



# **Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki**

**Rozprawa doktorska**

**Kraków 31 marca 2023 r.**

**Dobór parametrów procesu technologicznego wytwarzania warstw  
antyrefleksyjnych na bazie  $\text{MgF}_2$  i  $\text{SiO}_2$  w celu zwiększenia ich  
efektywności**

**Autor: mgr inż. Paweł Winkowski**

**Opiekun naukowy: dr hab. Janusz Jaglarz prof. PK**

**Opiekun pomocniczy: dr inż. Dariusz Mierzwiński**

**Promotorowi mojej pracy doktorskiej dr. hab. Januszowi Jaglarzowi prof. Politechniki Krakowskiej oraz promotorowi pomocniczemu dr. inż. Dariuszowi Mierzwińskiemu składam serdeczne podziękowania za pomoc, cenne wskazówki, a także za wyrozumiałość i cierpliwość.**

## Spis treści

1. Wprowadzenie.....	2
1.1. Cel i zakres pracy .....	3
2. Własności promieniowania elektromagnetycznego .....	4
2.1. Spójność światła .....	7
2.2. Zjawiska falowe – podstawowe prawa propagacji światła.....	7
2.3. Dyfrakcja .....	8
2.4. Interferencja.....	8
2.5. Polaryzacja światła .....	9
3. Odbicie od powierzchni doskonale gładkiej .....	10
3.1. Statystyczny charakter rozproszenia światła od powierzchni .....	12
3.1.1. Optyczne właściwości materiałów.....	13
3.2. Współczynnik załamania ośrodka .....	13
3.3. Odbicie i przechodzenie światła przez cienką warstwę.....	16
3.4. Zależności dyspersyjne współczynnika załamania materiałów.....	17
4. Materiały optyczne .....	20
4.1. Szkło optyczne.....	20
4.1.1. Szkło krzemionkowe.....	23
4.2. Ceramika w optyce .....	24
4.2.1. Warstwy antyrefleksyjne.....	25
4.3. Materiały na warstwy AR.....	26
4.3.1. Fluorek magnezu ( $MgF_2$ ).....	26
4.3.2. Dwutlenek (ditlenek) tytanu ( $TiO_2$ ) .....	28
4.3.3. Dwutlenek (ditlenek) krzemu ( $SiO_2$ ).....	30
4.3.4. Tlenek glinu ( $Al_2O_3$ ) .....	32
5. Metodyka PVD nanoszenia cienkich warstw antyrefleksyjnych .....	33
5.1. Stanowiska technologiczne do wytwarzania cienkich warstw optycznych.....	41
5.2. Przygotowanie powierzchni podłoża do nanoszenia warstw technologią PVD.....	43
6. Metody badawcze.....	44
6.1. Spektrofotometria .....	44
6.2. Sfery całkujące .....	45

6.3. Metody BRDF (ARS).....	46
6.4. Elipsometria.....	46
7. Rozpraszanie optyczne w powłokach AR.....	49
7.1. Odbicie rozproszone .....	49
7.2. Częsteczkowe mechanizmy strat światła.....	51
7.3. Odbicie od cienkich warstw chropowatych.....	52
8. Rozpraszanie kątowe światła w cienkich warstwach.....	53
9. Modelowanie odbicia kierunkowego od układów jedno-, dwu- i trójwarstwowych.....	56
10. Wyniki badań warstw AR wytworzonych metodami PVD .....	61
10.1. Właściwości optyczne filtrów UV $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ i $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ .....	65
10.2. Badania optyczne wielowarstwowego układu antyrefleksyjnego $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$ ...	75
10.2.1. Badania struktury krystalicznej.....	83
10.2.2. Właściwości mechaniczne i przyczepność powłok do podłoża.....	84
10.3. Optyczne właściwości warstw antyrefleksyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ .....	87
10.3.1. Symulacje odbicia w systemach powłokowych QWOT.....	88
10.3.2. Proces naparowania powłok.....	89
10.4. Szerokopasmowe powłoki antyrefleksyjne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ dla obszaru UV.....	97
10.4.1. Symulacja charakterystyk optycznych.....	97
10.4.2. Osadzenie cienkiej powłoki .....	98
11. Podsumowanie i wnioski.....	100
Summary of the doctoral thesis in English.....	103
Literatura .....	105
Publikacje Paweł Winkowski .....	111

# 1. Wprowadzenie

Nie ulega wątpliwości, że współczesny przemysł optyczny i optoelektroniczny wymaga stosowania coraz wyższej jakości podzespołów. Bardzo duże znaczenie dla polepszenia parametrów części optycznych mają powłoki cienkowarstwowe. Zmniejszają one bowiem niepożądane odbicia, zwiększają odporność na zarysowania, umożliwiają łatwe usuwanie zabrudzeń itd. W tej grupie powłok cienkowarstwowych największą popularnością cieszą się niewątpliwie warstwy antyrefleksyjne (AR, ang. *anti-reflection coating*) [1, 2]. Stosuje się je zarówno w sprzęcie powszechnego użytku, takim jak: lornetki, okulary, aparaty fotograficzne, jak i w skomplikowanych urządzeniach pomiarowych, badawczych i sprzęcie wojskowym. Są one niezbędne, ponieważ minimalizują natężenie światła odbitego i zwiększają natężenie światła przechodzącego. Światło przechodzące przez element optyczny wykonany ze szkła ulega odbiciu i rozproszeniu, np. dla szkła o współczynniku załamania  $n = 1,5$  straty wynoszą około 8%. Rosną one zarówno ze wzrostem współczynnika załamania stosowanego szkła, jak i liczbą elementów optycznych znajdujących się w układzie. Nowym miejscem stosowania powłok AR jest fotowoltaika. W tym wypadku dodatkowa ilość światła generuje dodatkową energię, która zwiększa wydajność ogniw słonecznych [3-5].

Truizmem byłoby opisanie znaczenia technologii próżniowych używanych do otrzymywania powłok antyrefleksyjnych. Olbrzymia liczba doniesień naukowych, nieprzerwanie publikowanych od połowy lat 30. XX wieku, jest inspiracją do podejmowania nowych zadań badawczych w dziedzinie optyki cienkich warstw. Prawa optyki i fizyki w ogólności się w tym czasie nie zmieniły. Przeobrażeniom uległ natomiast charakter badań podstawowych. Wykorzystuje się trwale w swych założeniach prawa fizyki, i tym samym optyki, w technologiach nieznanych ich twórcom. Wiedza o powłokach AR przeznaczonych dla zakresów widmowym NIR i IR jest jeszcze niepełna, a wiele zjawisk fizycznych w nich zachodzących wciąż niepoznanych. Widać jednak wyraźny wzrost zainteresowań badawczych dotyczących zagadnień szerokopasmowych powłok antyrefleksyjnych przeznaczonych do pracy w zakresie podczerwieni [6-8]. W literaturze naukowej można znaleźć tysiące prac poświęconych tematowi powłok antyrefleksyjnych działających w obszarach UV oraz VIS. W spisie literaturowym do niniejszej pracy zamieszczono zarówno najnowsze, jak i starsze publikacje z największą liczbą cytowań.

Jednym z zagadnień wymagających szerszego omówienia są problemy związane z rozpraszaniem elastycznym, które okazują się fundamentalne z punktu widzenia zagadnień optoelektronicznych i fonicznych. Dotyczą one zjawisk rozpraszania światła na powierzchniach pokrytych cienkimi warstwami. Próby stosowania powłok AR w urządzeniach optycznych były podejmowane już w latach 30. XX wieku, kiedy pierwsze warstwy AR wytworzone przez koncern Zeiss zostały użyte w dalmierzach wojskowych. Zimne i gorące lustra pokryte systemami cienkowarstwowymi, filtry pasmowe dla wybranych zakresów widmowych to olbrzymi obszar zapotrzebowania, gdzie technologie warstwowe znajdują odbiorców [9, 10].

W ostatnich latach metody badawcze stały się tak czułe, że grubości warstw składowych można wyznaczać z dokładnością do jednego nanometra (technika XRR), a metody, takie jak: SEM, HRTEM, XRS, dają nam obrazy struktur fazowych warstw oraz pozwalają znaleźć w nich obiekty o nanoskopowych rozmiarach. Z kolei badania optyczne oparte na elipsometrii i skaterometrii [11, 12] dostarczają dokładnych informacji o współczynnikach załamania warstw, ich gradientach oraz o funkcji strat w zakresach UV-VIS-NIR oraz IR.

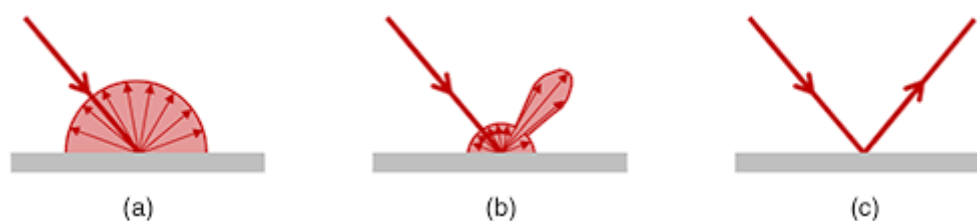
Wyniki badań uzyskanych przy użyciu tych superczułych technik badawczych, wykonanych dla bardzo wysokiej jakości powłok AR, pozwalają uzyskać dokładny opis teoretyczny zjawisk rozpraszania kierunkowego i dyfuzyjnego, stopnia depolaryzacji i dekoherencji światła odbitego i przechodzącego. Poznanie tych zjawisk pozwoli na precyzyjne projektowanie cienkich warstw pod kątem indywidualnych zastosowań, co stwarza szerokie pole działania dla nowoczesnych technologii.

## 1.1. Cel i zakres pracy

Tezą pracy jest wykazanie wpływu chropowatości i nierównomierności gęstości cienkich warstw na właściwości użytkowe układów antyrefleksyjnych wytwarzanych metodami PVD. W tym celu ustalono wpływ parametrów technologicznych na strukturę powłok AR oraz powiązanie tych parametrów ze zjawiskami rozpraszania światła. W związku z celem głównym w ramach pracy przedstawione zostały wyniki teoretyczne i eksperymentalne pojedynczych warstw i układów dwu- i trójwarstwowych oraz ustalone ilościowe zależności między chropowatością warstw, ich stopniem krystalizacji oraz parametrami ich nanoszenia [13-16].

Ważnym zagadnieniem jest również ustalenie korelacji topografii powierzchni względem naniesionych warstw. W modelach teoretycznych analiza badawcza opiera się na metodzie QWOT [21]. Pozwala ona powiązać własności antyrefleksyjne powłok związane z ćwierćfalową grubością optyczną z grubościami fizycznymi oraz stałymi optycznymi cienkich warstw. Dodatkowo do analizy wyników użyto modele wykorzystujące teorię skalarną i wektorową rozpraszania światła [17, 18].

Tematem przewodnim jest analiza zjawiska elastycznego rozproszenia światła w warstwach antyrefleksyjnych (AR) [19, 20], przy wykorzystaniu w praktyce urządzeń firmy PEVIN, której właścicielem jest autor tej dysertacji. Zjawisko to odgrywa niezwykle ważną rolę w cienkich warstwach optycznych i powłokach ochronnych. Strumień światła padający na powierzchnię rozprasza się od niej kierunkowo (odbicie zwierciadlane) i/lub dyfuzyjnie [21, 22]. Dzięki odbiciu dyfuzyjnemu możliwe jest obserwowanie dowolnych obiektów.



Rys. 1. Schemat rozproszenia światła na powierzchniach: a) rozproszenie dyfuzyjne, b) rozproszenie kierunkowo-dyfuzyjne, c) odbicie zwierciadlane [1-1]

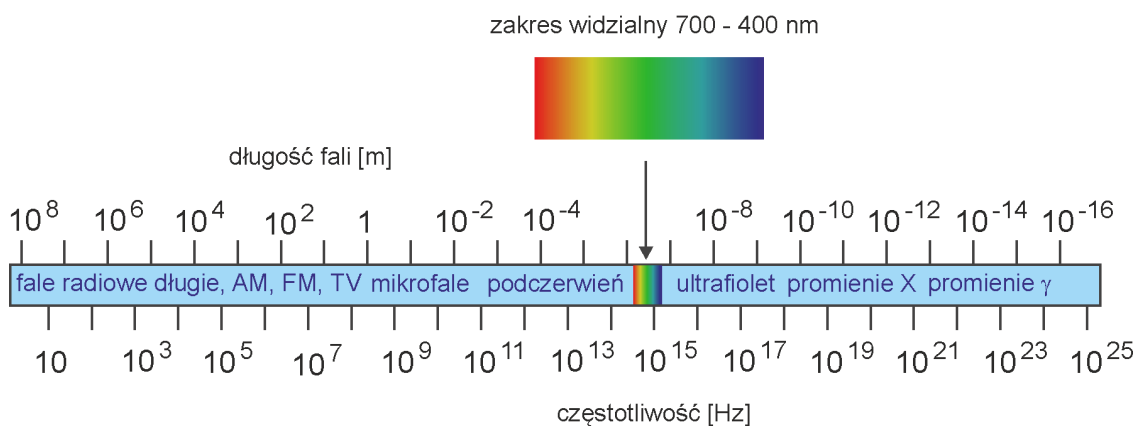
Odbicie kierunkowe można opisać za pomocą praw optyki geometrycznej (teoria Fresnela) [23-25]. Zakłada ona, że światło odbija się od powierzchni idealnie gładkich, gdzie występująca warstwa AR nie wpływa na procesy rozpraszania. Jednak w rzeczywistości warstwy są chropowate oraz niejednorodne optycznie. To odchylenie od doskonałości jest przyczyną rozpraszania niekierunkowego światła. Zjawisko interferencji negatywnej (wygaszania światła) nie jest pełne, co stanowi powód zwiększonego odbicia od warstwy antyrefleksyjnej. Straty energii w odbiciu kierunkowym są więc paradoksalnie przyczyną pogorszenia się własności antyrefleksyjnych warstw. Przyczyn tego negatywnego zjawiska jest wiele. Wydaje się, że największy wpływ na straty spowodowane rozpraszaniem dyfuzyjnym mają: rodzaj substratu (powierzchni, na której chcemy nanieść powłokę), jego współczynnik załamania oraz struktura atomowa warstwy AR (krystaliczna, polikrystaliczna czy amorficzna). To zagadnienie ma szczególnie istotne znaczenie w technologiach nanoszenia warstw o niskich współczynnikach załamania, takich jak fluorki metali – które są wytwarzane również w laboratorium technologicznym PEVIN.

Do opisu zjawiska rozproszenia światła od powierzchni i powłok rzeczywistych zastosowano teorię Beckmanna, wyprowadzoną z założeń skalarnej teorii dyfrakcji Kirchhoffa [26, 27].

Podstawą do oceny rozpraszania w objętości cienkich warstw jest rozpraszanie Rayleigha [28]. Jest to rozpraszanie elastyczne światła (bez zmian energii fotonów rozproszonych) przez cząsteczki i zaburzenia strukturalne o rozmiarach znacznie mniejszych od długości fali padającego światła. Występuje, gdy światło przenika gazowe, ciekłe lub stałe fazy materii. Natężenie rozpraszania Rayleigha silnie zależy od wielkości tych zaburzeń.

## **2. Własności promieniowania elektromagnetycznego**

Światło widzialne stanowi jedynie małą część szerokiego widma fal elektromagnetycznych. Fale elektromagnetyczne stanowią propagujące w przestrzeni, powiązane ze sobą zmienne pola elektryczne i magnetyczne. Przyczyną ich powstawania jest fakt, że zmiana pola elektrycznego w jednym punkcie powoduje zawsze powstanie nowego pola elektromagnetycznego w sąsiedztwie, co z kolei spowoduje powstanie kolejnego pola elektromagnetycznego itd. Fale elektromagnetyczne są szczególnym typem fal, ponieważ nie wymagają ośrodka materialnego do rozprzestrzeniania się i mogą również rozchodzić się w próżni. Można je opisać poprzez wielkość charakterystyczną – długość fali  $\lambda$ . Pozwala ona usystematyzować widmo fal elektromagnetycznych według określonych ich długości. Na rysunku 2 przedstawione zostały długości fal elektromagnetycznych, z którymi można spotkać się w praktyce.



Rys. 2. Podział fal elektromagnetycznych według kryterium długości fali [1-2]

W zakres podczerwieni wchodzi długości fal krótszych niż 100  $\mu\text{m}$ . W szczególności interesująca ze względu na badania widm promieniowania cząsteczek i molekuł jest tzw. bliska podczerwień (*near infrared* – NIR) obejmująca zakres od 0,8 do 2,5  $\mu\text{m}$ .

Duże znaczenie w kontekście rozwoju życia organicznego na Ziemi mają fale nadfioletowe zwane falami UV. Stanowią one bowiem tę część widma, która wykazuje najsilniejsze działanie fotochemiczne i biologiczne. Dlatego ze względu na wpływ tego promieniowania na życie organiczne Ziemi oraz człowieka widmo nadfioletowe dzielimy odpowiednio na: UV-A o długości fal w przedziale 315–380 nm, UV-B o długościach 280–315 nm, UV-C z zakresu falowego 10–280 nm. Słońce emituje fale w zakresach UV-A oraz UV-B, jednak do Ziemi dociera głównie to pierwsze, które jest stosunkowo mniej szkodliwe dla człowieka, ale również może być niebezpieczne.

Światło widzialne stanowią fale elektromagnetyczne pochodzące z wąskiego pasma długości fal, między 380 a 760 nm, dając w rezultacie widmo sięgające od promieniowania odbieranego przez oko ludzkie jako fioletowe (fale najkrótsze) do czerwonego (fale najdłuższe).

Fale świetlne mogą być emitowane przez źródło światła w postaci fali o pojedynczej ustalonej długości. Takie światło nazywamy wtedy monochromatycznym. Promieniowanie monochromatyczne emitują lasery. Znacznie częściej spotykamy się ze światłem polichromatycznym – wielobarwnym, które jest składową wielu fal monochromatycznych zawartych w jednym lub kilku pasmach długości fal elektromagnetycznych. Takie promieniowanie oko ludzkie rozpoznaje jako światło barwne.

Istnienie fal elektromagnetycznych można udowodnić wprost z równań Maxwella. Propagację światła, podobnie jak wszystkich fal elektromagnetycznych, można opisać za pomocą równania falowego [29, 30]:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (1)$$

Za funkcję falową możemy przyjmować wartości wektorów pola elektrycznego  $E$  oraz magnetycznego  $B$  będące funkcjami czasu oraz wektora położenia w przestrzeni;  $v$  jest



prędkością fazową rozchodzącej się fali w ośrodku. Zależy ona bezpośrednio od względnej przenikalności elektrycznej  $\varepsilon$  i magnetycznej  $\mu$  ośrodka.

$$v = 1/\sqrt{\varepsilon\varepsilon_0\mu\mu_0} \quad (2)$$

$\varepsilon_0$  – oznacza przenikalność elektryczną oraz  $\mu_0$  – przenikalność magnetyczną w próżni. W próżni  $\varepsilon = 1$  oraz  $\mu = 1$  światło osiąga największą prędkość  $c$ :

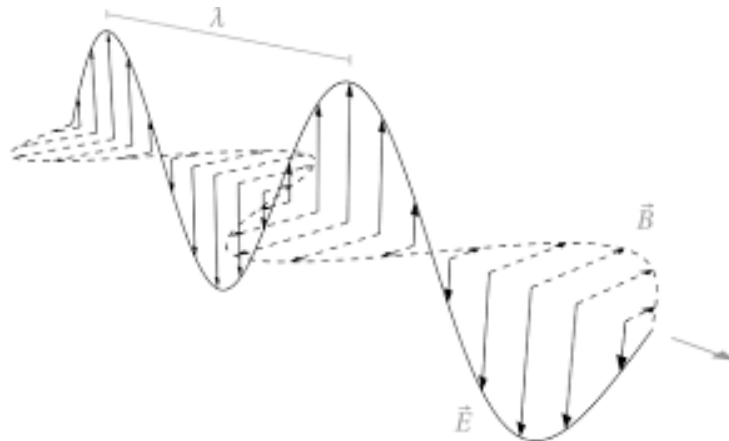
$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}} \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s} \quad (3)$$

Zgodnie z wzorami 2 i 3 prędkość światła rozchodzącego się w ośrodku niemagnetycznym (tzn.  $\mu = 1$ ) i nieabsorbującym jest równa, a więc pierwiastek kwadratowy ze stałej dielektrycznej ośrodka jest równy jego współczynnikowi załamania. Najprostszym przykładem fali spełniającym równania falowe jest płaska fala optyczna, dla której wartości wektorów  $E$  i  $B$  wyrażone są następująco:

$$E = E_0 \exp [i(\omega t - k \cdot r + \phi_0)] \quad (4)$$

$$B = B_0 \exp [i(\omega t - k \cdot r + \phi_0)] \quad (5)$$

gdzie  $E_0$  i  $B_0$  są amplitudami fali,  $\phi_0$  to faza początkowa,  $\omega$  jest prędkością kątową, przy czym  $\omega = 2\pi\nu$  – gdzie  $\nu = 2\pi/T$  jest częstotliwością, a  $T$  okresem fali;  $r$  jest wektorem w przestrzeni. Wielkość wektorową  $k$ , której wartość jest równa  $2\pi/\lambda$ , nazywamy wektorem falowym, który wyznacza kierunek rozchodzenia się fali (rys. 3).



Rys. 3. Rozchodzenie się fali elektromagnetycznej w przestrzeni [I-3]

Punkty o stałej fazie propagujące w przestrzeni nazywamy frontem falowym. Wektor falowy jest zawsze prostopadły do frontu falowego. Jak również wynika z równań Maxwella, wektor falowy  $r$  jest zawsze prostopadły do wektorów  $E$  i  $B$ .

Rozprzestrzenianie się energii fali świetlnej opisane jest za pomocą wektora Poyntinga  $S$ :

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{B} \quad (6)$$

Wartość wektora Poyntinga mówi o szybkości przepływu energii przez jednostkową powierzchnię prostopadłą.

Natężenie światła docierającego do powierzchni Ziemi (tzw. stała słoneczna) wynosi  $1367 \text{ W/m}^2$ . Natężenie światła laserowego mieści się w bardzo szerokim zakresie od  $1000 \text{ W/m}^2$  dla diod laserowych do  $1020 \text{ W/m}^2$  dla laserów dużej mocy. Jak wynika z powyższej formuły, zjawiska falowe w optyce można opisać, ograniczając się do analizy pola elektrycznego fal świetlnych. Fala świetlna oprócz energii przenosi również pęd. Gdy światło jest pochłaniane przez powierzchnię lub gdy się od niej odbija, to strumień świetlny wywiera pewne ciśnienie  $p$ :  $p = I/c$  (gdy fala o natężeniu  $I$  jest absorbowana) oraz  $p = 2I/c$  (gdy fala jest całkowicie odbijana).

## 2.1. Spójność światła

W dziedzinie optycznego przetwarzania informacji oraz analizie obrazów podstawowym pojęciem jest koherencja (spójność) światła [31]. Warunkuje ona bowiem uzyskanie wyraźnego i niezakłóconego obrazu interferencyjnego. Niekiedy spójność fal jest wiązana z niezależnością ich faz od czasu. Klóci się to z tezą, że długość ciągu fal jest skończona i zależy od rodzaju źródła, które je wysyła. Dlatego można zdefiniować koherencję światła jako stabilność fazy fali w przestrzeni oraz czasie. Przez stabilność w przestrzeni rozumiemy ustalony związek faz między dwoma falami, a przez stabilność w czasie – niezmiennosc fazy dla pojedynczej fali. Spójność zarówno czasową, jak i przestrzenną spotykamy we wszystkich zjawiskach dyfrakcyjnych i interferencyjnych. Dla światła przypadkowego zależność funkcji falowych od czasu i przestrzeni nie jest jawnie określona i dla ich opisu trzeba odwoływać się do metod statystycznych [32].

Do uzyskania światła o dużym obszarze spójności dla dowolnego rozciągniętego źródła światła białego należy ustawić na drodze wiązki światła filtr interferencyjny. Pozwala on uzyskać falę *quasi*-monochromatyczną, a następnie wiązkę kieruje się na szczelinę. Procedurę tę stosuje się bardzo często w przyrządach optycznych.

## 2.2. Zjawiska falowe – podstawowe prawa propagacji światła

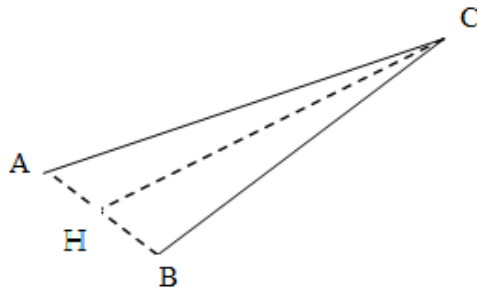
Jeżeli długości fal są małe w porównaniu z wymiarami obiektów, z którymi one oddziałują, to do opisu ich propagacji można zastosować przybliżenie zwane optyką geometryczną. Wykorzystujemy w opisie światła za pomocą optyki geometrycznej oczywiste spostrzeżenie, że światło rozchodzi się po liniach prostych, gdy na jego drodze nie znajdują się żadne przeszkody oraz promienie świetlne nie stanowią wzajemnie dla siebie przeszkody.

### 2.3. Dyfrakcja

Model geometryczny służący do wyjaśnienia zjawisk załamania i odbicia fal w przyrządach optycznych nie wystarcza do opisu pewnej grupy zjawisk oddziaływania światła z obiektami, których rozmiary geometryczne są porównywalne z długością fali świetlnej. W wyjaśnieniu tych zjawisk wykorzystujemy falowy model promieniowania świetlnego. Sytuacje, w których światło ujawnia swoją naturę falową, można spotkać w codziennych obserwacjach. Jeśli na przykład obserwujemy wąski strumień światła wpadający przez niewielki otwór do ciemnego pomieszczenia, zauważamy, że bieg tego strumienia nie jest prostoliniowy. Gdy światło przechodzi przez bardzo małe szczeliny o szerokości porównywalnej z długością fali  $\lambda$  lub napotyka bardzo małe przeszkody, można zaobserwować, że jego promienie ulegają ugięciu, czyli dyfrakcji. Widoczny wówczas obraz jest obrazem dyfrakcyjnym, a jego powstanie pozostaje w sprzeczności z zasadą prostoliniowego rozchodzenia się światła. W rzeczywistości zjawisko ugięcia zachodzi na krawędzi każdej przeszkody, do której dociera światło, lecz gdy przeszkoda jest duża w porównaniu z długością fali  $\lambda$ , ugięcie jest niezauważalne [33, 34].

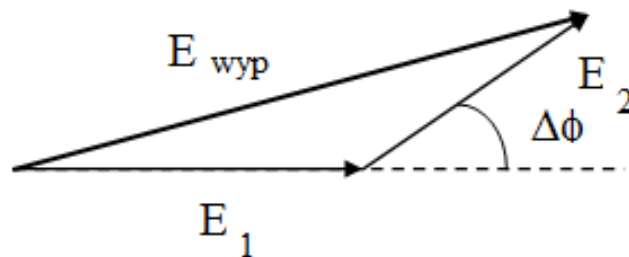
### 2.4. Interferencja

Fale świetlne mogą się wzajemnie nakładać. Zjawisko to nazywa się superpozycją. Dotyczy ono fal pochodzących z tego samego lub z różnych źródeł światła. Dowolne fale można przedstawić jako superpozycje fal płaskich z różnymi wektorami falowymi. Szczególnym przykładem superpozycji jest interferencja, czyli spójne nakładanie się fal (rys. 5). Zachodzi ona wówczas, gdy fale świetlne pochodzą ze źródeł spójnych (koherentnych), a zatem mają stałą w czasie różnicę fazy. Faza fali będąca wykładnikiem eksponenty w równaniach (4) i (5) określa stan fali w danym miejscu i czasie. W przypadku interferencji fale docierające do pewnego miejsca ekranu nakładają się amplitudami. Przykładowo, jeżeli różnica faz fal interferujących w tym punkcie jest równa, to oznacza to, że fale się wygaszają. Gdy różnica faz wyniesie  $2\pi$ , to nastąpi wzmocnienie fal. Gdyby różnica faz szybko zmieniała się w czasie, to warunki na maksimum i minimum natężenia światła w tym punkcie równie szybko by się zmieniały. Ponieważ detektor rejestruje uśrednioną w czasie wartość natężenia  $I$ , informacje o zmianie fazy zostają utracone. Dla każdego punktu ekranu wypadkowe natężenie światła jest wówczas sumą natężeń pochodzących od poszczególnych źródeł. Źródła niespełniające warunku stałości różnicy faz nazywamy niespójnymi (niekoherentnymi). Niekiedy spójność światła definiuje się jako jego zdolność do interferencji. Interferencję w punkcie C ekranu najlepiej można opisać, rozważając fale propagujące z dwóch różnych źródeł A i B. Dla ułatwienia przyjmiemy, że odległości  $r_{AC}$  i  $r_{BC}$  źródeł od punktu C ekranu są dużo większe niż ich wzajemna odległość  $r_{AB}$ .



Rys. 4. Schemat do modelu opisującego zjawisko interferencji

Wypadkową amplitudę możemy wyliczyć analitycznie albo zastosować metodę graficzną sumowania funkcji falowej dla pola elektrycznego światła (rys. 4). Funkcje falowe  $E_i$  przedstawiamy na wykresie współrzędnych biegunowych. Na współrzędnej kątowej zaznaczamy fazy, a na współrzędnej radialnej długości amplitud fal. Skalarne funkcje stają się wektorami o długościach równych ich amplitudom i nachyleniu do osi OX równym ich fazom. Przez zwykłe sumowanie wektorów możemy wyznaczyć fazę wypadkową oraz różnice faz między dwoma falami (rys. 5).



Rys. 5. Sumowanie wektorów falowych o różnych fazach

## 2.5. Polaryzacja światła

Jak wynika z równań Maxwella, światło jest falą poprzeczną, a zatem pola  $E$  i  $B$  są prostopadłe do kierunku rozchodzenia się fali. Przez polaryzację światła będziemy rozumieć uporządkowanie w przestrzeni wektora pola elektrycznego. W optyce przyjmuje się, że polaryzacja światła to zjawisko związane wyłącznie z wektorem pola elektrycznego. Stanowi własność tylko fal poprzecznych. Fale dźwiękowe nie podlegają zjawisku polaryzacji, bo są falami podłużnymi.

Jeżeli rzutujemy wektor elektryczny na płaszczyznę obserwacji, to jego obwiednia będzie wyznaczała rodzaj jego polaryzacji. Wektor  $E$  obserwowany na płaszczyźnie od strony jego padania można rozłożyć na dwie składowe  $E_x$  i  $E_y$  prostopadłe do siebie.

Zmiany tych składowych można opisać funkcjami sinusoidalnymi, a zatem wystarczy podać ich fazę, amplitudę oraz częstotliwość, aby je jednoznacznie zdefiniować, która odpowiada

częstotliwości analizowanej fali elektromagnetycznej. Dla spolaryzowanego światła składowe  $E_x$  i  $E_y$  będą różniły się amplitudą i fazą  $\delta$ :

$$E_x = E_{x0} \cos(\omega t) \quad (7)$$

$$E_y = E_{y0} \cos(\omega t + \delta) \quad (8)$$

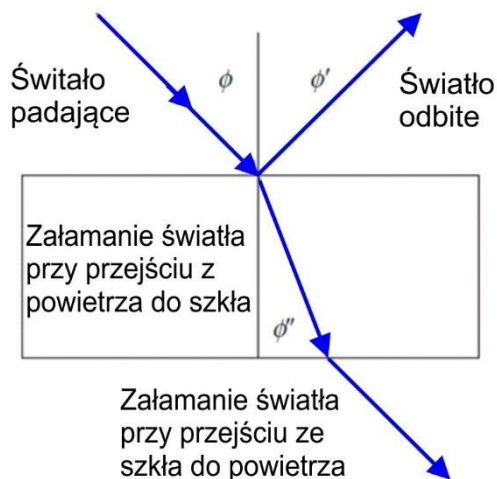
Ze względu na różnicę faz  $\delta$  możemy wyróżnić dwa szczególne typy polaryzacji:

- polaryzację liniową  $\delta = 0$  (drżania  $E$  w fazie) lub  $\delta = \pi$  (drżania  $E$  w tzw. przeciwfazie). Stosunek amplitud składowych  $E_x$  i  $E_y$  określa kierunek drgań, a tym samym i polaryzację. Brak jednej ze składowych odpowiada polaryzacji wzdłuż osi. W polaryzacji liniowej koniec wektora pola elektrycznego punktu w każdym cyklu oscylacji przechodzi dwa razy przez zero;
- polaryzację kołową. Oscylacje te odpowiadają ruchowi po okręgu. Można je rozłożyć na dwa drżania o jednakowych amplitudach, ale o fazach przesuniętych dokładnie o  $\delta = \pi/2$  albo  $\delta = 3/2\pi$ . W tym pierwszym przypadku mówimy o polaryzacji kołowej prawoskrętnej, natomiast w tym drugim mamy do czynienia z polaryzacją kołową lewoskrętną. Wynika to z faktu, że wektor wychYLENIA może obracać się albo w lewo, albo w prawo. W polaryzacji kołowej wektor  $E$  ma zawsze taką samą wartość, zmienia się tylko jego kierunek.

W najbardziej ogólnym przypadku  $\delta$  może mieć dowolne wartości. Wektor natężenia pola elektrycznego zakreśla w płaszczyźnie obserwacji elipsę. Mówimy wtedy, że światło jest spolaryzowane eliptycznie. Dla światła słonecznego lub pochodzącego z naturalnych źródeł promieniowania termicznego kierunki rozkładu pola elektrycznego są przypadkowe, a zatem takie światło jest niespolaryzowane.

### 3. Odbicie od powierzchni doskonale gładkiej

Odbicie i załamanie światła zachodzi za każdym razem, gdy promień światła przemieszcza się przez granicę między dwoma materiałami, które nie mają takiego samego wskaźnika refrakcji, tj. następuje zmiana prędkości światła podczas przechodzenia z jednego ośrodka do innego. Na takiej granicy padające światło jest częściowo odbijane (wstecz od granicy) i częściowo załamane z powodu zmiany współczynnika załamania światła. Proces ten pokazano na rysunku 6. Na przykład na granicy między powietrzem a powierzchnią szkła o współczynnika załamania  $n=1,5$  odbija się około 4% padającego światła [35].



