

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Audrius Valavičius

Kompleksinių plonų sluoksnių formavimas interferencinių dangų taikymams

Magistro projektas

Vadovas Doc. dr. Mindaugas Andrulevičius Konsultantas J.m.d. Tomas Tolenis

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS MATEMATIKOS IR GAMTOS MOKSLŲ FAKULTETAS

Kompleksinių plonų sluoksnių formavimas interferencinių dangų taikymams

Magistro projektas Taikomoji fizika (kodas 621F3005)

Vadovas

Doc. dr. Mindaugas Andrulevičius 201- 05-27 **Recenzentas** Doc. dr. Jurgita Čyvienė

2016-05-27

Projektą atliko MGTFM-4 stud. Audrius Valavičius 2016-05-27

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Matematikos ir gamtos mokslų

(Fakultetas)

Audrius Valavičius

(Studento vardas, pavardė)

Taikomoji fizika (kodas 621F3005)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

"Kompleksinių plonų sluoksnių formavimas interferencinių dangų taikymams"

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

Patvirtinu, kad mano, **Audriaus Valavičiaus**, baigiamasis projektas tema "Metalųdielektrinės dangos" yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

TURINYS

Pa	Paveikslų sąrašas								
SANTRAUKA7									
S	UMM	ARY	8						
ĮV	ĮVADAS9								
1	Plo	Plonų sluoksnių augimo mechanizmai11							
2 Plonos kompozitinės dangos									
	2.1	Perkoliacijos efektas1							
	2.2	Parametrai darantys įtaką besiformuojančioms salelėms	16						
	2.2	2.1 Storio įtaka metalinių salelių formavimui	18						
3	Plo	nų dangų formavimo metodai	19						
	3.1	Terminis garinimas	20						
	3.1	.1 Varžinis garintuvas	20						
	3.1	.2 Garinimas elektronų spinduliu	21						
	32	Dulkinimo technologijos	22						
4	4 Optiniu parametru charakterizavimas								
5	Me	alo dielektriniu dangu taikymai	 25						
6	Tvr	imo metodai	25						
	6.1	Spektrofotometras	25						
	6.2	Medžiagu optiniu konstantu charakterizavimas	-0 26						
	6.3	Profilometras	 27						
7	Eks	perimento metodika	27						
	7.1	Padėklo paruošimas	27						
	7.2	Eksperimentu garinimo eiga	28						
8	Rez	rultatai ir jų aptarimas	32						
	8.1	Matematinio modeliavimo rezultatai	32						
	8.2	Metalo salelių optinių savybių tyrimas esant skirtingiems garinimo parametrams	34						
	8.3	Optinių konstantų charakterizavimas	36						
	8.4	Spektro daliklių formavimo rezultatai	39						
Iš	vados	ir pagrindiniai rezultatai	42						
N	audot	a literatūra	43						

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Fizikinės ir cheminės adsorbcijos energijos ir jų priklausomybė nuo atstumo iki paviršiaus
atomo [4]12
2 pav. Paviršiaus laisvosios energijos tankis tarp: γ_{13} – padėklo ir garų fazės; γ_{12} – padėklo ir
užuomazgos; γ_{23} –užuomazgos ir garų fazės12
3 pav. Chematinis augimo mechanizmų vaizdas: a) Frank-Van derMerwe; b) Volmer'io ir
Weber'iomechanizmas; c) Stranskio ir Krastanovo augimo mechanizmas [5]13
4 pav. Ag metalo pralaidumo spektrai (kairėje) ir schematinis struktūros vaizdas (dešinėje) [7] 14
5 pav. Perkoliacijos sistemos 50x50 vaizdas esant skirtingoms užpildymo tikimybėms N. Juodi
kvadratėliai žymi užpildytas vietas, balti – tuščias [10]15
6 pav. Ag sluoksnio optinio pralaidumo grafikas nuo garinimo laiko. Garavimo greitis 0,1 Å/s.16
7 pav. Sidabro salelių vaizdai, gauti elektroniniu pralaidumo mikroskopu, užgarinus 4 nm storio
dangą ant skirtingos temperatūros padėklų. Mastelis atitinka 20 nm [14]17
8 pav. Lūžio rodiklio (kairėje) ir sugerties koeficiento (dešinėje) priklausomybė nuo bangos
ilgio, trijų sluoksnių struktūroje su skirtingo storio sidabro sluoksniu: S1 – 3 nm; S2 –
6 nm; S3 – 9 nm; S4 – 11 nm; S5 – 12 nm; S6 – 13,5 nm; S7 – 15 nm; S8 – 18 nm [3] 18
9 pav. Principinės plonų dangų formavimo schemos: a) fizikinis nusodinimas iš garų fazės [22];
b) cheminis nusodinimas iš garų fazės [23]19
10 pav. Elektronų pluošto garintuvo schema [4]
11 pav. Galimi medžiagų maišymo būdai [2]23
12 pav. Maxvell-Garnett'o teorijos iliustravimas [4]
13 pav. 20 % spektro daliklis nuo 500 nm iki 900 nm bangų intervalui. Naudojant tik oksidus
struktūra sudaryta iš 31 sluoksnio; naudojant oksidus ir plonus kompozitinius sluoksnius
iš 725
14 pav. principinė spektrofotometro schema
15 pav. Garinimo sistema "VERA 1100": 1,2 – elektronų pluošto garintuvau; 3 – rezistyvinis
garintuvas; 4,5,6 – kvarciniai rezonatoriai; 7 – kupolas su bandiniais
16 pav. Principinė optinio monitoringo schema: 1) kupolas; 2) detektorius; 3) šviesos šaltinis
[27]
17 pav. Sidabro efektinių optinių konstantų priklausomybės nuo bangos ilgio esant skirtingiems:
tūrio užpildymo faktoriams a) ir b); dalelių formoms c) ir d); aplinkos lūžio rodikliams
e) ir f)
18 pav. Ag salelių optinių savybių priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingam vakuumui:
a) atspindžio; b) Pralaidumo34

bangos ilgio......40

Audrius Valavičius. Kompleksinių plonų sluoksnių formavimas interferencinių dangų taikymams. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Mindaugas Andrulevičius; Kauno technologijos universitetas, Matematikos ir gamtos mokslų fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fizikiniai mokslai, Fizika – 02P

Reikšminiai žodžiai: salelės, plonos dangos, garinimas elektronų spinduliu, sidabras.

Kaunas, 2016. 40p.

SANTRAUKA

Tobulėjant lazerinių ir optinių sistemų technologijoms keliami vis aukštesni kokybės reikalavimai optiniams elementams. Šie elementai formuojami naudojant didelio ir mažo lūžio rodiklio skaidrius metalų oksidų sluoksnius. Tam tikrų optinių dangų formavimui naudojant vien tik metalų oksidų sluoksnius, gaunamos daugiasluoksnės struktūros, kurias, technologiniu požiūriu, sudėtinga užgarinti.

Vienas iš esamų iššukių optinių elementų formavime yra plačiajuosčio spektrinio daliklio gamyba. Įprastai šie dalikliai sudaromi užgarinant daugiau kaip 20 skaidrių dielektrinių sluoksnių. Tačiau taip suformuotos bendros dangos optinės charakteristikos labai jautrios storių paklaidoms.

Šių spektrinių daliklių formavimui palengvinti puikiai tiktų ploni kompleksiniai sluoksniai sudaryti iš metalo salelių ir dielektrinių sluoksnių. Šie sluoksniai pasižymi selektyvia sugertimi. Dėl santykinai didelio plonų kompleksinių dangų lūžio rodiklio ir sugerties koeficiento, plačiajuosčius spektro daliklius būtų galima suprojektuoti ir suformuoti panaudojus tik 7 sluoksnius. Tačiau plonų metalų sluoksnių optinės konstantos labai priklauso nuo formavimo parametrų, todėl šio darbo tikslas išnagrinėti plonų kompleksinių sluoksnių sluoksnių sluoksnių sluoksnių sluoksnių sluoksnių sluoksnių pritaikymo galimybes plačiajuosčių spektrinių daliklių formavimui.

Sluoksnių formavimui naudojant terminį nusodinimą iš garų fazės, įvertintas technologinių parametrų poveikis plonų Ag sluoksnių augimui. Taip pat suformuotos daugiasluoksnės struktūros, naudotos efektinėms optinėms dangoms konstantoms nustatyti. Panaudojus ta pačią nusodinimo technologiją suformuojti plačiajuosčiai spektriniai dalikliai. Garinimai atlikti aukštame vakuume, naudojant terminius garintuvus. Plonų kompleksinių sluoksnių efektinių optinių konstantų charakterizavimui panaudotas "OptiLayer" programinis paketas.

Nustatyta tendencija, kad dalelių dydžių pasiskirstymas mažėja, temperatūrai didėjant nuo 100 °C iki 300 °C, o vakuumui kintant nuo 1,5*10⁻⁴ mbar iki 3*10⁻⁶ mbar. – didėja. Ištirta, kad perkoliacijos reiškinys pasireiškia kai efektinis Ag storis lygus 5 nm. Užgarinti spektriniai dalikliai gerai sutampa su teoriniais rezultatais. tai leidžia plonas kompleksinias dangas panaudoti plačiajuosčių spektrinių daliklių formavimui.

Valavičius, Audrius. *Application of Thin Combined Films for Interference Coatings*: *Master*'s thesis in apply physics / supervisor assoc. prof. Mindaugas Andrulevičius. The Faculty of mathematics and natural science, Kaunas University of Technology.

Research area and field: Physical sciences, Physics - 02P

Key words: MIF's, Evaporation, optical coatings, silver

Kaunas, 2016.43 p.

SUMMARY

More and more optical elements are used in lasers and optical systems. One of the main element in these system are component with optical coatings. In general formation of optics coatings are done using high and low refractive index metal oxides. These materials are stacked together in multilayer film and in some cases formation of such structure are very complex and require high precision.

One of the problems in optic is the formation of broadband neutral beam splitter. This optical coating consists of more than twenty layers, which thickness errors are very sensitive to film optical parameters.

Metal island films (MIFs) consist of the metal clusters deposited on a substrate surface. Such coatings show unique optical properties due to the surface plasmon resonance of the clusters. These properties might be used for formation of broadband neutral beam splitter by decreasing the number of layer. Using MIF the number of layers decreases more than 3 times, but MIF optical characteristics depend on film growth parameters. Main goal of this work is to investigate the application of metal island film in broadband beam splitters.

Metal island films of Ag on glass substrates were fabricated by the e-beam evaporation technique. Consideration was given to dependence of silver island films evaporation parameters and characterization methods.

A narrow formation of absorption band peak was noticed when substrate temperature was increased from 100 $^{\circ}$ C to 300 $^{\circ}$ C and the vacuum level decreased from 1,5*10⁻⁴ mbar to 3*10⁻⁶ mbar. These findings were explained by the differences in statistical distribution of shapes and sizes of the obtained silver islands. Percolation effect was observed when silver film reaches the thickness of more than 5 nm. The formation of broad band beam splitter show good agreement for theoretical calculation which can lead it to an application of MIF in such coatings.

ĮVADAS

Šiuo metu dažnai kuriamos naujos optinės sistemos, kurių viena iš sudedamųjų dalių yra nestandartiniai optiniai elementai. Tokių elementų kūrimui dažnai naudojamos skaidrios dielektrinės medžiagos, tačiau dėl riboto medžiagų pasirinkimo iškyla technologiniai keblumai, kurie neleidžia suformuoti optinių elementų, atitinkančių reikiamus reikalavimus.

