektros srovei ploni sluoksniai, p ir n tipo puslaidininkiai bei metaliniai kontaktai [3].

Vystant technologijas, atsiranda nauji reikalavimai ir optinių dangų komponentams, medžiagoms ar pritaikymams. Galingose lazerinėse sistemose optiniai komponentai dirba ekstremaliomis spinduliuotės intensyvumo sąlygomis, todėl dažnai būtent dangos paruošimo kokybė riboja viso įrenginio maksimalią leistiną spinduliuotės galią ir tokių sistemų ilgaamžiškumą (patikimumą ir optinį atsparumą). Viena iš svarbių optinių komponentų savybių yra jų plokštiškumas, apsprendžiantis galimybes juos taikyti precizinėse lazerinėse sistemose.

Visos plonosios dangos pasižymi mechaniniais įtempiais, kurių veikiamos patiria vidines deformacijas ir gali išlenkti optinį padėklą. Tokiu būdu po optinės dangos dengimo deformuotas optinis komponentas iškraipo pluošto bangos frontą, ir lazerinėje sistemoje atsiranda tokie nepageidaujami reiškiniai, kaip nepageidautinas pluošto fokusavimas, išfokusavimas, fokuso taško poslinkis, astigmatizmas. Mėginant spręsti šią problemą, buvo sukurta daug įvairių metodų, kaip galima mažinti įtempius plonuose sluoksniuose. Vienas populiariausių įtempių kompensavimo būdų yra optinių dangų atkaitinimas [4], papildomų sluoksnių įterpimas dangos sluoksnių struktūrose [5], kelių medžiagų maišymas [6], optinės dangos nusodinimo proceso optimizavimas [7].

Formuojant daugiasluoksnės optines dangas, SiO_2 yra dažniausiai naudojama medžiaga žemo lūžio rodiklio sluoksnių auginimui. Jonapluoščio dulkinimo technologija suformuotos dangos pasižymi teigiamais, gniuždymo įtempiais, kuriuos didžiaja galimi lemia SiO_2 sluoksnių įtempiai, kai tuo tarpu kitų dangą sudarančių aukšto lūžio rodiklio medžiagų – Al_2O_3 , HfO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , TiO_2 sluoksniai dažnai pasižymi mažesniais įtempiais [8]. Maišant metalo oksidus dangos formavimo metu, galima gauti naujas medžiagas, pasižyminčias tokiomis pageidaujamomis savybėmis, kaip didesnis atsparumas lazerinei spinduliuotei, amorfiškumas. Įtempiai optinės dangos sluoksniuose taip pat gali būti modifikuojami, keičiant mišinio sudėtį. Al_2O_3 - SiO_2 mišiniai gali būti viena iš perspektyviausių kombinacijų, kuri galėtų pakeisti dideliais gniuždymo įtempiais pasižyminčius SiO_2 sluoksnius dangose, kadangi sąlyginai mažas Al_2O_3 lūžio rodiklis bei

ekstinkcija neturėtų stipriai padidinti minėtų charakteristikų, lyginant su gryno SiO₂ sluoksniais. Šiame darbe yra tiriama įvairių frakcijų Al₂O₃-SiO₂ mišiniai, jų optinės savybės bei įtempiai, taip pat jų pokyčiai atliekant papildomą sluoksnių kaitinimą.

Darbo tikslas

Ištirti jonapluoščio dulkinimo technologija suformuotų Al₂O₃-SiO₂ mišinių vienasluoksnių dangų įtempius, optinius parametrus bei jų kitimą taikant papildomą kaitinimą.

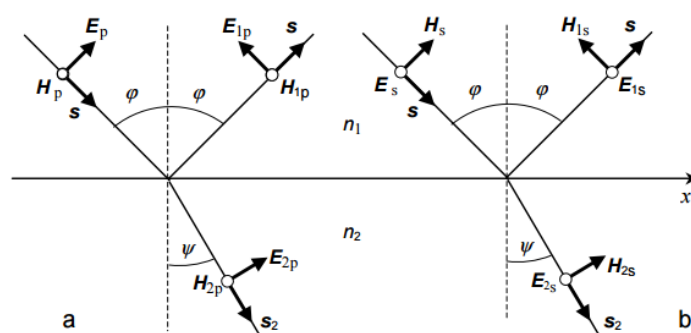
Darbo uždaviniai

- Jonapluoščio dulkinimo įrenginiu suformuoti mišinių dangas su skirtingomis sudedamųjų medžiagų proporcijomis.
- Atlikti Al₂O₃-SiO₂ mišinių dangų spektrinių savybių charakterizavimą bei sumodeliuoti jų optinių savybių dispersijas.
- Įvertinti kiekvieno bandinio tūrinę frakciją.
- Naudojantis profilometrniais matavimais, apskaičiuoti vienasluoksnių dangų įtempių vertes.
- Atkaitinti bandinius iki 300⁰C, 400⁰C ir 500⁰C temperatūrų bei atlikti jų optinių savybių, įtempių skaičiavimus.

1 LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Elektromagnetinių bangų sąveika su plonomis dangomis

Šviesos atspindžio ir lūžio ir dėsniai aiškinami remiantis Hiuigenso (Huygens) principu, kuris teigia, kad kiekvienas taškas, į kurį atėjo banga, yra antrinių bangų, sklindančiųjų į visas puses, šaltinis. Atstojamoji banga yra antrinių bangų superpozicijos rezultatas. 1 pav. pavaizduotas šviesos atspindys ir lūžis dviejų, skirtingos dielektrinės skvarbos ε_1 ir ε_2 , terpių sandūroje (magnetinė skvarba ($\mu_1 = \mu_2 = 1$)) [9]. Į plokščią dviejų terpių sandūrą iš pirmosios terpės kampu φ sklinda



1 pav. Lūžis dviejų dielektrikų sandūroje.

krintanti plokščioji banga EH (1 pav.), kuri iš dalies atsispindi (E_1H_1) tuo pačiu kampu φ ir dalis pereina į antrąją terpę (E_2H_2), lūždama kampu ψ . Vektoriai S , S_1 ir S_2 nusako atitinkamų bangų energijos sklaidimo kryptis. Jie statmeni bangos frontui bei vektoriams E ir H . Taigi pirmojoje terpėje yra dvi bangos – krintančioji ir atsispindėjusioji, kurios sklinda tuo pačiu faziniu greičiu $v_1 = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_1}}$, o antrojoje medžiagoje viena lūžusioji, sklindanti faziniu greičiu $v_2 = \frac{c}{\sqrt{\varepsilon_2}}$. Natūralią (nepoliarizuotą) šviesą galima išreikšti kaip dviejų plokščiųjų bangų sumą, tiesiškai poliarizuotų tarpusavyje statmenose plokštumose ir sklindančių viena kryptimi tuo pačiu faziniu greičiu. Bet kurį vektorių galima išskaidyti į dvi dedamąsias: vieną elektrinio vektoriaus dedamąją bangos kritimo plokštumoje (1 pav.a), ji žymima indeksu p, o kitą – jai statmenoje plokštumoje (1 pav.b), žymima indeksu s. Magnetinis vektorius H yra statmenas E ir S (paveiksle H statmenas brėžinio plokštumai). Užrašome kraštines sąlygas atitinkamoms lygiagrečių vektorių E ir H amplitudžių projekcijoms į x ašį.

$$\begin{cases} E_{2p} \cos \psi = E_p \cos \varphi - E_{1p} \cos \varphi \\ H_{2p} = H_p + H_{1p} \end{cases} \quad (1)$$

Žinant, kad $H_p = n_1 E_p$, $H_{1p} = n_1 E_{1p}$, $H_{2p} = n_2 E_{2p}$ ir $n_1 \sin \varphi = n_2 \sin \psi$, tai atlikę visus matematinius veiksmus, galima išreikšti atsispindėjusios ir lūžusios šviesos elektrinio vektoriaus lygiagrečiąją dedamąją:

$$E_{1p} = E_p \frac{\tan(\varphi - \psi)}{\tan(\varphi + \psi)} \quad E_{2p} = E_p \frac{2 \sin \psi \cos \varphi}{\sin(\varphi + \psi) \cos(\varphi - \psi)} \quad (2)$$

Kraštinės sąlygos statmenųjų dedamųjų amplitudžių projekcijoms užrašomos taip:

$$\begin{cases} H_{2s} \cos \psi = H_s \cos \varphi - H_{1s} \cos \varphi \\ E_{2s} = E_s + E_{1s} \end{cases} \quad (3)$$

Atlikus analogiškus matematinius veiksmus, galima išreikšti atsispindėjusios ir lūžusios šviesos elektrinio vektoriaus statmenąją dedamąją:

$$E_{1s} = -E_s \frac{\tan(\varphi - \psi)}{\tan(\varphi + \psi)} \quad E_{2s} = E_s \frac{2 \sin \psi \cos \varphi}{\sin(\varphi + \psi)} \quad (4)$$

Išraiškos (2) ir (4) yra Frenelio formulės. Jos nusako atsispindėjusios ir lūžusios plokščiosios bangos amplitudes ir fazes, kai į dviejų vienalyčių terpių sandūrą krinta monochromatinė plokščioji banga. Atsispindėjusios šviesos intensyvumą apibūdina atspindžio koeficientas $r = I_1/I = (E_1/E)^2$, t. y. atsispindėjusios šviesos intensyvumo I_1 (proporcingo amplitudės kvadratui) ir krintančiosios šviesos intensyvumo dalmuo I . Atspindžio faktorius parodo, kurią kritusios šviesos intensyvumo dalį atspindi paviršius. Naudojant Frenelio formules gaunamos krintančiai natūraliajai šviesai suminis atspindžio faktorius:

$$r = \frac{\sin^2(\varphi - \psi)}{2 \sin^2(\varphi + \psi)} \left[1 + \frac{\cos^2(\varphi - \psi)}{\cos^2(\varphi + \psi)} \right] \quad (5)$$

Iš Frenelio formulių išplaukia, kad keičiant kritimo kampą φ atsispindėjusios šviesos dedamosios E_{1p} ir E_{1s} kinta skirtingai. Šviesai krintant tam tikru kampu, nuo skiriamosios dviejų dielektrinių terpių ribos atsispindi tik tokios poliarizacijos banga, kurioje elektrinis vektorius virpa statmenai kritimo plokštumai, o banga, kurioje elektrinis vektorius virpa kritimo plokštumoje, neatsispindi.