Rys. 6. Schemat odbicia i załamania światła [I-7]

Między kątami padania i załamania światła mierzonymi względem normalnej powierzchni ośrodka istnieje wiążąca te kąty reguła Snella. Jeśli światło przechodzi przez ośrodki 1 i 2, których współczynniki oznaczymy przez  $n_1$  i  $n_2$ , to formułę Snella nazywaną prawem załamania można wyrazić następująco:

$$n_1 \sin(\theta_{pad}) = n_2 \sin(\theta_{zał}) \quad (9)$$

Wartości współczynników załamania w ścisły sposób wiążą się z prędkościami rozchodzenia się światła w danym ośrodku  $v$ :  $n = c/v$ , gdzie  $c$  jest prędkością światła w próżni. Jak łatwo zauważyć, współczynnik załamania dla próżni wynosi 1, ponieważ prędkość światła w niej jest równa  $c$ . Prawo odbicia i załamania oraz inne przydatne formuły stosowane w optyce geometrycznej można wyprowadzić z zasady najmniejszego czasu Fermata, która brzmi następująco: światło porusza się między dwoma punktami A i B po takiej drodze, której pokonanie zajmuje mu najmniej czasu. W optyce użytecznym pojęciem jest droga optyczna  $L$ , którą definiuje się jako iloczyn drogi geometrycznej  $s$  przebytej przez światło i współczynnika załamania  $n$  ośrodka, przez który ono przechodzi:  $L = n s$ . Zasadę Fermata można przedstawić w postaci następującego wyrażenia:

$$\int_A^B n ds = \min \quad (10)$$

Zasada Fermata jest więc zasadą wyboru przez światło minimalnej drogi optycznej. W dzisiejszej optyce możemy już modyfikować współczynnik załamania materiału tak, że światło, spełniając zasadę Fermata, może poruszać się po torach zakrzywionych z góry przez nas ustalonych np. po paraboli, hiperboli czy po krzywej wykładniczej.

### 3.1. Statystyczny charakter rozproszenia światła od powierzchni

Zjawisko rozpraszania światła polega na oddziaływaniu światła z materią, w wyniku czego następuje zmiana kierunku rozchodzenia się światła. W większości obiekty obserwowane przez człowieka widoczne są dzięki zjawisku rozpraszania na nich światła. Światło jako fala elektromagnetyczna może pobudzać do oscylacji ładunki elektryczne w materii. Oscylujące ładunki z kolei wypromieniowują wtórne fale elektromagnetyczne. Nawet jeśli światło rozchodzi się w materiale, dalej może być rozpraszane wewnątrz niego, poprzez rozpraszanie na fluktuacjach współczynnika załamania. Dlatego informacje niesione przez nie mogą zanikać nawet w przypadku braku absorpcji w ośrodku [36, 37].

Jeśli częstotliwość fal wtórnych wyemitowanych przez cząsteczki ośrodka jest taka jak częstotliwość fal padających, wtedy zachodzi zjawisko rozpraszania elastycznego (sprężystego) – opisywanego w tej pracy. W przeciwnym wypadku można mówić o rozpraszaniu niesprężystym (np. zjawisko Ramana, fotoluminescencja itd.).

Rozpraszanie można rozważać w skali cząstek elementarnych, molekularnej lub na obiektach znacznie większych, takich jak: powierzchnie gładkie lub chropowate czy adsorbowane na nich zanieczyszczenia itp. Własności materiałowe ośrodków, ich geometria w rozumieniu makro i mikroskopowym są wyznacznikami rozpraszania przez powierzchnie optycznie różnych ośrodków. Rozpraszanie przez pojedyncze cząstki jest omawiane głównie w kontekście optyki falowej, chociaż takie rozpraszanie pojedyncze lub wielokrotne także przez układy wielu cząstek może być omawiane również w kontekście rozpraszania fotonów. Pojedyncze rozproszenie na cząstce może istnieć tylko w nieskończonej próżni zawierającej pojedyncze, podświetlone przez dalekie źródło elementy rozpraszające. Dlatego też obserwowalne zjawiska rozproszenia należy rozważać w ujęciu statystycznym poprzez wprowadzenie (jak np. w termodynamice) fenomenologicznych mierzalnych wielkości charakteryzujących to zjawisko.

Z powodu złożoności tego zjawiska charakteryzuje się duże obiekty rozpraszające przez różnorodne makroskopowe wielkości. Współczynnik odbicia, współczynnik załamania są wielkościami makroskopowymi charakteryzującymi ośrodki będące wynikiem uśrednienia milionów sprzężonych rozprożeń. Tak zwane prawa: odbicia i załamania są jedynie statystycznym wynikiem obserwacji. Są one prawdziwe jedynie w uśrednionym znaczeniu i spełnione dla ściśle określonych granic ośrodków optycznych (idealnie gładka powierzchnia, jednorodnie optycznie ośrodki). Odbijana wiązka światła jest sumą dużej liczby składowych rozpraszania. Składowe, które propagują w zbliżonym kierunku rozpraszania, nazywane są odbiciem kierunkowym (z ang. *specular*).

Ponieważ fala elektromagnetyczna jest opisana przez amplitudę i fazę, mierzalnymi jej wielkościami w ujęciu makroskopowym są kwadrat modułu jej amplitudy oraz zmiana fazy wyniku oddziaływania z ośrodkiem. Jeżeli zmiany fazy dla pojedynczych aktów rozprożeń są skorelowane ze sobą, to rejestrowane odbite promieniowanie nazywane jest odbiciem koherentnym (spójnym). Jeżeli takiej korelacji nie ma, to każde rozproszenie jest niezależnym aktem emisji fal elektromagnetycznych. Ten rodzaj rozpraszania nazywa się odbiciem niekoherentnym (niespójnym). Promieniowanie rozproszone niekoherentnie odbite od powierzchni nazywane jest często odbiciem dyfuzyjnym.

Rozpraszanie niekierunkowe może być rozpatrywane jako wynik fluktuacji w odbijającym ośrodku. Jeśli fluktuacja jest okresowa, wtedy rozpraszanie będzie losową fluktuacją wyprodukowaną przez przypadkowe rozpraszanie. Własność ta sprawia, że rozpraszanie niekierunkowe może służyć charakteryzacji defektów i nierówności powierzchni [38, 39].

### 3.1.1. Optyczne właściwości materiałów

Kiedy światło napotyka obiekt w trakcie jego propagacji, zjawiska fizyczne zachodzą jednocześnie, przy czym dominujące są:

- odbicie lustrzane (kierunkowe) od powierzchni rozdziału ośrodków,
- rozpraszanie w materiale (związane z odbiciem rozproszonym i czasami z transmisją rozproszoną),
- absorpcja w materiale (w dużej mierze odpowiedzialna za kolor),
- załamanie promienia świetlnego bezpośrednio przez obiekt w skrzynce obiektu przezroczystego lub półprzezroczystego.

### 3.2. Współczynnik załamania ośrodka

Podstawowym parametrem opisującym własności optyczne danego ośrodka jest współczynnik załamania. Dla materiałów przezroczystych jest on większy od jedności. Wartości współczynników załamania materiałów nieabsorbujących światła zawarte są w przedziale od 1 do 5, chociaż w literaturze optycznej pojawiły się doniesienia o otrzymaniu materiałów o współczynnikach załamania rzędu tysięcy. W materiałach takich światło porusza się więc z prędkościami osiąganymi przez człowieka. W tabeli 1 przedstawione zostały wartości współczynników załamania szkieł, na które nanosi się warstwy antyrefleksyjne [40].

Tabela 1. Bezwzględne współczynniki załamania wybranych ośrodków (dla  $\lambda = 589 \text{ nm}$  – żółte światło sodu)  
[T- 1] [Refractiveindex.info]

Nazwa ośrodka	Współczynnik załamania
Sól (NaCl)	1,53
Szkło lekkie (crown)	1,52
Szkło ciężkie (flint)	1,79
Polimery przezroczyste	1,5–1,8
Szafir	1,77
Diamant	2,42
Szkło tellurowe	2,21



Plexiglass (MMA)	1,49
Krzemionka amorficzna	1,46

Fakt, że prędkość światła jest mniejsza w ośrodkach materialnych, można wyjaśnić za pomocą mechaniki kwantowej. Łatwo jednak uzasadnić zależność prędkości propagacji fal świetlnych od gęstości ośrodka. Promieniowanie świetlne oddziałuje z elektronami w pobliżu atomów ośrodka. W przestrzeniach międzyatomowych światło porusza się z prędkością  $c$ . W ośrodkach o mniejszej gęstości odległości między atomami są większe, zatem oddziaływania te będą rzadsze i w rezultacie średnia prędkość światła będzie większa, więc możemy założyć, że wartość  $n-1$  jest proporcjonalna do gęstości i wyrażona w postaci formuły Gladstone'a–Dale'a [41]:

$$n - 1 = k\rho \quad (11)$$

gdzie  $k$  jest pewną stałą materiałową.

Współczynnik załamania zależy nie tylko od długości fali, ale również od temperatury, składu chemicznego i fizycznego stanu materii. Zależność współczynnika załamania od temperatury nazywana jest dyspersją temperaturową.

Dla materiałów silnie pochłaniających światło, jak np. metale, wartości współczynników załamania mogą być mniejsze od 1. Jednak w metalach światło się nie rozchodzi, ponieważ jest silnie tłumione. Aby można było opisać własności optyczne również ośrodków absorbujących promieniowanie, należy wprowadzić pojęcie uogólnionego współczynnika załamania  $N$ , który jest przedstawiany w postaci liczby zespolonej:

$$N = n - ik \quad (12)$$

gdzie:  $n$  – część rzeczywista współczynnika załamania, równa jest stosunkowi prędkości światła w próżni do prędkości fazowej w ośrodku  $n = c/v$ ,  $k$  – współczynnik ekstynkcji określający tłumienie fali elektromagnetycznej w ośrodku  $i = \sqrt{-1}$ .

W tym przypadku  $n$  oznacza współczynnik załamania dla tzw. prędkości fazowej, która może być większa od prędkości światła i stąd wartość  $n$  może być mniejsza od jedności. Prędkość fazowa związana jest z przesunięciem fazy światła w stosunku do drgających ładunków elektrycznych, z którymi oddziałuje fala świetlna. Tylko dla dielektryków i półprzewodników słabo pochłaniających światło wyraża ona średnią prędkość propagacji światła w materiale czy tak zwaną prędkość grupową. Parametr  $k$  nazywany współczynnikiem ekstynkcji występujący w równaniu w części urojonej wzoru 12 określa absorpcję w ośrodku pochłaniającym światło. Dla materiałów przezroczystych  $k$  jest równe zero i wartość uogólnionego współczynnika załamania jest równa stosunkowi prędkości światła w próżni do prędkości w ośrodku, a wartość prędkości fazowej jest równa prędkości propagacji światła w materiale.

Propagacja światła przez medium o zespolonym współczynniku załamania światła jest w pełni opisana w teorii Maxwella. Fala elektromagnetyczna składa się z towarzyszących jej

oscylacji pola elektrycznego i magnetycznego, które oscylują prostopadle do siebie oraz do kierunku propagacji [23].

Fala elektromagnetyczna na granicy rozdziału, którą stanowi powierzchnia rzeczywista, w powietrzu ulega częściowemu załamaniu i odbiciu. W przypadku idealnie płaskiej powierzchni rozdzielającej ośrodki spełnione są klasyczne prawa: odbicia i załamania Snelliusa. Podstawowymi wielkościami opisującymi odbicie fal elektromagnetycznych od powierzchni płaskiej są współczynniki Fresnela [42], określone jako stosunek natężeń pola elektrycznego odbitej  $E^-$  i padającej  $E^+$  fali świetlnej:

$$\tilde{r}_p = \frac{E_p^-}{E_p^+}, \quad \tilde{r}_s = \frac{E_s^-}{E_s^+} \quad (13)$$

gdzie indeksy  $p$  oraz  $s$  odpowiadają światłu liniowo spolaryzowanemu o wektorach natężenia pola elektrycznego odpowiednio równoległym i prostopadłym do płaszczyzny padania (płaszczyzną padania jest powierzchnia, w której leży promień padający oraz promień odbity). Wartości współczynników Fresnela wynikają z warunków brzegowych dla pól elektrycznego i magnetycznego na granicy ośrodków o różnych parametrach materiałowych.

Zespolone współczynniki Fresnela dla powierzchni międzyfazowej rozgraniczającej dwa ośrodki można wyrazić jako funkcje uogólnionych współczynników załamania  $n_0$  i  $n_1$  i kąta padania  $\theta_0$ :

$$\tilde{r}_p = -\frac{\operatorname{tg}(\theta_0 - \tilde{\theta}_1)}{\operatorname{tg}(\theta_0 + \tilde{\theta}_1)} = \frac{n_0 \cos \tilde{\theta}_1 - \tilde{n}_1 \cos \theta_0}{n_0 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_0} \quad (14)$$

$$\tilde{r}_s = -\frac{\sin(\theta_0 - \tilde{\theta}_1)}{\sin(\theta_0 + \tilde{\theta}_1)} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1}{n_0 \cos \theta_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1} \quad (15)$$

$$\tilde{t}_p = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \tilde{\theta}_1 + \tilde{n}_1 \cos \theta_0} \quad (16)$$

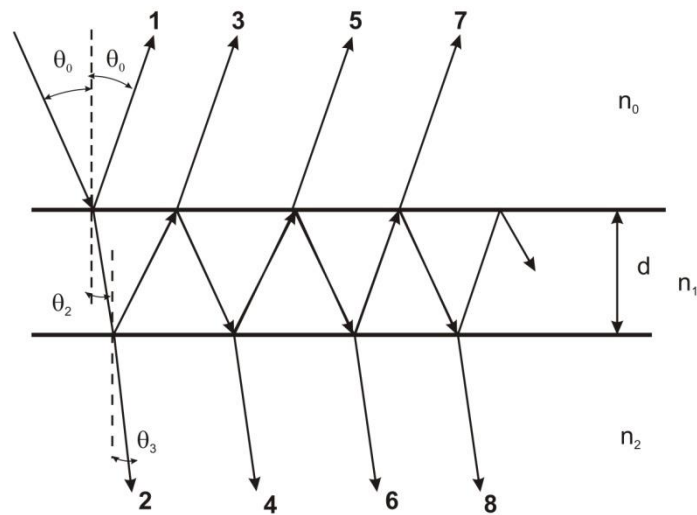
$$\tilde{t}_s = \frac{2n_0 \cos \theta_0}{n_0 \cos \theta_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\theta}_1} \quad (17)$$

Energetyczny albo inaczej mikroskopowy współczynnik odbicia od idealnie gładkiej powierzchni określa stosunek mocy promieniowania odbitego do mocy promieniowania padającego. Wartości  $R_p$  i  $R_s$  odpowiadają:

$$R_p = |r_p|^2, \quad R_s = |r_s|^2 \quad (18)$$

### 3.3. Odbicie i przechodzenie światła przez cieką warstwę

W przypadku gdy na granicy ośrodków znajduje się cienka warstwa o uogólnionym współczynniku załamania  $N_2 = n_1 - i k_2$ , to wypadkowe współczynniki Fresnela dla takiego układu będą również funkcjami parametrów optycznych warstwy oraz jej grubości  $d$  (rys. 8). Dodając amplitudy fal odbitych od górnej i dolnej powierzchni, otrzymuje się wyrażenia na zespolone amplitudy odbicia. Rozpatrujemy w tym przypadku warstwę jednorodną, płasko-równoległą, znajdującą się między dwoma nieabsorbującymi ośrodkami o współczynnikach załamania  $n_0$  i  $n_2$ . Jeżeli na taką warstwę pada wiązka światła monochromatycznego pod kątem  $\theta_0$ , to ulega ona odbiciom na powierzchni ograniczającej warstwę (rys. 7). W rezultacie zarówno w wiązce odbitej od danej cienkiej warstwy, jak i w wiązce przepuszczonej przez nią występuje suma promieni wielokrotnie odbitych na powierzchniach granicznych. Występuje zatem zjawisko interferencji amplitud odbitych od górnej i dolnej powierzchni warstwy.



Rys. 7. Schemat rozchodzenia się fali świetlnej w cienkiej warstwie

Amplitudę fali odbitej i załamanej na powierzchniach granicznych warstwy ( $n_0 / \tilde{n}_1$ ,  $\tilde{n}_1 / n_2$ ) określają współczynniki Fresnela [1, 2].

Wypadkową amplitudę fali odbitej od cienkiej warstwy ze strony podłoża przedstawia wyrażenie:

$$r = \frac{r_1 + r_2 e^{-2i\gamma}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\gamma}} \quad (19)$$

$$r' = \frac{r_2 + r_1 e^{-2i\gamma}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\gamma}} \quad (20)$$

Wypadkową amplitudę fali przechodzącej przez cieką warstwę przedstawia wyrażenie:

$$t = \frac{t_1 t_2 e^{-2i\gamma}}{1 + r_1 r_2 e^{-2i\gamma}} \quad (21)$$

Energetyczne współczynniki cienkiej warstwy (współczynniki optyczne) zdefiniowane są następująco:

- współczynnik odbicia cienkiej warstwy od strony powietrza:

$$R = \frac{I_R}{I_0} = |r|^2 \quad (22)$$

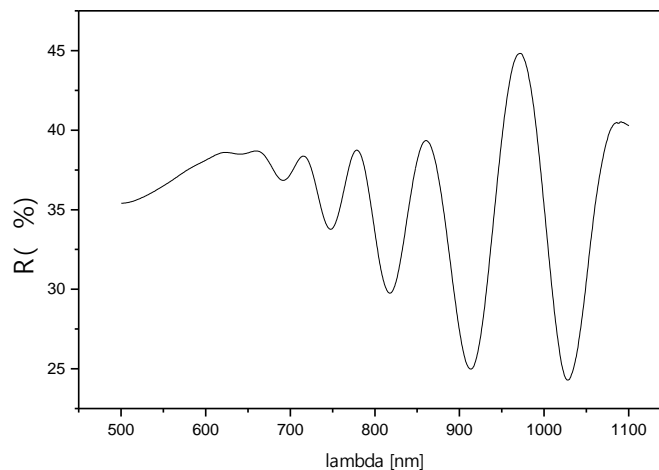
- współczynnik odbicia cienkiej warstwy od strony podłoża:

$$R' = \frac{I_{R'}}{I_0} = |r'|^2 \quad (23)$$

- współczynnik przepuszczalności cienkiej warstwy:

$$T = \frac{I_T}{I_0} = \frac{n_2}{n_0} |t|^2 \quad (24)$$

Rysunek 8 przedstawia zależność współczynnika odbicia od cienkiej warstwy węgliku krzemu SiC naniesionej na podłożu krzemowym od długości fali wyznaczoną przez układ pomiarowy. Na rysunku widoczne są charakterystyczne maksima i minima interferencyjne, które są wynikiem interferencji fal odbitych od górnej i dolnej powierzchni cienkiej warstwy.



Rys. 8. Zależność widmowa współczynnika odbicia od cienkiej warstwy SiC naniesionej na podłożu krzemowym [I-9]

### 3.4. Zależności dyspersyjne współczynnika załamania materiałów

Współczynniki załamania i ekstynkcji są wielkościami zależnymi od długości fali świetlnej  $\lambda$ . Taka zależność nazywana jest dyspersją. Znajomość relacji dyspersyjnych współczynnika

załamania  $n(\lambda)$  i współczynnika ekstynkcji  $k(\lambda)$  w szerokim zakresie widmowym dostarcza kluczowych informacji o strukturze elektronowej badanego materiału.

Własności optyczne powłok przezroczystych, dielektrycznych, półprzewodnikowych i polimerowych zależą od temperatury, a w szczególności od ich grubości, gęstości i współczynnika załamania.

Jeżeli materiał jest przezroczysty, to dyspersję współczynnika załamania można opisać za pomocą równania Cauchy'ego [43, 44]:

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (25)$$

gdzie  $A$ ,  $B$  i  $C$  są pewnymi parametrami charakterystycznymi ośrodka.

Jeśli badany ośrodek słabo absorbuje światło, to dyspersję współczynnika ekstynkcji można wyrazić następująco:

$$k(\lambda) = ke^{\beta\left(\frac{hc}{\lambda} - \eta\right)} \quad (26)$$

gdzie  $\beta$  oraz  $\eta$  są stałymi charakterystycznymi materiału.

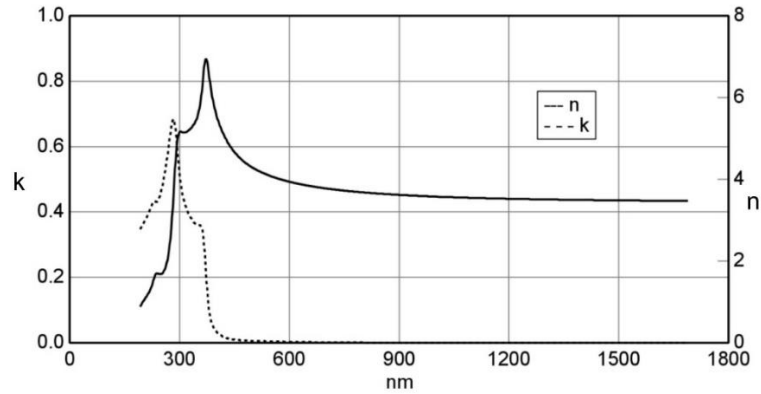
Jak łatwo możemy stwierdzić na podstawie równania (25), współczynnik załamania maleje wraz ze wzrostem długości fali. Taka zależność dyspersyjna współczynnika załamania nosi nazwę dyspersji normalnej. Na rysunku 9 przedstawione są zależności dla  $n$  i  $k$  dla krzemu krystalicznego.

W przypadku braku absorpcji najbardziej odpowiednim modelem teoretycznym jest model Sellmeiera w postaci

$$n(\lambda) = \left( A + \frac{B\lambda^2}{\lambda^2 - C^2} - D\lambda^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (27)$$

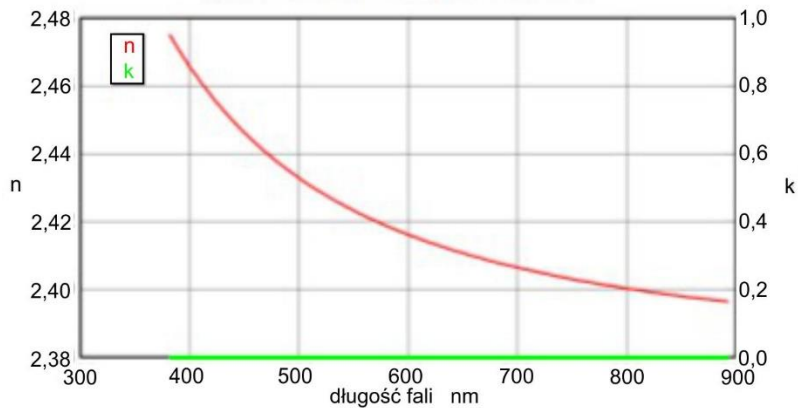
gdzie  $A$ ,  $B$ ,  $C$  i  $D$  są stałymi dopasowania [35]

Jednak taka zależność nie musi być zawsze spełniona. Pewne długości fal świetlnych silnie absorbują ośrodek, co jest związane z pojawieniem się zjawiska rezonansu wywołanego przez światło w atomach lub cząsteczkach ośrodka. Dla tych częstotliwości światła współczynnik ekstynkcji gwałtownie rośnie oraz zmienia się nachylenie z ujemnego na dodatnie krzywej dyspersyjnej współczynnika załamania. Gwałtowny wzrost współczynnika ekstynkcji dla wąskiego zakresu fal nazywany jest absorpcją selektywną. Niemonotoniczną zmianę współczynnika załamania w funkcji długości fali nazywamy dyspersją anomalną. Na rysunku 9 przedstawione zostały zależności  $n$  i  $k$  dla krzemu krystalicznego od długości fali. Dla fal o długościach większych niż 500 nm mamy do czynienia z dyspersją normalną. Dla fal krótszych z zakresu od 200 do 500 nm dyspersja współczynnika załamania jest anomalna.



Rys. 9. Zależności dyspersyjne  $n$  i  $k$  dla krzemu krystalicznego [badania własne]

Zależności dyspersyjne  $n$  i  $k$  dla dielektryka przedstawiono na rysunku 11.



Rys. 10. Zależności dyspersyjne  $n$  i  $k$  dla diamentu [CompleteEase 5.15]

Dyspersję współczynnika załamania można opisać w sposób ilościowy za pomocą wielkości zdefiniowanej jako pochodna  $dn(\lambda)/d\lambda$ . W obszarze dyspersji normalnej, gdzie spełniona jest zależność Cauchy’ego, jeżeli ograniczymy się do pierwszych dwóch wyrazów, to dyspersja współczynnika załamania będzie równa:

$$\frac{dn(\lambda)}{d\lambda} = \frac{-2B}{\lambda^3} \quad (28)$$

Jak wynika z zależności (28), dyspersja współczynnika szybko maleje wraz ze wzrostem długości fali. Dlatego jeżeli w stosunkowo wąskim zakresie widmowym, w którym wyznaczamy współczynnika załamania, znajduje się daleko od obszaru absorpcji selektywnej, to możemy z dobrym przybliżeniem założyć, że w tym rozpatrywanym zakresie jego wartość jest stała i praktycznie nie zależy od  $\lambda$ .

## 4. Materiały optyczne

### 4.1. Szkło optyczne

Szkło to ciało bezpostaciowe o właściwościach mechanicznych zbliżonych do ciała stałego, powstałe w wyniku przechłodzenia stopionych surowców, głównie mineralnych i innych surowców nieorganicznych bez krystalizacji składników. Taki produkt pozostaje w swej masie w stanie nieskrystalizowanym, otrzymuje się go bowiem z substratów po stopieniu i ostudzeniu poniżej temperatury wykrywalnej krystalizacji.

Podstawową własnością optyczną szkła jest przepuszczalność oraz ściśle z nią związane pochłanianie i odbicie [45] Zwiększenie przepuszczalności osiąga się przez modyfikację składu chemicznego szkła lub modyfikacje powierzchni polegające na nanoszeniu cienkich warstw lub satynowanie chemiczne bądź mechaniczne.

Brak uporządkowania struktury w przestrzeni szkła zbliża je do cieczy, zaś sztywność postaci i kruchość do ciał stałych.

Cechy szkła:

- przezroczystość i bezbarwność,
- izotropowość właściwości optycznych,
- jednorodność przejawiająca się nieobecnością naprężeń, smug, pęcherzy,
- mała zmienność właściwości optycznych przy zmiennej temperaturze,
- twardość, wytrzymałość mechaniczna – satysfakcjonujące,
- możliwość uzyskania określonych właściwości optycznych przez komponowanie składu chemicznego i dobór parametrów procesu technologicznego wytwarzania,
- duża odporność na działanie wilgotnej atmosfery.

Istotne właściwości fizykochemiczne szkieł:

- izotropowość (anizotropia pojawia się jako efekt zaburzenia jednorodności)
- brak jednoznacznie zdefiniowanej temperatury topnienia charakterystycznej dla kryształów,
- odwracalność procesu twardnienia i topnienia (o ile nie towarzyszy temu krystalizacja).

Podział szkła ze względu na skład chemiczny [46]:

1. szkła tlenkowe: na bazie  $\text{SiO}_2$ , tlenków ołowiu, baru, boru, sodu i potasu. Wyjątkowe szkło: szkło kwarcowe (krzemionkowe, czyste  $\text{SiO}_2$ ) (nie mylić z kwarcem – kryształem): ma dobre właściwości mechaniczne (twardość), chemiczne, względnie mały współczynnik rozszerzalności termicznej i szeroki zakres przepuszczania od ultrafioletu do progu II okna atmosferycznego. Jednorodność szkła optycznego o specjalnie modyfikowanych właściwościach:
  - szkła filtrujące, szkła laserowe, szkła odporne na promieniowanie jonizujące (tzw. szkła serii 100), fotochromowe, inne;

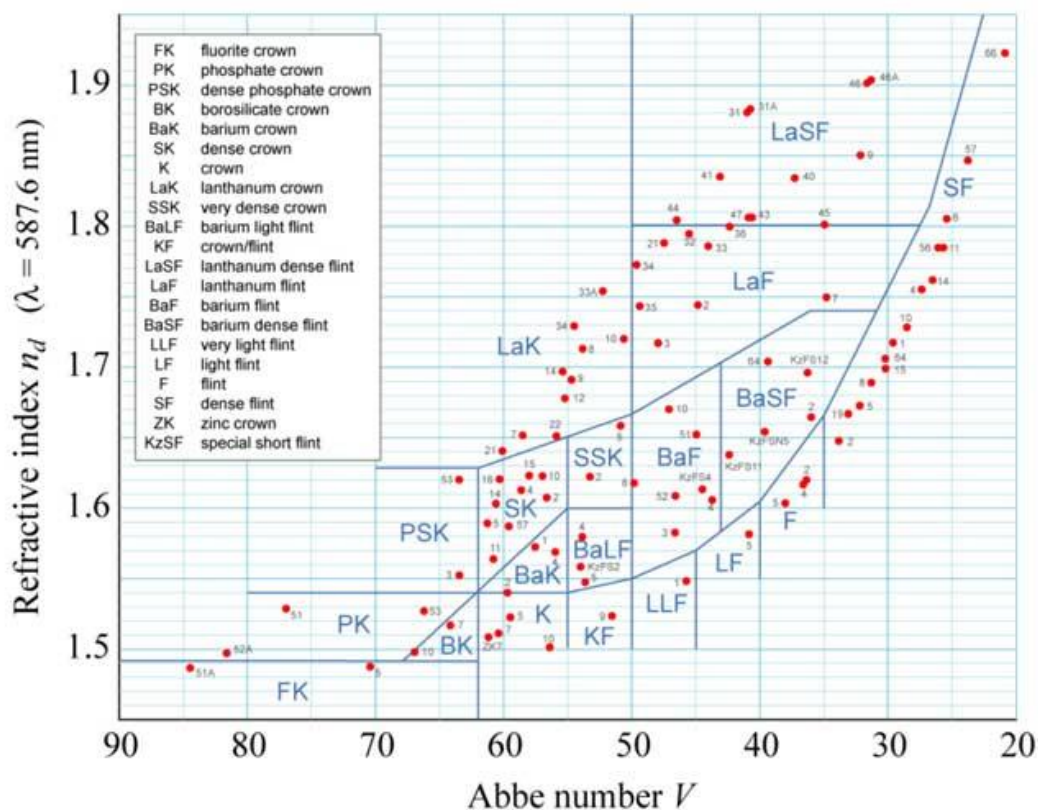
2. szkła halogenkowe: na bazie (S, Se, Te); materiał szklotwórczy w obecności modyfikatorów (Se, Si, As, Sb, P):
  - średnia i daleka podczerwień,
  - najczęściej stosowane  $As_2S_3$  i kompozycje Ge-As-Se;
3. szkła fluorowcowe (halidy): głównie  $BeF_2$  i inne z F;  $BeF_2$  – ważny materiał laserowy o małym współczynniku załamania. Wady: toksyczność berylu, mała odporność na wodę i skłonność do krystalizacji. Ma zastosowanie również w światłowodach na podczerwień (0.001 dB/m dla  $\lambda=3.4\mu m$ );
4. szkła chalkogenidowe: oparte na siarce, selenie i tellurze wraz z m.in. arsenem, antymonem, germanem, krzemem.

W technologiach materiałów optycznych (szkieł optycznych) stosowanych w optyce instrumentalnej oraz wykorzystywanych do przetwarzania fali świetlnej w celu przesyłania informacji (technika światłowodowa) do ich opisu podaje się dwa podstawowe parametry. Należą do nich: tzw. podstawowy współczynnik załamania  $n_d$  dla długości fali  $\lambda = 587,56$  nm (żółta linia emitowanego przez hel promieniowania) oraz liczba Abbego  $v_d$  będąca znormalizowanym współczynnikiem dyspersji obliczana według następującego wzoru [46]:

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C} \quad (29)$$

Współczynniki załamania  $n_F$  i  $n_C$  są wyznaczone dla widmowych linii wodoru odpowiadającym długościom fali odpowiednio  $\lambda = 486,13$  i  $656,27$  nm. Współczynnik załamania i liczba Abbego przedstawiane są w postaci graficznej na wykresie  $n(v_d)$  nazywanym diagramem Abbego, przy czym wartości współczynnika dyspersji przedstawione są na osi odciętych w odwrotnej kolejności (tzn. malejąco wzdłuż osi  $v_d$ ). Ma to uzasadnienie w fakcie, że duże wartości liczby Abbego odpowiadają małej dyspersji współczynnika załamania. Diagram Abbego przedstawiony na rysunku 12 ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ na jego podstawie można dobrać odpowiedni rodzaj szkła do konkretnych zastosowań w optyce instrumentalnej i światłowodowej.





Rys. 11. Diagram Abbego dla szkieł optycznych [I-11] [Katalog Schott Glass Letter]

Szkła optyczne dzielimy na:

a) krony o niskiej dyspersji, które mają z reguły mniejszy współczynnik załamania.

Spełniają one następujące warunki:

$v_d < 55$ , jeśli  $n_d < 1,6$ , oraz  $v_d < 50$ , jeśli  $n_d > 1,6$ ;

b) flinty szkła optyczne od dużej dyspersji, dla których spełnione są warunki:

$v_d > 55$ , jeśli  $n_d < 1,6$ , oraz  $v_d > 50$ , jeśli  $n_d > 1,6$  [47].

Niektóre parametry szkieł kronowych i flintowych przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Współczynniki załamania i liczby Abbego dla szkieł optycznych [T-2] [Katalog Schott Glass 2020]

Typ szkła	Oznaczenie typu	Wsp. zał. $n_d$	Liczba Abbego
Kron fluorowy	FK	1,4451	67,7
Kron borowy	BK	1,4982	65,0
Kron barowy	BaK	1,5400	59,6
Lekki flint	LLF	1,5732	42,6
Ciężki flint	CF	1,6400	34,6
Flint	F	1,5954	39,2

#### 4.1.1. Szkło krzemionkowe

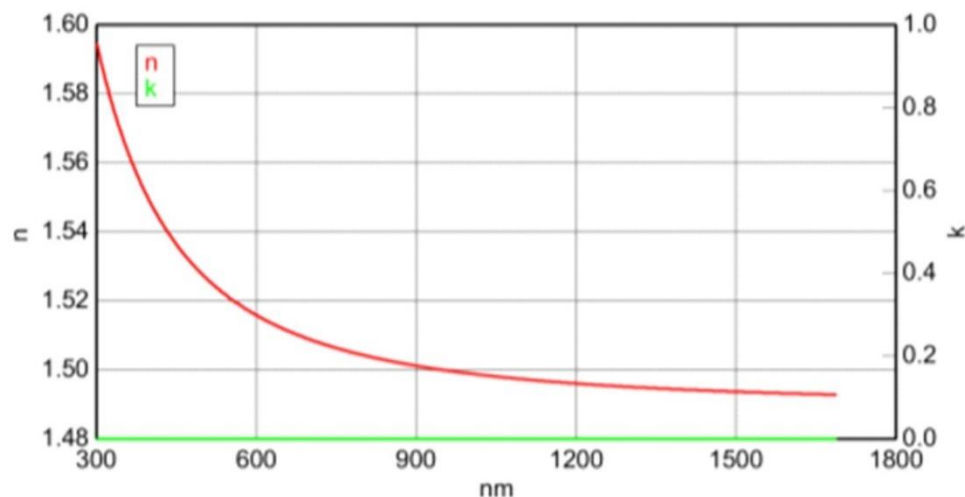
Szkło krzemionkowe (szkło kwarcowe) jest jednym z najważniejszych materiałów optycznych. W terminologii określenie *fused quartz* oznacza szkło otrzymane po topieniu mineralnego kwarcu (kryształu górskiego), z kolei *fused silica* – syntetyczny kwarc otrzymywany np. z  $\text{SiC}_{14}$ . Charakteryzują je następujące właściwości:

- współczynnik załamania  $n_d = 1,46$ ,
- współczynnik dyspersji  $v_d = 68$ ,
- liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej  $\alpha < 5,6 \cdot 10^{-7}$ ,
- odporność na nagłe zmiany temperatury  $\Delta T$ :  $800^\circ\text{C}$ – $1000^\circ\text{C}$ ,
- zakres spektralny przepuszczania  $0,18$ – $4,5\mu\text{m}$ .