Optikos srityje vienas iš dabartiniu metu esančių iššūkių yra interferencinių spektro daliklių gamyba. Šiems spektro dalikliams naudojamos sudėtingos daugiasluoksnės struktūros sudarytos iš daugiau negu 20 sluoksnių. Šių dangų optinės charakteristikos labai jautrios atskirų sluoksnių storio paklaidoms. Tad siekiant išlaikyti tikslumą, garinimui naudojama dulkinimo jonų pluoštu technologija. Tačiau tokios technologijos pritaikymas medžiagoje sukelia nepageidaujamus didelius vidinius įtempimus.

Egzistuojančią problemą gali išspręsti plonos kompleksinės dangos, kurios pasižymi selektyvia sugertimi, dideliu lūžio rodikliu ir sugerties koefcientu[1,2]. Norint pritaikyti šiuos plonus kompleksinius sluoksnius, optinių elementų gamyboje, visų pirma reikia ištirti jų formavimo ypatumus. Kadangi sluoksnių optinės konstantos gali būti keičiamos plačiame diapazone, priklausomai nuo formavimo parametrų [3], todėl tokie sluoksniai yra patrauklūs optinių elementų gamyboje. Šiuo atveju jie suteiktų galimybę pakeisti sudėtingas optinių dizainų struktūras daug paprastesniais ir technologiniu atžvilgiu lengviau įgyvendinamais. Dėl šios priežasties projektiniame darbe yra įvertinamos metalinių sluoksnių panaudojimo galimybės interferencinių spektro daliklių gamyboje. Taip pat ištirtos plonų kompleksinių sluoksnių priklausomybės nuo garinimo parametrų bei atliktas teorinis modeliavimas. Suformuotos ir charakterizuotos plonos kompleksinės dangos. Suformuoti interferenciniai spektriniai dalikliai.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tikslas:

Ištirti metalo-dielektrinių dangų panaudojimo galimybes spektrinių filtrų formavimui.

Uždaviniai:

- Ištirti metalo salelių formavimosi priklausomybes nuo technologinių garinimo parametrų.
- Nustatyti suformuotos struktūros su metaliniu sluoksniu optinių konstantų priklausomybes nuo dangos sudėties.
- Suformuoti interferencinį spektro daliklį naudojant metalo-dielektrines dangas.

1 PLONŲ SLUOKSNIŲ AUGIMO MECHANIZMAI.

Analizuojant plonus sluoksnius derėtų pradėti nuo dangos formavimo. Šiuo atveju dangos formavimui medžiaga yra paverčiama į garų fazę, ją garinant arba nudulkinant. Medžiagą pavertus į garų fazę, yra svarbus jos pernešimas nuo šaltinio iki kondensacijos vietos. Terminiu būdu išgarintų dalelių energija yra mažesnė nei 0,4 eV. Todėl susidurdamos su aplinkoje esančiais dujų atomais dalelės praranda energiją ir srautas yra išsklaidomas. Toks pernašos procesas tampa labiau panašus į pagreitintą difuziją, kuri, lyginant su difuzija kietuose kūnuose, yra kelis kartus greitesnė. Norint sumažinti dalelių išsklaidymą ir paspartinti jų pernašą nuo šaltinio iki padėklo garinimo procesas atliekamas praretintose dujose. Tokiu atveju garinimas yra atliekamas vakuume (nuo $1,5*10^{-4}$ iki $1*10^{-5}$ mbar), dėl ko padidėja dalelės laisvojo lėkio nuotolis. Laisvasis lėkio nuotolis - tai kelias kurį dalelė nueina iki susidūrimo su kita dalele. Dujos kameroje yra praretinamos tiek, kad dalelės laisvasis kelias būtų didesnis nei atstumas nuo šaltinio iki padėklo, todėl dalelės paviršių pasiekia neišsklaidytos. Laisvąjį dalelės lėkį λ galime aprašyti tokia formule[4,5]:

$$\lambda_{i} = \left(\sqrt{2\pi}d_{i}^{2} * N_{i} + \frac{1}{4}\pi(d_{i} + d_{A})^{2} * \frac{p_{A}}{kT}\left(1 + \frac{M_{i}}{M_{A}}\right)^{\frac{1}{2}}\right)^{-1}; (1)$$

Čia: N_i – pernešamų molekulių koncentracija; M_A ir M_i – dujų ir pernešamų dalelių molinės masės; d_A ir d_i – molekulių skersmuo, p_A – dujų slėgis; k – Bolcmano konstanta; T - temperatūra.

Kaip matome iš formulės, dalelės laisvasis lėkio nuotolis, didinant aplinkos slėgį ir temperatūrą mažėja ir atvirkščiai. Taip pat laisvasis lėkio kelias priklauso nuo liekamųjų dujų kameroje, todėl esant tokiam pačiam kiekiui didesnės atominės masės dalelėms pvz. argono, laisvasis lėkio nuotolis bus trumpesnis nei esant tokiam pačiam kiekiui deguonies.

Išgarintos dalelės link padėklo gali sklisti skirtingais kampais ir energijomis. Priklausomai nuo energijos, kuria ji susiduria su padėklo paviršiumi, dalelė gali prilipti (tapti adsorbuota) arba būti atspindėta. Prilipimo tikimybę nusako adsorbcijos koeficientas α_k , kuris priklauso nuo: garinamos medžiagos, padėklo savybių ir temperatūros. Prilipimo atveju vyksta fizikinė adsorbcija. Fizikinės adsorbcijos sąveikos energija yra nedidelė, ji prilyginama Van der Valso jėgoms (žiūrėti 1 pav.), todėl adsorbuoti atomai migruoja paviršiuje net esant žemai padėklo temperatūrai. Šis fizikinis procesas vadinamas paviršine difuzija. Adsorbuota dalelė, gavusi papildomos energijos, iš netamprių susidūrimų su kitomis dalelėmis arba padėklo šiluminės energijos, gali desorbuoti arba, jeigu energijos kiekis viršija cheminės adsorbcijos ryšio energiją yra keliasdešimt kartų didesnė nei fizikinės adsorbcijos ir artima cheminio ryšio energija [1,2].



1 pav. Fizikinės ir cheminės adsorbcijos energijos ir jų priklausomybė nuo atstumo iki paviršiaus atomo [4]

Kiekvienos sistemos formavimasis pagrįstas mažiausios energijos principu. Todėl ir kondensacijos procesas nėra išimtis. Vykstant paviršinei difuzijai, dalelės, susidurdamos viena su kita, gali sudaryti naujos fazės užuomazgas. Susidariusios naujos fazės užuomazgos stengiasi įgauti tokią formą, kurios laisvoji energija būtų mažiausia. Pačios užuomazgos laisvoji energija

priklauso nuo jos paviršiaus ploto ir skiriamųjų paviršiaus energijos tankių (žiūr. 2 pav.). Iš pradžių augant užuomazgai paviršinė laisvoji energija taip pat didėja, todėl susidariusi užuomazga nėra stabili, tačiau priklausomai nuo aplinkos parametrų (temperatūros, slėgio) ir paviršinių fliuktuacijų užuomazga gali padidėti iki kritinių matmenų, prie kurių paviršinė energija imtų mažėti, tuomet užuomazga tampa stabili. Susidariusi stabili užuomazga priklausomai nuo skiriamųjų paviršinių energijos tankių tarp padėklo ir garų fazės – γ_{13} ,



2 pav. Paviršiaus laisvosios energijos tankis tarp: γ_{13} – padėklo ir garų fazės; γ_{12} – padėklo ir užuomazgos; γ_{23} –užuomazgos ir garų fazės

padėklo ir užuomazgos - γ₁₂, užuomazgos ir garų fazės – γ₂₃, gali formuoti trijų tipų dangas [5]:
1) Kai γ₂₃> γ₁₃ + γ₁₂ dangai energetiškai palankiau formuotis salelėmis. Šis sluoksnių formavimosi mechanizmas vadinamas Volmer'io ir Wėber'io vardu (žiūr. 3 pav. b). Taip dažniausiai formuojasi dangos, kurių garinama medžiaga ir padėklas nėra giminingos. Įprastai taip auga gryni metalai, nusodinami ant oksidų. Gaunamų dangų šiurkštumas siekia keletą nanometrų. Šio mechanizmo augimo pradžioje paviršių pasiekia pavienės dalelės, kurios yra adsorbuojamos atsitiktinėse paviršiaus vietose ir migruoja. Kadangi padėklo

paviršius nėra idealus, o pilnas defektų, dalelės, dėl energetiškai palankių sąlygų, kaupiasi

paviršinių defektų vietose. Dėl didėjančio adsorbuotų dalelių skaičiaus formuojasi metastabilių užuomazgų centrai. Šiems augant, užuomazgų centrai iš metastabilių būsenų pereina į stabilias. Vėlesniu dangos evoliucijos etapu augant užuomazgoms dalelės prie jų prisijungia ne vien migruodamos paviršiuje, bet ir iš garų fazės. Todėl prasideda spartus užuomazgų augimas. Dėl savo padidėjusių matmenų, užuomazgos ima susilieti su kitomis, prasideda koalesencija. Vykstant koalesencijai susidaro įvairių formų nuo 5nm iki 20 nm dydžio kanalai. Neužpildytuose kanaluose vėl susidaro užuomazgos, kurios augdamos po ilgesnio laiko tarpo visiškai užpildo kanalus ir sudaro ištisinį sluoksnį. Šis sluoksnis paprastai susidaro užgarinus medžiagos kiekį, kuris atitinka 20 nm storį [2,3].



3 pav. Chematinis augimo mechanizmų vaizdas: a) Frank–Van derMerwe; b) Volmer'io ir Wėber'iomechanizmas; c) Stranskio ir Krastanovo augimo mechanizmas [5]

2) Kai γ₁₂>γ₁₃ + γ₂₃, dalelių ryšio energija didesnė tarp užuomazgos atomo ir padėklo nei tarp atskirų užuomazgos atomų. Todėl formuojasi danga kurią gerai apibūdina Frank–Van der Merwe augimo mechanizmas. Frank–Van der Merwe teigia, kad, kai γ₁₂>γ₁₃ + γ₂, danga paviršiuje formuosis x ir y kryptimis, dangos atomai jungsis horizontaliai ir tik užsipildžius pirmą sluoksnį pradės formuotis antrasis sluoksnis ir t.t. dėl šios priežasties susidaro lygios dangos, jų šiurkštumas neviršija padėklo šiurkštumo, kuris yra iki 1 nm. Taip dažniausiai formuojasi homogeniškos medžiagos. Šis augimo mechanizmas taip pat naudojamas epitaksinių sluoksnį [5,2].

Taip pat yra ir tarpinis dangos augimo mechanizmas tarp ankščiau minėtų. Tai yra plačiausiai paplitęs Stranski–Krastanovo (žiūr. 3 pav. c) dangų formavimosi mechanizmas, kurio metu danga iš pradžių formuojasi sluoksnis po sluoksnio. Užaugus keliems monosluokniams dangoje susidaro vidiniai įtempiai, kurie sudaro nepalankias sąlygas formuotis kitiems monosluoksniams. Todėl norint juos kompensuoti danga ima formuotis salelių pavidalu, norėdama kompensuoti vidinius įtempius [5,6].

2 PLONOS KOMPOZITINĖS DANGOS

Dažniausiai garinant plonus metalų sluoksnius ant dielektrikų dangos formuojasi salelių pavidalu (žiūr. 1 skyrių). Dėl to pastebėta, kad užgarinus ploną metalo sluoksnį, kuris yra nuo kelių iki kelių dešimčių nanometrų storio (pavyzdžiui sidabro), pralaidumo spektras gerokai pasikeičia, lyginant jį su tokio pat storio suformuotu ištisiniu sluoksniu (žiūrėti 4 pav.).