1.2 Optinių savybių priklausomybė nuo bangos ilgio

Medžiaga sklindanti šviesa sąveikauja su jos atomais, jonais ar molekulėmis. Šviesos elektrinis laukas verčia virpėti jas bangos dažniu. Sklindančios šviesos dažniu virpantys elektronai ar jonai spinduliuoja to paties dažnio antrines koherentines bangas, jos interferuoja tarpusavyje ir su sklindančiąja banga [10, 11]. Šios bangų interferencijos padariniai – tai šviesos bangų sklaida, atspindys ir kiti reiškiniai. Žinoma, kad medžiagos lūžio rodiklis yra kompleksinis dydis $\bar{n} = n + ik$, kurio menama dalis k tiesiogiai susijusi su sugerties koeficientu $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$, o $n = \sqrt{\varepsilon}$, kur ε – medžiagos dielektrinė skvarba, todėl analogiškai $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Realios ir menamos dielektrinės skvarbos priklausomybę nuo elektromagnetinės spinduliuotės dažnio aprašo elektroninė dispersijos teorija [12]. Žinoma, kad $\bar{n} = n + ik$, kurio reali dalis n , o menamoji dalis – k . Naudojama tiesioginė sąsaja tarp lūžio rodiklio ir dielektrinės konstantos:

$$\overline{(n)}^2 = (n + ik)^2 = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (6)$$

$$(n + ik)^2 = n^2 + k^2 + 2ink = \varepsilon' + i \frac{\sigma_{DK}}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (7)$$

kur σ_{DK} - specifinis el. laidumas. Paprastumo dėka laikoma, kad ε dielektrinėje funkcijoje turi ε_0 , nes $\varepsilon' = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ tiesiogiai suriša ε_r su lūžio rodikliu n . Taigi, pastarojoje lygtyje abeiose pusėse yra kompleksiniai skaičiai, todėl lygtis sutvarkoma:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon' \quad (8)$$

Nanaudojus (18) lygtį elektromagnetinės bangos elektrinio lauko stiprio E lygtyje, kuri aprašo bangos sąveiką medžiagoje su \bar{n} lūžio rodikliu, ir ją supaprastinus (vienakryptė banga lekia x kryptimi), gaunama išraiška:

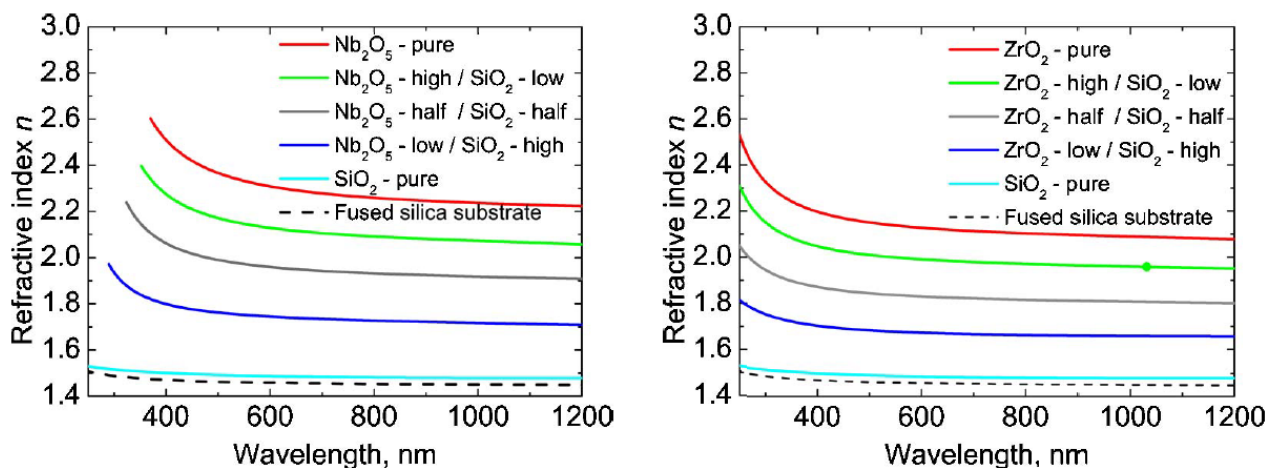
$$E_x = \exp\left(-\frac{\sigma k x}{c}\right) * \exp(i(k_x x - \omega t)) \quad (9)$$

Pastebima, kad menamoji dalis k tiesiogiai apibūdina elektromagnetinės bangos silpimą medžiagoje. Šis dydis dar kitaip žinomas, kaip slopinimo konstanta, silpninimo indeksas arba ekstinkcijos koeficientas [12-15]. Menamos lūžio rodiklio dalies galime nepaisyti, kai k yra labai mažas, todėl $n^2 = \varepsilon$.

1.3 Kompozitinių medžiagų charakterizavimas

Įvairių medžiagų mišiniai gali būti gaunami visomis optinių dangų dengimo technologijomis, tačiau dėl didelio tikslumo ir technologinio proceso parametrų stabilumo populiariausios yra jonapluoščio ir magnetroninio dulkinimo technologijos. Pagrindinės priežastys, lemiančios platų mišinių pritaikymą, yra galimybė keisti formuojamos dangos lūžio rodiklį [6], įtempimus [16], mikrostruktūrą [17], valdyti medžiagos draustinės juostos plotį [18] ir sumažinti sklaidos nuostolius [19]. Pastaruoju metu stebimas vis didesnis susidomėjimas mišiniais dėl galimybės padidinti optinių dangų atsparumą lazerio spinduliutei.

Akivaizdu, kad sumaišius dvi medžiagas gaunama trečioji kompozitinė medžiaga, pasižyminti abiejų pirminių medžiagų savybių deriniu. 2 pav. pateikta kompozitinių medžiagų $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ir $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ lūžio rodiklių dispersijos [20]. Matome, kad lūžio rodiklio vertės išsidėsto tarp grynujų medžiagų lūžio rodiklio verčių.



2 pav. Kompozitinių medžiagų $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ (kairėje) ir $(\text{ZrO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ (dešinėje) lūžio rodiklių dispersija [20].

Kompozitinių medžiagų optines savybes nagrinėja efektyviųjų terpių (mišinių) teorija (*angl. effective medium theories EMT*) [20]. Remiantis EMT, galima įvertinti kompozitinės medžiagos tūrinę sandarą, t.y. nustatyti pradinių medžiagų kiekį analizuojamame mišinyje. Pagrindinės aproksimacijos, leidžiančios tai įvertinti yra: Maksvelo – Garneto (Maxwell Garnett), Brugermano (Bruggemann) ir Lorentzo – Lorenzo (Lorentz – Lorenz) [21]:

$$\text{Maxwell-Garnett} \quad \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_H}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_H} = (1 - f_H) \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_H}{\varepsilon_L + 2\varepsilon_H}; \quad (10)$$

$$\text{Bruggeman} \quad \frac{\varepsilon_H - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_H + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f_H) \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_L + 2\varepsilon_{eff}} = 0; \quad (11)$$

$$\text{Lorentz-Lorenz} \quad \frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = f_H \frac{\varepsilon_H - 1}{\varepsilon_H + 2} + (1 - f_H) \frac{\varepsilon_L - 1}{\varepsilon_L + 2}; \quad (12)$$