Nazwy katalogowe: Schott: Q1, Q2, SQ; Heraeus: Suprasil, Infrasil, Herasil.

Szybkie schładzanie ciekłej krzemionki prowadzi do otrzymania krzemionki bezpostaciowej, która składa się z kombinacji domen fazy amorficznej przemieszanej z domenami kwarcu, trydymitu i krystobalitu. Jest to tzw. krzemionka topiona. Podczas bardzo wolnego ochładzania została się na szkliste, bezpostaciowe ciało stałe, tzw. szkło kwarcowe [48].

Krzemionka jest substancją stałą o dużej twardości. Topi się w temperaturze  $1723^\circ\text{C}$  (można ją obniżyć, dodając tzw. topniki). Temperatura wrzenia wynosi  $2230^\circ\text{C}$ . Krzemionka ma wysoką odporność chemiczną. Zależność widmową wsp. zał. dla szkła Menzel Glass przedstawia rys. 12.



Rys. 12. Współczynnik załamania dla czystych szkieł mikroskopowych (badania własne)

Wyznaczony współczynnik załamania dla długości fali 546 nm (linia widmowa rtęci) wynosi  $n = 1,5218$ , co pozwala określić szkło jako Menzel Glass, czyli materiał typowy do wytwarzania podłoży mikroskopowych.

## 4.2. Ceramika w optyce

Ceramika to klasa materiałów, które w szczególności wykorzystuje się do tworzenia filtrów optycznych o specjalnych właściwościach. Wraz z niedawnym rozwojem technologii cienkich warstw ceramicznych otworzył się zupełnie nowy zakres ich zastosowań. Ceramika to materiały powstające w wyniku ogrzewania minerałów niemetalicznych do bardzo wysokich temperatur. Minerale te są następnie schładzane i utwardzane, aby stworzyć materiał, który jest niezwykle twardy, odporny na ciepło i korozję. Kiedy ceramikę formuje się w cienkie warstwy, zachowują one te właściwości nawet przy grubości poniżej mikrometra [114]. Cienkie warstwy ceramiczne to materiały tlenkowe, fluorkowe i azotowe o grubości od kilku nanometrów do kilku mikrometrów.

Cienkie warstwy ceramiczne są niezwykle wytrzymałe i mają bardzo wysoką tolerancję termiczną i chemiczną. Po drugie, mają jednolitą powierzchnię i zapewniają precyzyjną i cienką warstwę powłoki. Po trzecie, mają doskonałe właściwości elektryczne, co czyni je idealnymi do stosowania w urządzeniach elektronicznych i półprzewodnikach. Po czwarte, mają złożoną strukturę, która pozwala na uzyskanie różnorodnych właściwości optycznych, w tym wysokiej transmisji i odbicia, co czyni je idealnymi do powłok optycznych [115]. Do wytwarzania funkcjonalnych powłok optycznych wykorzystywane są cienkie warstwy ceramiczne. Powłoki te służą do poprawy wydajności elementów optycznych, takich jak soczewki, zwierciadła i filtry. Zapewniają również wysoki stopień kontroli nad transmisją, odbiciem i absorpcją światła. Dzięki temu idealnie nadają się do różnych zastosowań, w tym do technologii laserowej, obrazowania i zarządzania energią.

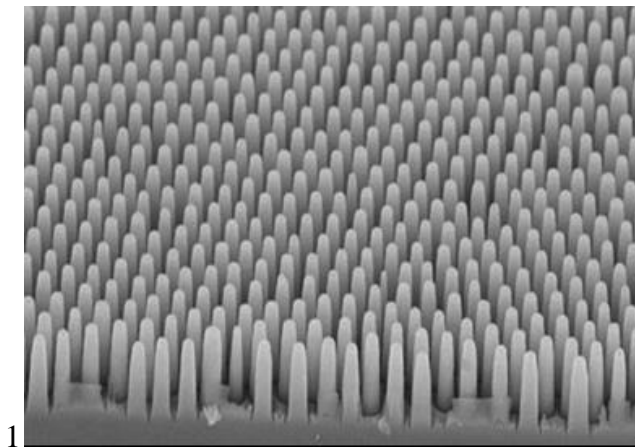
Cienkie folie ceramiczne mają bardzo jednolitą powierzchnię i zapewniają precyzyjną grubość powłoki. Dzieje się tak za sprawą ich dwuwymiarowej budowy oraz precyzyjnych metod ich wytwarzania. Mają także wysoki stopień przyczepności do podłoża, co czyni je mocnymi i trwałymi. Są odporne na zużycie i korozję oraz wytrzymują ekstremalne temperatury i ciśnienia. Mają także wysoki poziom sztywności i twardości [116].

Naturalnym ograniczeniem jest skończona liczba dostępnych materiałów do zastosowań optycznych, a co za tym idzie ich współczynników załamania. W przypadku układów wielowarstwowych zwykle celem jest umieszczenie dwóch materiałów o różnicowanym współczynniku załamania. Daje to pożądane właściwości AR przy użyciu najmniejszej liczby warstw. W przypadku powłok antyrefleksyjnych można zastosować wiele materiałów ceramicznych o pośrednich wartościach współczynnika załamania. We wszystkich przypadkach wymagana jest zerowa lub bardzo niska absorpcja. Na przykład fluorek magnezu ma szerokie zastosowanie jako jednowarstwowa powłoka przeciwodblaskowa lub jako warstwa zewnętrzna w wielowarstwowych powłokach antyrefleksyjnych. Warstwy bardziej wytrzymałe mechanicznie są często wykonywane z dwutlenku tytanu i dwutlenku krzemu. W dziedzinie cienkich warstw optycznych obszarem najbardziej wymagającym pracy są badania materiałowe. Dokładny pomiar właściwości optycznych ma pierwszorzędne znaczenie i jest realizowany wraz z ich związkiem z warunkami osadzenia.

#### 4.2.1. Warstwy antyrefleksyjne

Biorąc pod uwagę fakt, że duża część strat optycznych wynika z odbicia promieni świetlnych od powierzchni górnej, należy podkreślić, że wykorzystanie warstw antyrefleksyjnych (AR) w celu poprawy sprzężenia światła wydaje się kluczowe. Aby zmniejszyć odbicie światła, można zastosować różne techniki. Najprostszym podejściem jest otrzymanie jednowarstwowego pokrycia o grubości ćwiartki długości fali światła i prawdziwej części między współczynnikiem załamania światła a górną warstwą ogniwa słonecznego [19, 51].

Niemniej jednowarstwowe AR są skuteczne tylko w niewielkim zakresie długości fal i kątach padania (AOI). Stąd szerokopasmowe antyrefleksyjne systemy, które są mniej wrażliwe na AOI, powinny być wykorzystywane do poprawiania wydajności optycznej ogniwa słonecznych. Jest to możliwe dzięki naniesieniu warstw o zmieniających się stopniowo współczynnikach załamania światła  $n$  za pomocą teksturyzacji powierzchni lub otrzymaniu wielowarstwowych AR [52]. Obie te techniki są oparte na zjawisku Rayleigha, według którego światło pada na medium ze stopniowanym  $n$ , odbicie jest zmniejszone, a wiązka światła ugina się podczas propagacji w medium [52]. Odpowiednia tekstura w połączeniu z wieloma odbiciami wewnętrznymi powoduje pułapkowanie światła w ogniwie słonecznym [5, 53]. Na rys. 13 przedstawiona jest fotografia uzyskana z mikroskopu SEM dla teksturowanej krzemionki.



Rys. 13. Efekt teksturowanego przezroczystego tlenku  $\text{SiO}_2$  [1-13]

Z drugiej strony, z optycznej perspektywy, nieodłączna złożoność modelowania porowatej warstwy z cechami o podfalowych częstotliwościach wymaga równoważnego podejścia, takiego jak efektywne przybliżenie medium (EMA). Modelowanie optyczne ma pewne zalety w sprawach jedno- i dwuwymiarowych, w tym możliwość: (i) modelowania naturalnych tekstur ogniwa słonecznych, a zatem dokładniejszego badania rozkładu pola elektrycznego i strat plazmowych. Modelowanie optyczne 3D daje szansę uzyskania ogólnej wydajności optycznej ogniwa słonecznego dla różnych rodzajów oświetlenia (polaryzacja, kąt padania itp.). Na warstwy antyrefleksyjne stosuje się materiały, których współczynnik załamania światła mieści się w przedziale 1,3–2,6. Ważne jest to, aby warstwa antyrefleksyjna nie tylko minimalizowała odbicie światła od powierzchni ogniwa, ale także miała dobre własności pasywujące. W krzemowych ogniwach słonecznych stosuje się również  $\text{TiO}_2$  nanoszony

metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD (ang. *chemical vapour deposition*) oraz SiO<sub>2</sub> wytwarzany w drodze utleniania termicznego [54, 55].

Materiały z fluorków ziem alkalicznych przyciągają dużą uwagę ze względu na szeroki zakres zastosowań w dielektrykach, optyce, optoelektronice i fotonice [56]. Dla powłok antyrefleksyjnych z obszaru UV szczególnie ważne jest, aby komponenty optyczne spełniały następujące cechy: niskie straty optyczne, wysoką stabilność, wysoką odporność na promieniowanie i dobre osiągi optyczne po promieniowaniu laserowym UV. Liczba dostępnych materiałów w zakresie UV jest ograniczona ze względu na silną absorpcję niektórych materiałów. Powszechnie używane powłoki w tym obszarze obejmują tlenki metali (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>) oraz szerokopasmowe fluorki (MgF<sub>2</sub>, LaF<sub>3</sub>, YF<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, LiF i CeF<sub>3</sub>) [56].

Metoda PVD daje możliwość dokładnej kontroli grubości warstwy, a także wysokiej jednorodności, doskonale pokrywa krawędzie i daje wysoką powtarzalność procesu. Niemniej jednak otrzymywanie cienkich warstw fluoru za pomocą metody próżniowej PVD pozostaje krytyczna ze względu na niskie szybkości osadzania.

### 4.3. Materiały na warstwy AR

#### 4.3.1. Fluorek magnezu (MgF<sub>2</sub>)

Interesującym materiałem pod względem właściwości optycznych i tym samym o szerokim zastosowaniu w różnych gałęziach optyki jest fluorek magnezu (MgF<sub>2</sub>). Materiał ten znajduje zastosowanie w wielu gałęziach optoelektroniki; między innymi stosuje się go jako zabezpieczenie lusterek optycznych, w postaci warstwy antyrefleksyjnej w optyce instrumentalnej, a także jako pokrycia antyrefleksyjne w ogniwach słonecznych [122]. MgF<sub>2</sub> o grubości około 100 nm jest konwencjonalnym materiałem AR na ogniwa słoneczne. Wysoka stabilność termiczna, niski  $n$ , trwałość, nieznaczna absorpcja w zakresie długości fali sprawiają, że MgF<sub>2</sub> jest dobrym kandydatem do zastosowań jako warstwa antyrefleksyjna.

Fluorek magnezu (MgF<sub>2</sub>) odznacza się dużą przezroczystością dla światła UV [57]. Jest materiałem o dużej przerwie optycznej (około 12,8 eV dla objętości) i co ważniejsze, ma dobre właściwości wewnętrzne pod względem niskiego współczynnika załamania światła (1,38), twardości i stabilności w niesprzyjających warunkach [58,59]. Znalazł również szerokie zastosowanie jako materiał na warstwy antyrefleksyjne ze względu na wysoką przepuszczalność w szerokim zakresie długości fal [60, 132]. Dlatego nie ma żadnych wad wykluczających zastosowanie cienkich warstw w optyce laserowej UV [61], nawet przy niskiej płynności. Warstwy MgF<sub>2</sub> są również interesujące ze względu na ich zastosowanie w otrzymywaniu wielowarstwowych materiałów przewodzących (Ag) sprawdzających się jako powłoki ochronne, w ekranowaniu elektromagnetycznym i ogniwach słonecznych [62].

Opracowanie ultraniskiego współczynnika załamania światła za pomocą termicznie indukowanej porowatości w warstwach opartych na MgF<sub>2</sub> zostało opisane w [63]. Uzyskano wielowarstwowy układ optyczny oparty na MgF<sub>2</sub>, w którym warstwa zawiera średniej wielkości pory od 10 do 20 nm przy  $n = 1,08$ . Niska wartość  $n$  uzyskana tą metodą czyni ten

układ interesującym kandydatem do zaprojektowania wielowarstwowego szerokopasmowego układu ARC dla ogniw słonecznych.

Do tej pory wykorzystywano różne techniki otrzymywania  $MgF_2$ , między innymi metodę osadzania wspomaganą jonami w plazmie (*plasma ion assisted deposition*) [64], epitaksję wiązki molekularnej (MBE) [65], metodą zol-żel [66], metodą rozpylania magnetronowego [123, 124] oraz metodę *atomic layer deposition* (ALD) [67].

Fluorek magnezu jest dodatnim materiałem jednoosiowym, o najwyższej dwójłomności w ultrafiolecie (UV) [68]. Występuje naturalnie jako minerał Sellait. W niniejszym rozdziale przedstawiono zastosowania  $MgF_2$  w różnych obszarach. Pojedynczy kryształ fluorku magnezu znajduje zastosowanie w technologii produkcji okien, soczewek, polaryzatorów i innych komponentów optycznych. Prasowany na gorąco polikrystaliczny  $MgF_2$  jest również stosowany do komponentów optycznych i jako materiał nośnika z jonem dwuwartościowym dla laserów w stanie stałym. Dzięki własnościom takim jak przejrzystość UV i podczerwieni (IR) [60]  $MgF_2$  jest stosowany jako materiał na okienka do detektorów UV w zastosowaniach kosmicznych, a także jako cienka warstewka do powlekania aluminiowych lusterek dla zwiększenia współczynnika odbicia w próżni UV. Jest on również wykorzystywany jako powłoka antyodbiciowa dla soczewek i jako warstwa o niskim współczynniku w dielektrycznych filtrach interferencyjnych.

Fluorek magnezu jest przezroczysty w bardzo szerokim zakresie długości fal. Okna, soczewki i pryzmaty wykonane z tego materiału mogą być używane w całym zakresie długości fal od 0,120  $\mu m$  (ultrafiolet) do 8,0  $\mu m$  (podczerwień). Wysokiej jakości syntetyczny  $MgF_2$  klasy VUV jest dość drogi jak na materiał optyczny, ale rzeczywisty koszt optyki w tym materiale wynika ze stosunkowo niewielkiej produkcji. Jednak w przypadku fluorku litu jest to jeden z dwóch materiałów, które będą transmitować w zakresie ultrafioletu próżniowego przy 121 nm (tzw. lyman alfa) i to właśnie tam znajduje swoje zastosowanie.  $MgF_2$  niższej klasy jest czasami stosowany w podczerwieni, ale tutaj jest gorszy od fluorku wapnia.  $CaF_2$  jest twardy, działa dobrze i poleruje, ale jest nieco dwójłomny i powinien być cięty za pomocą osi optycznej prostopadłej do płaszczyzny okna lub soczewki. Ze względu na odpowiedni współczynnik załamania światła 1,37 cienkie warstwy  $MgF_2$  są bardzo często stosowane na powierzchniach elementów optycznych jako niedrogie powłoki antyrefleksyjne.

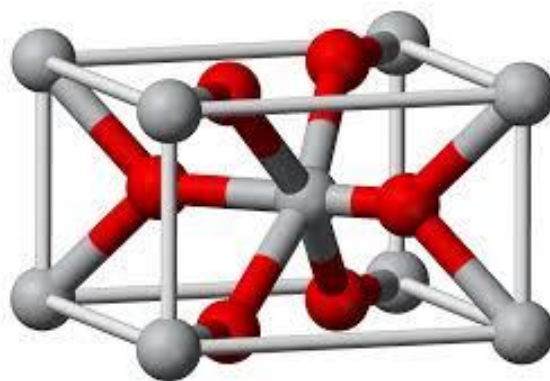
$MgF_2$  o grubości około 100 nm jest konwencjonalnym materiałem AR na ogniwa słoneczne. Niemniej jednowarstwowe AR są skuteczne tylko w niewielkim zakresie długości fal i kątach padania [69].

Fluorek magnezu to sprawdzony materiał na optykę do laserów o wysokiej energii, zwłaszcza do laserów działających w zakresie UV. Wszystkie elementy optyczne są wykonane tak, aby powierzchnia robocza była prostopadła do osi C kryształu  $MgF_2$ .

Podstawowe własności fizyczne fluorku magnezu są następujące:

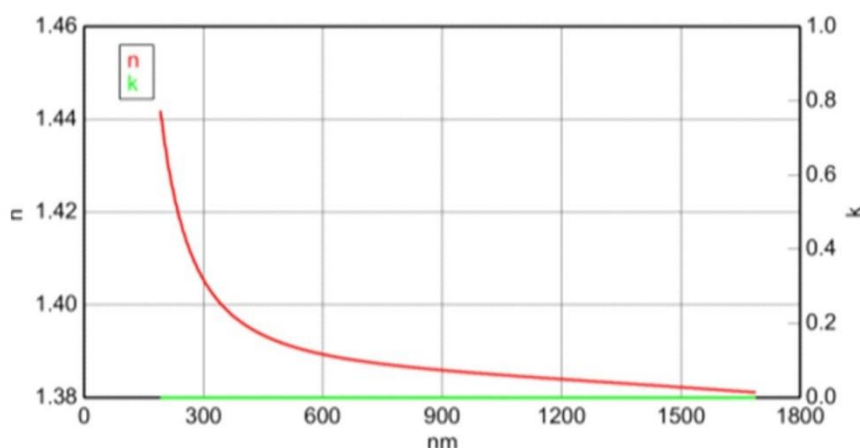
- typ kryształu: tetragonalny,
- gęstość: 3,177 g/cm<sup>3</sup>,
- pasmo transmisji: 110–7500 nm.

Rysunek 14 przedstawia strukturę krystaliczną fluorku magnezu.



Rys. 14. Struktura  $MgF_2$  [I-14]

Na rysunku 15 przedstawiona jest dyspersja widmowa wsp. załamania w zakresie UV-VIS-NIR dla fluorku magnezu.



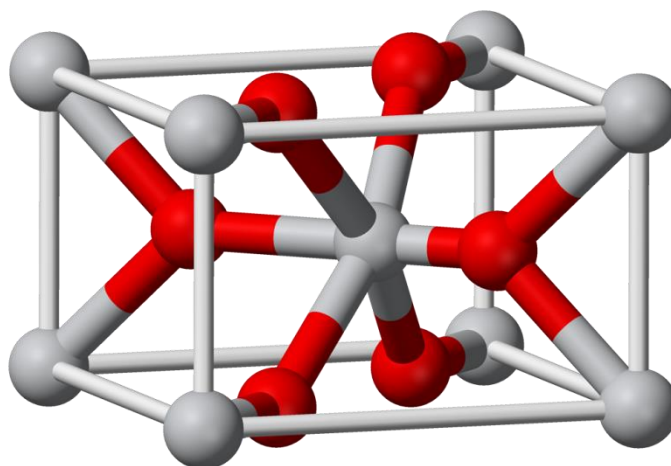
Rys. 15. Zależność spektralna współczynnika załamania dla fluorku magnezu

#### 4.3.2. Dwutlenek (dیتlenek) tytanu ( $TiO_2$ )

Tlenek tytanu jest półprzewodnikiem o szerokości pasma zabronionego wynoszącej około 3 eV, zależnej od struktury krystalograficznej [70]. Jest to materiał zazwyczaj przezroczysty w zakresie światła widzialnego, stosowany jako materiał fotokatalityczny, antybakteryjny, antyrefleksyjny czy samoczyszczący [71, 117, 128].

Wśród różnych półprzewodników (np.  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ ) najszersze zastosowanie w procesach fotokatalitycznych znalazł ditlenek tytanu. Jest to materiał relatywnie tani, chemicznie i biologicznie obojętny oraz charakteryzujący się wysoką odpornością na fotokorozję. Do jego wad należy duża szerokość przerwy energetycznej, odpowiadająca energii promieniowania z zakresu UV (stanowiącego mniej niż 5% spektrum

światła słonecznego, będącego potencjalnym tanim źródłem energii do napędzania procesów fotokatalitycznych) [72].



Rys. 16. Struktura krystaliczna  $\text{TiO}_2$  [I-16]

Ditlenek tytanu jest najbardziej rozpowszechnionym i najczęściej używanym związkiem tytanu. Tworzy on trzy odmiany polimorficzne występujące w przyrodzie: tetragonalne rutil (rys. 16) i anataz. Najbardziej rozpowszechnioną w przyrodzie, a zarazem najtrwalszą odmianą  $\text{TiO}_2$  jest rutil. Pozostałe dwie struktury przechodzą w rutil powyżej temperatury 800–900°C. Wszystkie odmiany ditlenku tytanu w naturze występują jako składnik skał magmowych i metamorficznych, w postaci czystej są przezroczyste. Anataz ponadto w niewielkich ilościach występuje w iłach i piaskowcach.

Dwutlenek tytanu, jak już wspomniano, jest najpowszechniejszym i najtrwalszym tlenkiem tytanu. Ma postać białego proszku o temperaturze topnienia około 1830°C i temperaturze wrzenia około 2500°C. Jeśli chodzi o jego właściwości amfoteryczne – reaguje ze stężonym kwasem siarkowym, a stapiany z wodorotlenkami, węglanami lub tlenkami innych metali przechodzi w tytaniany. Nie jest rozpuszczalny w wodzie.

$\text{TiO}_2$  charakteryzuje się [72]:

- pasmem walencyjnym utworzonym przez funkcje falowe 2p jonów tlenu;
- przerwą energetyczną wynoszącą 3–3,2 eV;
- pasmem przewodnictwa utworzonym przez funkcje falowe 3d tytanu;
- wysokim współczynnikiem załamania światła w granicach 2,616–2,903 (wyższy niż dla diamentu);
- niską absorpcją optyczną w zakresie widzialnym;
- dobrą stabilnością chemiczną;
- dużą odpornością chemiczną;
- wysoką twardością wynoszącą około 6 w skali Mohsa;
- wysoką przenikalność elektryczną (120 dla rutilu);

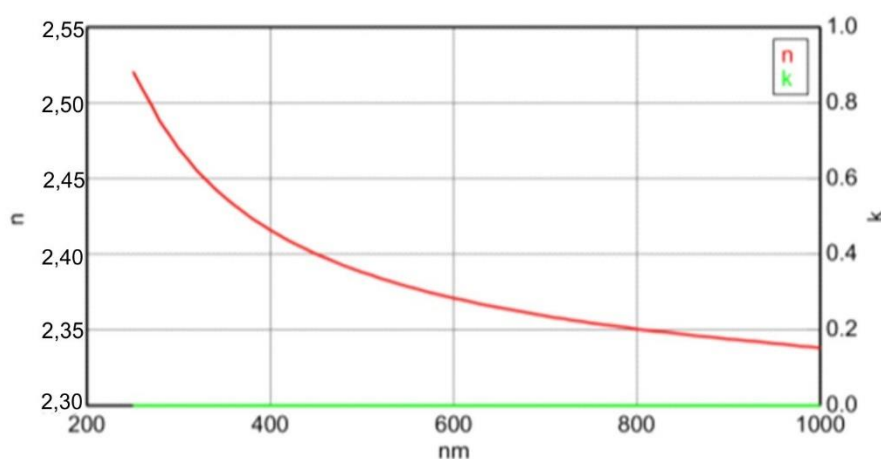


- wysoką rezystancją, czyli oporem elektrycznym.

TiO<sub>2</sub> znajduje zastosowanie do wytwarzania:

- powłok szkieł samoczyszczących i zapobiegających parowaniu [130];
- środków powodujących krystalizację szkła;
- wnętrz światłowodów;
- warstw do filtrów optycznych i interferencyjnych [126];
- lusterek laserów;
- powłok antyrefleksyjnych [125];
- pokrycia paneli solarnych [127].

Na rysunku 17 przedstawiona jest dyspersja widmowa wsp. załamania w zakresie UV-VIS-NIR dla ditlenku tytanu.

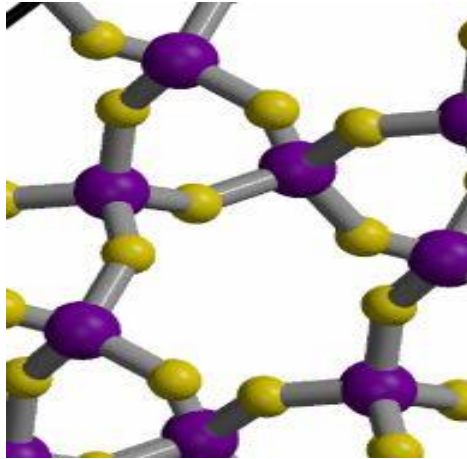


Rys. 17. Zależność spektralna współczynnika załamania dla ditlenku tytanu [badania własne]

#### 4.3.3. Dwutlenek (ditlenek) krzemu (SiO<sub>2</sub>)

Obecnie cienkie warstwy amorficznego tlenku krzemu ( $\alpha$ -SiO<sub>x</sub>) na podłożach szklanych zwracają na siebie uwagę w wielu dziedzinach techniki: fotowoltaice [119], mikroelektronice i technologii wyświetlania ze względu na swój potencjał zastosowania dla urządzeń elektronicznych, zwłaszcza amorficznego krzemu ( $\alpha$ -Si) w cienkowarstwowych ogniwach słonecznych [73,74]. Doskonałe ogniwa słoneczne muszą spełniać dwa rodzaje wymagań w zakresie właściwości optycznych (silna absorpcja optyczna) i parametry elektryczne (efektywny transport elektryczny i niższy prąd upływowy). Dlatego powłoki antyrefleksyjne (ARC) są szeroko stosowane w procesie produkcji konwencjonalnej krystalicznej energii słonecznej komórki (c-Si) [120] w celu uzyskania absorpcji optycznej, są to: azotek krzemu (Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) [75] i tlenek glinu (Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) przygotowany na powierzchni typu *n* i odpowiednio c-Si typu *p* [76] Warstwy są również wybrane do osadzania na powierzchni cienkich warstw  $\alpha$ -Si w celu uzyskania lepszego efektu antyrefleksyjnego. Cienkie warstwy tlenkowe (p-SiO<sub>x</sub>) są przygotowywane jako przewodzące AR przez zwiększenie plazmy, chemiczne osadzanie z fazy

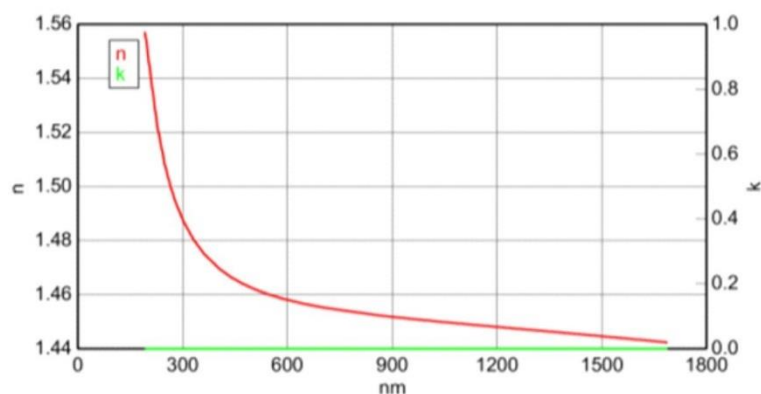
gazowej (PECVD, metodą rozpylania magnetronowego i zol-żel z powodu dopasowania z siatki na podłoża  $\alpha$ -Si. Jednak bardziej odpowiednie jest przygotowanie stosu powłok o różnym współczynniku załamania światła metodą PECVD. Jednowarstwowa AR ma tylko minimalny punkt odbicia; średni współczynnik odbicia dla dwuwarstwowych AR jest niższy dla szerszej długości fali niż zakres jednowarstwowej AR [77, 129] Z tymi wymaganiami dwuwarstwowe p-SiO<sub>x</sub> ARC z gradientowym współczynnikiem załamania światła nie tylko maleje skuteczna rekombinacja elektryczna oraz prąd upływowy, ale silnie wzmacnia się efekt antyrefleksyjny i kontakt omowy.



Rys. 18. Struktura ditlenku krzemu [1-18]

Ditlenek krzemu tworzy rozbudowane struktury przestrzenne, w których każdy atom krzemu jest połączony z czterema atomami tlenu, zaś każdy atom tlenu łączy się z dwoma atomami krzemu [78, 121]. W porównaniu z konwencjonalnymi warstwami p- $\alpha$ -Si kompozytowe p-cienkie warstwy SiO<sub>x</sub> nie tylko zmniejszają współczynnik odbicia optycznego, ale także poprawiają przewodnictwo elektryczne. Warstwa przewodząca o wysokim domieszkowaniu może poprawić kontakt omowy z elektrodą metaliczną i pasywacja z niskim dopingiem może zmniejszyć prąd upływu urządzenia. Widma odbicia podwójnego warstwy p-SiO<sub>x</sub> ARC z gradientowym współczynnikiem załamania są symulowane przez skończone różnice w dziedzinie czasu (FDTD). Widmowa spektroskopia ma na celu skupienie się na korelacji między odbiciem widma i rozkładem gradientu współczynnika załamania światła oraz tego, jak zwiększyć efekt antyrefleksyjny i przewodzący  $\alpha$ -Si cienkie warstewki filmolarne poprzez różne struktury kompozytowe ARC p-SiO<sub>x</sub>.

Na rysunku 19 przedstawiona jest dyspersja widmowa wsp. załamania w zakresie UV-VIS-NIR dla krzemionki SiO<sub>2</sub>.



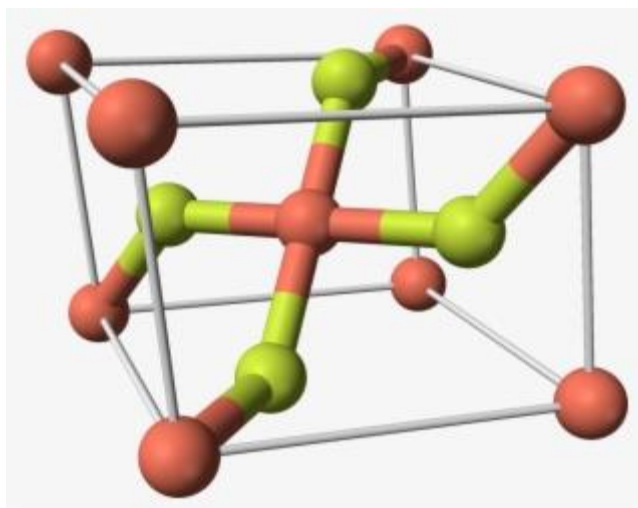
Rys. 19. Dyspersja optyczna SiO<sub>2</sub> [badania własne]

#### 4.3.4. Tlenek glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Tlenek glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jest obiecującym technologicznie materiałem do zastosowań w optyce, maszynach, bateriach i mikroelektronice ze względu na swoje zalety, takie jak: wysoka stała dielektryczna, doskonała stabilność, korzystna przewodność cieplna, wysoka twardość i niski współczynnik załamania światła. Powłoka Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> może być wytwarzana kilkoma metodami, w tym metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej, naporowywania wiązką elektronów, rozpylania magnetronowego, procesu zol-żel, pulsacyjnego osadzania laserowego PLD i osadzania warstwy atomowej.

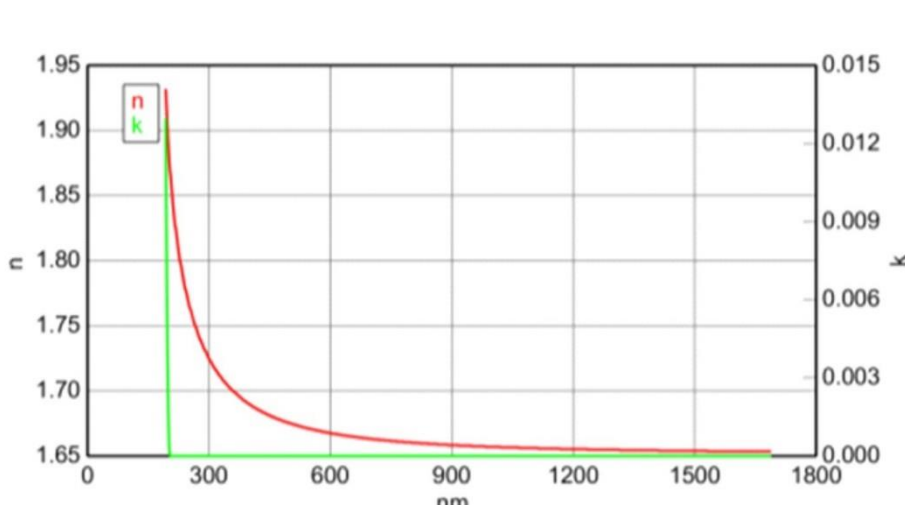
Wśród nich technika niskotemperaturowego atomowego chemicznego osadzania z fazy gazowej (ALD, ang. *atomic layer deposition*) ma zalety w zakresie jednorodności, zwartości, precyzyjnego składu i kontroli grubości materiału docelowego na poziomie Åstromów lub monowarstwy. Dlatego ALD jest jedną z najskuteczniejszych metod stosowanych w produkcji folii Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zwłaszcza w zastosowaniu do soczewek optycznych, powłok ogniotrwałych, urządzeń mikroelektronicznych, powłok antykorozyjnych, radiatorów w układach scalonych oraz pasywacji powierzchni metalowych.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma złożoną i zmienną strukturę sieciową opartą na silnych wiązaniach Al-O i atomowej sekwencji przestrzennej. Po osadzeniu w temperaturze poniżej 400°C warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tworzą amorficzną strukturę z „zaburzeniem krótkiego zasięgu i dalekim nieporządkiem” [79]. Amorficzny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> odgrywa ważną rolę w zastosowaniach optycznych, takich jak soczewki i okna optyczne, powłoki antyodbiciowe i światłowody [80]. Jak wiemy, pewna właściwość materiału wynika z jego specjalnych struktur atomowych. Jednak komplikacja w osnowie amorficznej i jej wrażliwość na warunki procesu sprawiają, że bardzo trudno jest kontrolować lub przewidywać wydajność materiału. Dlatego też szczegółowe badanie właściwości optycznych i strukturalnych cienkich warstw amorficznego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma kluczowe znaczenie dla poprawy wydajności urządzenia. W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat, chociaż istnieje wiele powiązanych doniesień o krystalicznej warstwie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, badania właściwości optycznych i strukturalnych amorficznego odpowiednika są rzadkie [81].



Rys. 20. Struktura krystaliczna tlenku glinu  $Al_2O_3$  [I-19]

Współczynniki załamania zależą od stopnia utlenienia, temperatury podłoża i uzyskanej gęstości warstwy. Na przykład na podłożu w temperaturze  $300^\circ C$ ,  $n = 1,63$  dla  $550\text{ nm}$  [82, 83]. Przybliżone wartości przedstawiono poniżej. Ponieważ w przypadku  $Al_2O_3$  występuje mniejsza dysocjacja niż w przypadku parowania  $SiO_2$ , do uzyskania warstw z tlenku glinu o niskiej absorpcji potrzeba mniej tlenu. Na rys. 21 pokazana jest zależność dyspersyjna współczynnika załamania dla amorficznej warstwy trójtlenku glinu.