4 pav. Ag metalo pralaidumo spektrai (kairėje) ir schematinis struktūros vaizdas (dešinėje) [7]

Kaip matome 4 paveiksle, sumodeliuoto keleto nanometrų ištisinio Ag sluoksnio pralaidumas matomoje ir artimojo infraraudonųjų spindulių spektro dalyje didesnis negu 70%. Kai tuo tarpu tokio pat storio užgarintas plonas sidabro sluoksnis pasižymi selektyvia sugertimi matomoje spektro dalyje. Taip atsitinka nes užgarinus ploną metalo sluoksnį, formuojasi ne ištisinis sluoksnis, bet salelės (Volmero-Wėberio augimo mechanizmas). Tokios dangos, kai tarp dviejų dielektrinių sluoksnių yra įterpiamas plonas gryno metalo sluoksnis, kurio storis siekia keletą nanometrų, tačiau nėra susidaręs ištisinis sluoksnis, vadinamos plonomis kompozitinėmis dangomis. Metalo ištisinis sluoksnis susidaro, kai užgarintos dangos storis būna didesnis nei keliasdešimt nanometrų.[2,6].

Metalų plonuose sluoksniuose pasireiškia selektyvi sugertis. Taip atsitinka, nes susidariusios salelės yra apsuptos sluoksniu nelaidžios krūviui medžiagos, pavyzdžiui oru arba metalo oksidu. Tuo metu kai į tokią ploną kompleksinę dangą krenta elektromagnetinė banga, jos elektrinis laukas veikia laisvuosius elektronus, esančius vienoje nuo kitos izoliuotose metalo

salelėse. Laisvieji krūvininkai veikiami Lorenco jėgos pradeda judėti. Kadangi saleles supa dielektrikas elektronų judėjimas dalelės viduje yra apribotas. Dėl šios priežasties susidaro dipolinis momentas, kuris krūvininkus veikia grąžinančia jėga. Sumoje mes gauname osciliuojančią sistemą, kurios svyravimų dažnis ω priklauso nuo salelės matmenų. Jeigu salelėje esančių elektronų svyravimų dažnis ω_e sutampa su krintančios elektromagnetinės bangos elektrinio lauko svyravimų dažniu ω_{λ} , įvyksta rezonansas ir sklindanti banga yra sugeriama [8].

2.1 Perkoliacijos efektas

Perkoliacijos efektas pasireiškia plonuose metaliniuose sluoksniuose, kai formuojantis dangai augančios salelės didėja ir pradeda jungtis į didesnius geometrinius darinius, prieš susidarant ištisiniam sluoksniui. Tuo metu dangos savybės pasikeičia (pvz. metalinės dangos varžą greitai sumažėja) [9]. Patį efektą matematiškai galima apibūdinti kaip sistemą, sudarytą iš matricos, kuri užima tam tikrą plotą ir yra sudaryta iš užpildytų – juodų ir neužpildytų – baltų, langelių (5 paveikslas). Tarkime, kad langeliai užpildomi atsitiktine tvarka, neatžvelgiant į jau užpildytas vietas. Į grupes jie gali susijungti tik langelio kraštinėmis. Tokios sistemos užpildymo tikimybę galima išreikšti dydžiu *N*, kuris lygus užpildytų vietų skaičiui padalintam iš visų vietų skaičiaus. Tokiu atveju neužpildymo tikimybė bus lygi *N*-1.



5 pav. Perkoliacijos sistemos 50x50 vaizdas esant skirtingoms užpildymo tikimybėms *N*. Juodi kvadratėliai žymi užpildytas vietas, balti – tuščias [10].

Kai užpildymo tikimybė maža (N < 0,1) (5 pav. a)) sistemoje turėsime pavienes izoliuotas užpildytas vietas ir mažas susijungusias grupes. Kai sistemos užpildymo tikimybė didėja, paviršiuje susidaro vis didesnės grupės, kurios susilieja tarpusavyje, sudarydamos įvairių formų geometrines figūras (5pav. b) ir c)). Kai užpildymo tikimybė N > 0,59 (5 pav. d) paviršiuje trumpesnės grupės susijungia tarpusavyje ir sudaro ilgą perkoliacijos grupę, kuri išskirta 5 paveikslo e) dalyje. Ši grupė nusidriekia per visą paviršių, nuo vieno krašto iki kito. Toks reiškinys, kai susidaro kanalas per visą paviršių, yra vadinamas perkoliacijos slenksčiu. Esant šiam reiškiniui sistemos savybės pasikeičia. Pvz. perkoliacijos reiškiniu aiškinamas metalinio sluoksnio elektrinio laidumo atsiradimas [7,8].

Šia perkoliacijos sistema galime taikyti ir metalų-dielektrinėms dangoms. Šiuo atveju N dydis atitinka paviršiaus užpildymo faktoriu. Kai šis dvdis mažesnis nei perkoliacijos slenkstis (N < 0.59) paviršiuje formuojasi pavienės salelės, kurios pasižymi plazmoniniu todėl dangoje efektu, pasireiškia netiesinė sugertis. Tačiau kai (N > 0.59) paviršiuje susidaro struktūros, kurių matmenys yra didesni nei bangos ilgis λ , plazmoninis efektas išnyksta ir netiesinė sugertis pakinta i tiesine. O kai danga yra arti perkoliacijos slenksčio, dangos optinis pralaidumas nepriklauso nuo dangos storio, nes vyraujanti plazmoninė sugertis, pradeda nykti ir ima vyrauti Drudės modelis [9,11–13].



6 pav. Ag sluoksnio optinio pralaidumo grafikas nuo garinimo laiko. Garavimo greitis 0,1 Å/s.

2.2 Parametrai darantys įtaką besiformuojančioms salelėms

Metalų dielektrinių dangų savybės priklauso nuo daugelio parametrų: salelių dydžio, padėklo temperatūros ir pačio padėklo tipo. Todėl, norint pagaminti tikslią dangą, su reikalingomis optinėmis savybėmis, būtina susipažinti su parametrais, kurie veikia metalų salelių formavimąsi.

Kaip jau aptarta ankščiau (žiūrėti 1 skyrių), išgaravusios dalelės energija neviršija 0,4 eV. Todėl dalelės, adsorbuotos ant padėklo, migruoja nedaug. Dėl padėklo temperatūros pokyčių, paviršinės difuzijos aktyvacijos energija keičiasi, tad dalelė paviršiuje per tą patį laiko tarpą gali nukeliauti skirtingą atstumą. Kai padėklo temperatūra aukšta, siekia 200 °C, dalelė paviršiuje difunduoja didesnį kelią, nei esant kambario temperatūrai. Dalelės nueitas atstumas per laiko tarpą aprašomas Einšteino lygtimi:

$$X = 2\sqrt{Dt_1}; \qquad (2)$$

Čia X – dalelės nueitas atstumas iki desorbcijos; t_1 – dalelės gyvavimo trukmė iki desorbcijos; D - paviršinės difuzijos koeficientas. Pastarasis išreiškiamas formule:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{kT}};$$
 (3)

Čia E_D – paviršinė difuzijos aktyvacijos energija, kuri priklauso nuo temperatūros ir yra apie keturis kartus mažesnė už tūrinę difuzijos aktyvacijos energiją; k – Bolcmano konstanta; T – padėklo temperatūra, K; D_0 – pastovioji, kuri priklauso nuo difunduojančių adatomų šuolių nuotolio ir paviršinių atomų svyravimo dažnio [4].

Dalelei didėjant, didėja tikimybė jai prisijungti prie jau esamos stabilios užuomazgos arba sudaryti naują, susiduriant su kitomis dalelėmis, kai pailgėja dalelės nueitas kelias iki desorbcijos. Tai matyti ir iš eksperimentinių rezultatų, kurie pateikti [14,15] šaltiniuose. Išanalizuokime vieną iš jų.

Pateiktame 7 paveiksle eksperimento metu buvo suformuota trijų sluoksnių danga. Formuojant danga ant stiklo padėklo buvo užgarintas 3 nm storio aliuminio oksido sluoksnis ant kurio užgarintas 4 nm storio gryno sidabro sluoksnis, o ant viršaus dar vienas 3 nm storio aliuminio oksido sluoksnis. Iš pateiktų nuotraukų (žiūr. 7 pav.) matyti, kad padėklui esant kambario temperatūros formuojasi netvarkingos struktūros sidabras. Kai garinimai atliekami



7 **pav.** Sidabro salelių vaizdai, gauti elektroniniu pralaidumo mikroskopu, užgarinus 4 nm storio dangą ant skirtingos temperatūros padėklų. Mastelis atitinka 20 nm [14]

pakaitinus padėklą iki 100 °C, salelės išsidėsto tvarkingiau, kaip teigia autorius, mažėja dydžių pasiskirstymas, formuojasi labiau sferinės formos [14]. Šis dėsningumas dar labiau išryškėja kai padėklo temperatūra padidinama iki 200 ir 300 °C. Dėl šios priežasties gamybos metu, keičiant temperatūrą galime gauti reikalingas dalelių formas ir pasiskirstymus. Tačiau reikia atsižvelgti ir

į tai jog temperatūros nekontroliavimas garinimo metu gali sukelti nepageidaujamus nukrypimus, tad viso garinimo proceso metu būtina užtikrinti stabilią temperatūrą.

2.2.1 Storio įtaka metalinių salelių formavimui

Atlikus mokslinių straipsnių apžvalgą matoma tendencija, kad, formuojant plonas kompozitines dangas, garinimo metu svarbu kontroliuoti užgaravusį metalo kiekį. Šiam tikslui pasiekti daugeliu atveju naudojama kvarcinio rezonatoriaus sistema, kuri paremta pjezoelektrinio efekto veikimu [16]. Šioje sistemoje naudojamas rezonansiniu dažniu virpantis kvarcinis pjezo elementas. Garuojant medžiagai kvarco rezonanasinis dažnis kinta, priklausomai nuo užgaravusios medžiagos kiekio. Žinant garuojančios medžiagos tankį ir pjezo elemento plotą ant kurio garuoja medžiaga, panaudojus matematines išraiškas, galime apskaičiuoti užgaravusios medžiagos storį. Tačiau, dėl medžiagos formavimosi salelėmis, užgaravusio metalo storis nėra lygus realiam medžiagos storiui, kadangi tarp salelių lieka neužpildyti metalu tarpai. Todėl moksliniuose straipsniuose vietoje storio yra įvedama efektinio storio sąvoka, kuri apibūdina užgaravusį medžiagos kiekį, kuris suformuotų ištisinį sluoksnį.



8 pav. Lūžio rodiklio (kairėje) ir sugerties koeficiento (dešinėje) priklausomybė nuo bangos ilgio, trijų sluoksnių struktūroje su skirtingo storio sidabro sluoksniu: S1 – 3 nm; S2 – 6 nm; S3 – 9 nm; S4 – 11 nm; S5 – 12 nm; S6 – 13,5 nm; S7 – 15 nm; S8 – 18 nm [3]

Išanalizavus mokslinius straipsnius, galime daryti prielaidą, kad, piklausomai nuo užgarinto metalo kiekio, formuojasi įvairių dydžių salelės. 8 paveiksle pateikti Tatianos V. Amotchkinos rezultatai [3], kurie buvo gauti užgarinus ir ištyrus trijų sluoksnių dangą. Pirmas ir trečias sluoksnis buvo suformuotas garinant SiO₂ medžiagą. Po pirmo silicio oksido sluoksnio buvo užgarinti skirtingo storio sidabro sluoksniai, kurie paveiksle žymimi nuo S1 iki S8, o jų storis atitinkamai: S1 – 3 nm; S2 – 6 nm; S3 – 9 nm; S4 – 11 nm; S5 – 12 nm; S6 – 13,5 nm; S7 –

15 nm; S8 – 18 nm. Tame pačiame paveiksle matoma tendencija, kad priklausomai nuo užgarintos medžiagos masės, sugerties koeficiento smailė slenkasi į ilgesnių bangų pusę. Autorius tokį slinkimąsi aiškina dėl susidariusių didesnių matmenų salelių. Dėl to elektronų svyravimo rezonansinis dažnis ω_e taip pat slenkasi į ilgesnių bangų pusę [8].