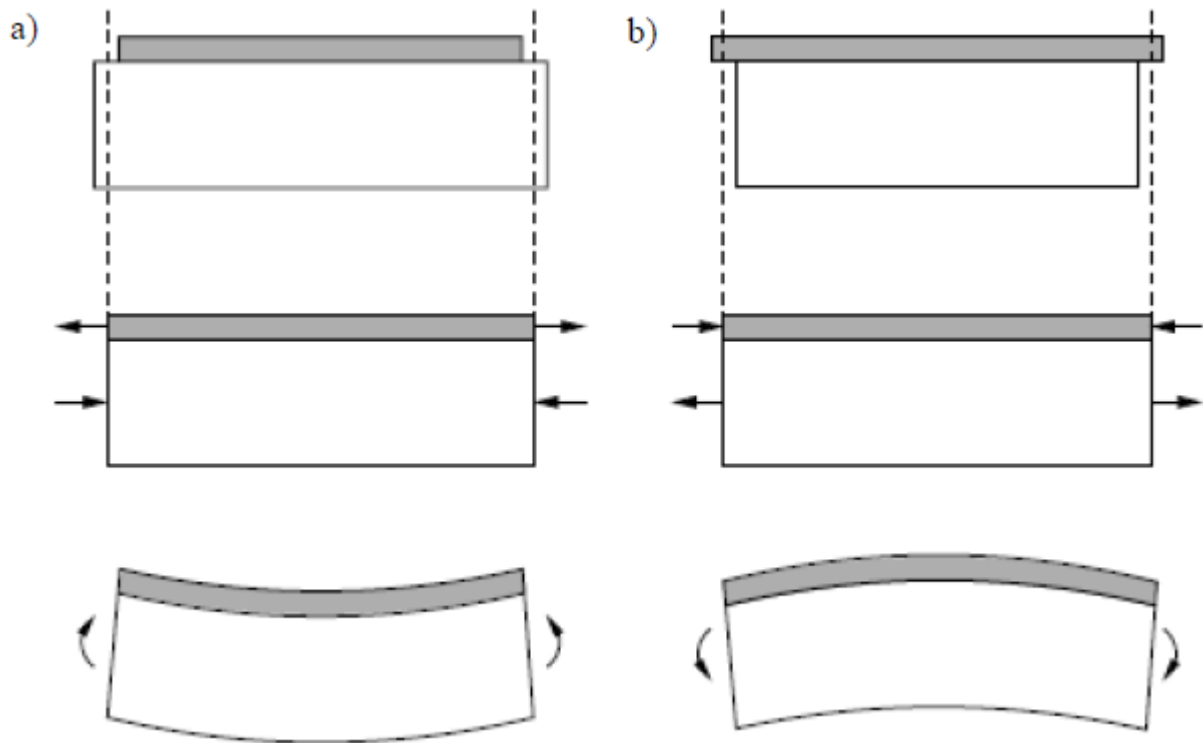
Kur ε_{eff} , ε_H ir ε_L atitinkamai efektinės medžiagos (mišinio), didelio lūžio rodiklio ir mažo lūžio rodiklio medžiagų dielektrinės skvarbos, atitinkamai, f_H – didelio lūžio rodiklio medžiagos dalis mišinyje. Tačiau remiantis atliktu tyrimu [21], klasikinė EMT teorija ne itin gerai atspindi realią lūžio rodiklių ir stochiometrijos situaciją mišiniuose, o kiekviena aproksimacija pateikia skirtingus rezultatus. Šaltinio autoriai teigia, kad tai lemia skirtinga mišinių mikrostruktūra ir medžiagos garinimo koncentracija. Lorentzo – Lorenco modelis yra sukurtas, siekiant apibūdinti vakuume patalpintą taškinę poliarizuojamą visumą. Jos tūrinė frakcija skaičiuojama per tos medžiagos molekulių kiekį N_i ir atvirkštinį molekulių tankį g_i^{-1} : $f_i = N_i g_i^{-1} / N_j g_j^{-1}$. Vėliau Lorentzo-Lorenco lygtis išreiškiama per poliarizacijos koeficientą, kuris susijęs su kompleksine dielektrine skvarba, naudojant Clousius-Massotti lygtį [22]. Maksvelo-Garneto modelis atitinka kaip mikroskopinė dielektrinė įterptis į pagrindinę dielektrinę terpę [23]. Čia tūrinė frakcija gali siekti ~ 1 . Tačiau skirtingo tipo įterptis gali turėti skirtingas vertes, jei jo rolė sukeičiama – t.y. jis tampa fonu, o fonas – įterptimi, net jei jų tūrinės frakcijos yra konstantos. Tam, kad išvengtų dviprasmybių, Brugemanas pasiūlė ε_H pakeisti į ε_{eff} . Tai leidžia pačiai įterptai medžiagai funkcionuoti ir kaip įterptis, ir kaip fonas. Dėl to pasiekiamas nuoseklumas ir tūrinė frakcija gali būti lygi 1 [22].

1.4 Įtempiai plonose dangose

Įtempiai plonose sluoksniuose gali stipriai pakenkti dangos, kuri yra sudaryta iš daugelio sluoksnių, optinėms ir fizinėms savybėms ir kartu optinio elemento galimybei sėkmingai jį panaudoti lazerinėje sistemoje. Dėl to, įtempių mažinimas yra viena iš pagrindinių užduočių, kurios pagalba siekiama pagerinti optinių dangų kokybę. Medžiaga patiria įtempius, kai šios medžiagos atomai pasislenka iš savo pusiausvyros padėties paveikiami jėgos. Šios jėgos F ir tarpatominio potencialio φ lauko sąryšis aprašomas šia išraiška, čia l yra tarpatomis atstumas:

$$F = \frac{d\varphi}{dl} \quad (12)$$

Dėl atsiradusios išorinės jėgos, tarpatominiai atstumai gali arba sumažėti, arba padidėti. Jėga, nukreipta nuo medžiagos centro į išorę, didina atstumus tarp atomų. Dėl šios jėgos atsiradę įtempiai yra vadinami tempiamaisiais įtempiais (žr. 3 pav.) (a). Dėl jėgos, nukreiptos iš išorės į medžiagos centrą, atsiradę medžiagos įtempiai yra vadinami gniuždančiaisiais įtempiais (žr. 3 pav.) (b). Šie įtempiai sąlygoja ir optinio elemento išsilenkimą.



3 pav. Tempiamieji įtempiai (a), gniuždomieji įtempiai (b).

Išmatavus optinio elemento paviršiaus kreivumą, galima apskaičiuoti liekamuosius įtempius medžiagoje. Tempiamieji įtempiai verčia elementą įsigauti į vidų, o gniuždomieji – į išorę. Pasinaudojus Stoney formule (žr. (13) formulė), galima suskaičiuoti dangos liekamuosius įtempius [24]:

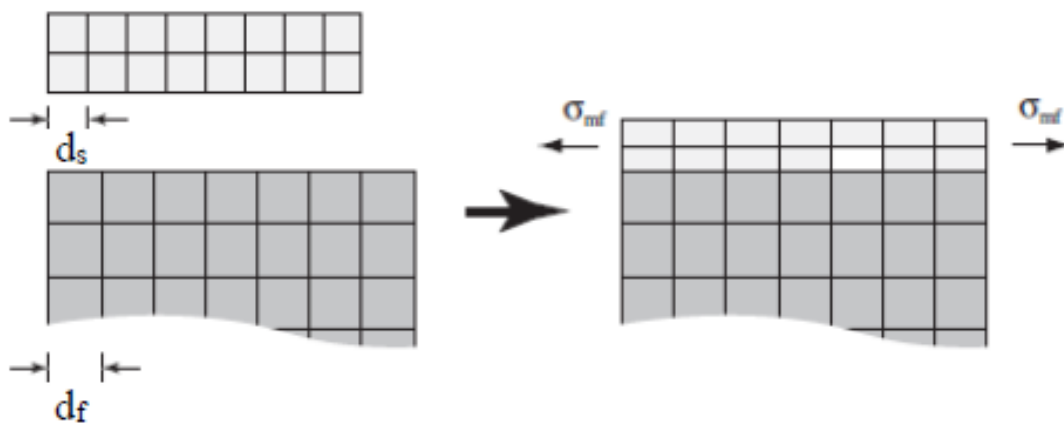
$$\sigma_s = \frac{E_s}{6(1-\nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right), \quad (13)$$

čia E_s – Jungo modulis, ν_s – Puasono koeficientas, t_s ir t_f – atitinkamai padėklo ir sluoksnio storiai, R_0 – paviršiaus kreivumas prieš dangos nusodinimą, R_1 – po nusodinimo susiformavusios dangos kreivumas.

1.4.1 Įtempių atsiradimo priežastys.

1) Kristalinės gardelės bei granulės.

Dangos formavimosi metu, ploni sluoksniai susidaro, kai ant padėklo kondensuojasi nusodinamo sluoksnio dalelės. Šios dalelės pirmiausia susijungia ir sudaro atskiras granules. Toliau auginant dangą, granulės susijungia tarpusavyje ir sudaro ploną sluoksnį. Tokiu būdu auganti danga veikia padėklą jėga, dėl kurios atsiranda gniuždomieji įtempiai dangoje. Dėl granuliu augimo susidariusius įtempius galima paaiškinti žinant, kad nusodinamos dangos granulėms didėjant, didėja ir padėklo paviršiaus plotas, kuris ribojasi su susiformavusiomis granulėmis. Susidarę įtempiai medžiagoje priklauso nuo dangos tankumo, bei porėtumo. Porėtesnės dangos pasižymi tempiamaisiais įtempiais. Kai porėtumas mažas – medžiaga pasižymi gniuždomaisiais įtempiais [5, 25]. Šios granulės didėja tol, kol išauga iki tokio dydžio, kai jau liečiasi viena su kita ir pradeda jungtis tarpusavyje. Šis granuliu jungimasis vyksta dėl to, kad sistema, siekdama būti mažiausios energijos būsenoje, pradeda jungtis su kitomis granulėmis, joms artėjant. Dėl atskirų granuliu jungimosi tarpusavyje, atsiranda deformacija tarp šių granuliu, t.y. granulės būdamos arti viena kitos susilieja, patirdamos deformacijas. Dėl šios granuliu deformacijos jungimosi metu, pasireiškia tempiamieji įtempiai [5, 26, 27]. Kristaliniu gardeliu neatitikimas tarp nusodinamo sluoksnio ir padėklo pasireiškia iš karto, kai tik danga yra užauginama. Nusodinamo sluoksnio kristalinė struktūra skiriasi nuo padėklo, todėl atsiranda ir papildomos jėgos, veikiančios dangą. Nusodinimo metu, dangos formuojamos dalelėms dulkant ant padėklo. Tuo metu dangos pradeda formuotis ir vyksta jos amorfinės struktūros formavimasis. Šios dalelės jungiasi prie padėklo kristalinės struktūros ją atkartodamos. Tokiu būdu augančios dangos kristalinė struktūra atkartoja padėklo kristalinę struktūrą. Dėl tokiu pokyčiu nusodintos dangos kristalinėje struktūroje, atsiranda vidinės deformacijos ir vidiniai įtempiai (žr. 4 pav.).



4 pav. Įtempių atsiradimas dėl medžiagų kristaliniu gardeliu neatitikimo.

Deformaciją galima apskaičiuoti pasinaudojus formule:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \frac{d_s - d_f}{d_f} = \varepsilon_{mf}, \quad (14)$$

čia ε_{xx} , ε_{yy} ir ε_{mf} – kristalo deformacijos, d_s – kristalinės gardelės konstanta po deformacijos, d_f – kristalinės gardelės konstanta prieš deformaciją.

2) Defektai.