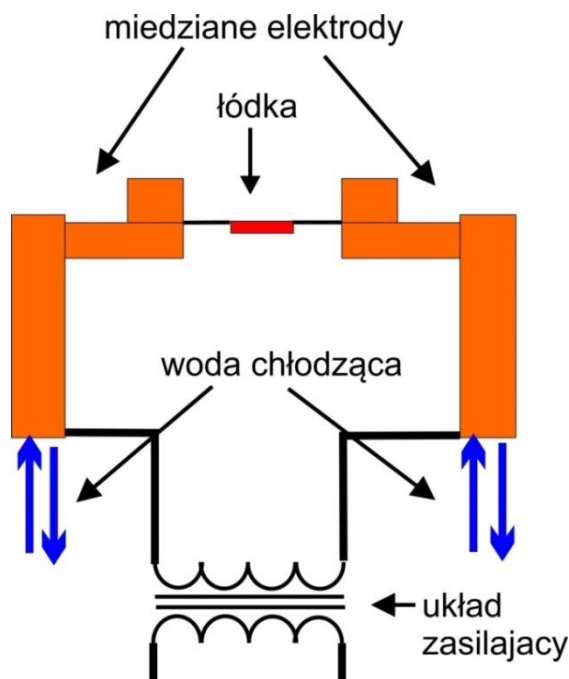
Rys. 21. Zależność widmowa współczynnika załamania dla trójtlenku tlenku glinu [badania własne]

## 5. Metodyka PVD nanoszenia cienkich warstw antyrefleksyjnych

Nanoszenie cienkich warstw metodą osadzania z fazy gazowej PVD (ang. *physical vapour deposition*) znane jest od blisko 100 lat. Obecnie wykorzystuje się ponad kilkadziesiąt odmian oraz modyfikacji tej metody [84]. Z tej przyczyny poniżej zostaną opisane najbardziej popularne i mające największe znaczenie z punktu widzenia niniejszej pracy.

Częścią wspólną wszystkich metod PVD jest zawsze przeprowadzenie procesu przy ciśnieniu niższym od atmosferycznego, zazwyczaj w obszarze od  $10^{-2}$  do  $10^{-6}$  mbar, przy wykorzystaniu różnych zjawisk fizycznych, w wyniku których materiał osadza się z frakcji

gazowej na podłożu. Historycznie najstarszą metodą wykorzystywaną w tej technologii jest metoda oporowa, zwana też termiczną [85]. Istotą jej jest stopienie i odparowanie materiału przeznaczanego do depozycji z rozgrzanego źródła. To ostatnie wykonane jest najczęściej z odpowiednio uformowanej cienkiej blachy lub drutu z trudno topliwego metalu. Rozgrzanie jego uzyskuje się poprzez przepuszczenie prądu o niewielkim napięciu (rzędu kilku woltów), ale o bardzo wysokim natężeniu dochodzącym do setek amperów (rys. 22).



Rys. 22. Schemat układu technologicznego do nanoszenia warstw metodą termiczną [1-22]

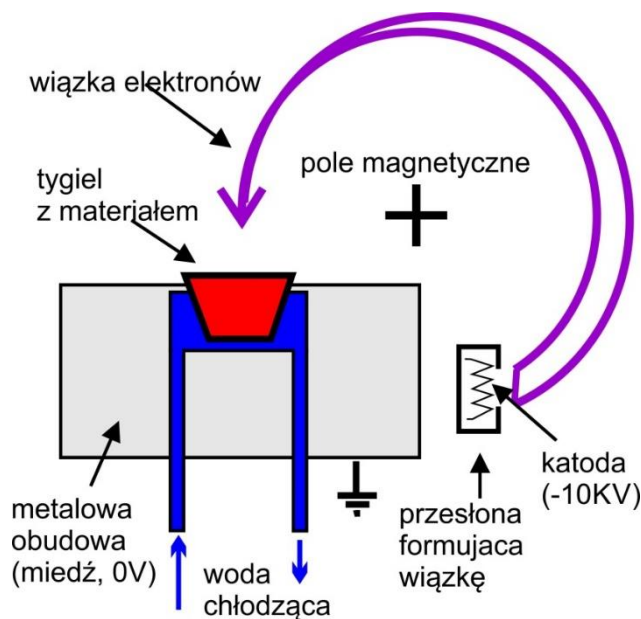
Źródła wykorzystywane w tej technologii mogą mieć różny kształt i rozmiar w zależności od parowanego materiału, komory próżniowej i podłoża, na którym mają być osadzone pary.

Jak wcześniej nadmieniono, źródła termiczne zazwyczaj wykonane są z przewodników o wysokiej temperaturze topnienia. Najczęściej wykorzystuje się tu metale takie jak wolfram, tantal i molibden. Stosuje się też niemetaliczne przewodniki, np. azotek boru lub grafit. Są też metody pośrednie, gdzie niewielki tygiel z izolatora, np. kwarcu lub ceramiki alundowej, wypełniony jest materiałem do parowania. Tygiel owinięty jest drutem lub taśmą metaliczną, przez którą przepływa prąd. Dobór odpowiedniego materiału, z którego wykonane jest źródło, zależy przede wszystkim od pierwiastka lub związku chemicznego przeznaczanego do odparowania. Umiejętność tego doboru jest częstokroć istotnym elementem całego procesu technologicznego i stanowi odrębną gałąź wiedzy. Złe dobranie materiału źródła do materiału parowania może skutkować wieloma problemami, np. przyskaniem parowanego materiału, niejednorodnym i niestabilnym parowaniem, wchodzeniem w reakcje chemiczne źródła i materiału. Idealnym przykładem jest stopiony glin, który rozpuszcza tantal i molibden, a w miarę dobrze opiera się temu wolfram. Jednak najtrwalszym źródłem do parowania tego metalu jest źródło wykonane z azotku boru.

Metoda oporowa, choć prosta z punktu widzenia technicznego, niesie ze sobą istotne ograniczenia i wady. Jak wykazały badania, osadzany tą metodą materiał posiada

zanieczyszczenia pochodzące ze źródła. Choć często są to śladowe ilości, mogą mieć kluczowy wpływ na właściwości optyczne powstałej warstwy. Ważnym ograniczeniem jest maksymalna temperatura parowania, którą można osiągnąć tą metodą. Teoretycznie powinna być ona bliska temperaturze topnienia wolframu lub tantalum, czyli ponad 3000°C. Realnie jest to jednak do około 2000°C. Okazuje się, że wyższe temperatury powodują łączenie się materiału parowanego oraz źródła i powstawanie nowych związków chemicznych. Dotyczy to zwłaszcza tlenków, które są bardzo popularnymi materiałami stosowanymi w cienkowarstwowej optyce. Niestety większość materiałów o wysokim współczynniku załamania, posiadających odpowiednie własności mechaniczno-optyczne, ma temperaturę depozycji znacznie wyższą od 2000°C. Powyższe przyczyny stanowią poważne ograniczenie tej technologii. Wadą jest też krótka żywotność źródeł, która wynosi w niektórych sytuacjach tylko kilka procesów.

Idealnym rozwiązaniem do depozycji materiałów, zwłaszcza o wysokiej temperaturze topnienia, okazało się tzw. działo elektronowe, którego ideę działania oraz budowę opracowano jeszcze w połowie ubiegłego wieku. Jest wiele typów i rozwiązań budowy działka elektronowego, np. z miejscem na jeden lub wiele materiałów. Tygielki z materiałami mogą być przemieszczane po okręgu lub liniowo. Schemat budowy typowego działka elektronowego przedstawia rysunek 23.



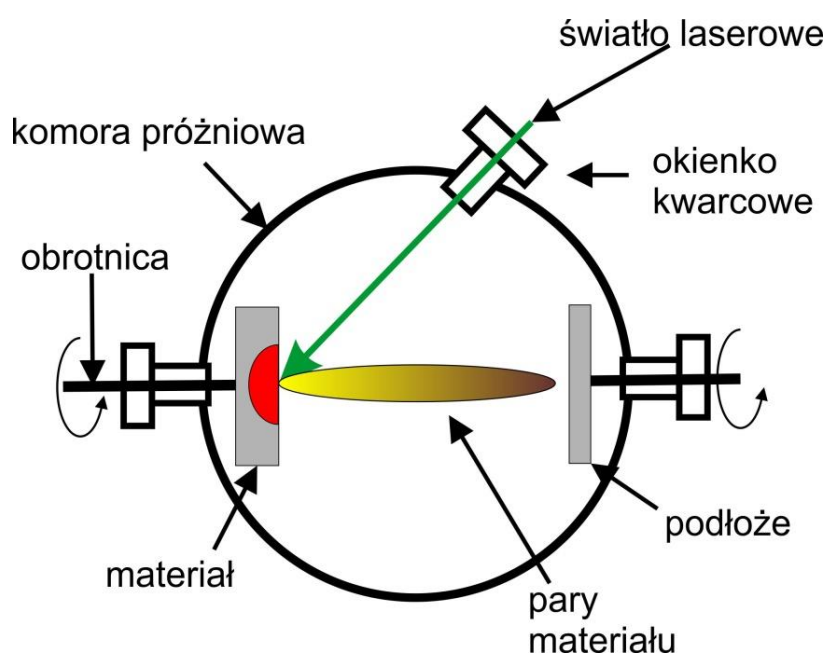
Rys. 23. Schemat działka elektronowego

Rozgrzana katoda, do której przyłożony jest bardzo silny ujemny potencjał (od kilku do kilkunastu kV), emituje elektrony. Za pomocą odpowiedniej przesłony formuje się z nich wiązkę, którą odpowiednio odchyła pola magnetyczne i kieruje na materiał depozycyjny umieszczony w tygielkach będących na potencjale zerowym. Pomimo że tygielki wykonane są z materiałów trudnotopliwych, takich jak wolfram, molibden, dodatkowo są one chłodzone wodą. Zapobiega się w ten sposób nie tylko ich stopieniu, ale również łączeniu się z parowanym materiałem. Wiązka przemieszczana jest po powierzchni parowanego materiału zazwyczaj

ruchem kołowym, tak aby cała zawartość tygielka była stopiona. Energia wiązki oraz szybkość jej przemieszczania są ściśle dobrane w zależności od parowanego materiału. Należy zauważyć, że zwiększając prąd przepływający przez katodę, zwiększa się jej temperatura, co pociąga za sobą zwiększony prąd emisji. Ponieważ temperatura uzyskiwana w tygielku jest funkcją prądu emisji katody, łatwo zauważyć, że regulację temperatury w tygielku uzyskuje się poprzez regulację prądu grzania katody.

Jak wcześniej wspomniano, podstawową zaletą parowania materiałów z użyciem działła elektronowego jest możliwość wytworzenia bardzo wysokich temperatur, a uzyskiwane warstwy są bardzo czyste, gdyż wiązka elektronów trafia tylko na materiał przeznaczony do depozycji. Istotną zaletą jest też możliwość pracy działła elektronowego w bardzo szerokim zakresie próżni od około  $5 \cdot 10^{-4}$  do  $5 \cdot 10^{-11}$  mbara. Kolejnym atutem jest też trwałość urządzenia, gdzie praktycznie jedynym wymienianym elementem eksploatacyjnym jest katoda. Jak widać na rysunku 23, jest ona odizolowana od par, które się nie osadzają na niej, co znacznie wydłuża jej pracę. Są jednak pewne ograniczenia. W urządzeniu tym, choć praktycznie może odparować większość materiałów o wysokiej temperaturze topnienia, paradoksalnie kłopot jest z parowaniem materiałów o niższych temperaturach depozycji, a ściślej z kontrolą ich stabilności depozycji. Wadą według niektórych źródeł są rozprędzone elektrony bombardujące materiał depozycyjny będące źródłem emisji niewielkiej ilości promieniowania X. Jednak badania przeprowadzone przez producentów systemów próżniowych dowodzą, że grube ściany komór próżniowych wykonane ze stali nierdzewnej, jak też szkło ołowiowe zamontowane we wziernikach redukują promieniowanie X do poziomu tła.

Parowanie za pomocą impulsów światła laserowego tzw. PLD [87] (ang. *pulsed laser deposition*), którego schemat przedstawia rysunek 24, jest jedną z „najczystszych” metod stosowanych w technice próżniowej.



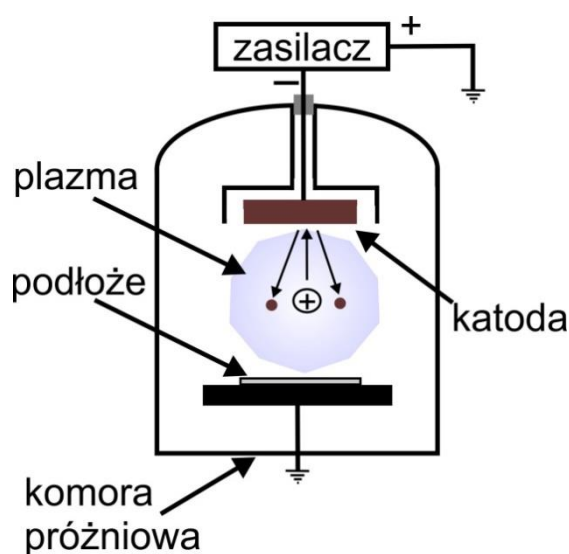
Rys. 24. Schemat komory PLD

Jedynie materiał oraz podłoże umieszczone są w próżni. Usytuowane są one naprzeciw siebie. Zazwyczaj materiał lub podłoże obracają się. Cały układ generujący światło laserowe znajduje się na zewnątrz komory próżniowej. Promień światła laserowego dostaje się do jej wnętrza przez okienko kwarcowe. Są to bardzo krótkie impulsy trwające około 25 ns i o mocy sięgającej 1 GW. Impulsy świetlne topią materiał, który osadza się na podłożu. Obecnie używane w metodzie PLD lasery generujące światło o różnych długościach od światła UV aż po światło podczerwone umożliwiają odparowanie praktycznie każdego materiału.

Pozbycie się z komory próżniowej zbędnych urządzeń mogących wносить zanieczyszczenia przyczyniło się do tego, że metoda PLD stała się bardzo czystym sposobem otrzymywania cienkich warstw. Jest to podstawowy atut tej metody. Inną zaletą jest stechiometryczny transfer materiału na podłoże, co w przypadku metody oporowej oraz działa elektronowego nie jest regułą. Dodatkowo należy wymienić stosunkowo wysoką szybkość parowania – typowo 100 Å/s, jak i łatwość zmieniania parowanego materiału (obrotowy układ z materiałami), co jest szczególnie przydatne do otrzymywania powłok wielowarstwowych.

Wadą tej metody jest przede wszystkim bardzo duża niejednorodność grubości warstwy osadzającej się na podłożu. Wynika to z kształtu plazmy pojawiającej się w czasie parowania. Problemem są też niewielkie rozmiary powierzchni, na których można w ten sposób osadzić parowany materiał. Zazwyczaj jest to tylko około 1 cm<sup>2</sup>. Cienkie warstwy otrzymywane tą metodą zawierają niestety w swej strukturze mikroskopijne kulki parowanego materiału. W oczywisty sposób wpływa to negatywnie na właściwości osadzającej się warstwy. Ponieważ teoria procesu otrzymywania powłok metodą PLD jest nie do końca zbadana, użycie nowych materiałów wymaga szeregu wcześniejszych badań.

Następną powszechnie stosowaną metodą PVD jest metoda rozpylania katodowego, która posiada wiele wariantów i modyfikacji. Ze względu na rodzaj użytego zasilacza wyróżniamy rozpylanie stałoprądowe (DC), średniej częstotliwości (MF) oraz wysokiej częstotliwości (RF). Na rysunku 25 przedstawiono schematycznie podstawową konfigurację stałoprądowego układu rozpylania wyposażonego w katodę planarną.



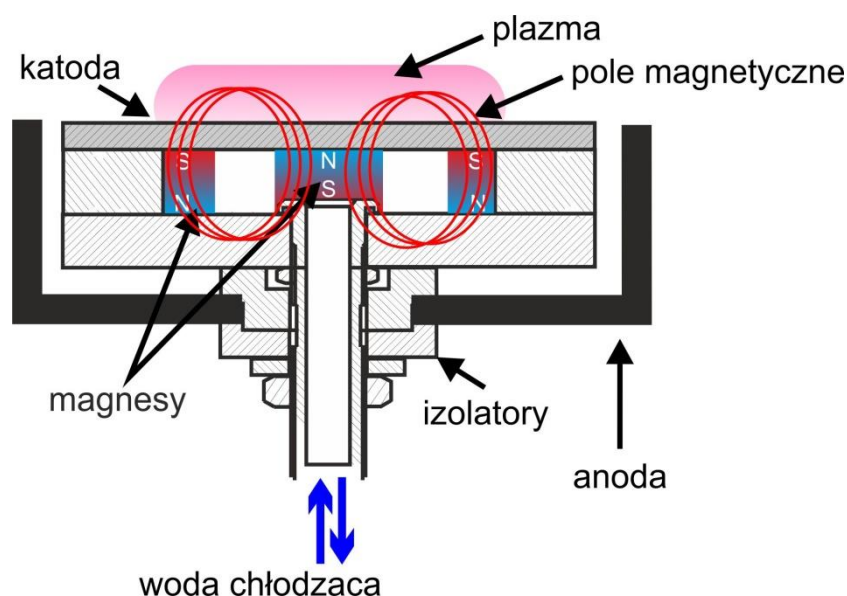
Rys. 24. Schemat układu rozpylania stałoprądowego



W komorze próżniowej do katody podłączone jest źródło napięcia stałego o ujemnej polaryzacji. Cylindryczna anoda znajduje się na potencjale ziemi. Naprzeciw katody stoi stolik, na którym umieszczono podłoża. Do wnętrza odpompowanej komory dozowana jest niewielka ilość gazu roboczego (Ar). W polu elektrycznym powstaje plazma, której dodatnio naładowane jony wybijają z powierzchni katody atomy rozpylanego materiału. Atomy te przemieszczają się w kierunku uziemionego stolika, tworząc warstwę na podłożach.

Zaletą tego typu systemów jest przede wszystkim prosta budowa. Dodatkowym atutem jest stosunkowo wysoka szybkość rozpylania dla przewodzących materiałów użytych do budowy katody. Nie można jednak za pomocą tej metody uzyskiwać wysokich szybkości osadzania. Innym minusem jest brak możliwości depozycji materiałów nieprzewodzących. Kłopotliwe jest też przeprowadzenie tzw. rozpylania reaktywnego, czyli procesu, w którym atomy pochodzące z rozpylania, np. metalicznej katody reagują z dostarczonymi do próżni gazami reaktywnymi (np. tlenem, azotem), tworząc związek na podłożu (tlenki, azotki).

Bardziej wydajną metodą pod względem zarówno szybkości rozpylania, jak i spektrum możliwych do użycia materiałów jest metoda magnetronowa [86]. Schemat typowego magnetronu przedstawiono na rysunku 26.

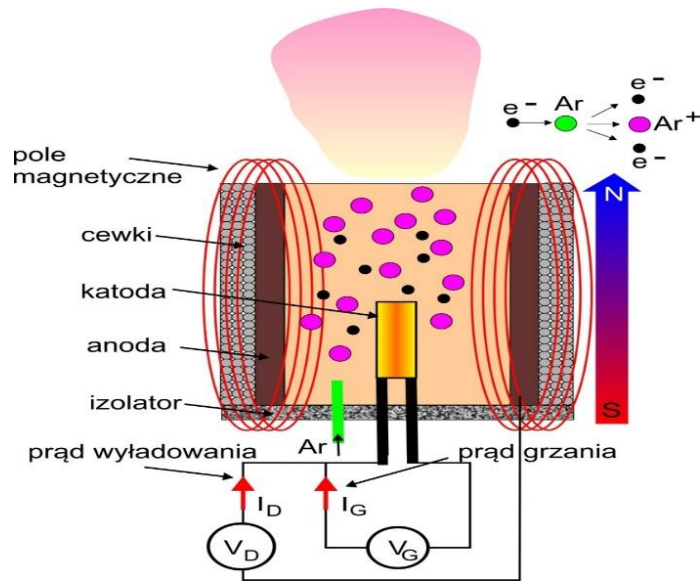


Rys. 26. Schemat magnetronu

Za katodą umieszcza się silne magnesy stałe lub cewki wytwarzające pole magnetyczne. W trakcie pracy urządzenia na wyrzutni magnetronowej wydziela się duża ilość ciepła. Dlatego też układy magnetyczne i sama katoda muszą być intensywnie chłodzone wodą. Podobnie jak we wcześniej opisanym układzie rozpylania katodowego (DC), do katody podane jest wysokie napięcie. Pole elektryczne krzyżujące się z liniami sił pola magnetycznego powoduje, że trajektorie, po których poruszają się elektrony powstające w trakcie wyładowania, ulegają wydłużeniu. W efekcie wzrasta prawdopodobieństwo jonizacji gazu roboczego, co z kolei powoduje zwiększone rozpylanie katody. Ponadto poprzez odpowiedni rozkład pola magnetycznego można uzyskać zagęszczenie plazmy wyładowania magnetronowego w obszarze zlokalizowanym w bezpośrednim sąsiedztwie targetu. Postępowanie to sprzyja

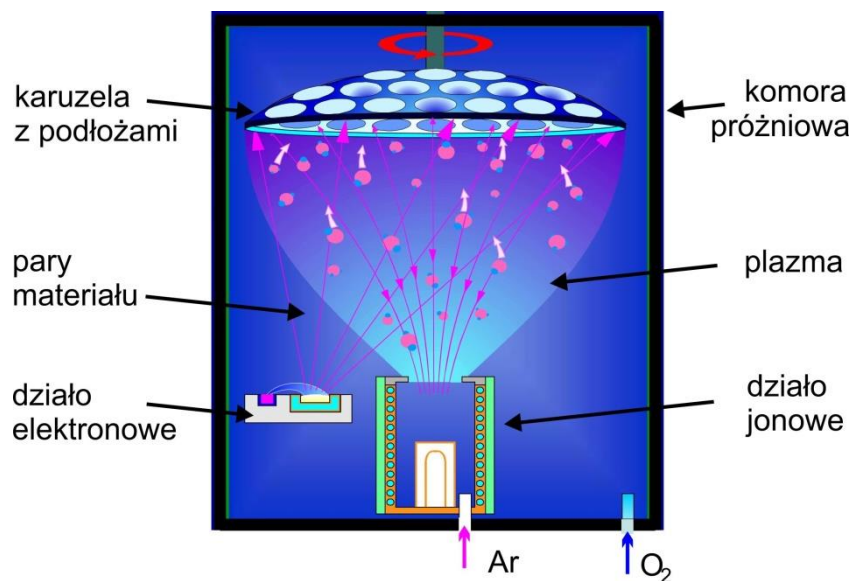
uzyskaniu wysokich szybkości osadzania materiałów w formie metalicznej, a także w postaci związków i stopów. Dodatkową zaletą tej metody jest możliwość łatwego skalowania, co pozwala na otrzymywanie pokryć na dużych powierzchniach. Z tego względu metoda magnetronowa powszechnie wykorzystywana jest w warunkach przemysłowych, np. w hutach szkła. Uzyskiwane warstwy są jednorodne, a proces rozpylania relatywnie łatwy do kontrolowania. Dzięki dozowaniu gazów reaktywnych w trakcie procesu istnieje możliwość łatwego uzyskiwania cienkich powłok dielektrycznych, takich jak tlenki, azotki czy też węgliki. Procesy tego typu ze względu na swoje nieliniowe charakterystyki wymagają zastosowania impulsowych źródeł zasilania. Zasilacze tego typu pracują w zakresie częstotliwości średnich (MF, *medium frequency*), które zmieniają się w zakresie od 80 do 160 kHz. Kształt impulsu, stopień wypełnienia, częstotliwość główna i grupowa są wygodnymi parametrami elektrycznymi, które można łatwo kontrolować w trakcie syntezy. Ponadto umożliwiają one uzyskanie optymalnych warunków zasilania wyrzutni magnetronowej, której impedancja zmienia się w szerokim zakresie. Wysoka wartość impedancji (dążąca do nieskończoności) dla startu urządzenia w warunkach obniżonego ciśnienia wymaga podania napięć rzędu kV. W trakcie pracy impedancja plazmy magnetronowej wynosi kilka omów, co wynika z dobrego przewodnictwa elektrycznego zjonizowanej plazmy, a wymagane napięcia zasilania wynoszą wówczas kilkaset woltów. Układy impulsowe MF umożliwiają również zmianę polaryzacji prądu płynącego przez magnetron, co pozwala na wygaszanie wyładowań łukowych często występujących w procesach reaktywnych.

Jedną z odmian metod PVD zdobywającą coraz większe znaczenie jest parowanie w asyście działa jonowego. Struktura cienkich warstw otrzymywanych za pomocą źródła oporowego lub działa elektronowego jest porowata i nie zawsze ma odpowiednią adhezję do podłoża. Najstarszą i najprostszą metodą polepszającą te parametry było podgrzewanie podłoża zazwyczaj do temperatury nieprzekraczającej 400°C. Metoda ta, choć prosta, posiada szereg wad i ograniczeń. Jak łatwo zauważyć, absolutnie nie sprawdza się w przypadku tworzyw sztucznych, z których tylko nieliczne mogą być długotrwale podgrzewane powyżej 100°C bez utraty swoich właściwości. Trzeba też zauważyć, że proces nagrzewania i schładzania jest czynnością długotrwałą i energochłonną, co w warunkach przemysłowych jest zawsze kłopotliwe. Idealnym rozwiązaniem w tej sytuacji okazało się zastosowanie działa jonowego. Ideą jego działania jest wytworzenie wysokoenergetycznych jonów gazu, które bombardują osadzające się na podłożu cząstki. Ze względu na zastosowanie gazu szlachetnego poprawiają się własności fizyczne powstałego materiału, przy czym sam gaz nie wchodzi w reakcję z materiałem. Przekrój przez typowe działanie jonowe przedstawia rysunek 27.



Rys. 27. Schemat układu PVD wykorzystującego działło jonowe

Posiada ono budowę cylindryczną, gdzie w centralnym miejscu znajduje się katoda wykonana z materiału umożliwiającego łatwą emisję elektronów. Znajduje się ona na wysokim ujemnym potencjale i podgrzewana jest żarnikiem. Katoda otoczona jest anodą na potencjale zerowym (masa). Wokół anody znajdują się cewki wytwarzające pole magnetyczne. Do szczeliny pomiędzy katodą i anodą dodawany jest gaz lub gazy technologiczne, których cząstki w wyniku zderzenia z elektronami wytwarzają plazmę. Zazwyczaj jest to argon, który w zależności od potrzeb może być domieszkowany gazem reaktywnym (tlen, azot itd.). Plazma wyrzucana jest na zewnątrz działła jonowego i kierowana na podłoża, na które naparowywane są związki. Przykładowy układ próżniowy składający się z działła jonowego i działła elektronowego przedstawia rysunek 28.



Rys. 28. Układ PVD hybrydowy jonowo-elektronowy

Jak widać na schemacie, osadzające się cząsteczki materiału wydostające się z działa elektronowego są niejako „dobijane” do podłoża jonami gazów o bardzo wysokich energiach emitowanych przez działło jonowe.

## 5.1. Stanowiska technologiczne do wytwarzania cienkich warstw optycznych

Autor niniejszej pracy jest pomysłodawcą i właścicielem firmy PEVIN zaliczanej do segmentu high-tech w Polsce. Firma ta od blisko trzydziestu lat specjalizuje się w nakładaniu na elementy optyczne wysokospecjalistycznych cienkowarstwowych powłok zarówno metalicznych, dielektrycznych, jak i łączonych: dielektryczno-metalicznych, używając technologii PVD (ang. *physical vapour deposition*). Istotą tego typu procesów jest zmiana stanu skupienia materiału przewidzianego do depozycji ze stałego w gazowy. Warstwy nakładane są w warunkach wysokiej próżni, z reguły ( $5 \times 10^{-5}$  mbara), z wykorzystaniem różnych źródeł depozycji: oporowych, działa elektronowego i magnetronu. Dobór źródła jest ściśle związany z zastosowanym materiałem. Zazwyczaj fluorki oraz inne materiały o temperaturze topnienia poniżej 2000°C parowane są ze źródeł oporowych. Materiały tlenkowe oraz inne związki o temperaturze topnienia powyżej 2000°C parowane są z użyciem działa elektronowego. Magnetron wykorzystujemy do nakładania warstw metalicznych, stopów, rzadziej tlenków. W przypadku naparowania niektórych warstw stosuje się tzw. reaktywne parowanie, w czasie którego dozowany jest gaz technologiczny, np. tlen.

Przed przystąpieniem do nakładania warstw podłoże (detal) jest specjalnie przygotowane w celu uzyskania odpowiedniej adhezji. Powierzchnia musi być wolna od zanieczyszczeń chemicznych oraz mechanicznych. Dodatkowo podłoże jest czyszczone jonowo w próżni lub podgrzewane do temperatury 250–300°C. Szybkość nakładania warstwy oraz jej grubość monitorowane są w trakcie procesu za pomocą odpowiednich mierników grubości. Własności optyczne powstałych powłok badane są po procesie za pomocą spektrofotometru. Pokryte detale wykorzystywane są w różnych gałęziach przemysłu: optyce instrumentalnej, hutnictwie, motoryzacji itd.

Firma PEVIN posiada aktualnie na wyposażeniu między innymi:

- komorę Leybold Heeus A700Q o wymiarach wewnętrznych komory umożliwiającej pokrywanie detali o średnicy do 650 mm, wyposażoną w trzy źródła parowania metodą oporową oraz działło elektronowe o mocy 6 kW, z możliwością parowania czterech różnych materiałów (cztery tygle), w układ do monitorowania grubości oraz szybkości parowanych materiałów, układ do czyszczenia jonowego podłoża, układ grzania podłoża, obrotnicę podłoża;
- zmodyfikowaną napyłarkę próżniową NA501 o wymiarach wewnętrznych komory umożliwiającej pokrywanie detali o średnicy do 400 mm, wyposażoną w jedno źródło parowania metodą oporową oraz działło elektronowe o mocy 6 kW z możliwością parowania czterech różnych materiałów (cztery tygle), w układ do monitorowania grubości oraz szybkości parowanych materiałów, układ do czyszczenia jonowego podłoża, układ grzania podłoża, obrotnicę podłoża;

- spektrofotometr Shimadzu UV1601 z przystawką do pomiaru odbicia, umożliwiającą badanie współczynnika odbicia oraz transmisji otrzymywanych powłok w zakresie widmowym fal świetlnych od 190 do 1100 nm;
- zmodyfikowaną napyłarkę próżniową NA501 o wymiarach wewnętrznych komory umożliwiającej pokrywanie detali o średnicy do 400 mm, wyposażoną w jedno źródło parowania metodą oporową oraz układ do rozpylania magnetronowego, układ do monitorowania grubości oraz szybkości parowanych materiałów, układ do czyszczenia jonowego podłoży, układ grzania podłoży, obrotnice podłoży.

Prezentowane powyżej stanowiska technologiczne są przedstawione na rysunkach 29 i 30.



Rys. 29. Komora Leybold Heeus A700Q



Rys. 30. Zmodyfikowana napyłarka próżniowa NA501 z działem elektronowym Varian

## 5.2. Przygotowanie powierzchni podłoża do nanoszenia warstw technologią PVD

Kluczowym elementem technologicznym niezbędnym do otrzymania warstwy AR o wysokiej adhezji do podłoża jest prawidłowe przygotowanie polegające na dokładnym usunięciu zanieczyszczeń z jego powierzchni. Proces ten ma też bardzo istotne znaczenie w redukcji liczby defektów pojawiających się w strukturze powłok.

Do przygotowania próbek przeznaczonych do badań zastosowano autorską metodę wdrożoną i dopracowaną przez wiele lat w firmie PEVIN. Składa się ona z trzech etapów. Pierwszy polega na wstępnym usunięciu większych zanieczyszczeń mechanicznych oraz chemicznych. Na tym etapie usuwane są między innymi wszelkie pozostałości materiału ściernego używanego do polerowania szkła, przylepiony kurz oraz wszelkie zanieczyszczenia organiczne, w tym głównie pozostałości past ściernych (np. smoły) oraz odciski palców. Te ostatnie mają decydujący wpływ na adhezję. Proces rozpoczyna się od ręcznego umycia próbek w zwykłej wodzie kranowej z dodatkiem detergentu. W celu poprawy skuteczności mycia woda ma temperaturę około 40°C. W celu uniknięcia powstania osadów mokre próbki płukane są w wodzie destylowanej w myjce ultradźwiękowej (rys. 31). Proces usuwania resztek detergentu trwa 5 minut. Tak przygotowane próbki są gotowe do drugiego etapu.



Rys. 31. Myjka ultradźwiękowa z uchwytem do przenoszenia próbek

W drugim etapie następuje usunięcie mikrozanieczyszczeń z powierzchni podłoża. Mokre próbki przenoszone są do myjki ultradźwiękowej wypełnionej alkoholem izopropylowym o temperaturze 60°C. Proces trwa 10 minut. Na tym etapie podłoża są gotowe do nakładania cienkich powłok metodą PVD. Ponieważ jednak na podstawie obserwacji stwierdzono, że pomimo stosowania czystego alkoholu (cz.d.a.), pojawiają się mikrozacieki, wprowadzono dodatkowy etap.

Etap trzeci polega na manualnym przecieraniu podłoża za pomocą optycznych ściereczek z mikrofibry nasączonej czystym alkoholem o stężeniu 95%. Proces ten przeprowadzany jest w silnym strumieniu światła umożliwiającym dokładną obserwację mytej powierzchni. W celu poprawnej oceny czystości stosowane są szkła powiększające, a do usuwania ładunku elektrostatycznego używany jest pistolet z jonizatorem, za pomocą którego zdmuchuje się

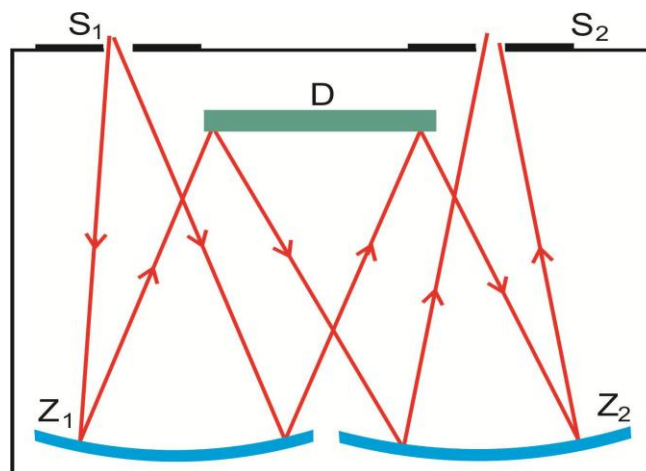
sprężonym powietrzem powierzchnię próbek. Na tym etapie kończy się proces przygotowania podłoża na nanoszenia powłok metodą PVD.