Iš 8 paveiksle pavaizduotų kreivių, matyti, kad užgarinus didesnį medžiagos kiekį formuojasi platesnės absorbcijos juosta. Šis praplatėjimas aiškinamas padidėjusiu dalelių dydžių pasiskirstymu. Kiekviena skirtingo dydžio susidariusi salelė turi savo rezonansinį dažnį, todėl sumuojant dalelių dydžių pasiskirstymą, suformuota danga absorbuos platesnį bangų diapazoną, ką ir matome 8 paveiksle pateiktuose kitų autorių rezultatuose. Analizuojamu atveju, kai užgarintos medžiagos kiekis kinta nuo 3 nm iki 18 nm, adsorbcijos smailės plotis padidėja daugiau nei tris kartus. Platesnė absorbcijos juosta nuo užgarinto medžiagos kiekio pasireiškia ir kituose analizuotuose straipsniuose [3,17–19]. Tačiau šis efektas išnyksta kai susidaro ištisinis metalo sluoksnis, kadangi atskiros salelės susilieja į didesnius darinius ir pradeda vyrauti tiesinė sugertis [14].

3 PLONŲ DANGŲ FORMAVIMO METODAI

Plonų dangų formavimo metodai skirstomi į fizikinį nusodinimą ir cheminį nusodinimą. Fizikinis nusodinimas vyksta kai taikinio medžiagai yra suteikiama šiluminė arba mechaninė energija. Pirmuoju atveju šiluminė energija yra gaunama medžiagą įkaitinus iki tam tikros specifinės temperatūros, kuriai esant ji ima intensyviai garuoti, o mechaninė energija medžiagai suteikiama paviršių bombarduojant didelės energijos jonais, dėl ko taikinio medžiaga nudulkinama, abiem atvejais medžiaga iki padėklo pernešama garų pavidalu. Dangų formavimui yra naudojamos grynos medžiagos (metalai, oksidai, fluoridai) [2,4].



9 pav. Principinės plonų dangų formavimo schemos: a) fizikinis nusodinimas iš garų fazės [22]; b) cheminis nusodinimas iš garų fazės [23]

Cheminio nusodinimo iš garų fazės metu dangos yra formuojamos iš garų fazės vykstant cheminėms reakcijoms. Šiam tikslui yra naudojami dujų reagentai. Skirtingi reagentai naudojami skirtingų dangų formavimui. Kai kurie reagentai skyla aukštoje temperatūroje kiti yra maišomi su kitais reagentais, dėl ko pradeda vykti cheminės reakcijos. Taip pat reakcijoms paspartinti gali būti naudojami katalizatoriai. Reakcijos metu susidaro medžiaga, kuri formuoja dangą ant padėklo. Taip pat reakcijos metu gali susidaryti ir šalutiniai produktai, kurie yra pašalinami iš kameros. Plačiau apie cheminį nusodinimą iš garų fazės aprašyta [24] šaltinyje.

3.1 Terminis garinimas

Dažniausiai naudojamas dangos nusodinimo būdas yra terminis garinimas vakuume [4]. Medžiaga, kuria norime padengti padėklą, vakuume įkaitinama iki palyginti aukštos temperatūros, prie kurios ji imtų intensyviai garuoti. Kadangi padėklo temperatūra žemesnė už garų, susidaręs garų srautas, pasiekęs medžiagos paviršių, kondensuojasi ant padėklo.

Norint užgarinti įvairių medžiagų dangas terminiu garintuvu vakuume, reikalingas uždaras tūris iš kurio būtų išsiurbtas oras. Vakuumui sudaryti dažniausiai naudojami dviejų pakopų vakuuminiai siurbliai. Tai gali būti rotaciniai, arba rotacinis ir kriogeninis, arba rotacinis ir difuzinis. Dažniausiai sluoksniai nusodinami kai vakuumo lygis 10⁻³ arba 10⁻⁴ Pa eilės [4,25].

Garintuvui keliami reikalavimai:

- garintuvo temperatūra turi būti tokia, kad medžiaga intensyviai garuotų.
- slėgis kameroje turi būti toks, kad išgarintų dalelių laisvasis lėkio kelias būtų didesnis nei atstumas nuo garintuvo iki padėklo.

Nusodinamų terminiu būdu sluoksnių savybės priklauso nuo daug parametrų: vakuumo lygio, padėklo temperatūros, nusodinimo greičio, atomų sklidimo link padėklo kampo, padėklo medžiagos, garinamos medžiagos dalelių būsenos. Vieni iš jų yra kontroliuojami lengvai, o kiti sunkiai arba visai nekontroliuojami [25].

3.1.1 Varžinis garintuvas

Patys paprasčiausi yra varžinio kaitinimo garintuvai. Jie dažniausiai naudojami grynų metalų, fluoridų garinimui. Šiluma, reikalinga garinamai medžiagai įkaitinti iki reikiamos temperatūros, išsiskiria elektros srovei tekant kaitintuvu. Šio tipo garintuvai pranašūs prieš kitus garinimo būdus dėl naudojamų srovės šaltinių ir valdymo paprastumo. Visus varžinius garintuvus galima suskirstyti j:

- vielinius varžinius garintuvus;
- lovelio formos varžinius garintuvus;
- tiglinius varžinius garintuvus.

Norint užtikrinti tolygų vielinio varžinio garintuvo kaitimą yra naudojama vienodo storio viela, kuriai suteikiama vienokia ar kitokia forma. Šie garintuvai turi vieną trūkumą, juos sunku pritaikyti miltelinių medžiagų garinimui. Šiam tikslui yra naudojami lovelio formos garintuvai, tačiau jiems reikalinga didesnė maitinimo srovė. Dideliems medžiagos kiekiams garinti naudojami tigliniai garintuvai. Reikia atkreipti dėmesį, kad naudojant skirtingos formos tiglius formuojamas ir skirtingų formų garų srautas, todėl gali formuotis netolygi danga [4]. Apibendrinant, varžiniai garintuvai, iš kurių gaminama medžiaga, turi pasižymėti:

- Labai mažu garų slėgiu temperatūroje, kurioje yra garinama medžiaga;
- Garinimo temperatūroje, garinama medžiaga turi drėkinti garintuvo medžiagą, kad būtų užtikrintas pakankamas šiluminis kontaktas;
- Tarp garintuvo ir garinamos medžiagos neturi vykti cheminės reakcijos, kurių metu susidarytų lakūs junginiai, kurie gali užteršti vakuuminę kamerą ir formuojamą dangą.

Dažniausia visi varžinio garintuvo tipai gaminami iš sunkialydžių metalų (W, Ta, Mo, Nb) kadangi jų lydymosi temperatūra yra palyginti aukšta su garinama medžiaga. Rezistyvinių garintuvų minusas tas, jog esant didelėms kaitinimo srovėms garintuvai įkaista tiek, kad pradeda garuoti pati tiglio medžiaga. Todėl formuojama danga yra užteršiama tiglio medžiagos dalelėmis. Taip pat kaitinama medžiaga gali spjaudytis, dėl ko padidėja taškinių defektų tikimybė formuojamoje dangoje.

3.1.2 Garinimas elektronų spinduliu

Šiuo metu naudojamas ir kitas medžiagos kaitinimo būdas, kuriame naudojamas elektronų pluoštas. Taikant šį metodą, medžiaga bombarduojama pagreitintais elektronais, kurių kinetinė energija virsta šilumine energija, tad garinama medžiaga įkaista. Elektronų spinduliui gauti yra naudojamas termoelektroninės emisijos reiškinys. Kai iš kaitinamo volframo siūlo išlėkę elektronai patenka į elektrinį lauką kur yra sufokusuojami ir įgreitinami iki norimos energijos, keičiant įtampą tarp anodo ir katodo. Greitinimo įtampa naudojama iki 10 kV. Pagreitinti elektronai įlekia į magnetinį lauką ir, veikiami Lorenco jėgos, keičia savo judėjimo kryptį, kur yra nukreipiami į garinamą medžiagą (žiūr.10 pav.). Tai leidžia garinamą medžiagą įkaitinti iki 3000 – 4000 K laipsnių temperatūros. Dėl šios priežasties elektronų pluošto garintuvai tinkami beveik visoms medžiagoms, tarp jų ir oksidams, fluoridams bei sunkialydžiams metalams garinti. Elektroniniai garintuvai yra universalūs ir tuo, kad leidžia nusodinti švarias dangas. Auginama danga nėra užteršiama pačios tiglio medžiagos kaip garinant varžiniu garintuvu, kadangi kaitinamas volframas yra patalpinamas po pačiu tigliu, o išlėkę elektronai atlenkiami 270° laipsnių kampu. Taip pat garinimui elektronų spinduliu naudojami tigliai, šaldomi vandeniu.



10 pav. Elektronų pluošto garintuvo schema [4]

Elektronų pluošto garintuvai turi ir trūkumų. Apšaudant medžiagą elektronais, vyksta antrinė emisija, todėl antriniai elektronai gali kauptis ant medžiagos ar kameros sienelių ir keisti sluoksnio augimo sąlygas. Taip pat nusodinamas dielektrinis sluoksnis gali įsielektrinti. Kai kurių dielektrinių medžiagų negalima garinti, jeigu jos yra miltelių pavidalu. Dėl įsielektrinusių atskirų dalelių veikiamų kuloninių stūmos jėgų, medžiaga gali būti išmetama iš tiglio. Norint išvengti šio reiškinio medžiagos yra karštai supresuojamos.

3.2 Dulkinimo technologijos

Medžiagos dulkinimas - tai fizikinis dangų nusodinimo metodas, kurio metu atomas yra išmušamas iš taikinio jam suteikiant mechaninę energiją. Medžiagos dulkinimo technologijas galime suskirstyti į dvi pagrindines grupes: joninius plazminius ir joninius spindulinius. Šios metodų grupės skiriasi jonų srauto sudarymo būdais. Taikant joninius plazminius dangų nusodinimo metodus, jonai ištraukiami iš plazmos ir nukreipiami į taikinį, turintį neigiamą potencialą. Nusodinant sluoksnius joniniais spinduliniais metodais, jonų srautas suformuojamas atskirame šaltinyje. Abiem atvejais išmušti medžiagos atomai turi daugiau kinetinės energijos nei terminiu būdu išgarinti, todėl ant padėklo formuojasi tankesnės. Tačiau dulkinimo technologija turi ir minusų. Dulkinant formuojasi dangos su dideliais vidiniais įtempimais, dėl kurių danga gali skilinėti, pleišėti ar atsilupti. Todėl dangas po nusodinimo reikia atkaitinti aukštoje temperatūroje. Taip pat dulkinimo metu dėl paviršiaus įsielektrinimo gali susidaryti arkiniai išlydžiai [26].