Įvairūs defektai, tokie kaip: vakansijų atsiradimas, priemaišos ir t.t. skatina papildomų jėgų atsiradimą tarp atomų. Šios papildomos jėgos atsiranda, nes tarp nepriemaišinių dalelių yra sutrikdomos pusiausvyrinės jėgos tarp nepriemaišinių dalelių. Atsiradusios papildomos jėgos, veikdamos daleles, išstumia jas iš pusiausvyros padėties, taip sukurdamos vidines deformacijas. Priklausomai nuo defekto pobūdžio, įtempiai gali būti tempiamieji arba gniuždomieji [27].

3) Plėtimosi koeficientai.

Esant pakankamai didelei padėklo, ant kurio nusodinama dangą, temperatūrai, atsiranda papildomi įtempiai, dėl skirtingų šiluminio plėtimosi koeficientų tarp plono sluoksnio ir padėklo [28, 29]:

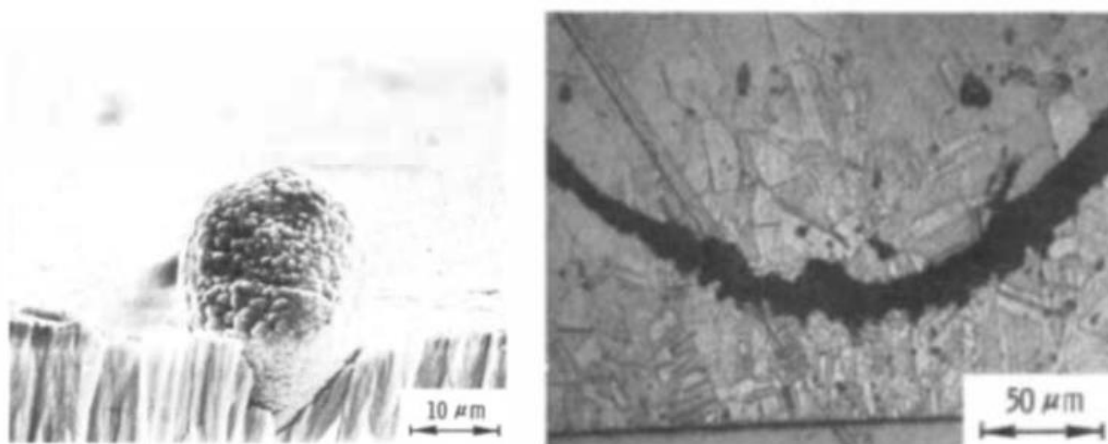
$$\sigma_T = (\alpha_s - \alpha_f)\Delta T \left(\frac{E_f}{1 - \nu_f} \right), \quad (15)$$

čia T – temperatūra, α_s – padėklo šiluminio plėtimosi koeficientas, α_f – dangos šiluminio plėtimosi koeficientas, E_f – sluoksnio Jungo modulis, ν_f – sluoksnio Puasono koeficientas. Temperatūrinių įtempių kryptis, t.y. ar įtempiai bus tempiamieji, ar gniuždomieji, priklausys nuo to, ar padėklo šiluminio plėtimosi koeficientas didesnis už dangos šiluminio plėtimo koeficientą. Įtempių vertė tiesiogiai priklausys nuo temperatūrų skirtumo, kurį patirs dangą, atvėsdama. Kadangi dangos dažniausiai auginamos esant aukštomis temperatūroms (~200 °C), tai dangoms atvėsus, susidaro labai dideli įtempiai, kurie atsiranda dėl šiluminio plėtimosi koeficientų neatitikimo.

1.4.2 Įtempių padariniai.

Paviršiaus įtrūkimai atsiranda dėl didelių tempiamųjų įtempių ir gali atsirasti jau prie egzistuojančių dangos defektų. Įtrūkimui pasireikšti reikalingas pakankamai storas dangos padėklas, kadangi, esant plonam padėklui, atsiradusių įtempių medžiagoje užtenka, kad padėklas kartu su sluoksniu išsigaubtų ir tokiu būdu įvyktų įtempių relaksacija. Jei padėklas yra storas, tada įtempių

nepakanka, kad padėklas išsigaubtų, tokiu atveju įtempių relaksacija vyksta vidinių deformacijų metu (žr. 4 pav.). Esant gniuždomiems įtempiams storo bandinio padėklo atveju, įtempiai veikia sandūroje tarp sluoksnio ir padėklo. Tuo metu taip pat susidaro įtrūkimai kristalinėje struktūroje, kaip ir tempiamųjų įtempių metu, tačiau, šie įplyšimai, tęsiasi ne į plono sluoksnio gilį, o keliauja palei padėklo ir sluoksnio sandūrą. Susidarę įplyšimai lemia nutrauktus ryšius tarp dangos molekulių. Dėl šių įtempių, plonas sluoksnis gali sudaryti iškilusias saleles arba visai atšokti nuo padėklo [30, 31].



5 pav. Įtrūkimai, atsiradę didelių tempiamųjų įtempių dangoje.

Plono sluoksnio deformacijos taip pat priklauso nuo jėgos, kuria yra veikiamas sluoksnis, dydžio, bei nuo jos krypties. Tempiamųjų įtempių metu, jėgoms veikiant visomis kryptimis vienodai, sluoksnio paviršius gali sutrūkinėti kaip tinklelis. Jei jėgos veikia vienomis kryptimis labiau negu kitomis – atsiranda sluoksnio įplyšimai nukreipti viena kryptimi. Gniuždomųjų įtempių metu, sluoksnis gali atkibti nuo paviršiaus ir sudaryti iškilusias pūsleles (žr. 5 pav. [31]).

1.4.3 Įtempių mažinimo būdai.

Dėl neigiamo įtempių poveikio ploniems sluoksniams, yra ieškomi būdai juos kompensuoti. Įtempių kompensavimas leidžia padidinti plonų sluoksnių ilgaamžiškumą, kokybę. Yra keli pagrindiniai įtempių kompensavimo metodai, kurie skirti skirstomi į dvi kategorijas: *in-situ* (veikiančius dangos formavimo metu) ir *ex-situ* (veikiančius po dangos formavimo).

Prie *in-situ* metodų dažniausiai minimi dangos formavimo proceso technologinių parametų pakeitimai [32], medžiagų, turinčių priešingo ženklo įtempius kombinavimas tarpusavyje [5], medžiagų mišinių garinimas, neigiamas įtampos padėklams suteikimas proceso metu [32]. Jonapluoščio dulkinimo technologija suformuotoms dangoms būdingi labai dideli gniuždomieji įtempiai, tačiau kitų sluoksnių formavimo technologijų atveju jie gali būti tiek gniuždomieji, tiek tempiamieji. Siekiant sumažinti jonapluoščio dulkinimo technologijos sukeltų įtempių

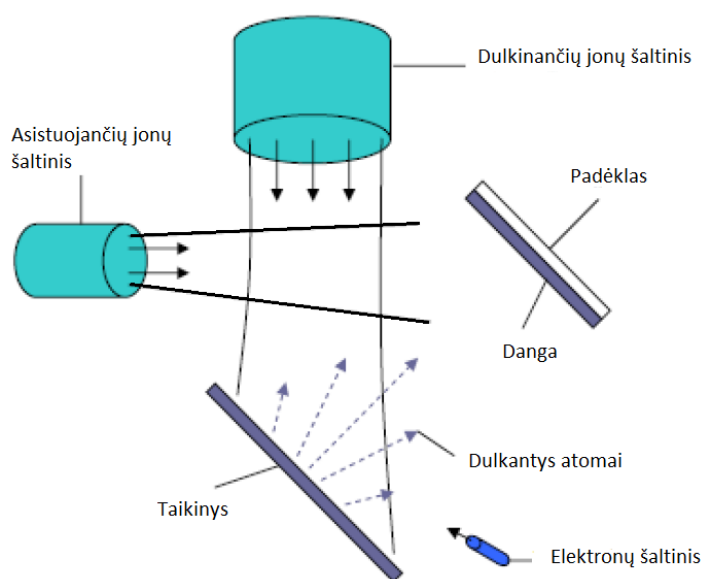
formuojamos dangose, dažnai pasitelkiamas *in situ* metodas – naudojami skirtingų medžiagų mišiniai [6].

Pagrindiniai *ex-situ* metodai - kompensacinės dangos garinimas ant antros padėklo pusės [33], dangos laužymas [15], apdirbimas argono jonais [34]. Tiesa, šie metodai yra destruktiniai, o kompensacinės dangos garinimas ekonomiškai neefektyvus bei sudėtingas turint nestandartinių formų elementus.

Terminis dangų atkaitinimas yra vienas pagrindinių ir dažniausiai naudojamų *ex-situ* metodų [35]. Dangų, suformuotų skirtingomis technologijomis, spektrai dėl atkaitinimo pasislenka į UV spektro pusę, nes nulemiamas laikinas vandens garų pasišalinimas iš dangos. Atkaitinimas keičia daugumą dangų charakteristikų: spektrines, mechanines, mikrostruktūrines ir pan. Iš kitos pusės, esant pakankamai aukštomis temperatūroms gali vykti dalelių pasišalinimas iš dangos. Šis procesas skatina defektų atsiradimą sluoksnyje, o kartu - įtempių didėjimą [36].

1.5 Jonapluoščio dulkinimo technologija

Tai dulkinimo procesas, paveikiant medžiagą didelės energijos jonais ar neutraliais atomais [1]. Šis poveikis – tai jų judesio kiekio momento perdavimas medžiagos (vadinama taikiniu) paviršiniams atomams. Jei bombarduojančių jonų ar atomų kinetinė energija didesnė už taikinio medžiagos atomų ryšio energiją, jie yra išmušami ir vyksta dulkinimo procesas. Jonų šaltinis nukreiptas į taikinį, kuris yra pakreiptas ~45 laipsnių kampu, kad išmuštų taikinio medžiagos atomų srautas patektų ant padėklo (žr. 6 pav.).



6 pav. Jonapluoščio dulkinimo schema.