## 6. Metody badawcze

W rozdziale omówione są podstawowe optyczne metody pomiarowe wykorzystywane do wyznaczania stałych optycznych, grubości i chropowatości warstw. Można je podzielić na metody mierzące natężenie światła w funkcji długości fali promieniowania oświetlającego próbki, metody elipsometryczne oparte na pomiarach polaryzacji światła po odbiciu od próbek oraz metody wyznaczające natężenia światła rozproszonego od próbki w funkcji kąta rozproszenia

### 6.1. Spektrofotometria

Jeśli padające światło jest światłem polichromatycznym (np. światłem białym albo światłem z lampy gazowej), to ugięcie wiązki padającej będzie zależało od długości światła zawartego w wiązce, ponieważ kąt ugięcia fali świetlnej jest w przybliżeniu proporcjonalny do długości fali. Dla kolejnych rzędów widma otrzymamy szereg widm ciągłych lub liniowych. Im wyższy jest rząd ugięcia siatki, tym natężenie ugiętego światła jest mniejsze. Siatkę odbiciową stosuje się do budowy monochromatorów. Na rysunku 32 został przedstawiony schemat budowy monochromatora siatkowego w popularnym układzie Czerneho-Turnera [88, 89].



Rys. 32. Monochromator w układzie Czerneho-Turnera [31]

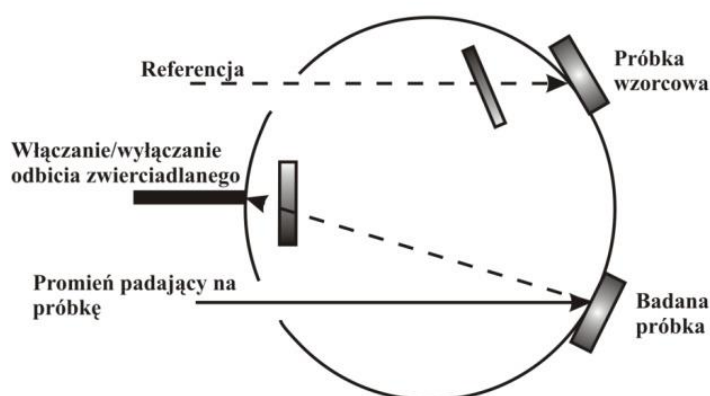
Jest to przyrząd optyczny pozwalający wyodrębnić z widma dyfrakcyjnego źródła światła jego wąski fragment o długości fali zawartej w małym przedziale. Zbudowany jest z kolimatora S1, który kieruje równoległą wiązkę na zwierciadło wklęsłe Z1. Odbita od zwierciadła wiązka jest ogniskowana na odbiciowej siatce dyfrakcyjnej D. Ugięty pierwszy rząd widma dyfrakcyjnego kierowany jest na drugie zwierciadło Z2, skąd po odbiciu kierowany jest na wąską regulowaną przesłonę. Przez zmianę położenia zwierciadeł możemy przez przesłonę do kolimatora S2 kierować światło o dużym stopniu monochromatyczności. Nie jest to jednak światło monochromatyczne w ścisłym sensie, ponieważ szerokość przesłony musi być

skończenie mała. Jeżeli wchodząca do urządzenia wiązka światła pochodzi z nieznanego źródła, przechodzi lub jest odbita od nieznanego ośrodka, to poprzez zmiany kątów zwierciadeł oraz rejestrację natężenia światła na wyjściu z monochromatora za pomocą fotodetektora (np. fotopowielacza lub kamery CCD) analizujemy widmo światła wchodzącego do urządzenia. Otrzymujemy w ten sposób spektrofotometr optyczny, który jest podstawowym wyposażeniem laboratoriów optycznych. Podstawowym parametrem opisującym klasę monochromatorów i spektrofotometrów jest ich spektralna zdolność rozdzielcza, którą najprościej jest podać jako minimalną różnicę długości fal dla dwóch linii spektralnych leżących koło siebie, które możemy rozróżnić.

## 6.2. Sfery całkujące

W niniejszej pracy zastosowano geometrię pomiarową  $0^\circ/d$ . Do pomiarów techniką  $0^\circ/d$  służyła sfera całkująca dwuwiązkowa Lambda 900 firmy Perkin Elmer będąca na wyposażeniu Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki PK.

Sfera o średnicy 120 mm pokryta jest od wewnątrz spectralonem [90, 91]. Badana próbka oraz wzorzec umieszczone zostały w dwóch różnych otworach znajdujących się w sferze. Promieniowanie z monochromatora pada na przemiennik na próbkę i na wzorzec ze stałą częstotliwością 60 Hz. W tej metodzie oświetla się próbkę falą monochromatyczną z zakresu od 190 do 2500 nm, zmieniając długość fali z krokiem 1 nm. Odbite od próbki lub wzorca promieniowanie dyfuzyjne oświetla równomiernie sferę, a detektor mierzy luminancję wybranego obszaru sfery. Przesłona uniemożliwia bezpośrednie padanie światła odbitego od próbki lub wzorca na detektor. Całkowity współczynnik odbicia jest równy stosunkowi zmierzonej luminancji wewnętrznej powierzchni kuli przy padaniu promieniowania na próbkę, do luminancji sfery przy padaniu światła na wzorzec. Otwieranie lub zamykanie przesłony umieszczonej naprzeciw próbki i tworzącej kąt  $8^\circ$  z osią kuli umożliwia pomiar całkowitego współczynnika odbicia (przesłona otwarta) lub jego składowej dyfuzyjnej (przesłona zamknięta). Schemat sfery Lambda 19 przedstawia rysunek 33.



Rys. 33. Schemat dwuwiązkowej sfery całkującej Lambda 19 firmy Perkin Elmer [I-32]



### 6.3. Metody BRDF (ARS)

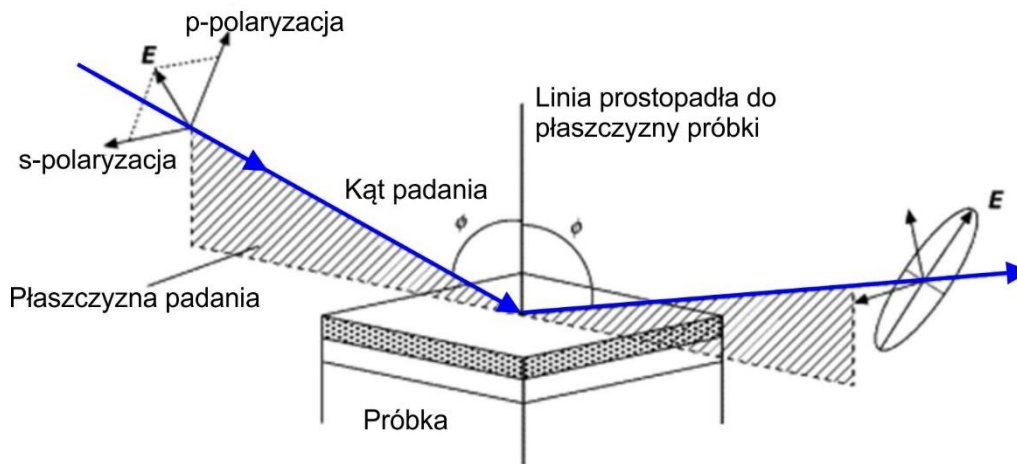
Metody optyczne dotyczą również badań zależności natężenia promieniowania rozproszonego od warstw w funkcji kąta rozproszenia. Do takich metod pomiarowych należy BRDF (*Bidirectional Reflectance Distribution Function*) [92]. Metoda BRDF umożliwia badanie każdego materiału niezależnie od stanu jego powierzchni. Jako metodę nieniszczącą i bezkontaktową można ją stosować do badania powierzchni wytrawionych, utlenionych, polerowanych powłok odpornych na korozję oraz do określenia stopnia zużycia powierzchni.

Jest stosowana w kontroli procesów obróbki chemicznej i mechanicznej materiałów, defektów powierzchniowych i objętościowych materiałów, w wyznaczaniu poziomu zanieczyszczenia powierzchni.

### 6.4. Elipsometria

W niniejszej pracy jako podstawową technikę badawczą wybrano metodę elipsometrii spektroskopowej (SE) [93]. Metoda elipsometryczna badania stanu powierzchni wykorzystuje zjawisko polegające na tym, że stan polaryzacji liniowo spolaryzowanej, monochromatycznej wiązki światła ulega zmianie w wyniku odbicia od badanej powierzchni ciała. W rezultacie wiązka odbita jest na ogół spolaryzowana eliptycznie. Jeśli odbicie zachodzi od płaskiej granicy oddzielającej dwa nieskończone ośrodki, to zmiana stanu polaryzacji zależy jedynie od własności optycznych (stałych dielektrycznych) tych ośrodków oraz kąta padania i długości fali światła. Jeśli na płaskiej granicy oddzielającej dwa nieskończone ośrodki znajduje się cienka warstwa o własnościach optycznych różniących się od własności optycznych tych dwu ośrodków, to zmiana stanu polaryzacji zależy również od własności optycznych i grubości tej warstwy. Dlatego też wyznaczenie parametrów określających stan polaryzacji eliptycznej odbitej wiązki światła dostarcza nam informacji o „stanie powierzchni”, na której zachodzi odbicie. Metoda badania „stanu powierzchni” materiałów poprzez analizę stanu eliptycznej polaryzacji odbitej wiązki światła nosi nazwę elipsometrii.

W elipsometrii stan polaryzacji światła opisuje się najczęściej w kartezjańskim układzie współrzędnych, tzn. wektor pola elektrycznego odbitej fali rozkłada się na dwie składowe spolaryzowane liniowo, odpowiednio w kierunku dwóch wzajemnie prostopadłych osi; trzecia oś pokrywa się z kierunkiem propagacji odbitej fali. Mówimy, że wektor pola jest zapisany w liniowo spolaryzowanej bazie (lub przedstawiony w liniowej reprezentacji). Wektory bazy ortonormalnej dobiera się w ten sposób, że wektor pola rozkłada się na składową spolaryzowaną liniowo w płaszczyźnie padania (przypadek polaryzacji „p”) oraz drugą składową spolaryzowaną liniowo w kierunku prostopadłym do płaszczyzny padania (przypadek polaryzacji „s”); trzeci wektor pokrywa się z kierunkiem propagacji fali. Sytuację taką przedstawia schematycznie rysunek 34.



Rys. 34. Płaszczyzna padania oraz wektory natężenia światła o polaryzacji „p” i „s” [I-33]

W elipsometrii wyznacza się dwa podstawowe kąty  $\psi$  (PSI) i  $\Delta$  (DELTA). Fundamentalne równanie, na którym opiera się elipsometria, wiąże amplitudowe współczynniki Fresnela dla polaryzacji „p” i „s” z kątami  $\Psi$  i  $\Delta$  wyznaczanymi w pomiarze elipsometrycznym i ma postać [94]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \text{tg}\Psi \exp(i\Delta) \quad (30)$$

Gdzie:  $r_p$ ,  $r_s$  to amplitudowe (fresnelowskie) współczynniki odbicia od próbki.

W płaskorównoległej warstwie następują wielokrotne odbicia i załamania promienia. Wszystkie promienie biegnące w jednym kierunku interferują ze sobą, dając wypadkowe pole. Dlatego też wypadkowe pole odbitej fali może być wyznaczone poprzez rozważenie interferencji w warstwie, co prowadzi do wyrażenia na opóźnienie fazowe  $\delta$  w postaci:

$$\delta = \frac{2\pi D}{\lambda_o} \left( \frac{N_2}{\cos(\Theta_2)} - N_1 \text{tg}(\Theta_2) \sin(\Theta_1) \right) = \frac{2\pi D}{\lambda_o} N_2 \cos(\Theta_2) \quad (31)$$

gdzie:  $\Theta_1$ ,  $\Theta_2$  to odpowiednio kąt padania i załamania promienia,  $N_1$ ,  $N_2$  to współczynniki załamania (w ogólności zespolone) ośrodka zewnętrznego oraz warstwy,  $\lambda_o$  to długość fali świetlnej (światła) w próżni.

Ponieważ stosunek amplitudowych współczynników odbicia jest w ogólności wielkością zespoloną, to dla jego określenia wprowadza się dwa parametry rzeczywiste określające odpowiednio moduł oraz fazę.

Dwa kąty  $\Delta$  i  $\psi$ , nazywane często parametrami elipsometrycznymi, określają w sposób jednoznaczny stan polaryzacji elipsometrycznej wiązki światła. Parametry elipsometryczne (kąty  $\Delta$  i  $\psi$ ) są wyznaczone z pomiarów z dokładnością wynoszącą około  $0,01^\circ$ .

Procedura wyznaczania stałych optycznych oraz grubości warstwy (dla warstwy dielektrycznej) z równania (30) polega na rozdzieleniu podstawowego równania elipsometrii

na część rzeczywistą i urojoną. W ten sposób otrzymuje się dwa niezależne równania, które można zapisać symbolicznie w postaci:

$$\Delta = \Delta(n_3, n_1, n_2, \lambda, \theta, d) \quad (32)$$

$$\psi = \psi(n_3, n_1, n_2, \lambda, \theta, d) \quad (33)$$

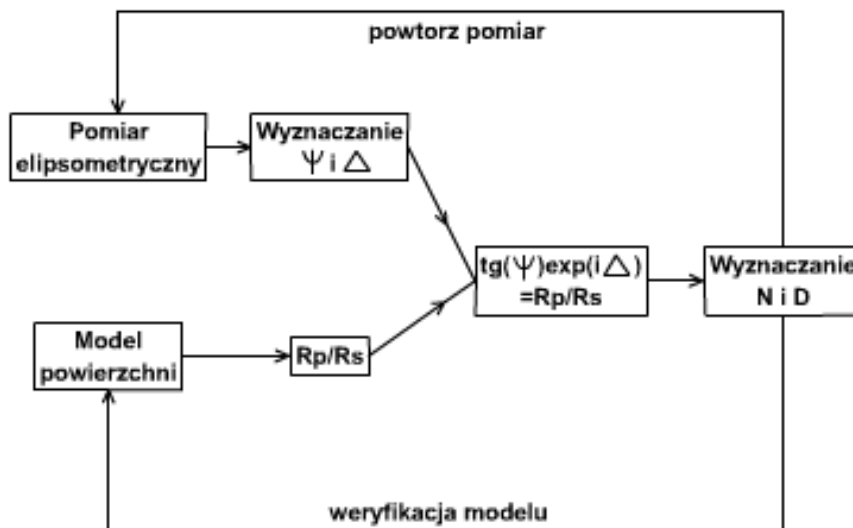
Z układu równań (32, 33) wyznacza się dwa dowolne niezależne parametry, np. grubość warstwy ( $d$ ) i jej współczynnik załamania ( $n_2$ ). Rozwiązanie tego układu równań na ogół jest możliwe tylko przy użyciu metod numerycznych. W praktyce więc często należy posłużyć się nomogramami, z których szybko określa się na podstawie zmierzonych wartości kątów  $\Delta$  i  $\psi$  grubość warstwy i jej współczynnika załamania.

Dla warstw z  $k_2 \neq 0$  z pojedynczego pomiaru elipsometrycznego nie można wyznaczyć wszystkich parametrów charakteryzujących warstwę, tzn. wielkości  $d$ ,  $n_2$ ,  $k_2$ . W tym przypadku należy przeprowadzić przynajmniej dwa niezależne pomiary elipsometryczne. Przez niezależne pomiary rozumie się tutaj pomiary wykonane w różnych warunkach lub też na różnych próbkach. Możliwe są tutaj następujące kombinacje pomiarów:

- 1) pomiary wykonane na serii warstw o różnych grubościach, ale o tych samych własnościach optycznych;
- 2) pomiary wykonane na pojedynczej warstwie, ale dla różnych ośrodków zewnętrznych o znanych własnościach optycznych;
- 3) pomiary wykonane na pojedynczej warstwie przy różnych kątach padania;
- 4) pomiary wykonane na serii warstw naniesionych na różne podłoża o znanych własnościach optycznych;
- 5) pomiary wykonane na pojedynczej warstwie, ale przy różnych długościach fali (światła).

W praktyce najczęściej stosuje się kombinacje 1, 3 oraz 5. Stosując numeryczną procedurę „najlepszego dopasowania”, w serii niezależnych pomiarów (przynajmniej dwóch pomiarów), można wyznaczyć grubość warstwy  $d$ , współczynnik załamania  $n_2$  oraz współczynnik ekstynkcji  $k_1$ .

Ogólny schemat postępowania, poczynając od pomiaru elipsometrycznego, a kończąc na wyznaczeniu stałych optycznych i grubości warstwy, jest przedstawiony na rysunku 35.



Rys. 35. Ogólny schemat postępowania, poczynając od pomiaru elipsometrycznego, a kończąc na wyznaczeniu stałych optycznych i grubości warstwy

Elipsometria stanowi unikalne, a jednocześnie komplementarne w stosunku do innych technik pomiarowych narzędzie badawcze, służące do badań procesów i zjawisk powierzchniowych oraz właściwości cienkich warstw. Dla niektórych typów badań, np. pomiarów procesów metodą *in situ*, stanowi ona zarazem właściwie jedyną metodę badawczą. Zalety elipsometrii ujawniają się w pełni podczas badań szybko przebiegających procesów powierzchniowych, kiedy stosuje się do pomiarów elipsometr automatyczny.

Zastosowania elipsometrii można przedstawić w trzech zasadniczych grupach problemów fizyko-chemicznych, a mianowicie:

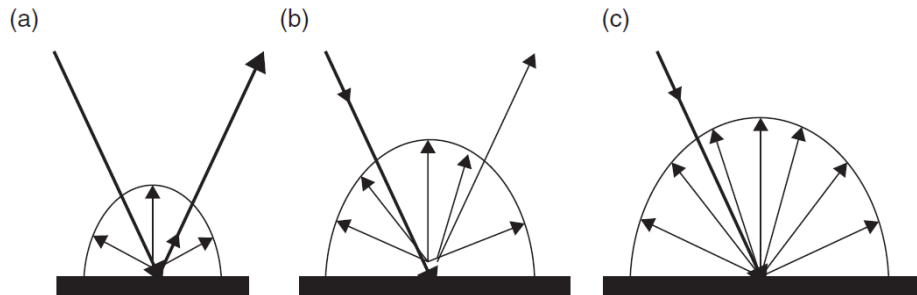
- pomiary własności optycznych materiałów litych oraz cienkowarstwowych,
- badania zjawisk powierzchniowych,
- badania wpływu czynników zewnętrznych na własności optyczne materiałów litych i cienkowarstwowych.

## 7. Rozpraszanie optyczne w powłokach AR

### 7.1. Odbicie rozproszone

Odbicie rozproszone to odbicie światła od powierzchni w taki sposób, że promień jest odbijany pod wieloma kątami, a nie tylko pod jednym kątem, jak w przypadku odbicia zwierciadlanego [95]. Powierzchnia zbudowana z nieabsorbującego proszku, z papieru lub z materiału polikrystalicznego, takiego jak biały marmur, odbija światło z dużą wydajnością. Wiele popularnych materiałów wykazuje mieszkankę odbicia zwierciadlanego i odbicia rozproszonego. Gdy wiązka światła pada pod określonym kątem na bardzo gładką, nieprzezroczystą powierzchnię, prawie w całości zostanie odbita od niej wzdłuż wąskiego zakresu kierunków. Wówczas powierzchnia ta jest odbierana jako bardzo błyszcząca (rys. 36a).

Przy pewnych kątach widzenia na powierzchni obserwator może zobaczyć odbite obrazy otoczenia. Bardzo szorstka (matowa) powierzchnia będzie miała tendencję do odbijania światła pod wieloma różnymi kątami. Odbite światło jest tak rozproszone, że obserwator nie może zobaczyć zdjęć otoczenia (rys. 36c).



Rys. 36. Odbicie światła od różnych powierzchni: (a) błyszczącej, (b) półbłyszczącej, (c) matowej (I-35)

Z kolei półbłyszcząca powierzchnia (rys. 36b) (np. cienka półprzezroczysta powłoka lub warstwa zanieczyszczenia na błyszczącej powierzchni) odbija zarówno dużą ilość światła, jak i światło rozproszone. Niektóre obrazy otaczających obiektów mogą być widoczne na odbijanej powierzchni lub zamglone. Rozproszone odbicie od ciał stałych zasadniczo nie wynika z chropowatości powierzchni. Płaska, gładka powierzchnia jest rzeczywiście wymagana do uzyskania odbicia lustrzanego, Rozpraszanie jest procesem, w którym zmienia ulega kierunek światła i zwykle jest to związane z oddziaływaniem światła z małymi cząsteczkami. Z powodu rozproszenia światło przemieszcza się w wielu kierunkach, innych niż kierunek propagacji. Stosunkowo duże cząstki, takie jak pigmenty, o wymiarach większych niż  $2,0 \mu\text{m}$ , rozpraszają światło przez jego odbicie i załamanie. Z kolei stosunkowo małe cząsteczki, o wymiarach mniejszych niż  $0,3 \mu\text{m}$ , rozpraszają światło przez dyfrakcję.

Większość obserwowanych obiektów jest widoczna z powodu rozpraszania światła odbitego od ich powierzchni. Rzeczywiście, jest to główny mechanizm obserwacji fizycznej. Rozpraszanie światła zależy od długości fali lub częstotliwości rozproszonego światła.

Rozpraszanie może zachodzić w objętości materiału. Gdy strumień światła o natężeniu promieniowania  $I_0$  wchodzi do długiego cylindra o długości  $d$ . Dla danej koncentracji ośrodków rozpraszających absorpcja zależy od długości  $d$  zgodnie z następującym prawem wykładniczym [96]:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (34)$$

gdzie  $\alpha$  to współczynnik absorpcji.

Spadek natężenia wynika nie tylko z rzeczywistego zaniku światła spowodowanego przez absorpcję, ale także z powodu rozproszenia części światła na różne kierunki. Nawet znaczne natężenie światła  $I$  można zaobserwować z boku rurki. Równanie (34) można sprowadzić do następującej postaci:

$$I = I_0 e^{-(\alpha_a + \alpha_s)d} \quad (35)$$

gdzie  $\alpha_a$  to współczynnik rzeczywistej absorpcji i  $\alpha_s$  to współczynnik rozpraszania.

Rayleigh wytłumaczył proces rozpraszania światła na małych cząsteczkach. Prawo rozpraszania Rayleigha mówi, że intensywność rozproszenia jest związana [97]:

- z natężeniem padającego światła,
- ze średnią objętością cząstek rozpraszających.

Natężenie rozproszonego światła  $I_s$  jest związana ze światłem padającym  $I_0$  przez odwrotną czwartą moc długości fali ( $\lambda$ ), tj.:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{Const}{\lambda^4} \quad (36)$$

Relacja ta pokazuje, że natężenie rozproszonego światła będzie znacznie wyższa (około 9,4 raza) dla światła fioletowego przy 400 nm w porównaniu ze światłem czerwonym przy 700 nm. Materiał może być jednorodny lub heterogeniczny. W jednorodnym materiale wszystkie nieskończenie małe elementy mają identyczny skład i właściwości optyczne jako współczynniki załamania światła. Wymienione właściwości w materiale heterogenicznym różnią się w różnych kierunkach, powodując rozproszenie światła. Materiał jednorodny w skali makroskopowej może wykazywać skupienie na poziomie atomowym. Gdy właściwości optyczne zmieniają się w odległościach mniejszych niż długość fali padającego światła, energia jest rozpraszana z kierunku propagacji prostoliniowej. Gdy heterogeniczność jest na dużą skalę, rozpraszanie jest nieselektywne [98].

Rozpraszanie Rayleigha to elastyczne rozpraszanie światła przez cząsteczki materii, które są znacznie mniejsze niż długość fali padającego światła. Pojawia się, kiedy światło wnika w fazę gazową, płynną lub stałą materii. Według Rayleigha, intensywność rozpraszania bardzo mocno zależy od wielkości cząstek. Ten rodzaj rozpraszania jest zatem odpowiedzialny za niebieski kolor nieba w ciągu dnia i pomarańczowe kolory podczas wschodu i zachodu słońca.

## 7.2. Cząsteczkowe mechanizmy strat światła

W materiałach dielektrycznych obserwuje się następujące mechanizmy oddziaływania światła [99, 100]:

1. W obszarze krótkofalowym: absorpcja wynikająca z elektronowych przejść międzypasmowych.
2. W obszarze przepuszczania: absorpcja będąca wynikiem przejść elektronowych nie w pełni obsadzonych powłok wewnętrznych w atomach, najczęściej metali, stanowiących zanieczyszczenie podstawowej masy materiału,
  - absorpcja na jonach OH- związana z rezonansowymi częstotliwościami drgań dipolowej cząstki H-O-H,
  - rozproszenie Rayleigha na fluktuacjach gęstości i składu chemicznego ośrodka w przypadku, gdy zaburzenia wywołujące rozproszenie mają wymiar nie większy niż 0,1 długości fali światła.

- rozproszenie Mie na cząstkach większych, wtrąceniach,
- rozproszenie wymuszone związane ze zjawiskami towarzyszącymi dużym gęstościom energii.

3. W obszarze długofalowym absorpcja wywołana oddziaływaniem promieniowania z termicznie wzbudzonymi oscylacyjnymi modami sieci strukturalnej.

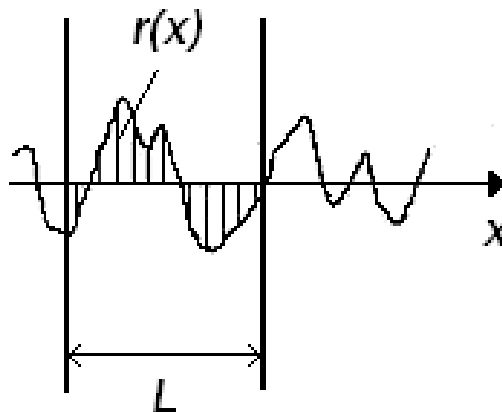
Wielkością opisującą nierówności powierzchni jest chropowatość. Chropowatość powierzchni jest jednym z podstawowych parametrów opisujących własności mechaniczne (np. tarcie), elektronowe i optyczne cienkich warstw oraz chemiczne: adsorpcja, utlenianie czy korozja. Uściślając: chropowatość jest miarą rozproszenia nierówności powierzchni wokół średniej płaszczyzny.

### 7.3. Odbicie od cienkich warstw chropowatych

Chropowatość warstw definiuje się ilościowo jako pierwiastek ze średnie kwadratowej odchyłeń nierówności powierzchni jest zdefiniowana następującymi parametrami:

$$\sigma_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L r^2(x) dx} \quad (37)$$

gdzie  $L$  jest długością, na której wyznaczana jest chropowatość (długość próbkowania),  $r(x)$  – odchylenie wysokości nierówności od poziomu odniesienia (rys. 37).



Rys. 37. Długość próbkowania w pomiarze chropowatości powierzchni wzdłuż przekroju próbki (I-36)

Chropowatość RMS (ang. *root mean square roughness*) opisuje fluktuacje wysokości wokół średniego poziomu powierzchni i jest odchyleniem standardowym wysokości w ujęciu statystycznym. Parametr RMS (oznaczany również jako  $\sigma$ ) jest najbardziej powszechnie używaną wielkością do opisanie nierówności [101].

Dla padania normalnego światła na powierzchnię ( $\theta_i = 0$ ) całkowity współczynnik odbicia można przedstawić jako sumę współczynników odbicia kierunkowego i dyfuzyjnego  $R_{tot} = R_s + R_d$ , czyli [102]:

$$R_{tot} = R_0 \exp[-(\frac{4\pi\sigma}{\lambda})^2] + R_0 \frac{(2\pi)^4 \sigma^2 T^2}{\lambda^4} \Delta\omega \quad (38)$$

Pierwszy składnik sumy jest związany z odbiciem kierunkowym  $R_s$  opisanym zależnością (38), drugi z rozproszeniem dyfuzyjnym  $R_d$ . Jest to jednak tylko pewne uproszczenie. Dla małych chropowatości w zasadzie odbicie kierunkowe można uważać za koherentne, natomiast dyfuzyjne za niekoherentne. Takie przybliżenie może być wykorzystane do wyznaczenia parametrów topograficznych powierzchni, dla których  $\sigma/\lambda < 0,01$ .

Jeżeli składowa zwierciadlana natężenia światła jest niewiele mniejsza od całkowitego odbicia od powierzchni rzeczywistej (co równoważne jest warunkowi  $\sigma \ll \lambda$ ), wówczas funkcję wykładniczą (38) można zastąpić jej przybliżeniem liniowym i na podstawie powyższych równań otrzymuje się:

$$R_d = R_{tot} - R_s \cong R_0 - R_0(1 - \frac{4\pi\sigma^2}{\lambda^2}) = R_0 \frac{4\pi\sigma^2}{\lambda^2} \quad (39)$$

Jeżeli długość fali oświetlająca powierzchnię jest znacznie większa od rozmiarów nierówności to odbicie jest prawie w całości zdeterminowane przez zjawiska dyfrakcji. Chropowatość powierzchni jest wówczas jedynym parametrem określającym własności powierzchni rzeczywistej. W równaniu (39) odbicie dyfuzyjne  $R_d$  jest funkcją  $\sigma/\lambda$ , aby więc wyznaczyć  $\sigma$ , można w odpowiednim zakresie fal znaleźć zależność współczynnika odbicia od odwrotności długości fali, która dla  $\sigma \gg \lambda$  jest zależnością liniową.

W praktyce do wyznaczenia chropowatości wykonuje się pomiary składowej zwierciadlanej, na którą nakłada się rozproszenie dyfuzyjne od chropowatej powierzchni.

## 8. Rozpraszanie kątowe światła w cienkich warstwach

Rozpraszanie światła na cienkich warstwach optycznych jest ważnym czynnikiem określającym jakość elementów wymagających wysokiej precyzji, stosowanych w optyce instrumentalnej. Również straty związane z rozpraszaniem światła mają decydujący wpływ na jakość działania cienkich warstw optycznych, a tym samym urządzeń, w których są zastosowane. Badanie rozpraszania światła z cienkich warstw optycznych może dostarczyć przydatnych informacji na temat morfologii cienkich warstw. Jeżeli warstwy są cienkie i płaskie, podstawowe parametry je opisujące (tj. grubość i współczynnik załamania światła) można określić na podstawie analizy widm odbicia. Metody optyczne wykorzystywane są do tego celu poprzez pomiar zwierciadlanej części promieniowania odbitego od próbek. W szczególności elipsometria spektroskopowa jest dokładną techniką określania grubości i współczynnika załamania cienkich warstw. Podstawowe równanie elipsometryczne wykorzystuje wzory Fresnela do wyznaczania parametrów optycznych i geometrycznych cienkich warstw.

Jednak w wielu rzeczywistych powłokach, z wyjątkiem spójnego rozpraszania zwierciadlanej, może wystąpić bezkierunkowe niekoherentne rozpraszanie. Istnieją dwa rodzaje niekierunkowego rozpraszania światła w cienkich warstwach optycznych. Pierwszym



z nich jest rozpraszanie powierzchniowe, które wynika z nieregularności pojawiających się na styku warstwa-podłoże i warstwa-powietrze. Drugi pochodzi z rozpraszania zachodzącego w objętości warstw. Pojawiające się rozpraszanie światła wewnątrz cienkich warstw optycznych wynika z centrów rozpraszania o innym współczynniku załamania niż warstwa osnowy. Całkowite odbicie rozproszone można rozpatrywać jako sumę powierzchni  $I_s$  i rozproszenia objętościowego  $I_v$ , czyli:

$$I_{tot} = I_v + I_s \quad (40)$$

W ten sposób warstwy dyfuzyjne z optycznego punktu widzenia zachowują się tak samo jak chropowate warstwy

Teoria rozpraszania skalarnego światła Kirchhoffa-Beckmana opisuje całkowite rozpraszanie ( $TIS$ ).  $TIS$  definiuje się jako stosunek natężenia rozproszonego do zwierciadlanego promieniowania rozproszonego.  $TIS$  opisuje związek chropowatości powierzchni i rozpraszania światła. Wzór na zależność  $TIS$  od długości fali świetlnej można wyrazić w pierwszym przybliżeniu jako:

$$TIS = \exp\left[-(4\pi\sigma/\lambda)^2\right] \quad (41)$$

gdzie  $\sigma$  jest wartością kwadratową chropowatości powierzchni. Powyższa relacja jest spełniona dla  $\sigma \ll \lambda$ . Prosty sposób wyznaczenia parametru  $TIS$  jest wykorzystanie sfery całkującej.

Teoria rozpraszania wektorów opiera się na modelu zaburzeń pierwszego rzędu i obowiązuje dla małej chropowatości (rms)  $\sigma$ . W przeciwieństwie do podejść skalarnych obejmuje właściwości polaryzacyjne zarówno światła rozproszonego, jak i padającego. Teoria wektorów Rayleigha-Rice'a i aproksymacji Rayleigha-Debye'a [103] mogą być zastosowane do powierzchni i masy zjawisk rozpraszania światła zachodzących w cienkich warstwach.

W teorii wektorów powierzchniowych musi być zdefiniowana funkcja opisująca powierzchnię w terminach topograficznych. Powierzchnie rzeczywiste najczęściej opisuje się funkcją statystyczną, czyli funkcją gęstości widmowej mocy (PSD). PSD wyraża moc chropowatości na jednostkę częstotliwości przestrzennej na długości próbkowania [103].

PSD jest przedstawiony jako funkcja częstotliwości przestrzennej  $f$ :

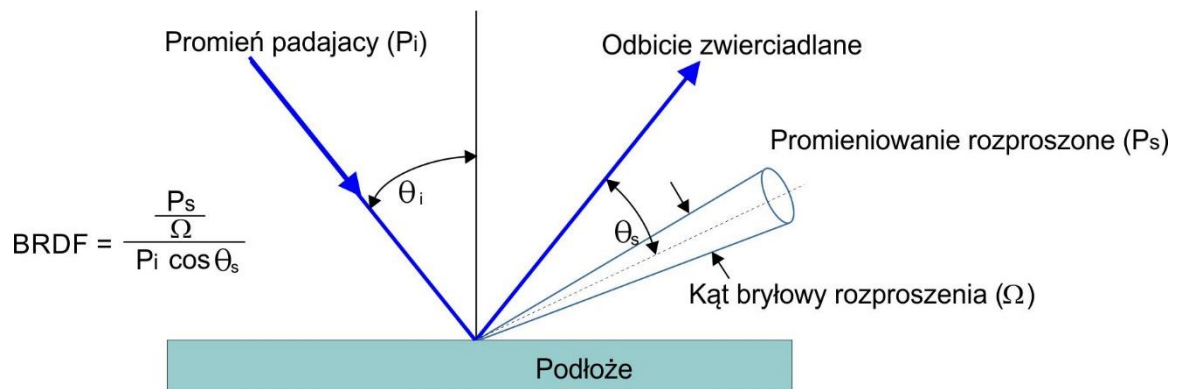
$$f = \frac{\sin(\theta_s) - \sin(\theta_i)}{\lambda} \quad (42)$$

gdzie kąty  $\theta_i$  i  $\theta_s$  są odpowiednio kątem padania i rozpraszania.