4 OPTINIŲ PARAMETRŲ CHARAKTERIZAVIMAS

Norint pritaikyti metalų dielektrines dangas praktikoje, reikia turėti teorinį įrankį, kuriuo būtų galima matematiškai aprašyti tokių dangų optines charakteristikas. Paprasčiausiu požiūriu,

krintant elektromagnetinei spinduliuotei į dangos paviršių, jos elektrinis laukas sąveikauja su dangoje esančių elektronų elektriniu lauku. Šie priklausomai nuo to ar medžiaga laidininkas ar dielektrikas, yra surišti arba laisvi. Surištiesiems elektronams apibūdinti naudojamas Lorentz'o svyravimų modelis, o laisviesiems Drude's [2]. Tačiau maišant medžiagas tarpusavyje, optines charakteristikas aprašyti tampa sudėtinga. Todėl norint palengvinti šį aprašymą yra sukurtas ne vienas modelis, kuris nusako dangos sąveiką su elektromagnetine spinduliuote. Keletas iš šių modelių yra: Mie, Drud'es, Lorentz-Lorenz'o, efektinės terpės teorija. Šie modeliai taikomi priklausomai nuo mišinio suformavimo tipo (11 pav.).



11 pav. Galimi medžiagų maišymo būdai [2]

Labiausiai išplėtota apie mažų dalelių šviesos sklaidą yra Mie teorija. Šis modelis tinka aprašyti šviesos sklaidą, kai sąveikaujančių dalelių su elektromagnetine banga dydis kinta, nuo

nanometrinių iki milimetrinių dydžių (pvz: lietaus lašų atmosferoje). Tačiau modelis turi ribinį taikymą. Dalelės turi būti sferinės ir didesnės negu 30 nm skersmens. Todėl ši teorija labiausiai taikoma koloidiniams tirpalams, o dangų augimo procesuose taikoma retai [8].





dielektrinėms 12 pav. Maxvell-Garnett'o teorijos iliustravimas [4]

terpės teorija. Pats mišinys dažniausiai sudarytas iš kelių medžiagų, kurių viena yra pagrindinė, o kitos įterptinės. Jeigu įterptų dalelių dydžiai yra keletą kartų mažesni negu į medžiagą krintančios elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgis, tokią medžiagą, pasak teorijos, galime

laikyti homogeniška. Homogeniškas mišinys apibūdinamas efektiniu lūžio rodikliu n_{eff} ir sugertimi k_{eff} .

Yra daug modelių skirtų aprašyti efektinėms optinėms konstantoms, priklausomai nuo maišomų medžiagų sudėties. Plonoms kompozitinėms dangoms geriausia aprašyti tinka Maxvell-Garnett'o lygtis, kuri gerai apibūdina mišinius sudarytus iš dielektrinių sluoksnių ir metalinių salelių intarpų [8]. Lūžio rodiklis n_{eff} ir sugertis k_{eff} yra išreiškiami iš mišinio efektinės dielektrinės funkcijos $\varepsilon_{miš}$.

Pati Maxvell-Garnett'o efektinės dielektrinė funkcija išreiškiama:

$$\frac{(\varepsilon_{mi\tilde{s}}-\varepsilon_{apl})}{\varepsilon_{apl}+(-\varepsilon_{apl})L} = p_{dal} \frac{(\varepsilon_{dal}-\varepsilon_{apl})}{\varepsilon_{pag}+(-\varepsilon_{apl})L};$$
(4)

čia, $\varepsilon_{ml\bar{s}}$ – mišinio dielektrinė funkcija; ε_{apl} – aplinkos, kurioje patalpintos salelės dielektrinė funkcija; ε_{dal} – salelių dielektrinė funkcija; p_{dal} – tūrio užpildymo koeficientas, išreikštas tūrio santykiniais vienetais; L – depoliarizacijos koeficientas.

Formulėje pateiktas tūrio užpildymo koeficientas yra lygus dalelių užimamo tūrio santykiui su viso suformuoto sluoksnio tūriu. Depoliarizacijos koeficientas apibūdina dalelių geometriją: sferinėms dalelėms šis dydis lygus 1/3, adatos formos intarpams jis artimas 1, plokštiems sferoidams mažiau nei 1/3. Realios metalinės dielektrinės dangos susideda iš įvairios formos salelių, todėl depoliarizacijos koeficientui išreikšti naudojami statistiniai skirstiniai. Kai kuriuose šaltiniuose dalelių pasiskirstymui aprašyti naudojamas normalusis arba eksponentinis skirstinys [4–6].

Efektinį lūžio rodiklį ir sugertį galime išskaičiuoti iš mišinio dielektrinės funkcijos $\varepsilon_{miš}$ (4), realiosios ir menamosios dalies, pasinaudojus (5) ir (6) išraiškomis [20]:

$$\boldsymbol{n}_{eff} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(\boldsymbol{\epsilon}_{real} + \sqrt{\left(\boldsymbol{\epsilon}_{real}^2 + \boldsymbol{\epsilon}_{men}^2\right)}\right)}; \quad (5)$$

$$\boldsymbol{k_{eff}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\left(-\boldsymbol{\epsilon_{real}} + \sqrt{\left(\boldsymbol{\epsilon_{real}}^2 + \boldsymbol{\epsilon_{men}}^2\right)}\right)}; \quad (6)$$

čia, ϵ_{real} ir ϵ_{men} - atitinkamai realioji ir menamoji mišinio dielektrinės funkcijos dalis.

Kadangi turime tam tikro storio suformuotą struktūrą, kuri apibūdinama apskaičiuotomis efektinėmis optinėmis konstantomis n_{eff} ir k_{eff} , ją galime panaudoti realių optinių dangų projektavime ir formavime [3].

5 METALO DIELEKTRINIŲ DANGŲ TAIKYMAI

Plonos kompozitinės dangos yra plačiai pritaikomos. Optinėse dangose, naudojant tokias dangas, galime gauti paprastesnio dizaino optines dangas tokias kaip: nepoliarizuojančius filtrus, spektro daliklius, spalvos filtrus, spektro slopintuvus [11,12]. Garinant vien tik iš dielektrinių medžiagų plačiajuostį spektro daliklį suformuoti reikėtų keliasdešimt sluoksnų, o naudojant metalų saleles užtektų vos septynių (žiūrėti 12 pav.). Todėl naudojant plonas kompozitines dangas sumažėja gamybos sudėtingumas, sunaudojamų medžiagų kiekis, o tuo pačiu ir kaštai.



13 pav. 20 % spektro daliklis nuo 500 nm iki 900 nm bangų intervalui. Naudojant tik oksidus struktūra sudaryta iš
 31 sluoksnio; naudojant oksidus ir plonus kompozitinius sluoksnius iš 7

Metalų salelės taip pat naudojamos ir saulės elementų gamyboje. Jų metu, metalų dielektrinės dangos įterpiamos sugerčiai padidinti, todėl saulės elemento efektyvumas padidėja. Kai kuriuose straipsniuose minima, jog panaudojus plonas kompozitines dangas su aukso salelėmis, puslaidininkiniuose saulės elementuose, gaunamas iki 17,5 % didesnis efektyvumas [27].

Didelis susidomėjimas metalų salelių panaudojimu stebimas ir Ramano sustiprintos sklaidos spektroskopijoje. Čia panaudojami metalų salelėse susidarantys lokalizuoti paviršiniai plazmonai. Tokios dangos naudojamos kaip jutikliai [28].

6 TYRIMO METODAI

Šiame skyriuje trumpai pristatomi baigiamajame darbe naudoti matavimo prietaisai bei matavimo metodikos.

6.1 Spektrofotometras

Spektrofotometrija – tai bandinio optinio atspindžio ir pralaidumo matavimo metodika ultravioletinėje, matomos šviesos ir infraraudonojoje spektro dalyje. Įrenginys naudojamas

spektrams išmatuoti vadinamas spektrofotometru. Šiame matavimo prietaise naudojami keli šviesos šaltiniai: infraraudonojoje ir matomoje spektro dalyje yra naudojama halogenini lempa, o ultravioletinėje dalyje, gyvsidabrio arba deuterio lempa. Šaltinių šviesa, optinių elementų dėka, yra padalinama į du koherentinius spindulius, iš kurių, vienas yra naudojamas kaip etalonas, o kitas matavimui. Taip pat yra galimybė išmatuoti *s* ir *p* poliarizacijos pralaidumą ar atspindį.



14 pav. Principinė spektrofotometro schema

Prieš kiekvieną matavimų seriją išmatuojamas šviesos intensyvumo priklausobė nuo bangos ilgio (atliekamas bazinis matavimas). Taip pat išmatuojamas šviesos intensyvumas, kai šviesos šaltinis uždengtas, įvertinamas aplinkos poveikis (tamsa). Šis intensyvumų skirtumas tarp bazės ir tamsos prilyginamas 100 %. Į laikiklį įstatomas bandinys pro kurį matavimo metu praėjusios šviesos intensyvumas registruojamas detektoriumi ir sulyginamas su prieš tai išmatuota priklausomybe. Rezultatų grafike matome, šių dviejų dydžių intensyvumų santykį.

Darbe naudotas "PerkerElmer lambda 950" spektrofotometras, kurio matavimo intervalas nuo 175 nm iki 3300 nm bangos ilgio. Matavimo skyra 1 nm.

6.2 Medžiagų optinių konstantų charakterizavimas

Optinių konstantų charakterizavimas atliekamas ant skaidraus padėklo užgarinus 250 nm medžiagos. Naudojant spektrofotometrą išmatuojamas užgarinto sluoksnio optinis pralaidumas ir atspindys. Matavimai atliekami įvairias kampais, taip padidinant optinių konstantų charakterizavimo tikslumą. Gauti spektriniai duomenys apdorojami "OptiLayer" programiniu paketu, skirtu optinių dangų charakterizavimui. Šioje programoje naudojami įvairūs modeliavimo mechanizmai, leidžiantys tiksliai nustatyti optines konstantas. Nustatytos lūžio

rodiklio ir sugerties dispersijos gali būti panaudojamos optinių dangų dizainams kurti atskiriame "OptiRe" modulyje. Taip pat šis modulis suteikia galimybes charakterizuoti daugiasluoksnes struktūras.

HfO₂ optinių konstantų nustatymui ant BK7 stiklo buvo užgarintas 250 nm storio medžiagos sluoksnis. Užgarintų dangų optinis pralaidumas ir atspindys buvo išmatuotas nuo 300 nm iki 1300 nm, naudojant "PerkerElmer lambda 950" spektrofotometrą. Gauti spektrai apdorojami minėtu "Optilayer" programiniu paketu, kurio pagalba įvertinami suformuotos dangos nehomogeniškumas ir apskaičiuojamos dangos optinės konstantos. Buvo pastebėta, kad charakterizuojant metalo-dielektriko dangą be papildomų pasluoksnių gaunami rezultatai neatitiko teorinių kreivių, publikuotų kitų autorių darbuose [29]. Todėl siekiant išvengti netikslių sprendinių, charakterizuojant plonas kompozitines dangas, buvo naudojamos daugiasluoksnės dangos.