Tankesnei dangai suformuoti į dulkinimo procesą įvedami papildomi jonai, dažniausiai Ar ar Xe jonai, bombarduojantys besiformuojančią dangą. Taikinį nuolat bombarduojant teigiamais jonais, susikaupia teigiamas elektros krūvis, todėl jonų neutralizavimui naudojamas elektronų šaltinis. Šis dengimo metodas plačiai naudojamas, siekiant suformuoti itin tankius, gerų optinių savybių plonus sluoksnius optinių dangų taikymams [37].

2 DARBO METODIKA

2.1 Padėklų paruošimas

Darbe buvo naudojami 1 mm storio ir 25,4 mm diametro lydyto kvarco (FS) optiniai padėklai, kurie pasižymi 0,3-0,7 nm paviršiaus šiurkštumu (RMS) bei geresniu nei $\lambda/8$ @632.8 nm plokštiškumu.

Prieš visus matavimus ir dangų dengimą FS pagrindukai buvo plaunami automatine plovykle Optimal „40MF Mk2“: 5 min ultragarso vonelėje su 3-5% kalio šarmo vandeniniu tirpalu, 5 min ultragarso vonelėje su vandeniu, 5 min vonelėje su dejonizuotu vandeniu ir 5 min džiovinimas 60°C temperatūroje.

2.2 Medžiagos

Ekperimentams buvo naudojamos Al_2O_3 , SiO_2 medžiagos, kurios yra naudojamos didelio optinio atsparumo UV spektriniam ruožui skirtų daugiasluoksnių optinių dangų gamybai. Kadangi šių medžiagų lūžio rodiklių skirtumas nėra didelis, dažnu atveju formuojant, pavyzdžiui didelio atspindžio dielektrines dangas, jų sluoksnių skaičius gali siekti iki šimto, o storis – 3–6 μm . Ekperimentų metu naudojant jonapluoščio dulkinimo technologiją (*angl. ion-beam sputtering – IBS*) buvo formuojami šių medžiagų įvairių frakcijų mišiniai, bei atlikamas jų charakterizavimas.

2.3 Sluoksnių nusodinimas jonų pluoštu

Darbe iškeltiems tikslams įgyvendinti buvo pasirinktas Fizinių ir Technologijų mokslo centro (FTMC) Fizikos institute Optinių dangų laboratorijoje (ODL) esantis IBS-lab (Cutting edge coatings GmbH) jonapluoščio dulkinimo technologijos įrenginys (žr. 7 pav.).



7 pav. IBS įrenginys Optinių dangų laboratorijoje (FTMC).

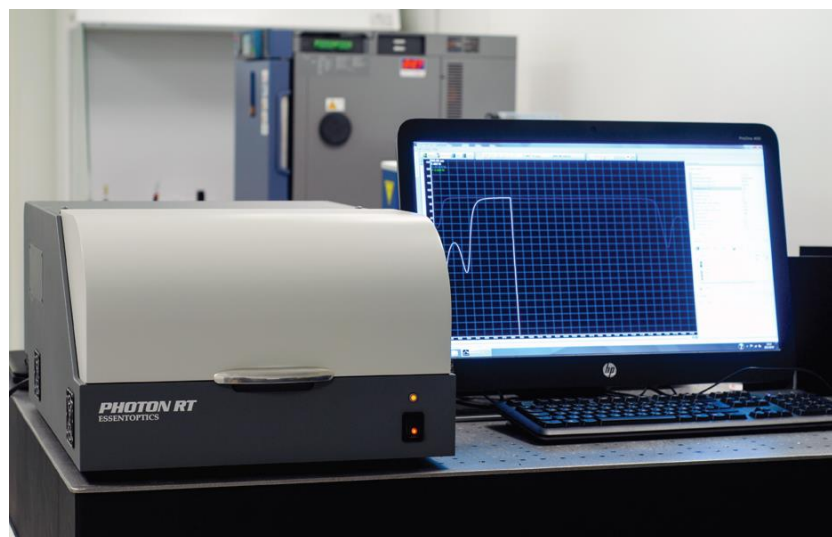
Kaip ir kitose plačiai naudojamose optinių dangų garinimo technologijose procesas vyksta aukštame vakuume – 4×10^{-3} Pa. Vakuuminė aplinka sukurama dviejų pakopų (sausu mechaniniu ir kriogeniniu) siurbliais. Radiodažniniame jonų šaltinyje sukurtas argono jonų srautas aukšta įtampa ir gardelių sistema yra sufokusuojamas, greitinamas ir nukreipiamas link metalinio ar oksidinio taikinio, sudaryto iš skirtingų medžiagų plokštelių. Aukštos energijos jonai, sąveikaudami su taikinio atomais, susidūrimų metu perduoda savo kinetinę energiją medžiagai. Taikinio medžiagos atomams įgavus energiją, kurios pakanka nutraukti ryšius su jį supančia aplinka, šie išlekia iš taikinio ir juda link bandinių (žr. 6 pav.). Papildomai leidžiamos deguonies dujos į vakuuminę kamerą pastoviam slėgiui palaikyti ir visiško medžiagų oksidacijai užtikrinti. Iš taikinio išmuštos dalelės lekia bandinių link, kur vyksta medžiagų dangos formavimasis. Dulkinimo procesas vyksta be papildomo kaitinimo, tačiau dėl veikiančio jonų šaltinio vakuuminėje kameroje temperatūra pakyla maždaug iki 60°C . Detalesnė dangų formavimo IBS technologija informacija pateikiama 1-oje lentelėje.

1 lentelė. Dangų suformavimo IBS techniniai parametrai.

Danga	Padėtis	Vakuumas	Šaltinio įtampa	Bandinio pavadinimas
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	@60mm	4×10^{-4} mbar	1250V	Al-Si mix nr.1
	@125mm			Al-Si mix nr.2
	@150mm			Al-Si mix nr.3
	@185mm			Al-Si mix nr.4
	@200mm			Al-Si mix nr.5

2.4 Pralaidumo matavimai

Matuojant medžiagos pralaidumo spektrą, šviesos šaltinis per monochromatorių apšviečia bandinį elektromagnetine banga. Praėjęs bandinį spindulys yra registruojamas detektoriaus [38]. Optinio pralaidumo matavimai buvo atliekami „ESSENTOPTICS® PHOTON RT™“ spektrofotometru (žr. 8 pav.), galinčiu išmatuoti pralaidumo spektrą nuo 190 nm iki 3300 nm. Prietaiso skyra ultravioleto ir matomojoje spektro dalyje kinta 0,05-5,00 nm ribose, o artimajame infraraudonajame diapazone – 0,20-20 nm.

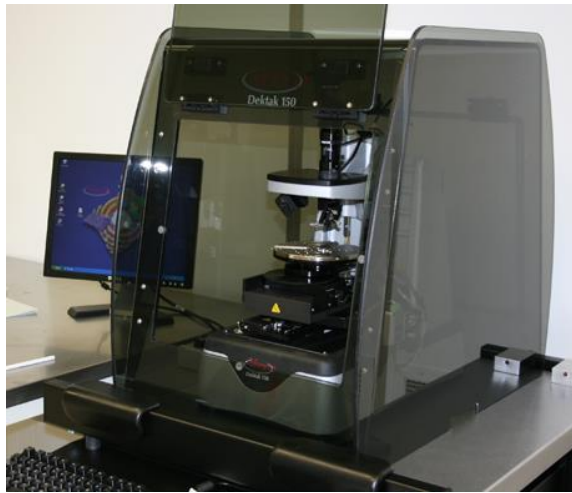


8 pav. ESSENTOPTICS® PHOTON RT™ spektrofotometras.

Visi bandiniai su dangomis įdedami į spektrofotometro bandinių laikiklį statmenu kampu tarp šviesos šaltinio ir detektoriaus. Spektras matuojamas, keičiant spinduliuojamos šviesos bangos ilgį nuo 200nm iki 1000nm ir nustatant 2nm skenavimo žingsnį.

2.5 Dangos paviršiaus kreivumo nustatymas

Plonų sluoksnių paviršiaus analizę galima atlikti pasinaudojant kontaktiniu Veeco Dek Tak 150 profilometru (žr. 9 pav.). Šiuo įrenginiu dažniausiai yra matuojamas paviršiaus šiurkštumo, dangos storio bei paviršiaus kreivumo vertės. Dvimatės paviršiaus charakteristikos gaunamos profilometrui nuleidžiant adatėlę ant paviršiaus ir skenuojant jo nelygumą, kai adatėlė tempiama per visą bandinio ilgį. Tokia adatėlės ir plonosios dangos sąveika leidžia profilometrui nustatyti aukščio pokyčių signalą, kuris yra generuojamas paviršiaus analizės metu, gali nustatyti šios dangos charakteristikas. Analizės metu buvo naudoti tokie parametrai: jėga, veikianti paviršių, yra 0,03N, adatėlės skersmuo – 12,5μm, matavimo atstumas – 2,4cm.



9 pav. Veeco Dek Tak 150 kontaktinis profilometras.

2.6 Optinių parametų nustatymas

1) Lūžio rodikliai.

Plonųjų dangų lūžio rodiklis n buvo modeliuojamas programinio paketo „OptiChar v8.85“ pagalba, naudojant pralaidumo spektrus. Programos algoritmas lūžio rodiklio nustatymui remiasi Koši (Cauchy) formule:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 + C/\lambda^4, \quad (16)$$

kur λ - bangos ilgis, n – lūžio rodiklis, A , B , C yra n nuo λ priklausomybės aproksimacijos koeficientai. Keičiant sluoksnio storį, lūžio rodiklį bei ekstinkcijos koeficientą, mažinamas skirtumas tarp teorinių ir išmatuotų pralaidumo verčių. Lūžio rodiklio ir ekstinkcijos koeficiento dispersijos, kurių dėka gaunamas geriausias sutapimas tarp modelio ir realiai išmatuoto pralaidumo spektro, yra laikomos realiais tiriamos dangos parametrais.

2) Įtempių vertės.