Funkcja PSD jest powszechnie oceniana poprzez przetwarzanie mechanicznego profilometru i/lub obrazów AFM. Znając wartości PSD, można określić parametry statystyczne, takie jak chropowatość  $\sigma$ , nachylenie i długość autokorelacji, wykorzystując tzw. model ABC opisujący PSD w prostej formie analitycznej [92]:

$$PSD(f) = A[1 + (Bf)^2]^{-C/2} \quad (43)$$

gdzie  $A$ ,  $B$  i  $C$  są parametrami modelu związanymi z podstawowymi wielkościami charakteryzującymi powierzchnię, tj.  $A$  jest wartością PSD dla niskiej częstotliwości,  $B/2\pi$  jest długością korelacji, a  $C$  określa typ prawa mocy w wysokiej częstotliwości przestrzennej, gdzie  $C$  kwalifikuje rodzaj losowego rozkładu nieregularności. Do wyznaczenia funkcji PSD wykorzystano metodę dwukierunkowej funkcji rozkładu (BRDF). Metoda BRDF mierzy moc wiązki rozproszonej  $dP$  na kąt bryłowy apertury odbiornika  $d\Omega$  w kierunku  $\theta_s$  oraz na moc padającą  $P_i$  pochodzącą z kierunku  $\theta_i$ . Kąty stosowane w BRDF pokazano na rysunku 38.



Rys. 38. Schemat katów używanych w metodzie BRDF [1-37]

Praktycznie  $dP/d\Omega$  jest równe zmierzonej mocy rozproszenia  $P_s$  na kąt bryłowy  $\Omega$  detektora, a mianowicie:

$$BRDF = \frac{dP/d\Omega}{P_i \cos \theta_s} = \frac{P_s}{P_i \Omega \cos \theta_s} \text{ [sr}^{-1}\text{]} \quad (44)$$

Jeżeli rozważana powierzchnia jest stosunkowo płaska, można zastosować wektorową teorię perturbacji Rayleigha-Rice'a, dając prostą zależność między promieniowaniem rozproszonym wyrażonym funkcjami BRDF i PSD [92].

$$BRDF = \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \cos \theta_i \cos \theta_s Q PSD(f) \quad (45)$$

gdzie  $Q$  jest współczynnikiem zależnym od stanu polaryzacji źródła światła i stałych optycznych, a  $\lambda$  jest długością fali światła.

Rozproszenie objętościowe jest częścią rozpraszania sprężystego wywołanego przez ośrodek. Zakłada się, że nie występują straty energii towarzyszące rozpraszaniu, a ośrodek rozpraszania jest sferycznie symetryczny. Rozpraszanie światła w objętości opisuje wzór [104]:

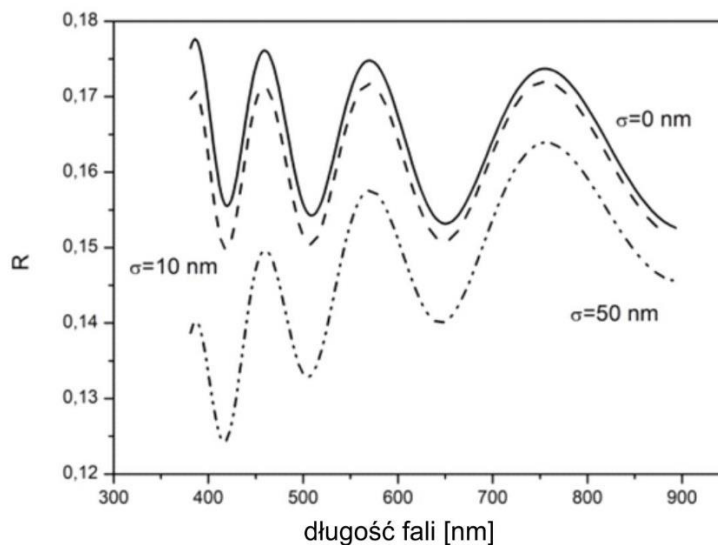
$$I_s = a^3 B / (1 + k^2 a^2 s^2)^2 \quad (46)$$

gdzie  $s$  i  $k$  są odpowiednio wektorem rozpraszania i fali:  $s = 2\sin(\theta s/2)$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ . Parametr  $B$  to współczynnik rozproszenia, natomiast  $a$  to długość korelacji opisująca odległość między fluktuacjami współczynnika załamania wywołanymi przez centra rozproszenia. Udział rozproszenia objętościowego w całkowitym dyfuzyjnym współczynniku odbicia jest większy dla małych kątów rozproszenia. Ma to znaczenie głównie w przypadku materiałów przezroczystych o małym współczynniku ekstynkcji.

## 9. Modelowanie odbicia kierunkowego od układów jedno-, dwu- i trójwarstwowych

Do właściwej oceny własności antyrefleksyjnych warstw wykonane zostały symulacje widm odbicia normalnego przy występowaniu czynników takich jak: chropowatość, chropowatości międzywarstwowe oraz gradienty współczynnika załamania w układach AR.

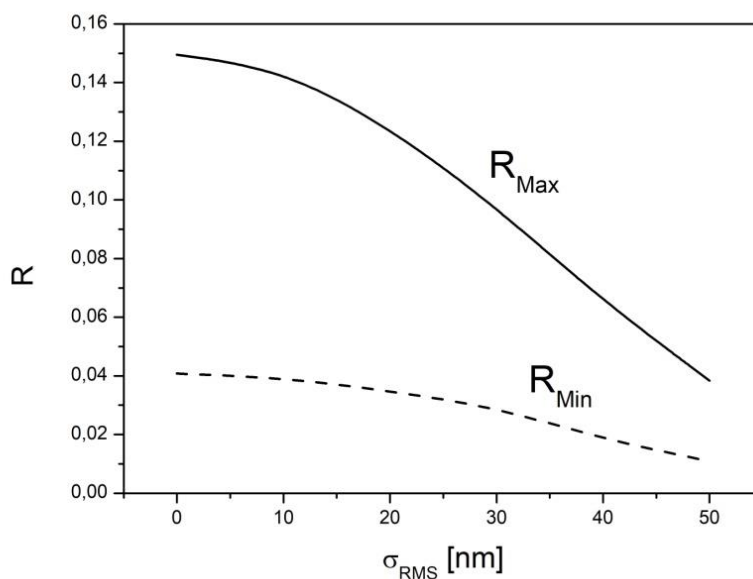
Najczęściej w warstwach ARC na widmo optyczne odbicia wpływa chropowatość warstwy powierzchniowej, tzn. rozdziału powietrze-układ warstwowy. Na rysunku 39 przedstawione zostały modelowe odbicia od pojedynczej warstwy krzemionki naniesionej na podłoże krzemowe.



Rys. 39. Zależność widmowa współczynnika odbicia dla warstwy  $\text{SiO}_2$  o grubości 300 nm na podłożu  $\text{SiO}_2$  dla różnych chropowatości  $\sigma$

Jak można zauważyć, występowanie chropowatości obniża zarówno wartości maksimów, jak i minimów interferencyjnych, zmniejszając tym samym kontrast widmowy odbicia. Powoduje to również zmniejszenie wydajności układów AR.

Na rysunku 40 przedstawiono obwiednie dla maksimów i minimów interferencyjnych warstwy krzemionki naniesionej na krystaliczny krzem zależności od chropowatości rms.



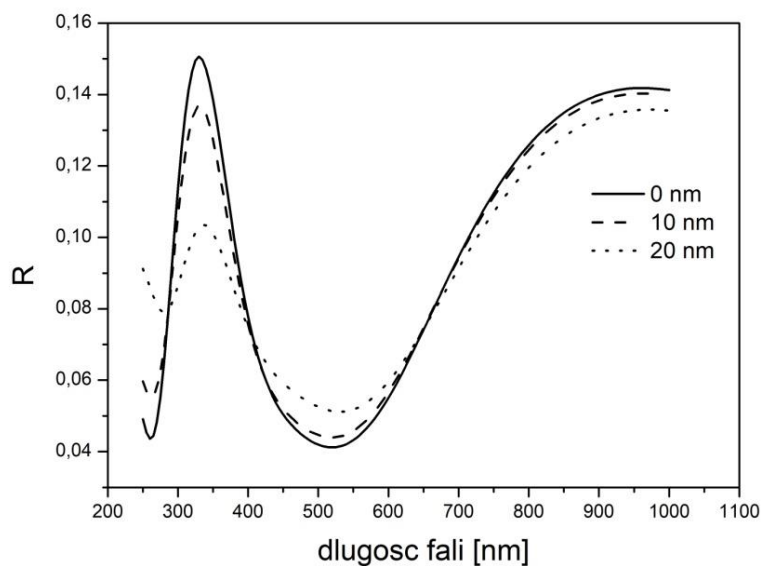
Rys. 40. Zależność współczynnika odbicia w układzie warstwowym  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  w zależności od chropowatości występującej na powierzchni rozdziału  $\text{SiO}_2$ -powietrze

Jak można stwierdzić, funkcje obwiedni  $R_{\text{min}}(\sigma)$  oraz  $R_{\text{max}}(\sigma)$  są monotonicznie malejące. Przy bardzo dużych chropowatościach ich wartości się zbiegają, powodując zanik interferencji, a tym samym znikanie odbicia zwierciadlanego. Światło odbite i przechodzące jest rozpraszane niekierunkowo, przez co taki układ pozostaje nieefektywny.

Występowanie chropowatości na górnej powierzchni warstwy jest główną przyczyną zmniejszania się wydajności wszystkich (jedno-, dwu- i trójwarstwowych) układów antyrefleksyjnych.

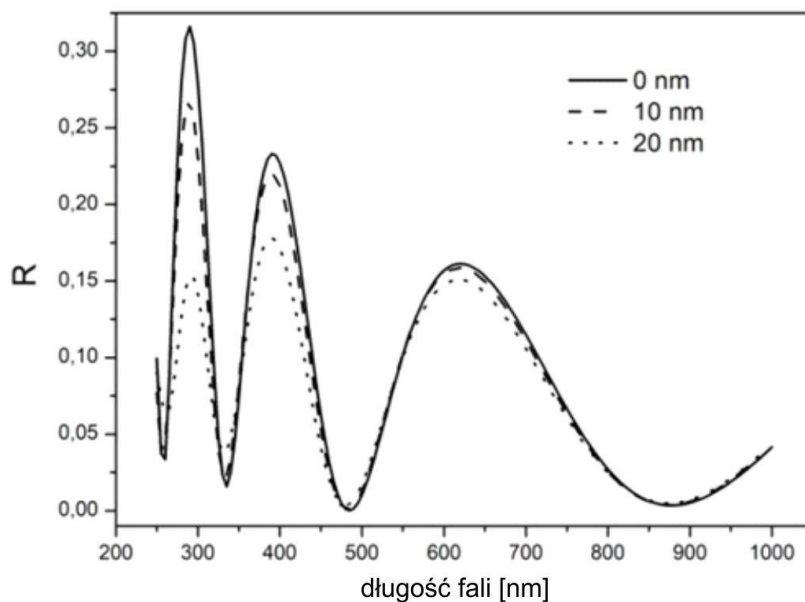
Jeżeli wytworzone układy są dwu- lub trójwarstwowe, które najczęściej są wykorzystywane jako układ AR, to ich wydajności zależą również od chropowatości międzywarstwowych.

Na rysunku 40 przedstawiona jest zależność współczynnika odbicia dla padania normalnego światła na dwuwarstwową powłokę przy założeniu chropowatości międzywarstwowej, która występuje w warstwach rzeczywistych. Pokazane są współczynniki odbicia normalnego od układu warstwowego  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  na podłożu szkła BK-7 o grubościach 150 nm – warstwa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz 80 nm – warstwa  $\text{TiO}_2$ . W modelowaniu założono zerową, 10- i 20-nanometrową chropowatość międzywarstwową.



Rys. 41. Zależność spektralna dwuwarstwowego  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  o grubościach odpowiednio 80 i 150 nm naniesionych na podłoże szklane BK-7

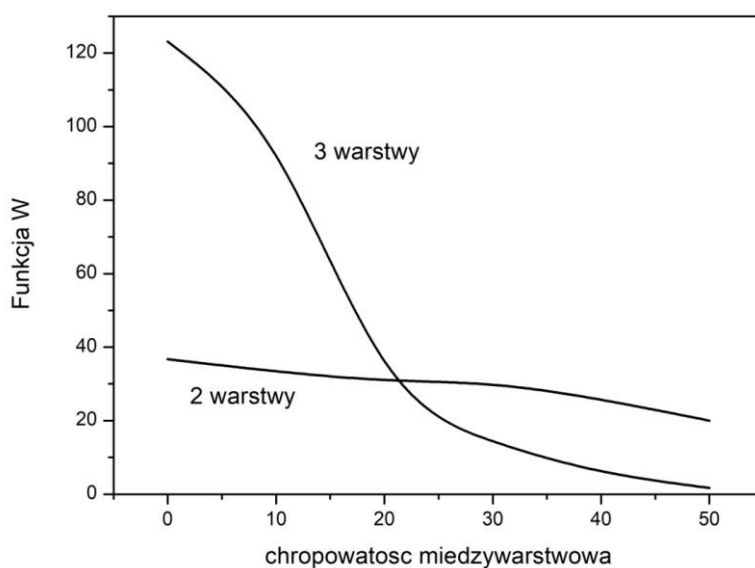
Rysunek 42 przedstawia symulowane widmo odbicia normalnego od trójwarstwowego układu przeznaczonego jako powłoka antyrefleksyjna w obszarze widmowym 400–500 nm na podłożu krzemowym.



Rys. 42. Widmo odbicia normalnego od trójwarstwowego układu AR  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Jak można zauważyć (rys. 41), występowanie nierówności międzyfazowych obok zmian wartości pików interferencyjnych przesunęło położenie ekstremów w dziedzinie długości fal

światlnych odbicia. Wraz ze wzrostem szorstkości wartości minimalne odbicia rosną, a maksymalne maleją, co powoduje zmiany kontrastu spektralnego. Innymi słowy, pogarszają się własności antyrefleksyjne układu. Jest to skutek pojawienia się rozproszenia dyfuzyjnego – niekierunkowego odbicia od powierzchni warstwy. Zatem zmniejsza się również transmitancja, mimo że zmniejszyła się kierunkowa składowa odbicia. Straty światła wynikają z rozprożeń niekoherentnych na powierzchniach międzyfazowych warstw, co powoduje zmniejszenie strumienia spójnego światła przechodzącego. To w efekcie daje zmniejszenie transmisji przez układ szkło-powłoka; w rzeczywistych powłokach chropowatości powierzchniowe międzywarstwowe w mniejszym stopniu wpływają na własności antyrefleksyjne układów warstwowych. Dla celów praktycznych możemy wprowadzić funkcję pozwalającą na ocenę jakości, w której jest zdefiniowana jako skutek współczynnika odbicia dla padania normalnego dla maksymalnej wartości współczynnika odbicia do jego minimalnej wartości. W warstwie doskonałej tzn. w  $W = \frac{R_{max}}{R_{min}}$ , takiej, w której nie występują rozpraszania dyfuzyjne, wartość tej funkcji zmierza do nieskończoności. Zależność funkcji  $W$  od chropowatości międzywarstwowej przedstawia rysunek 43.



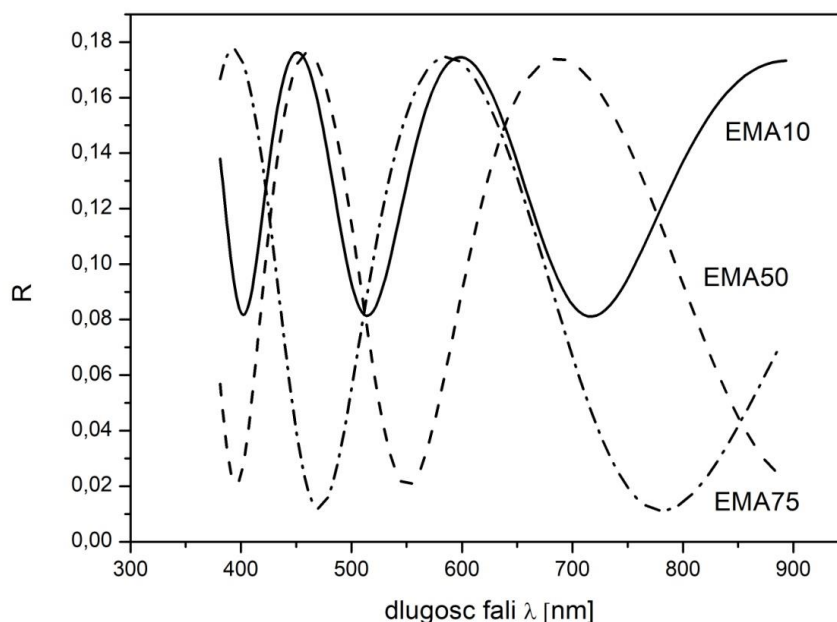
Rys. 43. Zależność funkcji  $W$  od chropowatości międzywarstwowej dla układu dwuwarstwowego  $SiO_2/TiO_2$

Funkcja  $W$  pozwala na ocenę wpływu chropowatości międzywarstwowej na własności AR układów dwu- i trójwarstwowych. Jak można zauważyć z jej przebiegu, występowanie chropowatości międzywarstwowej zdecydowanie bardziej wpływa na obniżenie własności AR dla układów trójwarstwowych niż dwuwarstwowych. Jest to wynikiem większej liczby rozprożeń na powierzchniach międzyfazowych względem powierzchni przejścia światła w warstwach).

Jeżeli na powierzchni powłoki występuje chropowatość, to wraz z jej wzrostem maleją nie tylko wartości maksimum interferencyjnych, ale również minimum. Musimy jednak pamiętać, że wzrost chropowatości obniża zawsze wartość odbicia kierunkowego. Z kolei nierówności

warstwy zwiększają odbicie dyfuzyjne, które jest niekoherentne z odbiciem od pozostałych powierzchni, co w efekcie zmniejsza transmisję przepuszczalności przez układ optyczny. Pozorne zmniejszenie się odbicia kierunkowego (koherentnego) nie wpływa na poprawę jakości powłoki ARC. Wariacje gęstości to główny czynnik sprawczy obniżający wydajność warstw. Powodują podobnie jak fluktuacje gęstości w górnych warstwach atmosfery, że pojawiają się rozproszenia typu dyfuzyjnego.

Poza czynnikami związanymi z nierównościami powierzchni międzywarstwowych na wartości widmowe współczynnika odbicia wpływają wariacje gęstości upakowania materiału warstwy wynikające z technologii ich nanoszenia. Na rysunku 44 przedstawiono spektralne zależności współczynnika odbicia od udziału ubytków w materiale warstwy (ubytki objętościowe).



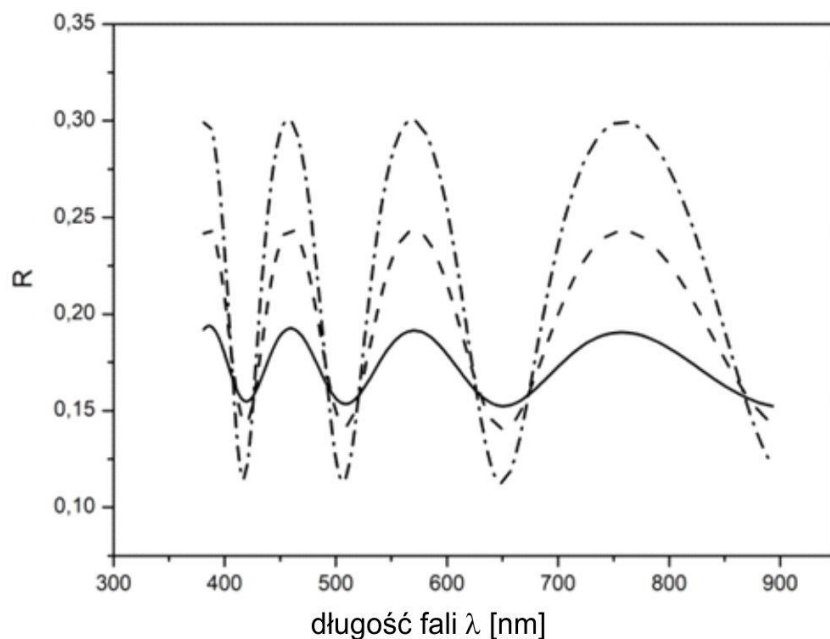
Rys. 44. Zależność widmowa współczynnika odbicia dla warstwy  $\text{SiO}_2$  o grubości 300 nm na podłożu szklanym dla różnych wartości procentowych ubytków (model EMA)

Jak można zauważyć, większy udział pustych przestrzeni w materiale krzemionki korzystnie wpływa na kontrast optyczny (funkcja  $W$ ) widma optycznego odbicia, co poprawia znacznie wydajność AR warstwy. Położenia widmowe zmieniają się w zależności od stopnia upakowania materiału. Wartości maksimum odbicia pozostają stałe. Znacznie jednak zmniejszają się wartości minimum.

Analiza powyższego przypadku prowadzi do następującego wniosku: wzrost lub zmniejszenie upakowania warstw w procesie ich depozycji pozwala na dobranie optymalnych warunków odbicia gwarantujących poprawę wartości antyrefleksyjnych układów warstwowych.

Podobne wnioski można wyciągnąć z analizy teoretycznej odbicia widmowego od warstwy  $\text{SiO}_2$  na podłożu Si. W tym przypadku również obserwuje się wzrost funkcji  $W$  – kontrastu

optycznego. Przy czym zmianie ulegają wartości minimów (zmniejszenie) oraz maksimów (wzrost), natomiast ich położenia w widmie pozostają stałe. Na rysunku 45 przedstawiono widmowe współczynniki odbicia dla warstw o zerowym, 0,1/100 nm oraz 0,2/100 nm gradiencie współczynnika załamania 300-nanometrowej warstwy SiO<sub>2</sub>/Si.



Rys. 45. Widmo współczynnika odbicia dla warstw o zerowym, 0,1/100 nm oraz 0,2/100 nm gradiencie współczynnika załamania 300-nanometrowej warstwy SiO<sub>2</sub> na podłożu krzemowym

Jak można zauważyć, liniowa zmiana współczynnika załamania SiO<sub>2</sub> w niewielkim stopniu wpływa na zmianę położenia widmowych pików interferencyjnych.

## 10. Wyniki badań warstw AR utworzonych metodami PVD

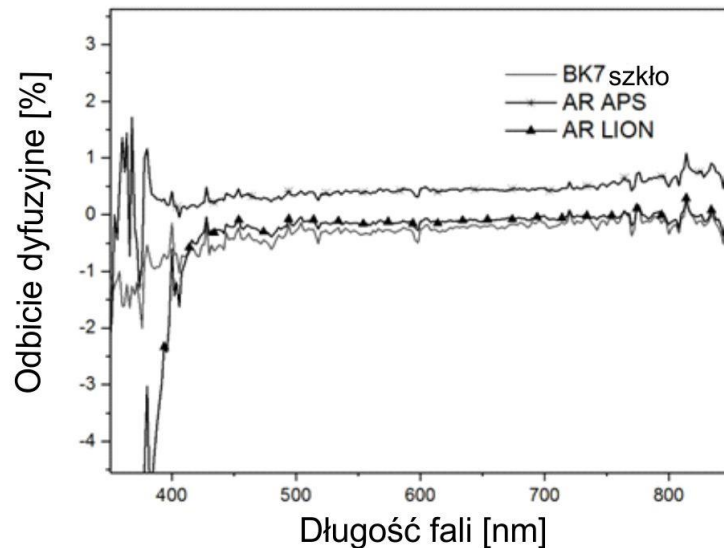
Do oceny ilościowej i jakościowej cienkich warstw na podłożach szklanych i krzemowych najbardziej przydatne wydają się metody wyznaczające całkowite odbicie i transmisję przez układ warstwowy. Tutaj najlepiej sprawdza się spektrofotometria w możliwie szerokim zakresie widmowym z użyciem sfer integrujących. Dodatkowy pomiar odbicia kierunkowego pozwala wyznaczyć rozproszenie dyfuzyjne które jest silnie zależne od defektów w objętości i powierzchni warstw.

Na wydajność antyrefleksyjną powłok dielektrycznych wpływają takie wielkości jak chropowatości powierzchni międzyfazowych, rozproszenie na niejednorodnościach współczynnika załamania oraz obecność w wolumenie warstw krystalitów o innych morfologiach niż materiał warstwy. Te niejednorodności są przyczyną pojawiania się rozproszenia dyfuzyjnego która obniża skuteczność filtrów antyrefleksyjnych. Pomiar rozpraszania dyfuzyjnego przy użyciu sfery całkującej pozwala określić jakość powłok. Wyznaczanie reflektancji dyfuzyjnej dla układów warstwowych utworzonych różnymi



metodami są istotne do oceny powłok ARC. Poniżej przedstawione są wyniki badań układów warstwowych SiO<sub>2</sub> otrzymanych drogą depozycji z działła elektronowego w asyście systemu LION oraz APS [Technologia zastrzeżona] w Państwowe Centrum Optyki (PCO) wykonanych przy użyciu sfery integrującej podłączonej do spektrofotometru PERKIN ELMER LAMBDA 900.

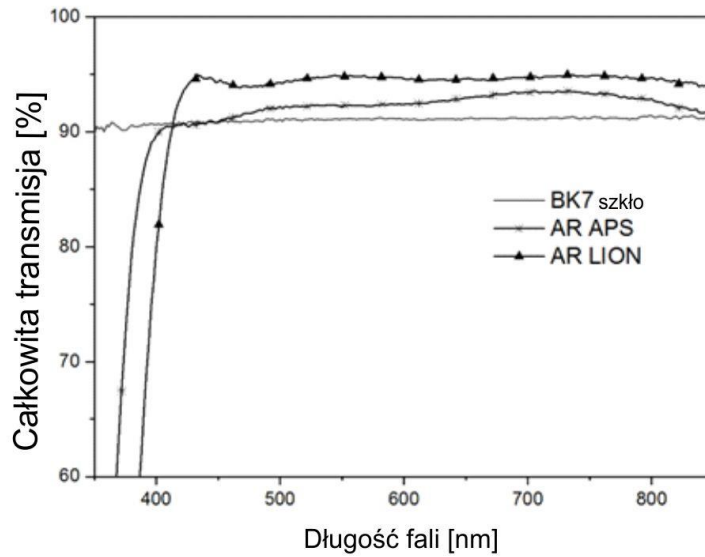
Na rysunku 46 przedstawiono zależność widmową dyfuzyjnego (niekierunkowego) współczynnika odbicia dla warstw SiO<sub>2</sub> naniesionych na podłoże wykonane ze szkła BK7.



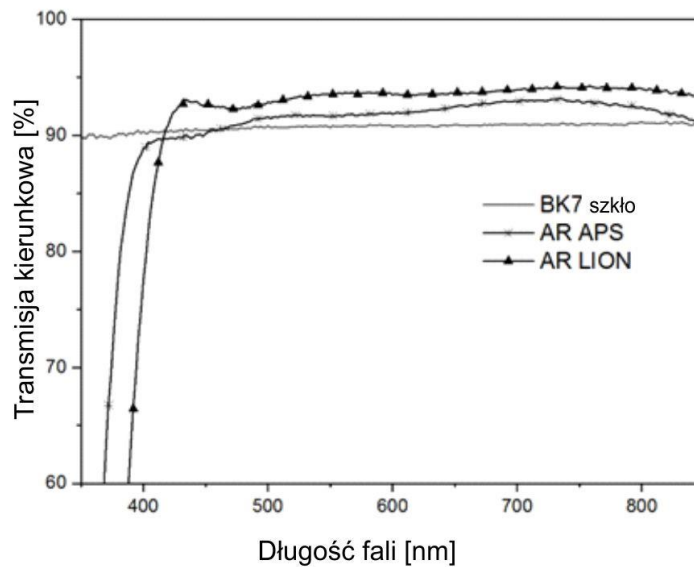
Rys. 46. Widmo odbicia dyfuzyjnego dla warstw SiO<sub>2</sub> AR wytworzonych przy użyciu technologii LION i APS

Jak można zauważyć na rysunku 45, widma światła rozproszonego niekierunkowo są bliskie zera dla fal o długościach większych niż 500 nm. Wartości odbicia dyfuzyjnego dla szkła BK7 są na poziomie 0,5%. Tak duże różnice wynikają z bardzo niskich wartości odbicia zwierciadlanego od powierzchni oraz znikomej chropowatości warstw (na poziomie 1 nm).

Wykonano również pomiary transmisji całkowitej i jednokierunkowej warstw SiO<sub>2</sub> wytworzonych w asyście systemów LION i APS (działa jonowe) na podłożach szklanych (rys. 47 a i b).



a

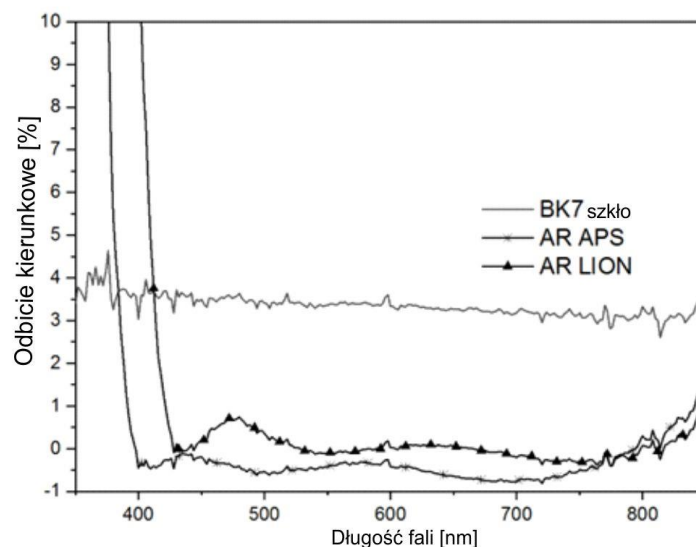


b

Rys. 47. Widmo transmisji całkowitej (a) i kierunkowej (b) dla warstw AR z użyciem systemu APS oraz LION

Podobnie jak w przypadku odbicia wartości natężenia światła kierunkowego i całkowitego, są znacznie wyższe niż dla podłoża z warstwami antyrefleksyjnymi. Jak można zauważyć transmisja kierunkowa jest praktycznie taka sama jak transmisja całkowita, z czego można wnioskować, że rozproszenie dyfuzyjne w przypadku zastosowania działa jonowego jest pomijalnie małe.

Na rysunku 48 przedstawione zostały zależności widmowe współczynników odbicia kierunkowego dla prezentowanych warstw  $\text{SiO}_2$ .

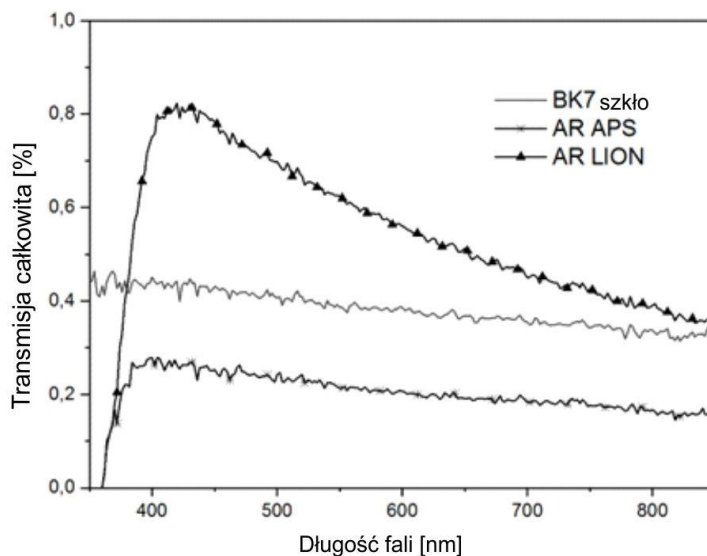


Rys. 48. Widmo odbicia kierunkowego od warstw LION i APS oraz szkła optycznego

Minimalne wartości ze względu na zmianę wzorca odbicia są w rzeczywistości równe 0. Silna absorpcja dla krótkich fal 400–450 nm wynika wprost z samych własności materiałowych  $\text{SiO}_2$  i występującej w niej absorpcji. Występujące ekstrema w widmach odbiciowych światła są wynikiem słabej interferencji promieni odbitych od dolnej i górnej powierzchni warstwy i zostają uśrednione w zakresie widmowym 450–800 nm, wartości odbicia są na poziomie 0,5%, co kwalifikuje je do wysokiej jakości warstw refleksyjnych, podczas gdy odbicie od przedniej powierzchni podłoża szklanego jest równe około 4%, co odpowiada wartościom szkieł o współczynniku załamania 1,5. Efektywność wygaszania odbitego światła jest na poziomie 0,3%.

W przypadku zastosowania powłok antyrefleksyjnych rozproszenie pochodzące od próbki zmniejsza się prawie dwukrotnie. Straty zmniejszające transmisję i odbicie kierunkowe wynikają z chropowatości powierzchni międzyfazowych oraz z wariacji współczynnika załamania warstw niejednorodnie rozłożonych na powierzchni szklanej. Straty wiązki światła wynikają z rozproszenia na powierzchniach międzyfazowych.

Na rysunku 49 pokazane są widmowe transmisje promieniowania rozproszonego niekierunkowego dla prezentowanych warstw  $\text{SiO}_2$ .



Rys. 49. Widmo transmisji dyfuzyjnej dla warstw AR APS oraz LION

Obecność warstw ARC może w zależności od zastosowanej technologii PVD zwiększyć lub zmniejszyć transmisję niekierunkową światła dla fal dłuższych niż 400 nm.

Wykonane badania potwierdzają przydatność metod spektrofotometrycznych z użyciem sfer całkujących. Wielkości takie jak odbicie i transmisje kierunkowe i całkowite oraz odbicie i transmisje niekierunkowe (dyfuzyjne) umożliwiają ocenę ilościową i jakościową wydajności warstw antyrefleksyjnych.

### 10.1. Właściwości optyczne filtrów UV $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ i $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$

Cienkie warstwy stają się standardową częścią każdego układu optycznego. Straty strumienia światła spowodowane jego odbiciem od powierzchni elementów optycznych, np. soczewek, zostają zmniejszone dzięki powłokom antyrefleksyjnym (AR), a do poprawy właściwości mechanicznych (odporność na zarysowania i brudzenie się) przyczyniają się warstwy utwardzające, hydrofobowe i oleofobowe. W tym podrozdziale przedstawiono wyniki badań cienkowarstwowego systemu antyrefleksyjnego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  i  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  stosowanego w obszarze UV. Powłoki te można opisać za pomocą 1M2H1L, gdzie M, H, L oznaczają ćwiartkowe optyczne grubości materiałów o średnim, wysokim i niskim współczynniku załamania.

Tylko nieliczne związki z dużej rodziny stosowane w powłokach antyrefleksyjnych wykazują niską absorpcję i dobre właściwości mechaniczne w obszarze UV. Fluorek lantanowy  $\text{LaF}_3$  [105, 106] zastosowano jako materiał o średniej wartości współczynnika załamania  $n = 1,6$  (dla 550 nm). Ma wysoki współczynnik przepuszczalności do 220 nm i dobrą stabilność chemiczną. Tlenek hafnu  $\text{HfO}_2$  był stosowany jako materiał o wysokim współczynniku załamania światła  $n = 1,9$  (przy 550 nm) [107, 108], jest jednym z niewielu tlenków odpowiednich dla promieniowania UV do 230 nm.  $\text{MgF}_2$  i tlenek krzemu  $\text{SiO}_2$ ,

z współczynnikami załamania równymi odpowiednio  $n = 1,38$  i  $n = 1,46$ , zastosowano jako materiał o niskiej wartości współczynnika załamania.

Proces osadzania powłoki przeprowadzono w komorze próżniowej NA501 z chłodzonym wodą kloszem próżniowym (rys. 50). Komora została wyposażona w źródło odparowania termicznego i wielotyglowego działła elektronowego (ang. *e-gun*) Varian-H (rys. 51).