6.3 Profilometras

Profilometras – (profilis + gr. metron – matas) – paviršiaus nelygumų, reljefo matuoklis. Šis prietaisas naudojamas įvairių paviršių savybių tyrimui. Analizuoti galime įvairiausių medžiagų bandinius: metalų, plastikų, puslaidininkių, organinių, biologinių medžiagų paviršius. Tyrimo metu nurodžius tiriamos atkarpos ilgį bei matavimo trukmę, adatėlė nuleidžiama ant bandinio ir braukiama išilgai dangos paviršiumi. Adatos laikiklis fiksuoja nedidelius paviršiaus nelygumus vertikalia ašimi priklausomai nuo padėties. Tokio tipo matuoklių matavimo ribos yra nuo 10 nm iki 1 mm. Matavimo metu adatėlė generuoja analoginį signalą, kuris konvertuojamas į skaitmeninį signalą, kuris išsaugomas, analizuojamas ir pateikiamas kaip rezultatas. Adatėlės galo skersmuo priklausomai nuo adatos tipo gali būti nuo 20 nm iki 25 μm, o horizontali skiriamoji geba priklauso nuo skenavimo greičio. Tiriamojo darbo metu naudotas optinių dangų storiui matuoti

7 EKSPERIMENTO METODIKA

Šiame skyriuje pristatoma eksperimentų vykdymo metodika, naudota įranga, bei priemonės, naudotos užtikrinti sėkmingiems eksperimentams.

7.1 Padėklo paruošimas

Eksperimentams naudoti komerciniai BK7 boro silikato stiklai, kurių diametras 20 mm, storis 2 mm. Švariam paviršiui užtikrinti buvo atliekamas pirminis valymas - stiklai buvo nuvalomi rankiniu būdu, naudojant spirite sudrėkintą vatą. Nuvalyti stiklai sudedami į tam pritaikytus laikiklius ir plaunami specialioje komercinėje plovyklėje. Plovimo ciklas susideda iš keturių atskirų dalių, kurių metu yra pašalinamos dulkės, riebalai, vatos plaušeliai bei pirminio valymo defektai, kurie gali sukelti dangos defektus. Pirmajame plovimo etape, norint pašalinti

riebalus bei kitokius teršalus esančius ant paviršiaus, stiklai plaunami specialiame šarme. Geresniam stiklų švarumui gauti stiklai šarme veikiami ultragarsu. Antrajame etape stiklai plaunami naudojant vandentiekio vandenį ir ultragarsą. Taip užtikrinama, kad ant paviršiaus neliktų šarmo likučių. Galutiniam paruošimui po pirmų dviejų etapų stiklai skalaujami dejonizuotame vandenyje ir džiovinami infraraudonųjų spindulių džiovykloje. Kiekvienas bandinių paruošimo etapas atliekamas po 5 min. Po plovimo procedūros stiklai perkeliami į padėklus ir sudedami į garinimo kamerą.

7.2 Eksperimentų garinimo eiga

Baigiamojo darbo metu ploni Ag sluoksniai buvo užnešami, ant BK7 boro silikato tipo stiklų, naudojant fizikinį nusodinimą iš garų fazės. Šiam tikslui buvo naudojama vakuuminė sistema "VERA 1100" (15 paveikslas). Ši sistema sudaryta iš vakuuminės kameros, iš kurios oras išsiurbiamas, naudojant dviejų pakopų rotacinį ir kriogeninį vakuuminį siurblį. Visi eksperimentai atliekami aukštame vakuume $p < 10^{-3}$ Pa eilės.



15 pav. Garinimo sistema "VERA 1100": 1,2 – elektronų pluošto garintuvau; 3 – rezistyvinis garintuvas;
4,5,6 – kvarciniai rezonatoriai; 7 – kupolas su bandiniais

Metalų salelėms formuoti naudotas 99,95 % sidabras, buvo išgarinamas iš molibdeno lovelio, kuris kaitinamas per jį leidžiant elektros srovę. Kitų medžiagų sluoksniai užgarinti naudojant elektronų pluošto garintuvus. Šiems sluoksniams sudaryti buvo naudojami gryni aliuminio, hafnio, silicio oksidai.

Norint užtikrinti pastovias vakuumo sąlygas vienu kameros atsiurbimu buvo atliekami keli eksperimentai. Taip pat garinimo metu, siekiant išvengti storio pasiskirstymo per paviršių, stiklai dedami į kupolą, kuris proceso metu sukasi 20 kartų per minutę.

Sluoksnių garinimo metu optinė dangos kontrolė atliekama naudojant integruota optinės kontrolės (monitoringo) sistema "Intellemetrix IL55x". Ši matavimo sistema sudaryta iš halogeninės lempos, kurios bangų spektro plotis nuo 300 nm iki 2400 nm. Taip pat sistemą sudaro detektorius bei programinė įranga. Šviesos šaltinis ir detektorius įmontuoti vakuuminės kameros išorėje (16 pav.). Šviesos spindulio sklidimo kelyje tarp šaltinio ir detektoriaus įstatomas skaidrus kontrolinis bandinys. Garinimo metu formuojantis medžiagos sluoksniui, stebimas kontrolinio bandinio pralaidumas pasirinktame bangos ilgyje. Iprastai pasirenkamas bangos ilgis, kurio pralaidumo priklausomybė nuo užgarinto dangos storio yra jautriausia. Ši sistema gali būti naudojama ir stebint bandinio atspindį, tačiau tam detektorius turi būti perkeliamas į ta pačia kameros pusę kaip ir šviesos šaltinis, o kitoje pusėje įtaisytas veidrodis.

Naudojant programa "FilmMaker" sumodeliuotas vieno ir daugiau sluoksnių dangų, optinių dangu projektai, kuriomis vadovaujantis programa "FilmDirector" seka ir kontroliuoja garinimo procesa. Optinio monitoringo sistema yra susieta su vakuuminio garinimo valdymo sistema, todėl pasiekus norimą konkrečios medžiagos sluoksnio optinį storį programa automatiškai sustabdo medžiagos garinimą ir jei tai yra numatyta projekte pradeda garinti kita medžiagą.

Plonų Ag sluoksnių optinių parametrų priklausomybei nuo garinimo parametru nustatymui užgarinti 8 bandiniai su vienodu sidabro efektiniu storiu, esant skirtingiems garinimo parametrams. Sluoksniai užgarinami tiesiogiai ant stiklo paviršiaus. Siekiant užtikrinti vienodą užnešamos medžiagos kiekį ir eliminuoti storio netikslumą, užnešamos medžiagos kiekis kontroliuojamas, naudojant kvarcinį rezonatorių [16]. Šiems matuokliams suderinti užgarinti kontroliniai 200 nm detektorius; 3) šviesos šaltinis [27] storio Ag sluoksniai. Atsižvelgiant į gautų storio rezultatų



monitoringo schema: 1) kupolas; 2)

skirtuma tarp aparatūros pateikto ir išmatuoto storio, pakoreguotas proporcingumo parametras. Žemiau esančioje lentelėje pateikta eksperimentų suvestinė, skirtų optinių parametrų priklausomybei nuo garinimo parametru tyrimui.

Band. ID:	Vakuumas, mbar*10 ⁻⁵	Temp., °C	Garinimo greitis, Å/s	Užgarintas storis, nm	Fono dujos, Ar
I1	0,46	300	0,5	10	-
I2	0,3	200	0,5	10	-
I3	1,1	100	0,5	10	+
I4	1,1	200	0,1	10	+
I5	1,1	200	0,5	10	+
I6	1,1	200	1	10	+
I7	1,1	200	3	10	+
I8	15	200	0.5	10	+

1 Lentelė. Ag garinimų suvestinė, skirtų optinių charakteristikų tyrimui.

Antruoju etapu tiriami besiformuojančių salelių sluoksniai priklausomai nuo užgarinto efektinio Ag storio. Todėl išlaikant vienodus parametrus buvo užgarinti 6 papildomi, skirtingų storių, Ag sluoksniai ant atskirų BK7 stiklų. Bandymų suvestinė pateikta 2 lentelėje.

Band. Garinimo greitis, Užgarintas Vakuumas, mbar*10⁻⁶ Temp., °C Fono dujos, Ar ID: Ă/s storis, nm 7,4 200 0,2 II1 2 7,2 0,2 II2 200 1 II3 6,8 200 0,2 5 II4 200 10 6,8 0,2 _ 200 15 II5 6,2 0,2

2 Lentelė. Ag bandinių su skirtingais nusodintais storiais, garinimo parametrų suvestinė.

Optinių parametrų charakterizavimui buvo užgarintos daugiasluoksnės struktūros, sudarytos naudojant hafnio, aliuminio, silicio oksidą ir sidabro metalo sluoksnius. 3 lentelėje pateiktos užgarintos struktūros, kuriuose naudojamas žymėjimas reiškia: H – aukšto lūžio rodiklio medžiagą (HfO₂); L – žemo lūžio rodiklio medžiagą (SiO₂); M_i – plonas kompleksinis sluoksnis, sudarytas iš i-nm sidabro, įterpto tarp dviejų, 15 nm storio, Al₂O₃ sluoksnių.

3 Lentelė. Daugiasluoksnių struktūrų garinimo parametrų suvestinė.

	Medžiagų garinimo parametrai								Circula a limit	
Band.	HfO ₂ ir SiO ₂		Al ₂ O ₃		Ag			Simboline		
ID:	<i>p</i> , mbar *10 ⁻⁵	T, °C	V, Å/s	p, mbar *10 ⁻⁵	<i>T</i> , ⁰C	V, Å/s	<i>p</i> , mbar *10 ⁻⁵	<i>T</i> , ⁰C	V, Å/s	formulė
III1	4	200	3	0,3	200	3	0,26	200	0,5	HM_1H
III2	4	200	3	0,32	200	3	0,26	200	0,5	HM ₃ H
III3	4	200	3	0,3	200	3	0,3	200	0,5	HM ₅ H
III4	4	200	3	0,3	200	3	0,27	200	0,5	HM ₇ H
III5	-	-	-	0,32	200	3	0,3	200	0,5	M ₁
III6	-	-	-	0,34	200	3	0,31	200	0,5	M ₃
III7	-	-	-	0,32	200	3	0,3	200	0,5	M ₇
III8	4	200	3	0,32	200	3	0,3	200	0,5	HLM ₃ HL
III9	4	200	3	-	-	-	-	-	-	Н

Formuojant dangasIII1-III7 bandiniai buvo formuojami vienu metu, išskyrus sidabrą, kuris ant kiekvieno bandinio užgarintas atskirai. Atlikus plonų kompleksinių dangų optinių parametrų charakterizavimą sumodeliuoti ir užgarinti trys spektro dalikliai pateikti 4 lentelėje.

Band. ID	Darbinis vakuumas, mbar*10 ⁻⁵	T ₀ , ^o C	Oksidų garinimo greitis, Å/s	Metalo garinimo greitis, Å/s	Dangos formulė
T40	4	200	3	0,5	HM ₇ H
T50	4	200	3	0,5	HM ₃ HLH
T20	4	200	3	0,5	HM ₃ HLM ₇ LH

4 Lentelė. Plačiajuosčių spektro daliklių garinimo parametrų suvestinė

Spektro dalikliai T40, T50 ir T20 suformuoti atskirais garinimais iš atitinkamai 3, 5 ir 7 sluoksnių. Ploni kompleksiniai sluoksniai *M* suformuoti naudojant 3 ir 7 nm efektinį Sidabro sluoksnį. Taip pat tiriamojo darbo eigoje buvo atliekami pakartotiniai ir palyginamieji garinimai.

8 REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

8.1 Matematinio modeliavimo rezultatai

Norint įvertinti kaip kinta besiformuojančių salelių lūžio rodiklis ir sugerties koeficientas reikia ištirti priklausomybes tarp dalelių geometrijos, dydžio, bei supančios aplinkos. Šiuo tikslu buvo pasirinktas modelis, kai salelės yra vienodo dydžio ir tvarkingai išsidėsčiusios. Modeliavimui buvo pasirinkta efektinė aplinkos lūžio teorija ir Maxvelo-Garnet'o artinys (žiūrėti 4 skyrių). Modelis aprašytas naudojant "MatLab" programinį paketą [30].