Plonų dangų įtempių vertės apskaičiuojamos naudojantis Stoney formule (13), remiantis [24] šaltiniu.

$$\sigma_s = \frac{E_s}{6(1 - \nu_s)} \frac{t_s^2}{t_f} \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (13)$$

Laikoma, kad Jungo modulis $E_s = 7,2 \times 10^{10}$ Pa, Puasono koeficientas $\nu_s = 0,17$, padėklo storis $t_s = 0,001$ m, padėklo skersmuo $t_f = 0,024$ m. Kadangi Stoney formule apskaičiuoti plonų dangų įtempiai priklauso tik nuo paviršiaus kreivumo parametras prieš dangos nusodinimą R_0 ir po jo R_1 , t.y. Puasono koeficientas, Jungo modulis, dangos ir padėklo sluoksnių storiai yra nekintančios vertės, galima teigti, kad įtempiai tiesiogiai apsprendžia optinio elemento išsilenkimą. Parametrai

R_0 ir R_l yra apskaičiuojami naudojantis profilometru ir išmatavus dangos išsigaubimo aukštį h_{max} ir žinant skenavimo ilgį $t_f = 0,024\text{m}$.

$$R = \frac{8h_{max}}{t_s^2} \quad (17)$$

Matavimai bus kartojami po kiekvieno bandinių kaitinimo proceso.

3) Tūrinės frakcijos.

Dangos tūrinei frakcijai f apskaičiuoti naudojamas Brugemman'o modelis (11) [20, 21]:

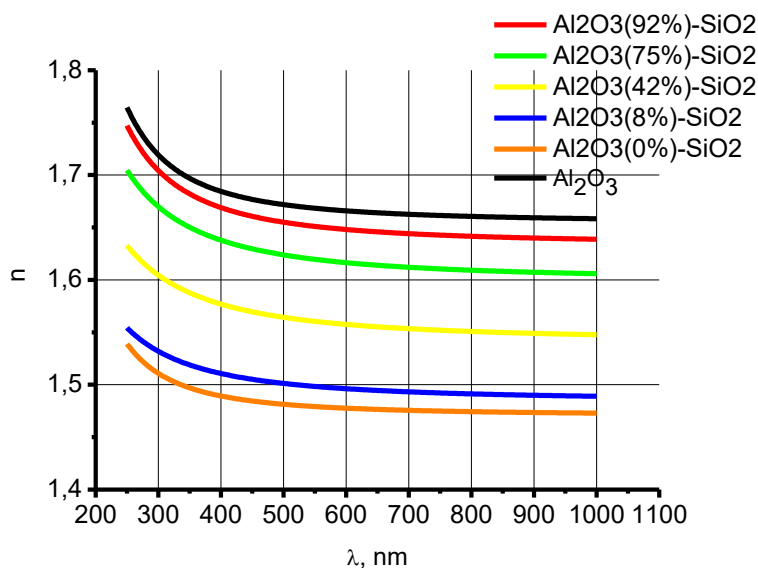
$$\frac{\varepsilon_H - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_H + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - f_H) \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_L + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (11)$$

kur ε_{eff} , ε_H ir ε_L atitinkamai efektinės medžiagos (mišinio), didelio lūžio rodiklio ir mažo lūžio rodiklio medžiagų dielektrinės skvarbos, atitinkamai, f_H – didelio lūžio rodiklio medžiagos dalis mišinyje. Pastarojo skaičiavimui buvo naudojami aukšto ir žemo lūžio rodiklių grynų medžiagų bei tiriamo mišinio spektrai, laikant, kad bendru atveju dielektrinė skvarba $\varepsilon = n^2$, kai ekstinkcijos koeficientas yra labai mažas.

3 REZULTATAI

3.1 Optiniai parametrai

Vienasluoksnių Al_2O_3 - SiO_2 mišinių lūžio rodiklių dispersijos nustatytos lyginant išmatuotus jų pralaidumo spektrus su modeliniais spektrais, apskaičiuotais pagal Koši modelį (22), naudojant „Optichar“ programinę įrangą. Taip apskaičiuotos bandinių lūžio rodiklių dispersijos yra pavaizduotos 10 pav., o storiai pateikti 2 lentelėje.



10 pav. Al_2O_3 - SiO_2 mišinių lūžio rodiklių dispersijos.

Matome, kad mišinių lūžio rodiklių vertės yra išsidėsčiusios tarp grynujų medžiagų lūžio rodiklių verčių ir priklauso nuo Al_2O_3 tūrinės frakcijos [8, 20].

Analizuojant mišinių dangas, yra svarbu nustatyti jas sudarančių medžiagų tūrinės frakcijas. Šiame darbe jų skaičiavimui yra naudojamas Brugemano (11) modelis, remiantis [20] šaltiniu. Tūrinės frakcijos f skaičiavimui reikalingi aukšto ir žemo lūžio rodiklių grynu medžiagų spektrai bei tiriamo mišinio lūžio rodiklio spektrai. Gauti tų modelių grafikai yra tiesiškai suvidurkinti nuo 600nm iki 1000nm bangos ilgio dėl to, kad šiame spektro ruože spinduliuotės sugertis ir sklaida (t.y. nuostoliai) yra mažiausi. Aproximuotos frakcijų vertės yra pateiktos 2-oje lentelėje.

2 lentelė. Al_2O_3 - SiO_2 mišinių storiai ir tūrinės frakcijos.

Bandinys	Storis, nm	Aproximuotos tūrinės frakcijos
Al_2O_3 - SiO_2 nr.1	272	0,92
Al_2O_3 - SiO_2 nr.2	420	0,75
Al_2O_3 - SiO_2 nr.3	343	0,42
Al_2O_3 - SiO_2 nr.4	423	0,08
Al_2O_3 - SiO_2 nr.5	359	0

Kaip jau žinoma, Lorentzo – Lorenco modelis yra sukurtas, siekiant apibūdinti vakuume patalpintą taškine poliarizuojamą visumą. Jos tūrinė frakcija skaičiuojama naudojant tos medžiagos molekulių kiekį ir atvirkštinį molekulių tankį bei poliarizacijos koeficientą, kuris susijęs su kompleksine dielektrine skvarba [22].

Maksvelo-Garneto modelis atitinka procesą, kada vyksta mikroskopinė dielektrinė įterptis į pagrindinę dielektrinę terpę [23]. Čia tūrinė frakcija gali siekti $\sim < 1$. Šis modelis numato, kad medžiagų sritys yra erdviškai atskirtos [39]. Tačiau skirtingo tipo įterptis gali turėti skirtingas vertes, jei jo rolė sukeičiama – t.y. jis tampa fonu, o fonas – įterptimi, net jei jų tūrinės frakcijos yra konstantos.

Brugemano modelis yra netikslus, analizuojant trijų ir daugiau medžiagų mišinius, bet yra tiksliausias modelis dviejų medžiagų tūrinėms frakcijoms skaičiuoti [14, 40, 41]. Tai leidžia pačiai įterptai medžiagai funkcionuoti ir kaip įterpčiui, ir kaip pagrindinei terpei. Brugemano modelio dėka tūrinės frakcijos priklausomybė nuo bangos ilgio yra mažiausiai priklausoma, lyginant su Maksvelo-Garneto ar Lorentzo – Lorenco modeliais, todėl pasiekiamas nuoseklumas ir tikslumas dviejų medžiagų mišiniuose [8, 20].

3.2 Bandinių atkaitinimas

Išmatavus $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mišinių tūrines frakcijas bei dispersijas, bandiniai įdėti į kaitinimo kamerą SNOL 60/300 atkaitinimui palaipsniui iki trijų skirtingų temperatūrų – iki 300°C , 400°C ir 500°C . Jie buvo įdėti į specialius dėklus ir laikomi kameroje, kurioje iš pradžių temperatūra keliama 100°C/h greičiu. Kaitinimo trukmė maksimalioje pasirinktoje temperatūroje buvo nustatyta vienai valandai kiekvienu kaitinimo atveju. Po to, kamera atvėsinama 100°C/h greičiu iki kambario temperatūros. Detalesnė informacija apie atkaitinimo režimus yra pateikta 3-oje lentelėje. Atkaitinti bandiniai buvo matuojami spektrofotometru, o taip pat skenuoti su profilometru.

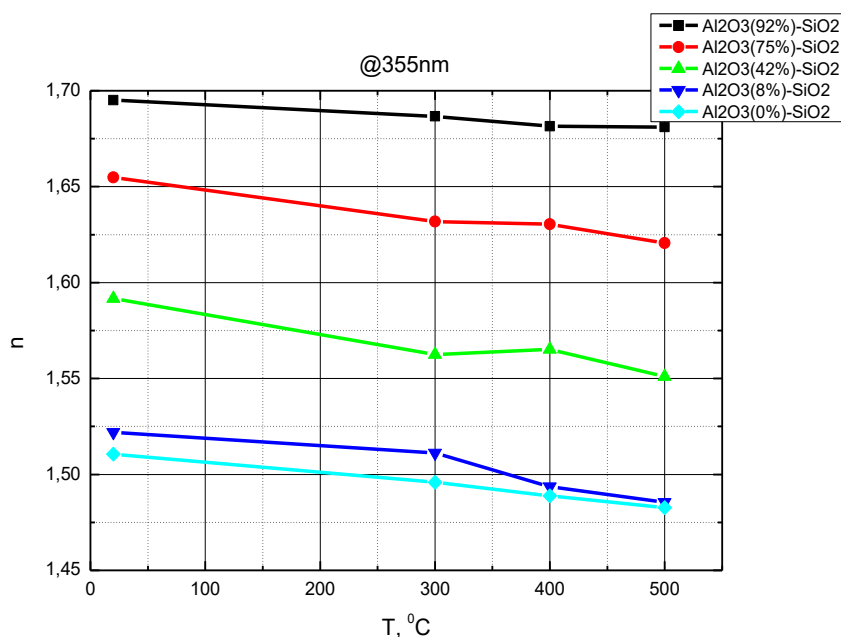
3 lentelė. Atkaitinimo režimai $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ bandiniams.