Rys. 50. Sprzęt do osadzania próżniowego



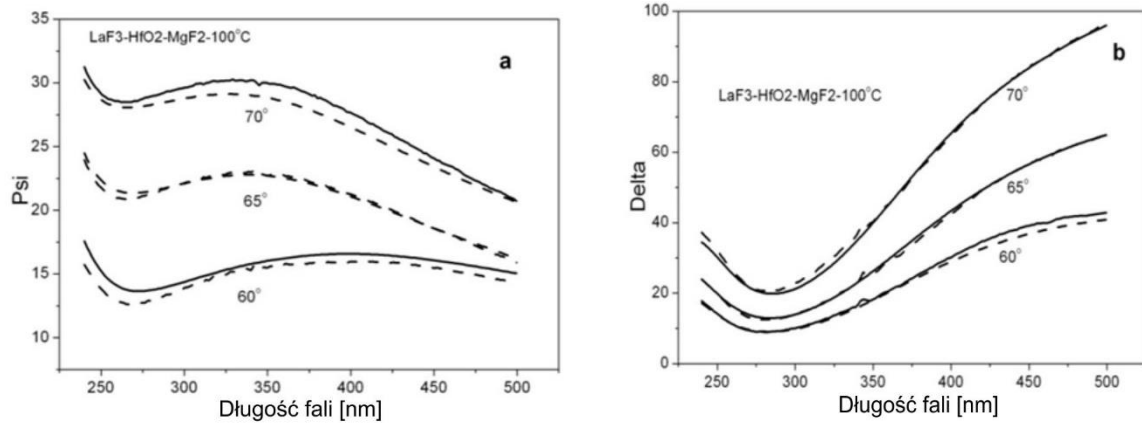
Rys. 51. Działło elektronowe Varian i parownik termiczny

Do odparowania fluorków  $MgF_2$  i  $LaF_3$  zastosowano źródła termiczne – łożki tantalowe. Ciśnienie podczas osadzania było mniejsze niż  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Tlenki  $HfO_2$  i  $SiO_2$  odparowano z działła elektronowego ze względu na wysoką temperaturę topnienia tych materiałów. W celu polepszenia optycznych właściwości  $HfO_2$  w UV osadzanie tlenku przeprowadzono w obecności tlenu przy ciśnieniu  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar. Szybkość i grubość osadzania kontrolowano za pomocą kwarcowego miernika typu Inficon XTC/2. Szybkość osadzania użytych materiałów wynosiła:  $LaF_3$  – 0,8 nm/s,  $HfO_2$  – 0,5 nm/s,  $MgF_2$  – 0,8 nm/s oraz  $SiO_2$  – 0,6 nm/s. Końcowe grubości warstw  $LaF_3/HfO_2/SiO_2$  i  $LaF_3/HfO_2/MgF_2$  wynosiły odpowiednio: 49 nm/71nm/56 nm i 48 nm/74 nm/53 nm.

Jako podłoże zastosowano szkło kwarcowe o grubości 1 mm (Corning HPFS) i czysty krzem Si. W celu ujednorodnienia grubości powłok na próbkach podłoża zostały przymocowane do obrotowego uchwytu. Następnie zostały podgrzane do  $100^\circ C$ , a w drugim eksperymencie do  $300^\circ C$ . Dla zwiększenia przyczepności warstw do podłoża podgrzanego do temperatury  $100^\circ C$  przeprowadzono dodatkowo wyładowanie jarzeniowe.

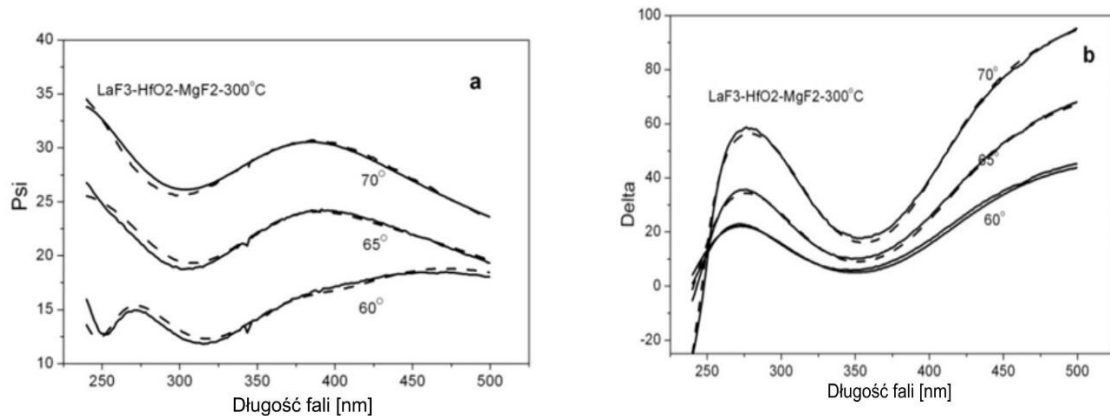
Chropowatość powierzchni została określona na podstawie wyników elipsometrycznych. W badanych próbkach został przyjęty wygląd chropowatości powierzchni, który można opisać za pomocą aproksymacji Bruggemana (EMA) [109]. Chropowatość określona na podstawie pomiarów elipsometrycznych mieściła się w przedziale od 1,6 do 4,1 nm na powierzchni międzyfazowej. Elipsometryczne badania warstwy przeprowadzono krok po kroku z jednej do trzech warstw w stosie. Model optyczny dopasowany do danych elipsometrycznych wykonano w ten sam sposób. Teoretyczne krzywe uzyskano z równoczesnych dopasowanych parametrów elipsometrycznych dla każdego kąta padania. Widmową zależność kątów elipsometrycznych

Psi i Delta oraz dopasowany model teoretyczny dla układu  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonego na szkle HPFS w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$  przedstawiono na rysunkach 51 a i b. Parametry elipsometryczne Psi dla temperatury osadzania  $100^\circ\text{C}$  są widoczne na rysunku 52a i odpowiednio Delta na rysunku 52b. Oba parametry określono dla różnych kątów padania (tj.  $60^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $70^\circ$ ) dla stosu warstw  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ .



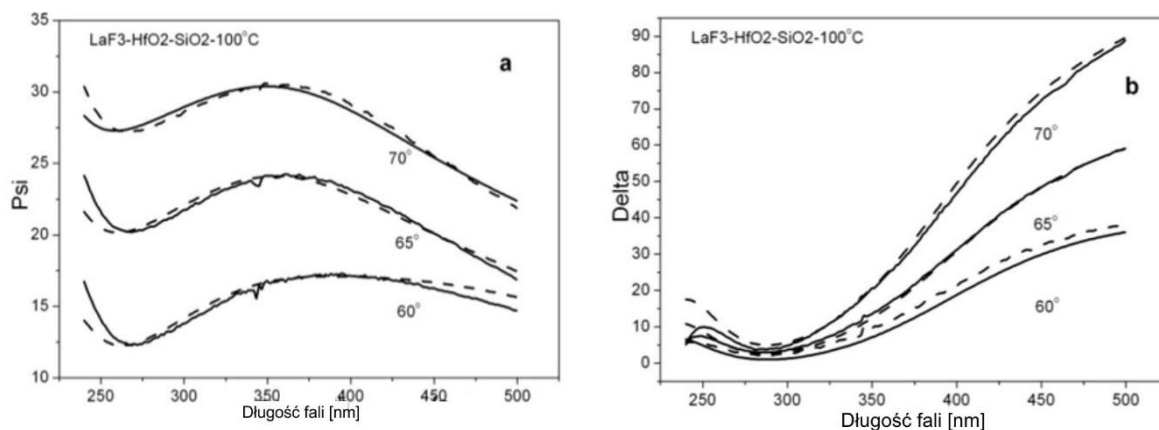
Rys. 52. Widmowa zależność parametrów elipsometrycznych a) Psi, b) Delta dla układu cienkowarstwowego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonego w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  na szklanym podłożu HPFS

Podobnie na rysunku 53 przedstawiono parametry elipsometryczne z dopasowanym modelem układu warstwowego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  otrzymanego w temperaturze osadzania  $300^\circ\text{C}$ . Jak można zauważyć, określone krzywe teoretyczne są bardzo dobrze dopasowane do danych eksperymentalnych.



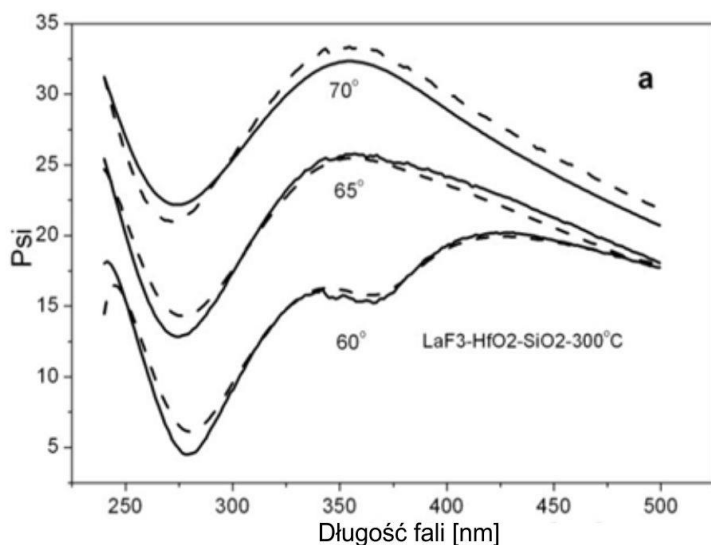
Rys. 53. Widmowa zależność parametrów elipsometrycznych a) Psi, b) Delta dla układu cienkowarstwowego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonego w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  na szklanym podłożu HPFS

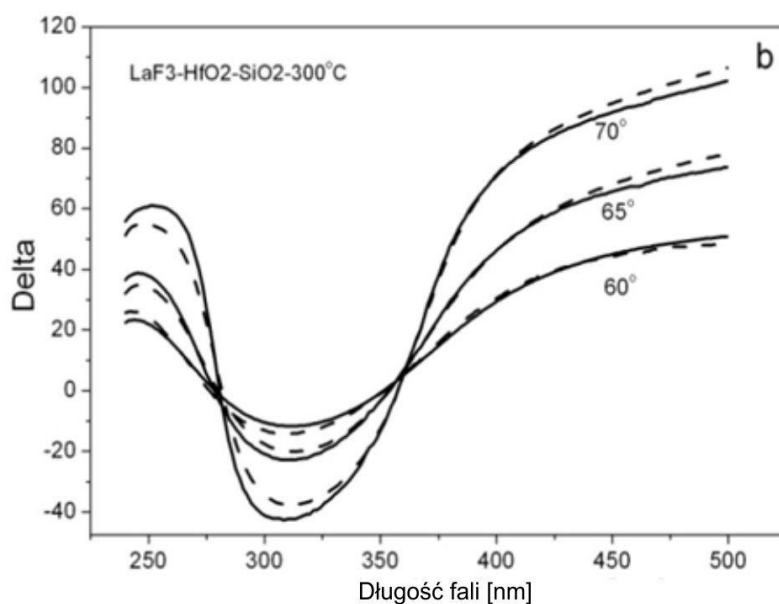
Podobne badanie elipsometryczne przeprowadzono dla próbek  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonych na szkle HPFS w temperaturach  $100^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$ . Na rysunkach 54 i 55 przedstawiono spektralne zależności parametrów Psi i Delta uzyskane z badania elipsometrycznego układu warstwowego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonego na szkle HPFS w temperaturach odpowiednio  $100^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$ .



Rys. 54. Spektralna zależność parametrów elipsometrycznych a) Psi, b) Delta dla układu cienkowarstwowego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonego w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  na szklanym podłożu HPFS

Wartości grubości warstwy uzyskane dla temperatur depozycji  $100^\circ\text{C}$  i odpowiednio  $300^\circ\text{C}$  zostały wyznaczone z badań elipsometrycznych i zostały przedstawione w tabeli 3. Wartości współczynnika załamania badanych warstw określono na podstawie pomiarów elipsometrycznych. Tabela 4 przedstawia współczynniki załamania badanych powłok, uśrednione dla długości fali w zakresie od 200 do 600 nm.





Rys. 55. Spektralna zależność parametrów elipsometrycznych a) Psi, b) Delta dla układu cienkowarstwowego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonego w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  na szklanym podłożu HPFS

Tabela 3. Grubości badanych warstw otrzymanych w różnych temperaturach osadzania

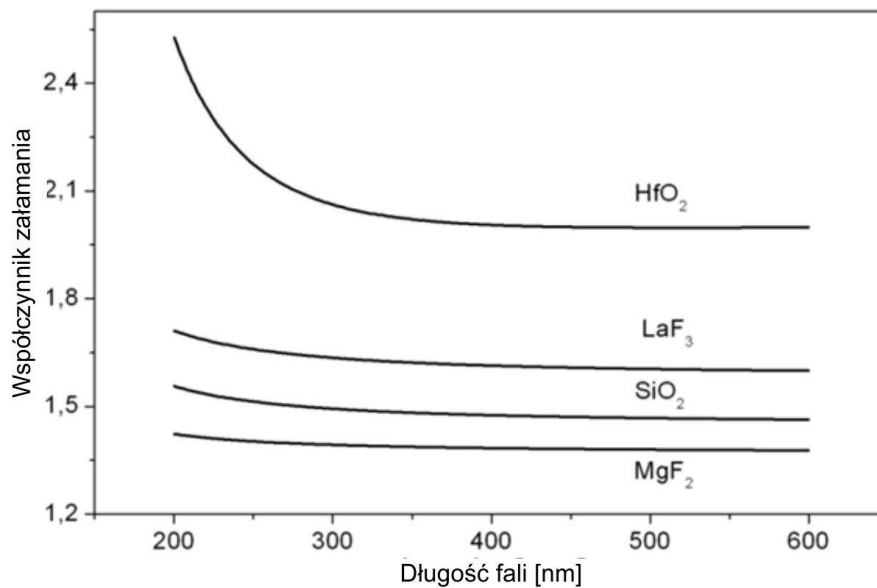
Material	Grubość powłoki [nm]	
	T = $100^\circ\text{C}$	T = $300^\circ\text{C}$
$\text{LaF}_3$	49	47
$\text{HfO}_2$	71	74
$\text{SiO}_2$	54	56
$\text{MgF}_2$	51	49

Tabela 4. Współczynniki załamania światła dla warstw otrzymanych w różnych temperaturach osadzania

Material	Średni współczynnik załamania światła	
	T = $100^\circ\text{C}$	T = $300^\circ\text{C}$
$\text{LaF}_3$	1,633	1,677
$\text{HfO}_2$	2,198	2,170
$\text{SiO}_2$	1,462	1,447
$\text{MgF}_2$	1,426	1,411

Elipsometria pozwala na określenie spektralnej dyspersji współczynników załamania warstw występujących w układzie wielowarstwowym. Spektralne zależności współczynnika załamania badanych powłok przedstawiono na rysunku 56.

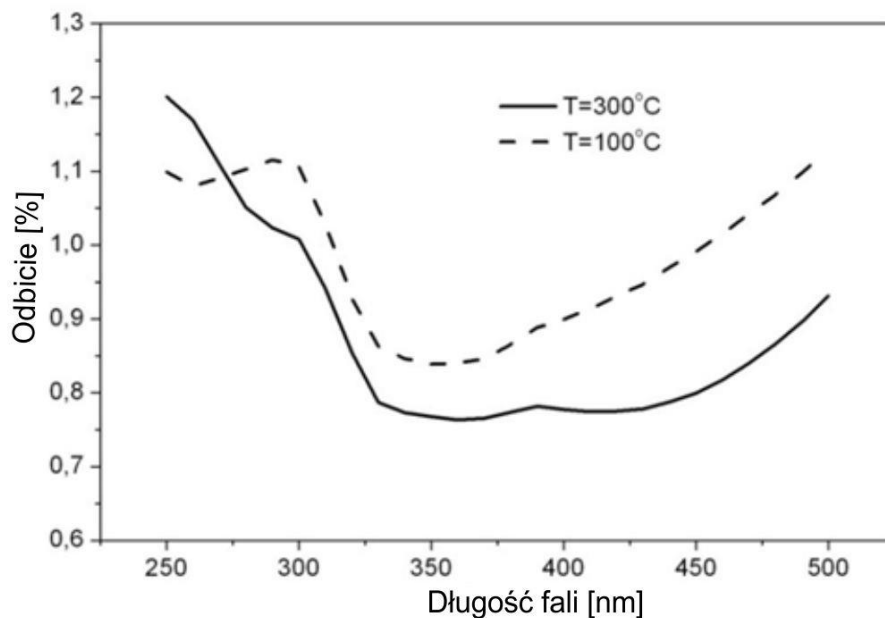




Rys. 56. Dyspersja współczynników załamania badanych warstw wyznaczona z badań elipsometrycznych

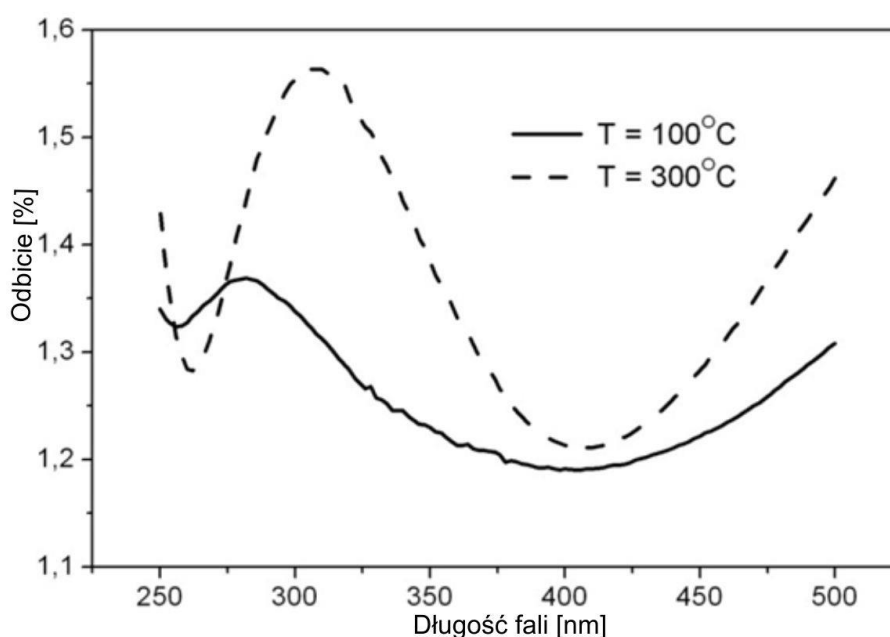
Badanie spektrofotometryczne przeprowadzone przy użyciu PE Lambda 900 pozwoliło określić całkowity współczynnik odbicia przy normalnym kącie padania.

W celu zredukowania wpływu odbicia światła od przeciwległej strony próbki poddano ją zmatowieniu. Na rysunku 57 przedstawiono uzyskane wyniki pomiarów współczynnika odbicia dla układu powłoki LaF<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> osadzonej na szklanym podłożu HPFS odpowiednio w temperaturze 100°C i 300°C.



Rys. 57. Całkowity współczynnik odbicia układu cienkowarstwowego LaF<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> osadzonego na szklanym podłożu HPFS odpowiednio w temperaturze 100°C i 300°C

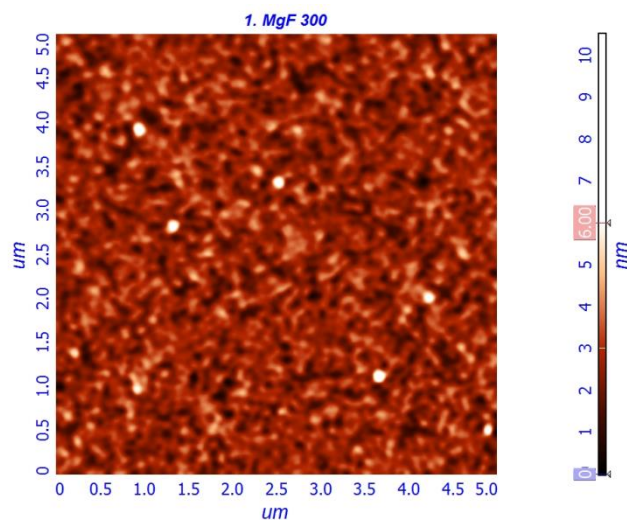
Jak można zauważyć w przypadku długości fal dłuższych niż 300 nm, całkowity współczynnik odbicia określony dla układu powłoki  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  wytworzonej w temperaturze osadzania  $300^\circ\text{C}$  jest znacznie niższy niż współczynnik odbicia tego samego układu warstwowego osadzonego w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  na szkle HPFS. Minimalny współczynnik odbicia występuje przy około 340 nm dla obu stosów warstw. Minima współczynnika odbicia wynoszą odpowiednio 0,85% i 0,75% dla temperatur odpowiednio  $100^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$ . Badany układ warstwowy otrzymany w wyższych temperaturach wykazuje bardzo dobre właściwości antyrefleksyjne w szerszym zakresie długości fal (340–500 nm). Zatem wyższa temperatura podłoża podczas procesu osadzania pozwala uzyskać lepsze właściwości optyczne powłoki AR. Całkowity współczynnik odbicia określony dla układu cienkowarstwowego  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonego w temperaturach  $100^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$  na szklanym podłożu HPFS przedstawiono na rysunku 58.



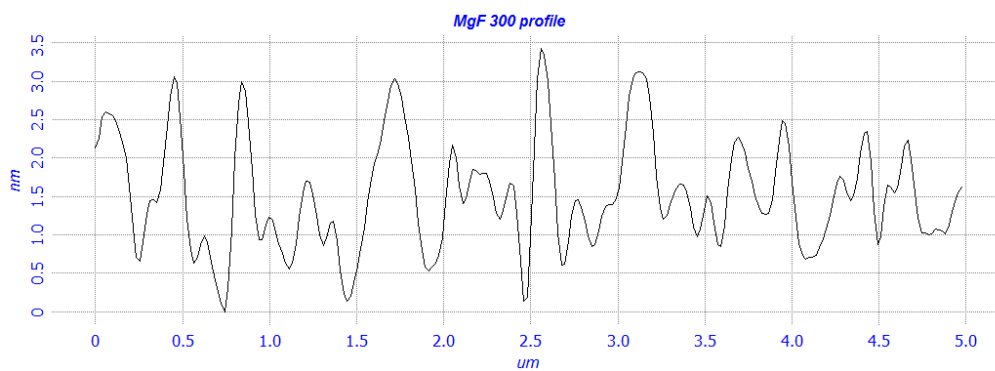
Rys. 58. Całkowity współczynnik odbicia na układzie  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonym na szklanym podłożu HPFS w temperaturze  $100^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$

Całkowity współczynnik odbicia zmierzony dla  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  jest wyższy niż dla układu  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ . Wyższa temperatura osadzania nie poprawia właściwości AR opisanego układu. Gorsze właściwości AR układu trójwarstwowego z warstwą  $\text{SiO}_2$  wynikały z chropowatości międzyfazowej zidentyfikowanej w badaniu warstw pośrednich.

Chropowatość i morfologię powierzchni określono za pomocą pomiarów mikroskopii sił atomowych. Profile powierzchni  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  i  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonych w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  przedstawiono odpowiednio na rysunkach 59 (2D), 60 (1D) oraz 61 (2D), 62 (1D).

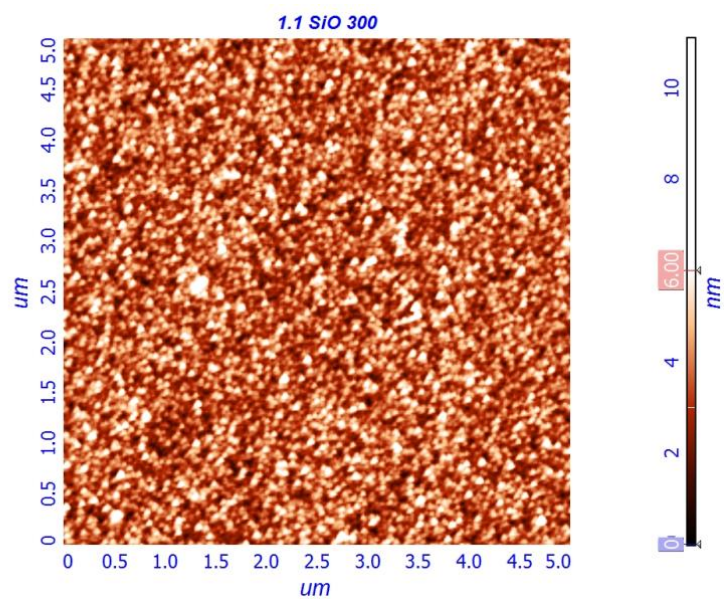


Rys. 59. Morfologia powierzchni wielowarstwowej  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$

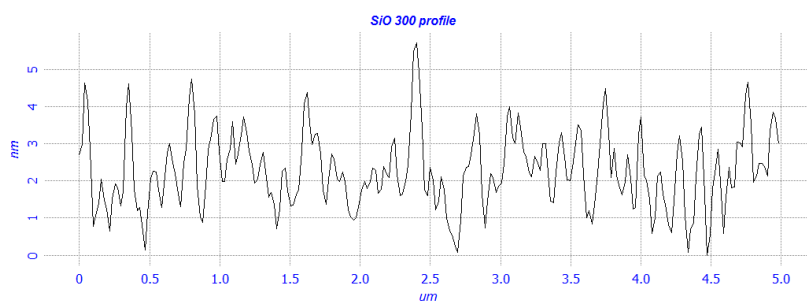


Rys. 60. Chropowatość wielowarstwowej  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonej w  $300^\circ\text{C}$

Przedstawione zdjęcia i profil chropowatości (rys. 61 i 62) pokazują wyższą chropowatość wielowarstwowej  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  zdeponowanej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$ .

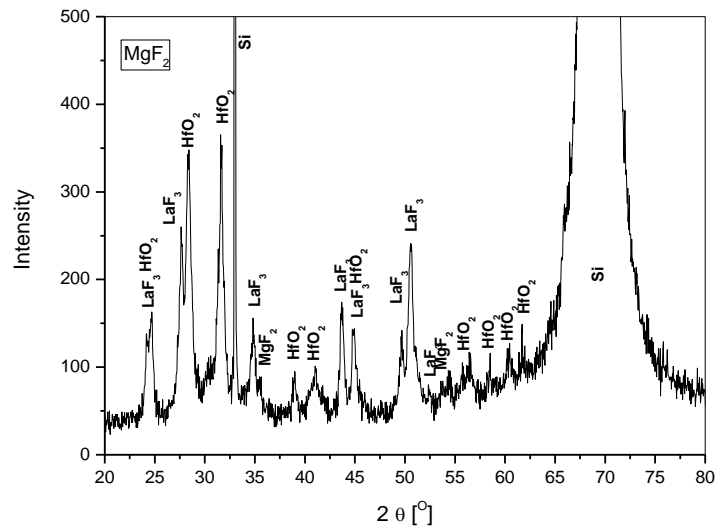


Rys. 61. Morfologia powierzchni wielowarstwowej  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$

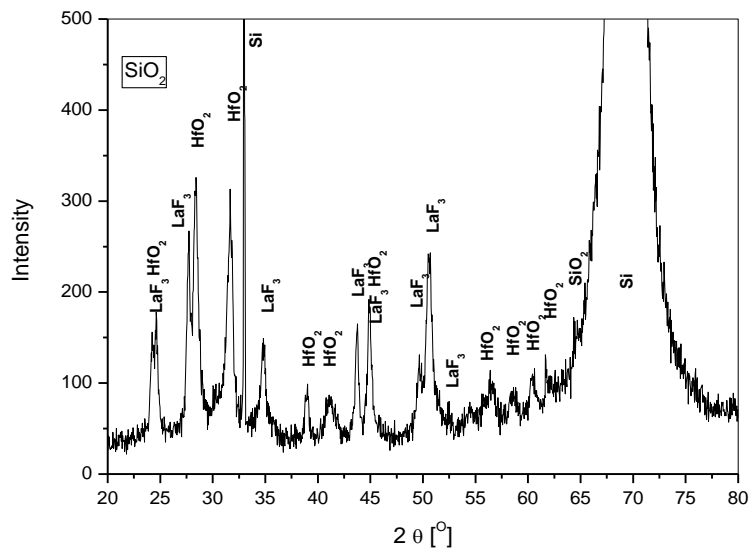


Rys. 62. Chropowatość wielowarstwowej  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonej w  $300^\circ\text{C}$

Skład fazowy i krystaliczność zostały sprawdzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktogram dla  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  i  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  pokazano na rysunkach 63 i 64.



Rys. 63. Dyfraktogram rentgenowski wielowarstwowej powłoki  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$



Rys. 64. Dyfraktogram rentgenowski wielowarstwowej powłoki  $\text{LaF}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$

Piki dyfrakcji dla  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  i  $\text{SiO}_2$  są oznaczone w obu widmach. Próbkki powłoki osadzonej w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  są polikrystaliczne.

Lepsze właściwości AR warstwowego systemu QWOT uzyskuje się przy wyższej temperaturze osadzania. W wyższych temperaturach wytwarza się mniejszą chropowatość interfejsu, a zatem lepsze warunki występowania ujemnych zakłóceń.

## 10.2. Badania optyczne wielowarstwowego układu antyrefleksyjnego LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub>

Pomimo postępów w nauce i technologii konwersja energii przez ogniwa słoneczne o wysokiej wydajności i niskich kosztach nadal stanowi wielkie wyzwanie. W celu poprawy wydajności ogniw słonecznych stosuje się dwa podejścia do ich wytwarzania, albo badanie nowych materiałów, albo modyfikacja znanych już materiałów. Istotną modyfikacją używaną do zwiększenia wydajności ogniw słonecznych jest zastosowanie warstw antyrefleksyjnych (AR) o odpowiednich parametrach optycznych. Powłoki antyrefleksyjne zmniejszają odbicie światła, poprawiają szybkość transmisji światła słonecznego, a tym samym zwiększają wydajność konwersji energii światła słonecznego ogniw fotowoltaicznych. Dzięki zastosowaniu jednowarstwowej powłoki antyrefleksyjnej można uzyskać niski współczynnik odbicia, ale tylko przy określonej długości fali. Dobrze zaprojektowane dwuwarstwowe powłoki antyrefleksyjne mogą zredukować współczynnik odbicia w minimum do 0,1%. Jednak szerokość zakresu widmowego, dla którego powłoki wykazują dobre właściwości antyrefleksyjne, jest nadal niezadowalająca dla powszechnych zastosowań. Pomimo tych wad powłoki dwuwarstwowe AR są powszechnie stosowane w przemyśle, w szczególności w laserach w układach optycznych. W przypadku ogniw słonecznych wymagane są powłoki o niskim współczynniku odbicia zarówno dla fal widzialnych, jak i bliskiej podczerwieni, co wymaga zastosowania systemów wielowarstwowych jako powłok przeciwoodblaskowych. Dzięki zastosowaniu takich powłok można uzyskać niski współczynnik odbicia w szerokim zakresie długości fali. W praktyce dobre wyniki można uzyskać dla trójwarstwowych powłok antyrefleksyjnych, których strukturę opisuje wzór  $1M/2H/1L$ . Symbole M, H i L oznaczają grubości warstw wytworzonych z materiału o odpowiednio średnich, wysokich i niskich współczynnikach załamania. Wartości grubości są określane na podstawie analizy QWOT (*Quarter Wavelength Optical Thickness*) [110]. Powszechnie stosowane materiały do otrzymywania powłok antyrefleksyjnych dla obszarów VIS i NIR obejmują Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub> jako materiały o średnim współczynniku załamania, tlenki metali (HfO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jako materiały o wysokim współczynniku załamania światła i MgF<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> dla niskiego współczynnika załamania. Materiały te mają dobre właściwości optyczne dla obszaru Vis i NIR, wysoką przyczepność do ogrzewanego szkła, ale również są twarde, stabilne w czasie i trwałe chemicznie i mechanicznie. Sprawia to, że są one potencjalnymi materiałami do stosowania jako powłoki antyrefleksyjne dla ogniw słonecznych PV i dla optyki instrumentalnej. Powłoki antyrefleksyjne można otrzymywać metodą parowania za pomocą źródeł termicznych, działa elektronowego (*e-gun*) lub techniki rozpylania magnetronowego.

W niniejszej pracy przedstawiono optymalizację warunków osadzania systemu trójwarstwowego LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> pod względem wysokiej jakości powłok antyrefleksyjnych. Zbadano wpływ temperatury podłoża na strukturę i właściwości optyczne warstw oraz przyczepność pomiędzy powłoką wielowarstwową a podłożem. Podobne badania zostały przeprowadzone, ale tylko dla pojedynczych warstw, natomiast dla systemu trójwarstwowego takich analiz jeszcze nie podjęto.

Pojedyncze warstwy układu trójwarstwowego odparowano różnymi technikami. Powłoki fluorkowe LaF<sub>3</sub> i MgF<sub>2</sub> otrzymano przez odparowanie źródła termicznego z łódki tantalowej,

a ciśnienie podczas procesu utrzymywano poniżej  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Warstwa  $ZrO_2$  została osadzona przez reaktywne odparowanie z działa elektronowego w obecności tlenu przy ciśnieniu równym  $2 \cdot 10^{-4}$  mbar. Jako prekursor dwutlenku cyrkonu zastosowano monotlenek cyrkonu  $ZrO$ . Alternatywą była możliwość zastosowania dwutlenku cyrkonu  $ZrO_2$ . Z użyciem działa elektronowego odparowuje się on jednak tylko na powierzchni i przeważnie sublimuje. Dlatego wymagane jest bardzo mocne skupienie wiązki elektronów, aby uzyskać jednorodną powierzchnię osadzonej powłoki. W przeciwieństwie do niego  $ZrO$  całkowicie się topi i pozwala uniknąć trudności podczas osadzania. Co więcej, temperatura topnienia  $ZrO_2$  wynosi  $2700^\circ C$ , podczas gdy dla  $ZrO$  jest to  $2200^\circ C$ . Do osadzania zastosowano tygiel molibdenowy. Parowanie za pomocą działa elektronowego przeprowadzono w komorze próżniowej Leybold Heraeus A700Q wyposażonej w pompę wstępną D60 i pompę turbomolekularną Turbovac 1500. Wielowarstwową powłokę osadzono na podgrzanych płytkach szklanych (Schott B270). Proces prowadzono na podłożach o różnych temperaturach:  $200^\circ C$  i  $250^\circ C$ .

Właściwości wielowarstwowych układów optycznych są ściśle powiązane ze współczynnikami załamania użytych materiałów oraz grubości warstw składowych, dlatego najpierw przeprowadzono symulację charakterystyki optycznej w zależności od grubości pojedynczych warstw. Optymalizację grubości przeprowadzono na podstawie rzeczywistych wartości współczynnika załamania pojedynczych warstw. W tym celu, przed naniesieniem wielowarstwowego systemu, pojedyncze warstwy  $LaF_3$ ,  $ZrO_2$  i  $MgF_2$  naniesiono na płytkach szklanych o dwóch różnych temperaturach:  $200^\circ C$  i  $250^\circ C$ . Dyspersję współczynnika załamania pojedynczych warstw określono za pomocą spektroskopowej elipsometrii. Pomiary przeprowadzono za pomocą elipsometru M-2000 produkowanego przez J.A. Woollam Co. Inc., w zakresie widmowym 300–1700 nm. Zakres kąta padania światła dobrano w taki sposób, aby obejmował kąt Brewstera osadzonych materiałów. Widma elipsometryczne analizowano za pomocą oprogramowania Complete EASE 5.0. Na podstawie symulacji charakterystyki optycznej zdefiniowano optymalne wartości grubości warstw składowych powłoki antyrefleksyjnej  $LaF_3/ZrO_2/MgF_2$ .