17 paveiksle a ir b dalyje pateikti rezultatai kintant dangos užpildymo faktoriui p kai dalelės yra sferinės formos; c ir d dalyje pateikti rezultatai kintant depoliarizacijos koeficientui L, kai užpildymo koeficientas p=0,5; e ir f pateikti rezultatai, esant skirtingiems, saleles supančios medžiagos lūžio rodikliams.





17 pav. Sidabro efektinių optinių konstantų priklausomybės nuo bangos ilgio esant skirtingiems: tūrio užpildymo faktoriams a) ir b); dalelių formoms c) ir d); aplinkos lūžio rodikliams e) ir f)

Kai danga yra sudaryta iš dielektrinės matricos (analizuotu atveju dielektrinė matrica – oras), kurioje patalpintos sidabro nano-salelės matoma susidariusi smailė. Šis ryškus lūžio rodiklio padidėjimas kitų autorių aiškinamas dėl, sidabro dielektrinės funkcijos neigiamos realiosios dalies ir aplinkos dielektrinės funkcijos teigiamos realiosios dalies, [4,6] (17 pav. a). Šis lūžio rodiklio ir sugerties padidėjimas gali kisti labai plačiame diapazone, dėl metalinėse dalelėse optiškai paviršiuje sužadinto plazmoninio reiškinio [31]. 17 pav. b analizuotu atveju matoma selektyvi absorbcija, kuri priklausomai nuo sidabro salelių užpildyto tūrio, slenkasi link ilgesnių bangos ilgių. Šis reiškinys stebimas dėl plazmoninio dažnio pokyčio, kuris mažėja augant salelėms (žiūrėti 3 skyrių). Šis plazmoninis efektas išnyksta, kai tūrio užpildymo faktorius tampa lygus vienetui (17 pav. a ir b kai p=1.). Tuomet dėl susidariusio ištisinio dangos sluoksnio elektronų sąveika apibūdinama naudojant Drud'es modelį, o efektinės optinės konstantos tampa lygios sidabrui [32].

Labiausiai iš analizuojamų parametrų, rezonansinis dažnis, priklauso nuo depoliarizacijos koeficiento (17 pav. c ir d), kuris apibūdina salelių formą. Kai L<1/3 salelės apibūdinamos kaip adatos formos. Sferinių salelių formos depoliarizacijos koeficientas L=1/3. O kai salelės elipsoido formos L>1/3 ir kuo šis dydis didesnis tuo salelė labiau panaši į plokščią apskritimą. Iš šios priklausomybės matyti jog adatos formos salelių sugertis pasireiškia raudonojoje, o elipsoidų mėlynojoje spektro dalyje (žiūr. 17 pav. c ir d). Šios tendencijos minimos ir kitų autorių darbuose [4–6].

Iš 17 paveikslo c ir d dalies matyti, kad didžiausia lūžio rodiklio vertė beveik nepriklauso nuo aplinkos lūžio rodiklio lyginant su kitais nagrinėtais atvejais, tačiau slenkasi į ilgesnių bangų sritį dėl padidėjusio optinio storio. Tuo tarpu sugerties koeficientas didėja, didėjant aplinkos lūžio rodikliui ir taip pat slenkasi ir į ilgesnių bangų sritį.

Apibendrinant galime teigti, jog labiausiai plonų kompleksinių dangų efektinis lūžio rodiklis ir sugertis priklauso nuo salelių formos. Sidabro sugertis vyrauja matomoje spektro dalyje ir augant salelėms slenkasi į ilgesniųjų bangų spektro sritį.

8.2 Metalo salelių optinių savybių tyrimas esant skirtingiems garinimo parametrams

Norint gauti gerą dangų atsikartojimą, svarbu ištirti ir įvertinti garinimo technologinių parametrų poveikį besiformuojančioms Ag salelėms. Todėl atliekami garinimai taikant skirtingus parametrus ir užgarinant 10 nm storio efektinį sidabro storį. Visi garinimai atlikti naudojant BK7 boro silikato padėklus. Kaip matome iš 18 paveikslo, esant aukštam vakuumo lygiui formuojasi platesnės formos smailės, lyginant su garinimo procesais, žemesniame vakuumo lygyje. Kai kurie autoriai smailės pločio vertę sieja su dalelių dydžių ir formų pasiskirstymu [14]. Čia galima daryti išvadą, jog esant aukštesniam vakuumo lygiui dalelių laisvasis lėkis padidėja [4]. Todėl medžiagos garų srautas yra mažiau išsklaidomas ir dalelės ant padėklo krenta su didesne energija, kas leidžia daleliams paviršiuje nukeliauti didesnį atstumą iki kol praranda energiją arba prisijungia prie jau esamos užuomazgos. Dėl šios priežasties formuojasi didesnis salelių dydžių išsibarstymas (žiūrėti 2 skyrius) kuris stebimas 18 paveiksle pateiktuose rezultatuose.



18 pav. Ag salelių optinių savybių priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingam vakuumui: a) atspindžio;b) Pralaidumo

Esant skirtingiems sidabro garinimo greičiams (19 pav.) matyti, kad kai garavimo greitis mažesnis nei 1 Å/s optinės savybės nepriklauso nuo garinimo greičio. Tokios sąlygos galėjo susidaryti dėl mažų garavimo greičių, nes paviršių pasiekia nedidelis dalelių srautas, todėl susidarę užuomazgų centrai auga netolygiai. Tačiau kai garavimo greitis didelis >1 Å/s, paviršių pasiekia didesnis dalelių srautas todėl susidariusios užuomazgos auga tolygiau. Šiam reiškiniui ištirti reikia papildomų tyrimų, kurių metu būtų nustatomi susidariusių salelių dydžiai.



19 pav. Ag salelių optinių savybių priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingiems garinimo greičiams: a) Atspindžio; b) Pralaidumo

Esant skirtingiems temperatūros režimams 20 paveiksle matoma priklausomybė, kurios metu didėjant pagrindo temperatūrai mažėja susiformavusios smailės plotis. Kitų autorių toks reiškinys aiškinamas, dėl padidėjusios padėklo temperatūros, sumažėjusia paviršinės difuzijos aktyvacijos energija [4]. Todėl salelės formuojasi tvarkingesnės struktūros, mažėja salelių dydžių pasiskirstymas. Tokia pat priklausomybė nuo temperatūros stebima ir kitų autorių darbuose [28,29].



20 pav. Ag salelių optinių savybių priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingoms garinimo temperatūroms: a) Atspindžio; b) Pralaidumo

Atsižvelgiant į gautus tyrimų rezultatus, ant boro silikato padėklų, užgarinta serija bandinių, su skirtingais efektiniais sidabro sluoksniais, kurių storis kinta nuo 1 nm iki 15 nm (žiūrėti 21 pav.). Kaip matyti iš grafikų, nepriklausomai nuo užgarinto storio, susidariusios sugerties juostos dugno pozicija nekinta. Iš to galime daryti prielaidą jog susiformavusių salelių rezonansinis dažnis nekinta. Tačiau stebimas platesnės adsorbcijos juostos formavimasis kas

leidžia daryti prielaidą jog didėja salelių dydžių pasiskirstymas. Taip pat grafike matome jog dešinieji II3, II4 ir II5 bandinių šlaitai sutampa. Manoma jog šis sutapimas atsiranda dėl perkoliacijos efekto (žiūrėti 2.1 skyrių).



21 pav. Ag salelių optinio pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio esant skirtingiems užgarinto efektinio Ag storiams: a) Atspindžio; b) Pralaidumo

Apibendrinant galima teigti, kad besiformuojančių salelių išsibarstymas priklauso nuo vakuumo ir temperatūros sąlygų bei užgarinto medžiagos kiekio, tačiau nežymiai priklauso nuo garinimo greičio.

8.3 Optinių konstantų charakterizavimas

Suformuotų dangų optinių konstantų charakterizavimui ant stiklinių padėklų užgarintos įvairių struktūrų dangos. Charakterizavimui naudotas "optilayer" programinis paketas.





22 pav. HMH struktūros realaus matavimo (mėlyna) ir teorinio modelio (juoda brūkšninė linija), optinio pralaidumo ir atspindžio sutapdinimo rezultatai, naudojant "OptiLayer" programinį paketą, kai efektinis sidabro storis: a) 3 nm; b) 7 nm

Charakterizavimui užgarintos struktūros susideda iš aukšto lūžio rodiklio medžiagos - H, Plono kompleksinio sluoksnio – M, ir dar vieno aukšto lūžio rodiklio medžiagos sluoksnio - H. Plono kompleksinio sluoksnio struktūra sudaryta iš 15 nm storio Al₂O₃ Sluoksnio, 3 nm Ag ir vėl 15 nm Al₂O₃ (žiūrėti 22 pav. a). Kitu atveju užgarinto sidabro storis 7 nm (žiūrėti 22 pav. b). Abiejų struktūrų M sluoksniai laikomi homogeniška medžiaga, kuri apibūdinama efektiniu lūžio rodikliu ir sugertimi (žiūrėti 4 skyrių). Aukšto lūžio rodiklio medžiagos optinės konstantos nustatytos iš užgarintos vienasluoksnės dangos.

Panaudojus HMH struktūros pralaidumo ir atspindžio spektrus. Programa analitiškai optines efektines konstantas parenka taip, kad teorinis ir išmatuotas pralaidumo ir atspindžio grafikas sutaptų geriausiai (žiūrėti 23 pav. a, b).



23 pav. Gautos M sluoksnio kompleksinio lūžio rodiklio realiosios (*kairė*) ir menamosios dalies (*dešinė*) koeficientų priklausomybės nuo bangos ilgio esant skirtingiems efektiniams Ag storiams

Gautos M sluoksnių efektines optinės konstantos (žiūrėti 24 pav.) atitinka tendencijas gautas O. Stenzel'io ir kituose straipsniuose [11,17]. Matome, kad gautų lūžio rodiklių vertės skiriasi. Didėjant užgarintam sluoksniui smailė slenkasi į ilgesnių bangų pusę. Ši tendencija stebima ir teorinio modeliavimo rezultatuose (žiūrėti 8.1 skyrių). Taip pat dėl užgarinto didesnio

efektinio storio sugerties smailė irgi didėja ir platėja [14]. Šie rezultatai atitinka tendencijas, gautas modeliavimo etape.

Gautos optinių konstantų vertės buvo panaudotos modeliuojant suformuotų M ir HLMHL struktūrų, optinių charakteristikų priklausomybės nuo bangos ilgių ir palygintos su realiomis optinių charakteristikų priklausomybėmis, kurios pateiktos 24 ir 25 paveiksle. Šiuo atveju struktūroje L žymėjimas atitinką žemo lūžio rodiklio medžiagos sluoksnį, kurio optines konstantas žinome iš matavimų.



24 pav. Išmatuotų (mėlyna) ir sumodeliuotų (juoda brūkšninė linija) pralaidumo (*dešinė*) ir atspindžio (*kairė*) priklausomybių nuo bangos ilgio spektrų sutapdinimas, įvairioms realioms struktūroms kai sidabro efektinis sluoksnis 3 nm: a) M; b) HLMHL

Iš 25 paveikslo grafikų matome jog teorinės pralaidumo priklausomybės nuo bangos ilgio kreivės gerai sutampa su realiomis priklausomybėmis. Nors atspindžio spektruose matomas nedidelis sutapimas, bendrai galime daryti išvadą jog sumodeliuoti spektrai labai gerai sutampa su išmatuotomis pralaidumo ir atspindžio priklausomybėmis nuo bangos ilgio.