Temperatūra	Šilimas, h	Kaitinimas, h	Atvėsimas, h	Iš viso, h
300°C	5	1	5	11
400°C	6	1	6	13
500°C	7	1	7	15

3.2.1 Lūžio rodiklių dispersijos

Bandinių pralaidumo spektrai spektrofotometru vėl buvo matuojami po kiekvieno kaitinimo proceso. Tuomet, kaip ir anksčiau, panaudojant „Optichar“ programinę įrangą, buvo apskaičiuoti kiekvieno $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mišinio lūžio rodiklių dispersijos.

Yb:YAG, Nd:YVO₄ ir Nd:YLF kristalų lazeriai gali sukurti didelės galios spindulius infraraudonųjų bangų spektre ($\lambda=1064\text{nm}$). Jie labai tinkami naudoti metalų ir kitų medžiagų pjaustymui, lydymui ir pan. Jų generuojamas bangos dažnis dažnai yra keliais kartais keičiamas tam, kad būtų galima sugeneruoti 532nm, 355nm ir 266nm ilgio bangas [42]. Dėka didelio susidomėjimo ir populiarumo tokiais lazeriais, pasirinktas 355nm bangos ilgis ir tiriami $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mišinių lūžio rodiklių pokyčiai atkaitinus skirtingomis temperatūromis tam bangos ilgiui (žr. 11 pav.).

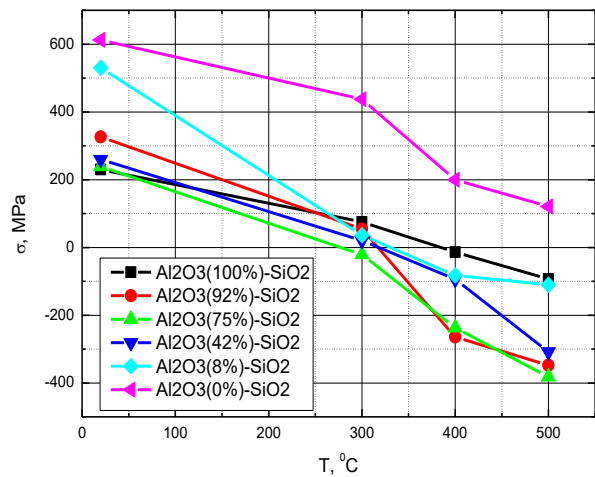
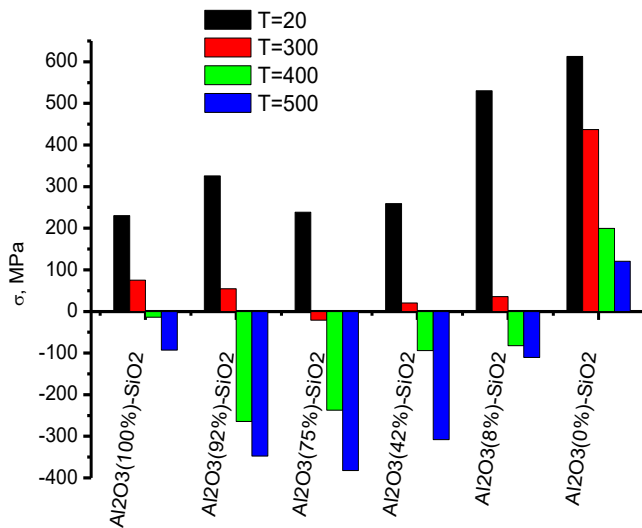


11 pav. Skirtingų Al₂O₃-SiO₂ mišinių lūžio rodiklių 355nm bangos ilgiui pokyčiai atkaitinus skirtingomis temperatūromis.

Remiantis apskaičiuotais duomenimis, lūžio rodiklio pokyčius galima lemti struktūriniai mišinio pokyčiai [43, 44], vakansijų atsiradimai medžiagoje [45]. Tačiau pastarojo tikimybė yra menka, nes buvo naudojamas joninis asistavimas ir neutralizatorius jonapluočio apdulkinimo proceso metu, remiantis [46] šaltiniu. Taigi, bendru atveju, kai yra kaitinamas Al₂O₃-SiO₂ mišinys, plona danga plečiasi ir didėja atstumai tarp molekulių. Dalis mišinio molekulių nėra visiškai oksidavusios, dėl to jos keičia dangos optinius parametrus. Tos molekulės turi laisvus valentinius elektronus bei turi galimybę sukurti kovalentinius ryšius su deguonimi iš aplinkos (oro). Oksidacijos proceso tikimybė didėja kylant temperatūrai, nes didėja atstumai tarp dalelių ir tai suteikia joms didesnę galimybę laisvais kovalentiniais ryšiais prisijungti deguonies atomus [45, 47]. Dėka kaitinimo metu galimos oksidacijos reakcijos, visų Al₂O₃-SiO₂ mišinių lūžio rodiklių vertės mažėja.

3.2.2 Įtempiai

Profilometru išmatuoti plonų optinių dangų fizikiniai parametrai pateikti 4 lentelėje. Paviršiaus kreivumai R_I ir R_0 dėl rezultatų tikslumo buvo matuoti po tris kartus skirtingomis kryptimis ir apskaičiuoti aritmetiniai jų vidurkiai. Pasinaudojus Stoney metodu (žr. (13) ir (16) formulės), buvo apskaičiuoti plonų dangų įtempiai. Pastarieji pavaizduoti stulpeline diagrama priklausomai nuo mišinio sudėties bei grafiku, kuriame pavaizduota įtempių evoliucija didinant kaitinimo temperatūrą (žr. 12 pav.).



12 pav. Al₂O₃-SiO₂ mišinių įtempių verčių priklausomybės nuo atkaitinimo temperatūros stulpelinė diagrama (kairėje) ir grafikas (dešinėje).

Iš grafikų galima pastebėti, kad visų mišinių įtempių vertės priklauso nuo mišinio sudėties ir kaitinimo temperatūros. Visų Al₂O₃-SiO₂ mišinių sluoksnių įtempių vertės yra mažesnės už gryno SiO₂ dangos įtempių vertes, tačiau didesnės už gryno Al₂O₃ įtempius. Jie plonose sluoksniuose mažėja juos kaitinant. Visų neatkaitintų mišinių sluoksniai pasižymi gniuždomaisiais įtempiais, kadangi visos suformuotų plonų sluoksnių paviršiaus plokštumos išsigaubusios į išorę ($R_I > R_O$, $\sigma > 0$) [32]. Vis didėjant atkaitinimo temperatūrai, gniuždomieji įtempiai mišiniuose pamažu virsta tempiamaisiais įtempiais ($R_I < R_O$, $\sigma < 0$), kurie toliau didėja didėjant temperatūrai.

Liekamieji (*angl. residual*) įtempiai susideda iš medžiagos vidinių įtempių σ_V bei šiluminių įtempių σ_T . Tiriamieji bandiniai jonapluoščio dulkinimo technologija buvo suformuoti apie 60⁰C temperatūroje, todėl neatkaitintų mišinių duomenys rodo σ_V įtempimus. Terminų įtempių kitimas σ_T kaitinimo metu yra nulemtas atsiradusių įtempių bei fizikinių/cheminių procesų, vykstančių dangos struktūroje. Pastarieji įtempiai priklauso nuo padėklo ir naudojamos medžiagos terminų plėtimosi koeficientų skirtumo, bei nuo dangos struktūros pokyčių, vykstančių aukštoje temperatūroje [32, 48]. Mažiausi įtempiai pasireiškia bandinius atkaitinus iki 300⁰C, kas parodo, kad tai optimali kaitinimo temperatūra tiriamų mišinių dangų įtempiams mažinti. Tai pat labai svarbu pastebėti, kad Al₂O₃(8%)-SiO₂ bandinio įtempiai visose atkaitinimo temperatūrose tapo ženkliai mažesni, nei prieš kaitinimo procesus.

4 lentelė. Neatkaitintų ir atkaitintų Al₂O₃-SiO₂ mišinių sluoksnių fizikiniai parametrai, išmatuoti profilometru.

Mišinys	Temperatūra, °C	Storis, nm	σ, MPa
Al ₂ O ₃ (92%)-SiO ₂	20	272	326
	300	273	54
	400	270	-266
	500	274	-345
Al ₂ O ₃ (75%)-SiO ₂	20	342	239
	300	349	-20
	400	350	-232
	500	351	-373
Al ₂ O ₃ (42%)-SiO ₂	20	388	259
	300	399	20
	400	398	-92
	500	396	-305
Al ₂ O ₃ (8%)-SiO ₂	20	359	530
	300	368	35
	400	366	-81
	500	366	-108
Al ₂ O ₃ (0%)-SiO ₂	20	505	613
	300	508	435
	400	517	195
	500	530	115

4 PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

Jonapluoščio dulkinimo technologija suformuotų $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mišinių sluoksnių įtempiai, priklausomai nuo mišinio sudėties, patenka tarp grynų Al_2O_3 bei SiO_2 medžiagų sluoksnių įtempių verčių. Papildomų kaitinimų iki 300°C , 400°C , bei 500°C metu mišinių įtempiai mažėja sparčiau nei grynų medžiagų atveju.