25 pav. Išmatuotų (mėlyna) ir sumodeliuotų (juoda brūkšninė linija) pralaidumo (*dešinė*) ir atspindžio (kairė) priklausomybės nuo bangos ilgio, spektrų sutapdinimas *M* dangai kai Ag sluoksnis 7 nm

Atlikus sutapatinimą kai efektinis sidabro storis lygus 7 nm matome jog pralaidumo teorinis ir sumodeliuotas spektras sutampa labai gerai. Atspindžio spektre matomas smailių nesutapimas. Išmatuoto atspindžio smailė yra mėlynesnių bangos ilgių spektro dalyje, o Sutapatinta raudonesnių. Šis nesutapimas galėjo atsirasti dėl susidariusio nehomogeniško didelio lūžio rodiklio medžiagos sluoksnio. Dėl pasiekto gero spektrų sutapimo galime teigti, jog "OptiLayer" programinis paketas yra tinkamas įrankis metalų dielektrinių sluoksnių optinių konstantų nustatymui.

8.4 Spektro daliklių formavimo rezultatai

Realiam metalų dielektrinių dangų pritaikymui, spektro dalikliai užgarinti naudojant sucharakterizuotus plonus kompleksinius sluoksnius su 3 nm ir 7 nm efektiniu Ag storiu.

Suformuoti trijų tipų plačiajuosčiai spektro dalikliai, kai optinis pralaidumas atitinkamai pirmajam dalikliui 45 % (T45), antrajam 55 % (T55), trečiajam 25 % (T25). Užgarintų spektrinių daliklių dizainai pateikti 4 lentelėje.



26 pav. Sumodeliuota ir užgarinta spektrinio daliklio T55 pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio

Užgarinto ir išmatuoto T55 spektro daliklio pralaidumo priklausomybės nuo bangos ilgio kreivė (žiūr. 26 pav.) tenkinamai sutampa su teoriniu modeliu. Tačiau matome spektrinio

pralaidumo padidėjimą matomo spektro ruože iki 7 %. Šis nesutapimas galėjo atsirasti dėl netiksliai išmatuoto efektinio dangos storio.



27 pav. Sumodeliuoto ir užgarinto spektrinio daliklio T45 pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio

Panaši tendencija matoma ir 27 paveiksle, kuriame užgarinto daliklio optinio pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio pasislinkusi į ilgesniųjų bangų pusę. Tai galėjo lemti garinimo metu atsiradę garinimo greičio ir storio nukrypimai dėl kvarcinio rezonatoriaus nestabilumo, kurie sukėlė lūžio rodiklio pokyčius. Arba dėl kameroje susidariusių likutinių dujų, esant nepakankamam medžiagos pakaitinimui.



28 pav. Sumodeliuoto ir užgarinto spektrinio daliklio T25 pralaidumo priklausomybė nuo bangos ilgio

Užgarintas plačiajuostis daliklis (žiūrėti 28 pav.) labai gerai sutampa su teorinėmis pralaidumo priklausomybės nuo bangos ilgio kai bangos ilgis kinta nuo 700 nm iki 900 nm. Tačiau nuo 500 nm iki 700 nm bangos ilgio intervale matomas spektrinio pralaidumo padidėjimas.

Gauti nukrypimai galėjo atsirasti ir dėl nepakankamai užtikrintų technologinių parametrų pasikartojamumo. Nes kaip matome iš 29 paveikslo skirtingu garinimo metu suformuotų vienodų struktūrų spektriniai pralaidumo grafikai nevisiškai sutampa. Prastą pasikartojamumą galėjo

lemti užgarintų sluoksnių storio paklaidos, kurios atsirado, dėl pastovaus garavimo greičio neužtikrinimo.



29 pav. Skirtingais garinimais suformuotų 33 nm storio Ag kompleksinių HMH struktūrų pralaidumo priklausomybės nuo bangos ilgio

Apibendrinant gauti rezultatai demonstruoja, jog metalų dielektrinių sluoksnių naudojimas gali supaprastinti dangos dizainą, nes užgarinti spektro dalikliai T45, T55 ir T25 sudaryti iš atitinkamai 3,5 ir 7 sluoksnių. Kai, tuo tarpu, garinant dielektrinius sluoksnius prireiktų daugiau kaip 20 sluoksnių (žiūrėti 5 skyrių). Taip pat užgarintų struktūrų storiai lyginant su dielektriniais spektro dalikliais plonesni daugiau kaip tris kartus. Gamybos laikas, lyginant su įprastais dielektriniais sluoksniais, keturis ir daugiau kartų mažesnis.

IŠVADOS IR PAGRINDINIAI REZULTATAI

- Garinant elektronų pluoštu sidabrą ant BK7 padėklo nustatyta, kad dangos sugerties smailė platėja didėjant vakuumo lygiui, o perkoliacijos slenkstis susidaro, kai efektinis sidabro storis viršija 5 nm. Kaitinant padėklą nuo kambario iki 300 °C temperatūros formuojasi siauresnė smailės formos sugerties koeficiento kreivė.
- 2. Naudojantis Maxvell'o Garnett'o efektinės terpės modeliu buvo nustatyta, kad efektinės optinės konstantos priklauso nuo salelių geometrinės formos. Kai salelės yra adatos formos, sugerties smailės slenkasi į trumpesnių bangų pusę. Esant sferinės formos salelėmis sugerties smailės vieta spektre nesikeičia. Plono sluoksnio, sudaryto iš elipsoido formos dalelių, sugerties spektro smailė slenkasi į ilgesniųjų bangų pusę.
- 3. Sumodeliuoti ir užgarinti plačiajuosčiai spektriniai dalikliai su skirtingomis pralaidumo priklausomybės nuo bangos ilgio.

NAUDOTA LITERATŪRA

- [1] "*Optical Coating: Materials and Deposition Technology*" http://www.photonics.com/WA25493. [Žiūrėta: 16- geg-2016].
- [2] O. Stenzel, Optical Coatings, t. 54. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [3] T. V. Amotchkina, V. Janicki, J. Sancho-Parramon, A. V. Tikhonravov, M. K. Trubetskov, ir H. Zorc, *General approach to reliable characterization of thin metal films, Appl. Opt.*, t. 50, nr. 10, p. 1453, bal. 2011.
- [4] J. Dudonis, *Plony dangy fizika ir nanotechnologijos*, 1-asis leid. Šiaulių universiteto leidykla, 2012.
- [5] Y. Wang, W. Chen, B. Wang, ir Y. Zheng, Ultrathin Ferroelectric Films: Growth, Characterization, Physics and Applications, Materials, t. 7, nr. 9, p. 6377–6485, rugs. 2014.
- [6] V. G. Dubrovskii, *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [7] A. Axelevitch, B. Apter, ir G. Golan, *Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films, Opt. Express*, t. 21, nr. 4, p. 4126, vas. 2013.
- [8] M. Quinten, *Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011.
- [9] H. Wei ir H. Eilers, From silver nanoparticles to thin films: Evolution of microstructure and electrical conduction on glass substrates, J. Phys. Chem. Solids, t. 70, nr. 2, p. 459–465, vas. 2009.
- [10] P. Šmilauer, Thin metal films and percolation theory, Contemp. Phys., t. 32, nr. 2, p. 89–102, kovo 1991.
- [11] M. Hövel, B. Gompf, ir M. Dressel, *Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold*, *Phys. Rev. B*, t. 81, nr. 3, saus. 2010.
- [12] N. Kaiser ir H. K. Pulker, *Optical interference coatings*. 2003.
- [13] S. Ding, X. Wang, D. Chen, ir Q. Wang, *Optical percolation and nonlinearity of sputtered Ag island films*, Opt. Express, t. 14, nr. 4, p. 1541, 2006.
- [14] O. Stenzel ir A. Macleod, *Metal-dielectric composite optical coatings: underlying physics, main models, characterization, design and application aspects,* Adv. Opt. Technol., t. 1, nr. 6, saus. 2012.
- [15] P. Heger, O. Stenzel, ir N. Kaiser, *Design and fabrication of selective thin film absorbers on the basis of silver island films*, Vak. Forsch. Prax., t. 18, nr. S1, p. 53–56, bal. 2006.
- [16] D. Johannsmann, The quartz crystal microbalance in soft matter research: fundamentals and modeling. 2014.
- [17] A. M. Fox, Optical properties of solids, 2. ed., Reprinted. Oxford: Oxford Univ. Press, 2012.
- [18] A. Axelevitch, B. Apter, ir G. Golan, *Simulation and experimental investigation of optical transparency in gold island films*, Opt. Express, t. 21, nr. 4, p. 4126, vas. 2013.
- [19] M. G. Sreenivasan, S. Malik, S. Thigulla, ir B. R. Mehta, Dependence of Plasmonic Properties of Silver Island Films on Nanoparticle Size and Substrate Coverage, J. Nanomater., t. 2013, p. 1–8, 2013.
- [20] A. M. Fox, Optical properties of solids, 2. ed., Reprinted. Oxford: Oxford Univ. Press, 2012.
- [21] A. Axelevitch, B. Gorenstein, ir G. Golan, *Investigation of Optical Transmission in Thin Metal Films*, Phys. Procedia, t. 32, p. 1–13, 2012.
- [22] "PVD chamber", 01-saus-1970. http://core.materials.ac.uk/search/detail.php?id=3282. [Žiūrėta: 23-bal-2016].
- [23] Bubblers and Cylinders for CVD/ALD Precursor Handling, AZoNano.com, 04-geg-2013. http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3423. [Žiūrėta: 23-bal-2016].
- [24] A. C. Jones ir M. L. Hitchman, Sud., *Chemical vapour deposition: precursors, processes and applications.* Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2009.
- [25] M. Ohring, *Materials science of thin films: deposition and structure*, 2nd ed. San Diego, CA: Academic Press, 2002.
- [26] K. Wasa, Thin films material technology: sputtering of compound materials. [S.l.]: Springer, 2012.
- [27] A. Axelevitch ir G. Golan, Solar Cells Efficiency Increase Using Thin Metal Island Films, J. Sol. Energy, t. 2013, p. 1–5, 2013.
- [28] V. V. Zhurikhina, P. N. Brunkov, V. G. Melehin, T. Kaplas, Y. Svirko, V. V. Rutckaia, ir A. A. Lipovskii, *Self-assembled silver nanoislands formed on glass surface via out-diffusion for multiple usages in SERS applications*, Nanoscale Res. Lett., t. 7, nr. 1, p. 676, 2012.
- [29] T. V. Amotchkina, J. Sancho-Parramon, V. Janicki, M. K. Trubetskov, H. Zorc, ir A. V. Tikhonravov, *Design of multilayer coatings containing metal island films* 2011, p. 816809-816809–11.
- [30] "Products and Services MATLAB and Simulink MathWorks Nordic". http://se.mathworks.com/products/?s_tid=gn_ps. [Žiūrėta: 06-geg-2016].

- [31] R. B. M. Schasfoort ir A. J. Tudos, Sud., Handbook of Surface Plasmon Resonance. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- [32] "RefractiveIndex.INFO Refractive index database". http://refractiveindex.info/. [Žiūrėta: 06-geg-2016].
- [33] M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, H. Zorc, S. Šegota, P. Dubček, ir S. Bernstorff, *Optical and structural characterization of gold island films on glass substrates*, Thin Solid Films, t. 591, p. 204–209, rugs. 2015.
- [34] M. Lončarić, J. Sancho-Parramon, M. Pavlović, H. Zorc, P. Dubček, A. Turković, S. Bernstorff, G. Jakopic, ir A. Haase, *Optical and structural characterization of silver islands films on glass substrates*, Vacuum, t. 84, nr. 1, p. 188–192, rugpj. 2009.