Naudojant *in situ* (Al_2O_3 bei SiO_2 medžiagų maišymą plonasluoksnės dangos formavimo metu) metodą, nekaitintų mišinių atveju sluoksnių lūžio rodiklių dispersijos patenka į grynų Al_2O_3 bei SiO_2 medžiagų lūžio rodiklių dispersijų diapazoną. Kartu taikant ir *ex situ* (dangų atkaitinimą skirtingomis temperatūromis po jų suformavimo) metodą, kurio metu vyksta pilna molekulių oksidacija, visų mišinių lūžio rodiklių dispersijos mažėja. Pastebima, kad mišinio, kurių maža Al_2O_3 tūrinė frakcija (8%), po atkaitinimo iki 500°C temperatūros lūžio rodiklis beveik sutampa su gryno SiO_2 dangos, atkaitintos iki tos pačios temperatūros, lūžio rodikliu. Taip pat, *ex situ* metodas (atliekant kaitinimą iki 300°C temperatūros), dėka atsiradusių šiluminių įtempių, ženkliai sumažina visų $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mišinių liekamuosius įtempius. Pastebima, kad mažos Al_2O_3 tūrinės frakcijos (8%) mišinį kaitinant aukštesnėse temperatūrose, jo įtempiai išliko mažiausi, lyginant su kitais bandiniais.

Taigi, 8% Al_2O_3 tūrinės frakcijos mišinį galima sėkmingai naudoti kaip pakaitalą, pakeičiant gryną SiO_2 , formuojant daugiasluoksnes optines dangas, kuriuose būtų kuriami kompensuojamieji įtempiai tarp sluoksnių.

LITERATŪRA

1. Mattox, D.M., *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 1998: William Andrew Publishing/Noyes.
2. Trolier-Mckinstry, S., et al., *Characterization of Ferroelectric Films by Spectroscopic Ellipsometry*, in *Physics of Thin Films*, K. Vedam, Editor. 1994, Elsevier. p. 249-278.
3. Eckertova, L., *Physics of thin films*. 2012: Springer Science & Business Media.
4. Chen, H.-C., K.-S. Lee, and C.-C. Lee, *Annealing dependence of residual stress and optical properties of TiO₂ thin film deposited by different deposition methods*. Applied Optics, 2008. **47**(13): p. C284-C287.
5. Oliver, J.B., et al., *Stress compensation in hafnia/silica optical coatings by inclusion of alumina layers*. Optics Express, 2012. **20**(15): p. 16596-16610.
6. Pond, B.J., et al., *Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films*. Applied Optics, 1989. **28**(14): p. 2800-2805.
7. Wang, J., R.L. Maier, and H. Schreiber. *Wavefront control of UV narrow bandpass filters prepared by plasma ion-assisted deposition*. 2006.
8. Kičas, S., U. Gimževskis, and S. Melnikas, *Post deposition annealing of IBS mixture coatings for compensation of film induced stress*. Optical Materials Express, 2016. **6**(7): p. 2236-2243.
9. Šalna, V.A., *Optika*. Enciklopedija. 2004, Vilnius.
10. Fox, M., *Optical properties of solids*. 2001, Oxford University Press, Oxford, New York.
11. I. Požela, V.S., Č. Radvilavičius, *Optika ir atomo fizika*. Technologija. 2003, Kaunas.
12. Bruns, S., et al., *High rate deposition of mixed oxides by controlled reactive magnetron-sputtering from metallic targets*. Thin Solid Films, 2012. **520**(12): p. 4122-4126.
13. Stenzel, O., *The physics of thin film optical spectra*. 2005: Springer.
14. Zallen, R., *The Physics of Amorphous Solids*. (1998), Wiley: Interscience.
15. Ohring, M., *Materials Science of Thin Films*. 2001: Elsevier Science.
16. Kuo, D.H., C.H. Chien, and C.H. Huang, *Zirconia and zirconia–silica thin films deposited by magnetron sputtering*. Thin Solid Films, 2002. **420–421**: p. 47-53.
17. Fursenko, O., et al., *Optical properties and band gap characterization of high dielectric constant oxides*. Thin Solid Films, 2012. **520**(14): p. 4532-4535.
18. Chao, S., W.-H. Wang, and C.-C. Lee, *Low-loss dielectric mirror with ion-beam-sputtered TiO₂–SiO₂ mixed films*. Applied Optics, 2001. **40**(13): p. 2177-2182.
19. Jhon, M.S., R.J. Metz, and K.F. Freed, *Effective medium theory for elastic matrix composites containing dispersed particulates*. Journal of Statistical Physics, 1988. **52**(5): p. 1325-1342.
20. Melninkaitis, A., et al., *Characterization of zirconia– and niobia–silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering*. Applied Optics, 2011. **50**(9): p. C188-C196.
21. Starke, K., et al. *Investigation in oxide mixture coatings with adapted gradient index profiles*. 2009.
22. Aspnes, D.E., J.B. Theeten, and F. Hottier, *Investigation of effective-medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry*. Physical Review B, 1979. **20**(8): p. 3292-3302.
23. J. C.M.G., *Philos. Trans. R. Soc.* . (1904);A205, 237 (1906). London. 203, 385.
24. Stoney, G.G., *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1909. **82**(553): p. 172-175.

25. Cammarata, R.C., T.M. Trimble, and D.J. Srolovitz, *Surface stress model for intrinsic stresses in thin films*. Journal of Materials Research, 2011. **15**(11): p. 2468-2474.
26. Spaepen, F., *Interfaces and stresses in thin films*. Acta Materialia, 2000. **48**(1): p. 31-42.
27. Leplan, H., et al., *Residual stresses in evaporated silicon dioxide thin films: Correlation with deposition parameters and aging behavior*. Journal of Applied Physics, 1995. **78**(2): p. 962-968.
28. Doljack, F.A. and R.W. Hoffman, *The origins of stress in thin nickel films*. Thin Solid Films, 1972. **12**(1): p. 71-74.
29. Hoffman, R.W., *Stresses in thin films: The relevance of grain boundaries and impurities*. Thin Solid Films, 1976. **34**(2): p. 185-190.
30. Freund, L.B. and S. Suresh, *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution*. 2004: Cambridge University Press.
31. Thornton, J.A., *High Rate Thick Film Growth*. Annual Review of Materials Science, 1977. **7**(1): p. 239-260.
32. Windischmann, H., *Intrinsic stress in sputter-deposited thin films*. Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, 1992. **17**(6): p. 547-596.
33. Amotchkina, T., et al., *Stress compensation with antireflection coatings for ultrafast laser applications: from theory to practice*. Optics Express, 2014. **22**(24): p. 30387-30393.
34. Bifano, T.G., et al., *Elimination of stress-induced curvature in thin-film structures*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2002. **11**(5): p. 592-597.
35. Wang, J. and R.L. Maier. *Correlation between mechanical stress and optical property of SiO₂/Ta₂O₅ multilayer UV narrow band filter deposited by plasma ion-assisted deposition*. 2005.
36. Su, X., et al., *In-Situ Stress Measurement during Heat Treatment of Amorphous Tantalum Oxide*. ECS Journal of Solid State Science and Technology, 2015. **4**(7): p. N64-N69.
37. Tang, C.-J., et al., *Effect of thermal annealing on the optical properties and residual stress of graded-index-like films deposited by radio-frequency ion-beam sputtering*. Applied Optics, 2011. **50**(9): p. C62-C68.
38. Eugen, C.A. *Spectrophotometry: principle and applications*. in *Workshop. Environment*. 2013.
39. Jepsen, P.U., et al., *Metal-insulator phase transition in a V_{2}O_3 thin film observed with terahertz spectroscopy*. Physical Review B, 2006. **74**(20): p. 205103.
40. Kirkpatrick, S., *Percolation and Conduction*. Reviews of Modern Physics, 1973. **45**(4): p. 574-588.
41. Rozen, J., et al., *Two-dimensional current percolation in nanocrystalline vanadiumdioxide films*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(8): p. 081902.
42. Stewen, C., et al. *Yb: YAG thin disk laser with 1 kW output power*. in *Advanced Solid State Lasers*. 2000. Optical Society of America.
43. Connell, G., *Optical properties of amorphous semiconductors*, in *Amorphous Semiconductors*. 1979, Springer. p. 73-111.
44. Davis, E., *States in the gap and defects in amorphous semiconductors*, in *Amorphous semiconductors*. 1979, Springer. p. 41-72.
45. Fredrickson, J., et al., *Effects of thermal annealing on the refractive index of amorphous silicon produced by ion implantation*. Applied Physics Letters, 1982. **40**(2): p. 172-174.
46. Romanov, S. and L. Smirnov, *Voids in ion-implanted silicon*. Radiation Effects, 1978. **37**(1-2): p. 121-126.
47. Aspnes, D.E., *Optical properties of thin films*. Thin solid films, 1982. **89**(3): p. 249-262.
48. Bischoff, M., et al., *Postdeposition treatment of IBS coatings for UV applications with optimized thin-film stress properties*. Applied optics, 2014. **53**(4): p. A212-A220.

Vilnius University
Faculty of Physics
Department of Quantum Electronics

Nerijus Jurkūnas

Investigation of stresses and optical properties of metal oxide mixture thin films
formed by ion beam sputtering technology

SUMMARY

New and more complex requirements for multilayer optical coatings are raised due to development of laser technology. Flatness, which is determined by stresses within thin layer of the coating, is one of the important properties of optical components for precise laser systems. Metal oxides mixtures could be possible solution for stress suppression, since in this case new material is created with different refractive index and stress properties. Stresses within deposited thin films could also be modified by annealing process. Al_2O_3 - SiO_2 mixture with small fraction of alumina could be one of the most perspective combination for SiO_2 thin film replacement, since refractive index and extinction coefficient of Al_2O_3 are relatively small. In this investigation thin films of different volume fraction of Al_2O_3 - SiO_2 mixtures are formed using ion beam sputtering technology. Experimental samples were annealed at different temperatures, refractive indices and stresses were evaluated. Study revealed that all mixtures had smaller compressive stresses comparing to pure Al_2O_3 and SiO_2 materials after annealing at 300°C temperature. Annealing to even higher temperatures has resulted in tensile stresses for all mixtures. Refractive index has also decreased after annealing for all different Al_2O_3 - SiO_2 mixtures. Investigation showed that mixture of 8% Al_2O_3 volume fraction and SiO_2 could successfully replace pure SiO_2 layers within the multilayer optical mirrors, where stresses should be compensated.