Szybkość osadzania i grubość warstw były monitorowane i kontrolowane przez kwarcowy miernik grubości i szybkości nakładanych warstw Inficon XTC/2. Szybkość osadzania wynosiła odpowiednio: 0,8 nm/s, 0,4 nm/s i 0,5 nm/s dla  $LaF_3$ ,  $ZrO_2$  i  $MgF_2$ .

Powłoki poddano badaniom strukturalnym i optycznym. Struktura osadzonych warstw została zbadana za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Pomiary wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro PANalytical z zastosowaniem promieniowania  $CuK\alpha$  (1,54 Å). Jakość uzyskanych stosów warstw była określona poprzez analizę ich właściwości optycznych. Widmową transmitancję i współczynnik odbicia wielowarstwowych powłok mierzono spektrofotometrem UV-Vis-NIR (LAMBDA 900, Perkin Elmer) wyposażonym w kulę integrującą o średnicy 120 mm. Próbki oświetlano wiązką światła o średnicy 10 mm, a odbite światło zbierano pod kątem  $8^\circ$  od normalnej na wyjściu o szerokości 10 mm.

W celu określenia wpływu temperatury na przyczepność warstwy do podłoża testy zarysowania wykonano za pomocą wgłębienia o promieniu 200 mm wgłębniaka Rockwell C. Zastosowano następujące warunki eksperymentu: obciążenie do 30 N, długość drapania 3 mm i szybkość zarysowania 3 mm/min.

Zbadano także zależność między temperaturą podłoża i właściwościami tribologicznymi warstwy – układ podłoża. Pomiary współczynnika tarcia i odporności na zużycie układu przeprowadzono za pomocą urządzenia kulkowo-tarczowego w niesmarowanej powierzchni z kulką z tlenku glinu o średnicy 6 mm. Badania przeprowadzono pod następującymi parametrami: prędkość ślizgu 15 mm/min i 200 cykli. Podczas testów stosowano trzy różne wartości obciążenia: 1 N, 2 N i 4 N. Twardość wielowarstwowa była mierzona za pomocą testów wgłębnych pod maksymalnym obciążeniem 10 mN za pomocą wgłębnika Berkovicha.

Dyspersję współczynnika załamania dla wszystkich warstw określono za pomocą spektroskopowej elipsometrii. Najpierw zainstalowano teoretyczny model dyspersji szkła Schott B270. Średnia wartość współczynnika załamania światła wynosiła 1,50 w całym zakresie długości fali i 1,52 dla długości fali 300 nm. Następnie dla wszystkich warstw teoretyczne modele dyspersji dopasowano do spektralnych zależności kątów elipsometrycznych Psi i Delta. Ponieważ otrzymane warstwy są nieprzepuszczalne i przezroczyste w całym spektrum długości fal, dla warstw LaF<sub>3</sub> i MgF<sub>2</sub> zastosowano model Sellmeiera (równanie 47), a dla ZrO<sub>2</sub> zastosowano model Cauchy'ego (równanie 47 i 48) Zależności współczynnika załamania od długości fali opisanej przez oba modele są podane przez następujące równania:

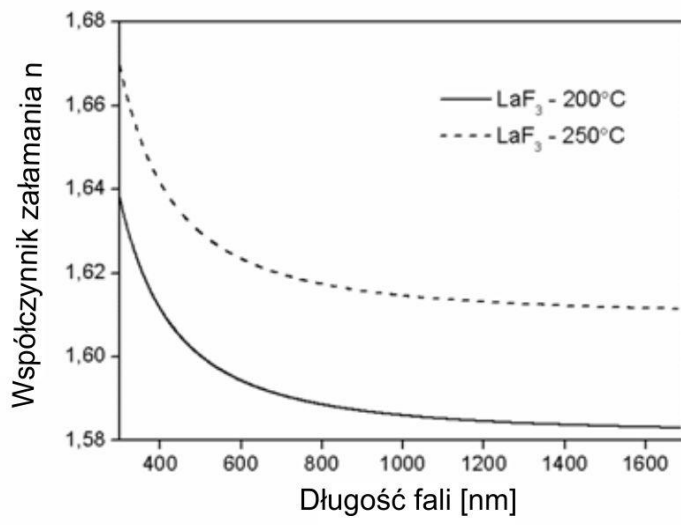
$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1\lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2\lambda^2}{\lambda^2 - C_2} \quad (47)$$

$$n^2(\lambda) = B + \frac{C}{\lambda^2} + \frac{D}{\lambda^2} \quad (48)$$

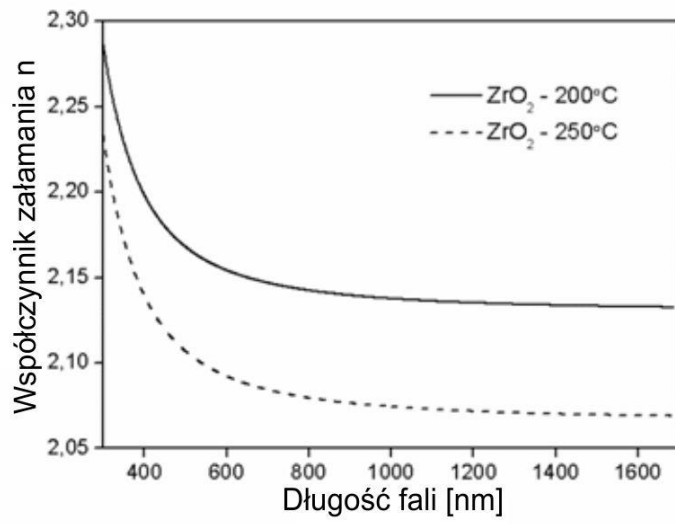
gdzie  $B_{1,2}$ ,  $C_{1,2}$  są wyznaczonymi doświadczalnie współczynnikami Sellmeiera:  $B$ ,  $C$ ,  $D$  są stałymi zależnymi od materiału.

Dyspersję współczynnika załamania dla każdej warstwy pokazano na rysunku 65 a, b i c. Okazało się, że wzrost temperatury podłoża powoduje wzrost współczynnika załamania światła LaF<sub>3</sub>, ale w przypadku MgF<sub>2</sub> i ZrO<sub>2</sub> tendencja jest odwrotna.

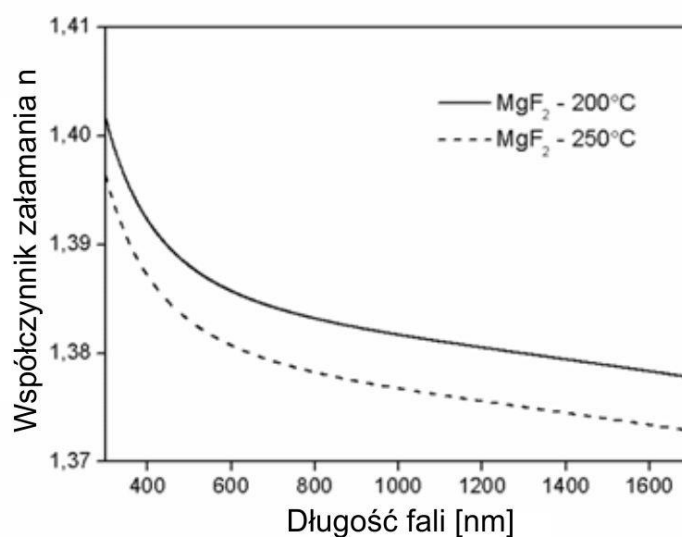




a



b



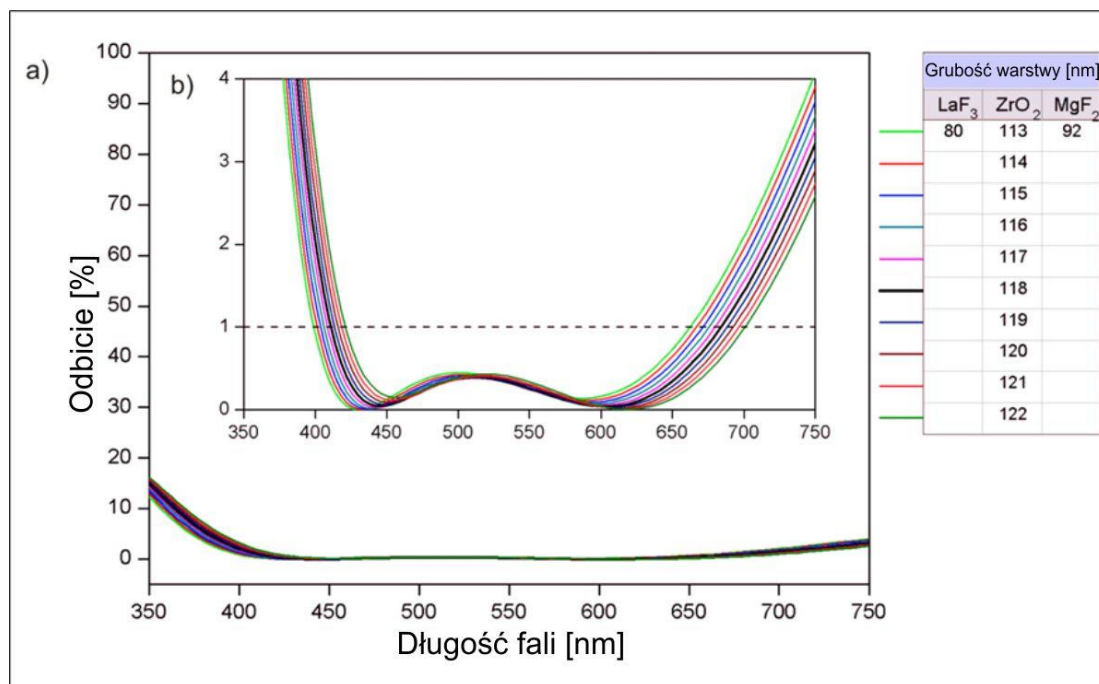
c

Rys. 65. Krzywe dyspersji o współczynniku załamania dla pojedynczych warstw: a)  $\text{LaF}_3$ , b)  $\text{ZrO}_2$ , c)  $\text{MgF}_2$  osadzone w temperaturach:  $200^\circ\text{C}$  i  $250^\circ\text{C}$

Optymalizację grubości pojedynczych warstw przeprowadzono w oparciu o symulacje współczynnika odbicia widmowego pojedynczej powłoki w zależności od ich grubości, oddzielnie dla każdej temperatury podłoża. Następnie przeprowadzono proces optymalizacji układu  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonego na podłożu ogrzonym do  $200^\circ\text{C}$ . Został podzielony na trzy etapy, po pierwsze przyjęto, że grubości dwóch warstw ( $\text{ZrO}_2$  i  $\text{MgF}_2$ ) są stałe, a grubość warstwy  $\text{LaF}_3$  zmienia się w zakresie 65–90 nm. Wszystkie otrzymane charakterystyki optyczne mają typowy dla trójwarstwowych układów W-kształtnych. Optymalną grubość powłoki wybrano, porównując szerokość zakresu długości fali widma elektromagnetycznego dla odbicia poniżej 1%. Wyznaczono również i porównano średnie wartości współczynnika odbicia w tym zakresie. Symulacje przeprowadzono w zakresie długości fali od 350 nm do 750 nm.

Analiza charakterystyki spektralnej widma wykazała, że zmiana grubości  $\text{LaF}_3$  tylko nieznacznie wpływa na parametry optyczne układu, pomimo osiągnięcia najlepszej wydajności dla próbki o grubości  $\text{LaF}_3$  wynoszącej 80 nm.

Podobne symulacje przeprowadzono w celu dostosowania optymalnych wartości grubości warstw  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{MgF}_2$ . Obliczone cechy optyczne stosu trójwarstwowego wskazują, że zmiana grubości materiału o wysokim współczynniku załamania ( $\text{ZrO}_2$ ,  $n(510\text{nm}) = 2,05$ ) wpływa na największy współczynnik odbicia badanego układu (rys. 66).

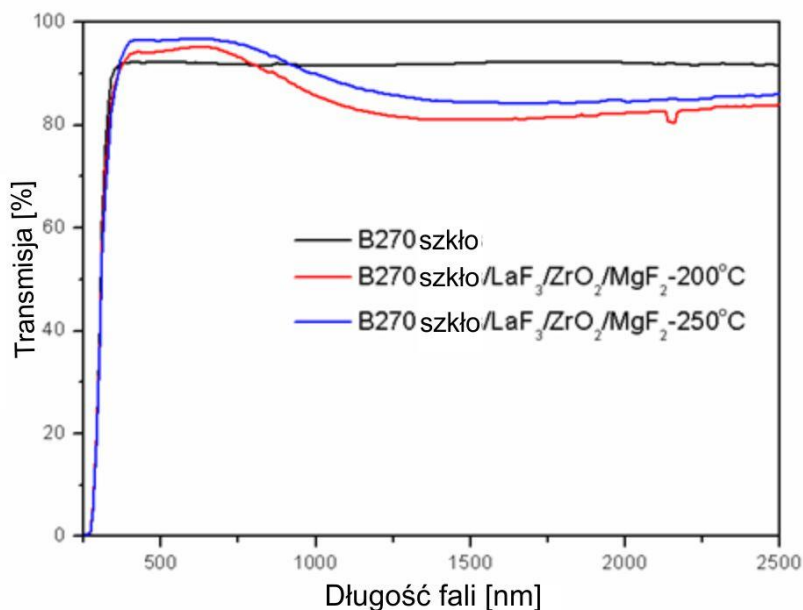


Rys. 66. Symulacja spektralna odbicia układu trójwarstwowego  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  składającego się z warstwy  $\text{LaF}_3$  o długości 80 nm, warstwy  $\text{MgF}_2$  o długości 92 nm i warstwy  $\text{ZrO}_2$  o zróżnicowanej grubości od 113 nm do 122 nm

Najlepszy wynik uzyskano dla grubości warstwy  $\text{ZrO}_2$  wynoszącej 118 nm, dla której średnia wartość współczynnika odbicia (w zakresie o współczynniku odbicia poniżej 1%) była równa 0,26, a minimalny współczynnik odbicia równy 0,04 został uzyskany przy długości fali 602 nm.

Na podstawie przeprowadzonych symulacji stwierdzono, że stos powyższych materiałów osadzony na podłożu ogrzanym do temperatury 200°C powinien mieć fizyczną grubość 80 nm, 118 nm i 92 nm, odpowiednio dla  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ . W ten sam sposób określono optymalne grubości warstw osadzonych na szklanym podłożu ogrzanym do 250°C i powinny one wynosić odpowiednio 78 nm, 121 nm i 92 nm dla  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  i  $\text{MgF}_2$ .

Właściwości optyczne badanych układów analizowano za pomocą pomiaru transmitancji widmowej i współczynnika odbicia w zakresie długości fal od 250 do 2500 nm ze średnią dokładnością 1 nm. Pomiar przepuszczalności wykonano dla czystego szkła (Schott B270) oraz dla próbek z warstwą  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  otrzymanych przy różnych temperaturach podłoża. Widma transmitancji zarejestrowane w zakresie 250–2500 nm pokazano na rysunku 67.



Rys. 67. Widmo przepuszczalności szkła niepokrytego B270 i szkła pokrytego powłokami antyrefleksyjnymi LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> osadzonymi na podłożu ogrzewanym w różnych temperaturach

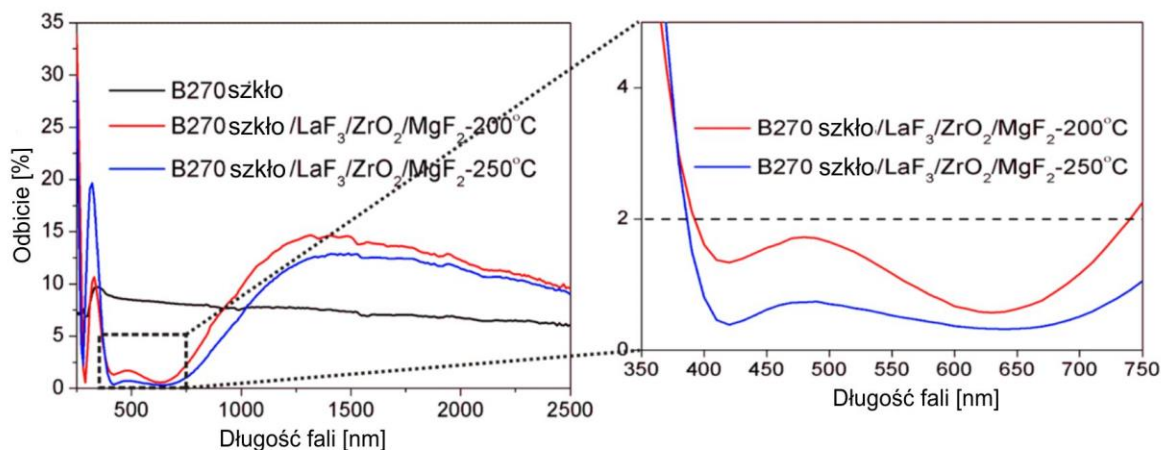
Poniżej 330 nm przepuszczalność światła przez szkło zmniejsza to, co jest spowodowane silnym pochłanianiem światła w szkłe w tym zakresie. Analiza widm transmitancji wykazała, że układ LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub> otrzymany na podłożu szklanym nagrzanym do temperatury 250°C ma lepsze właściwości antyrefleksyjne. Poprawia transmisję światła w zakresie spektralnym od 370 do 920 nm, podczas gdy próbki osadzone na podłożu podgrzanym do temperatury 200°C wykazywały dobrą transmisję światła w zakresie długości fali od 380 do 800 nm.

W tabeli 5 podano średnie wartości transmitancji dla czystego szkła (niepokrytego warstwami) i szkła z powłokami antyrefleksyjnymi w zakresie widma elektromagnetycznego 350–750 nm (gdzie przeprowadzono symulacje). Wyniki wykazały, że wzrost temperatury podłoża korzystnie wpływa na właściwości optyczne badanych układów wielowarstwowych.

Tabela 5. Średnia wartość przepuszczalności szkła i szkła z warstwami LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> osadzonymi w różnych temperaturach

Substrat	Szkło Schott B270	Szkło z LaF <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /MgF <sub>2</sub>	
		200°C	250°C
Średnia przepuszczalność w zakresie 350–750 nm [%]	92,0	94,0	95,9

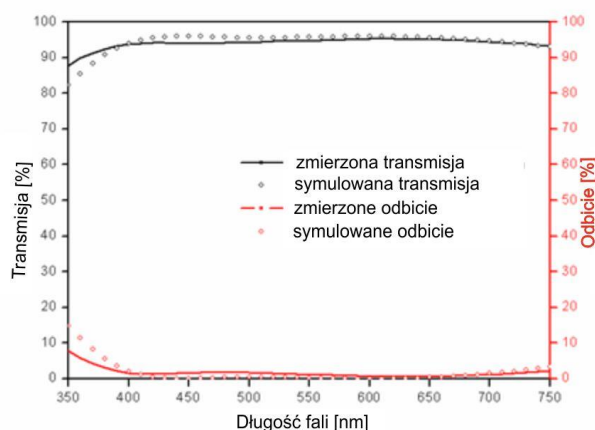
Całkowite widmo odbicia dla układów trójwarstwowych, zarejestrowane w zakresie od 250 do 2500 nm, przedstawia rysunek 68.



Rys. 68. Widma odbicia szkła niepokrytego B270 i szkła z powłokami antyrefleksyjnymi  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonymi na podłożu ogrzewanym w różnych temperaturach

Wyniki potwierdziły, że dla powłok trójwarstwowych współczynnik odbicia światła zmniejsza się w pewnym zakresie długości fali. Warstwy uzyskane na podłożu szklanym nagrzanym do  $200^\circ\text{C}$  redukują odbicie światła poniżej 2% w zakresie od 390 do 800 nm, a minimalna wartość współczynnika odbicia powłoki  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  (80 nm/118 nm/92 nm) wynosi 0,57% dla długości fali 630 nm. Dla układu warstw osadzonego w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  odbicie jest mniejsze niż 2% w zakresie długości fal od 390 do 800 nm i osiąga wartość minimalną 0,32% przy 640 nm. Wyniki potwierdziły, że wzrost temperatury podłoża podczas nakładania warstwy poprawia właściwości optyczne badanego układu.

Zmierzone widmo transmitancji dla powłok trójwarstwowych potwierdziły dużą zgodność z symulowanymi widmami (rys. 68). Małe odchylenia wynikają z faktu, że rzeczywiste wartości grubości dla pojedynczych warstw były nieco inne niż wartości stosowane w symulacjach.



Rys. 69. Porównanie zmierzonych i symulowanych widm odbicia i transmitancji układu  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonego w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  w zakresie od 350 do 750 nm

Optymalne i zmierzone wartości grubości warstw dla systemów otrzymanych w różnych temperaturach podłoża podano w tabeli 6. Dla  $\text{MgF}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  optymalne i zmierzone wartości są

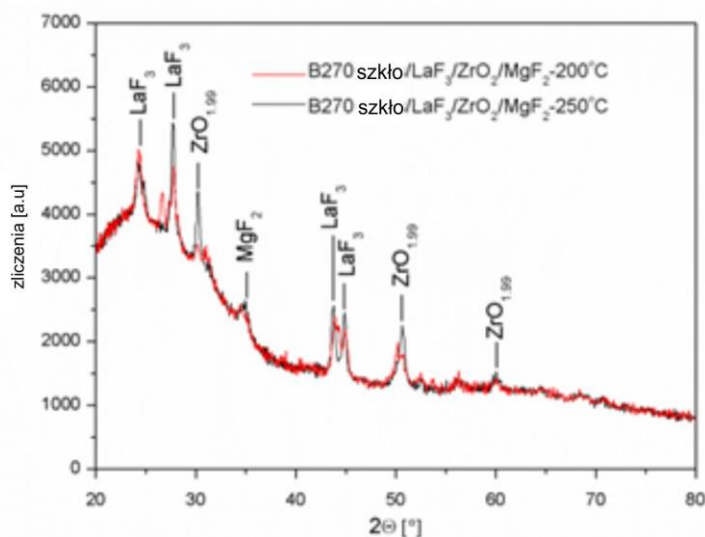
bardzo zbliżone, ale w przypadku  $\text{LaF}_3$  obserwuje się znaczącą różnicę. Może to być spowodowane niezamierzonymi zmianami szybkości osadzania. Pewne rozbieżności mogą być również spowodowane pewną niejednorodnością grubości warstwy.

Tabela 6. Porównanie optymalnej i zmierzonej grubości warstw zawartych w układach wielowarstwowych otrzymanych przy różnych temperaturach podłoża

Grubość warstwy [nm]						
Podłoże Temperatura podłoża [°C]	$\text{LaF}_3$		$\text{ZrO}_2$		$\text{MgF}_2$	
	optymalna	zmierzona	optymalna	zmierzona	optymalna	zmierzona
200	80	95	118	121	92	89
250	78	91	121	121	92	93

### 10.2.1. Badania struktury krystalicznej

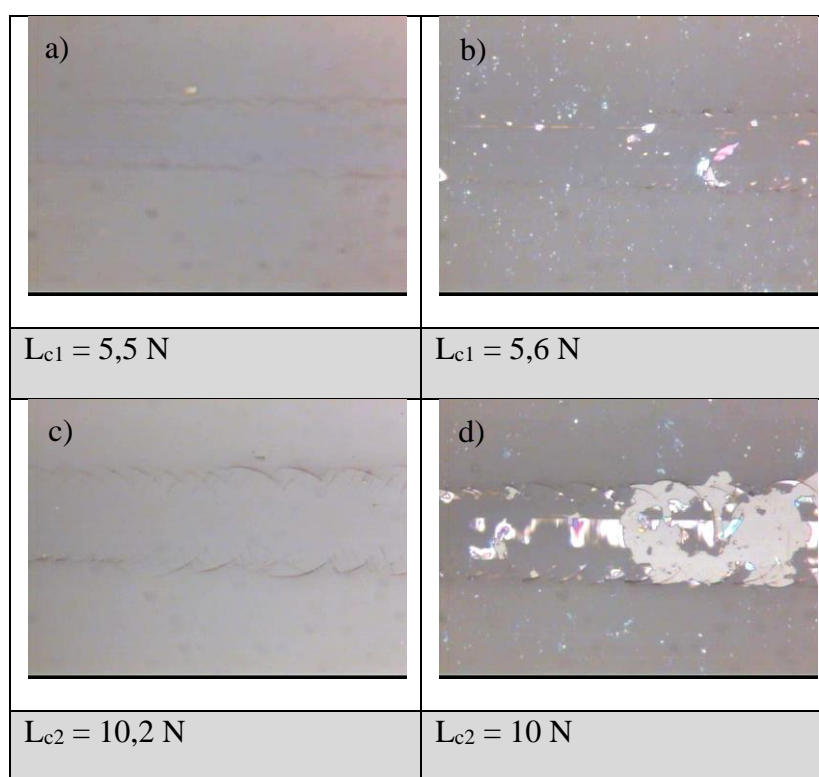
Krystaliczną strukturę i skład fazowy trójwarstw określono metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Wyniki badań XRD wykazały, że wzrost temperatury podłoża od 200°C do 250°C tylko nieznacznie wpływa na strukturę układu wielowarstwowego (rys. 70). Wzrost temperatury podłoża nie wpływa na skład fazowy.



Rys. 70. Wzorce XRD powłok antyrefleksyjnych  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonych na podłożach ogrzewanych w różnych temperaturach

### 10.2.2. Właściwości mechaniczne i przyczepność powłok do podłoża

Badano wpływ temperatury podłoża na przyleganie powłok do podłoża, właściwości mechaniczne i trybologiczne płytek trójwarstwowych  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  osadzonych na szklanym podłożu B270 ogrzewanym w różnych temperaturach. Przyczepność powłok do podłoża zmierzono za pomocą testu zarysowania za pomocą wglębniaka diamentowego Rockwell C o promieniu końcówki  $200\ \mu\text{m}$ . Obciążenie stopniowo zwiększało się z  $0,01$  do  $30\ \text{N}$  w odległości  $3\ \text{mm}$  i prędkości względnej  $3\ \text{mm}/\text{min}$ . W celu określenia pęknięcia i zniszczenia podłoża wywołanego obciążeniem badano również niemodyfikowane płytki szklane BK7. Przyczepność została opisana przez obciążenie krytyczne  $\text{LC}_1$ , które było odpowiedzialne za spójne pęknięcia, a obciążenie krytyczne  $\text{LC}_2$  powodowało przynajmniej częściową ekspozycję materiału podłoża. Rodzaj uszkodzeń ustalono w oparciu o obserwacje w mikroskopie optycznym, a typowe uszkodzenia przedstawiono na rysunku 71.



Rys. 71. Ścieżki zarysowań układów wielowarstwowych otrzymanych w różnych temperaturach podłoża pod obciążeniem  $\text{L}_{c1}$  (a, b) i  $\text{L}_{c2}$  (c, d)

Wyniki wykazały, że warstwa osadzona na podłożu podgrzewanym do  $200^\circ\text{C}$  ma lepszą przyczepność do podłoża niż układ osadzony na podłożu w temperaturze  $250^\circ\text{C}$ . W przypadku warstwy uzyskanej na szklanym podłożu nagrzanym do  $200^\circ\text{C}$  pojawiły się pierwsze spoiste pęknięcia przy obciążeniu  $5,5\ \text{N}$ , w wyniku naprężeń rozciągających za wglębniakiem (rys. 71a). Wzrost obciążenia powodował intensywność pęknięcia (rys. 71c), ale nawet przy maksymalnym obciążeniu warstwa nie ulegała odpryskiwaniu i rozwarstwieniu.

Warstwa  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  osadzona na podłożu ogrzewanym w wyższej temperaturze ma gorszą przyczepność do podłoża. Pierwszym spoistym pęknięciem ( $5,6\ \text{N}$ ) towarzyszyło

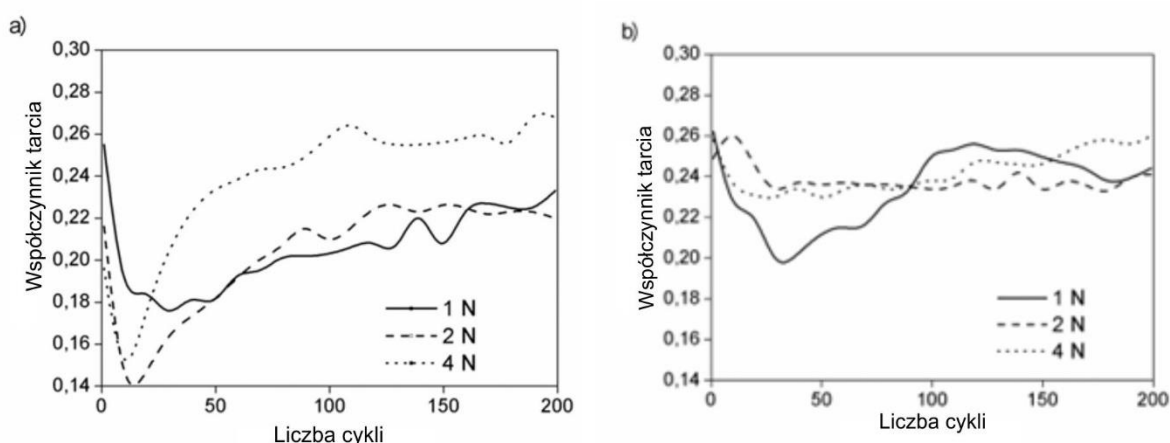
rozdrabnianie małego lokalnego obszaru warstwy (rys. 71b). Co więcej, jeśli tylko ładunek intencyjny przekraczał wartość krytyczną  $L_{c2}$  (10 N), warstwa ulegała nawet całkowitemu rozwarstwieniu w obrębie ścieżki zarysowania.

Niższa odporność na zarysowanie warstwy osadzonej na podłożu ogrzanym do 250°C wynika z wyższej twardości i kruchości warstwy, co powoduje niższą zdolność odkształcania się warstwy. Dlatego wysokie stężenie naprężeń stykowych prowadzi do zniszczenia i usunięcia warstwy. Wartości twardości ( $H_{IT}$ ) i modułu Younga ( $E_{IT}$ ) dla niemodyfikowanego szkła i szkła z warstwami, określane metodą mikroindentacji, podano w tabeli 7. Ze względu na dużą głębokość penetracji wgłębnika ( $h_{max}$ ), porównywalną z grubością warstwy, zaobserwowano, że właściwości mechaniczne podłoża mają znaczący wpływ na wartości twardości i modułu Younga. W związku z tym ustalona wartość  $H_{IT}$  i  $E_{IT}$  nie charakteryzuje materiału warstw, ale całej powłoki – system podłoża.

Tabela 7. Właściwości mechaniczne badanej próbki

Próbka	$h_{max}$ [nm]	$H_{IT}$ [GPa]	$E_{IT}$ [GPa]
Szkło B270	281 ± 12	7,8 ± 0,5	82 ± 8
Szkło B270 (200°C)/LaF <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /MgF <sub>2</sub>	283 ± 11	7,7 ± 0,8	82 ± 4
Szkło B270 (250°C)/LaF <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> /MgF <sub>2</sub>	269 ± 5	8,0 ± 0,2	91 ± 12

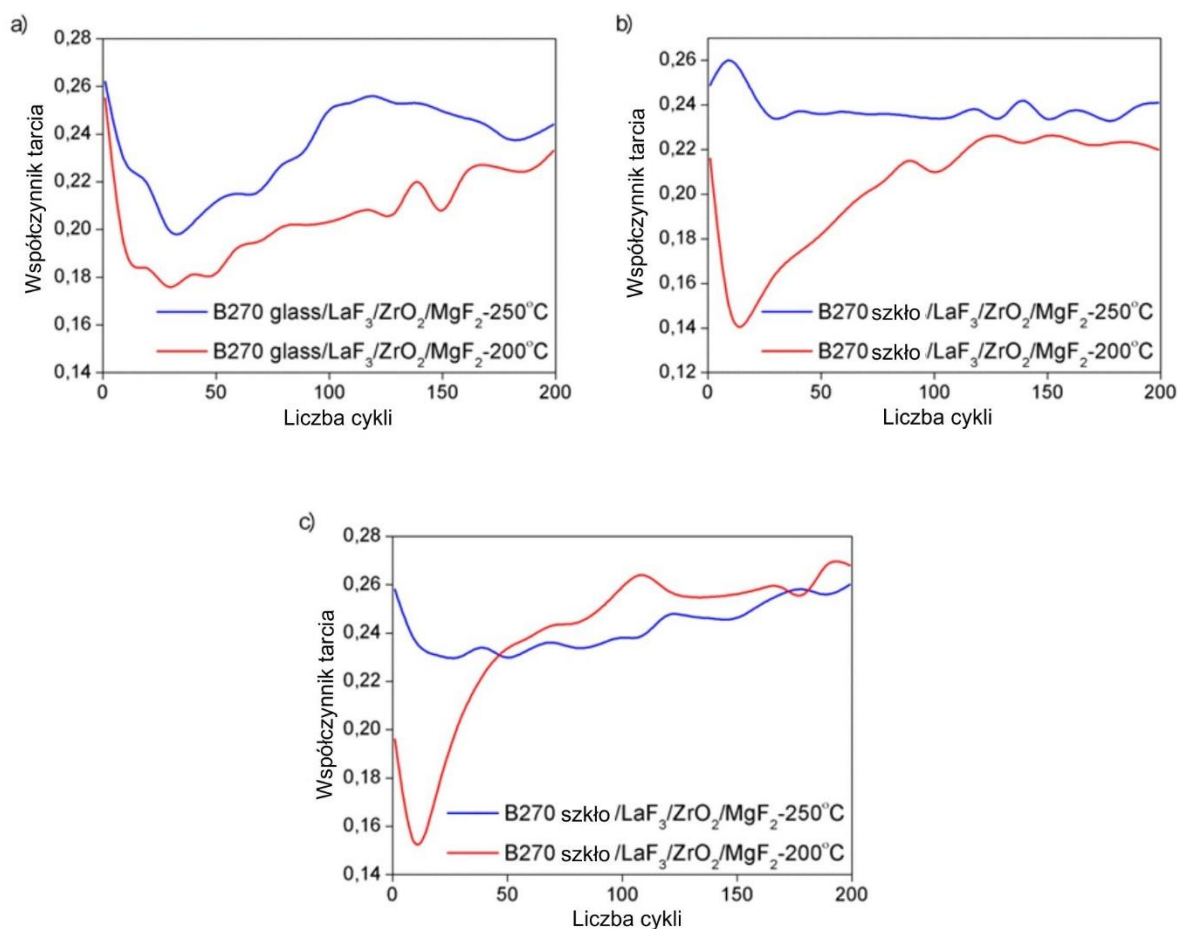
Przeprowadzono badania tribologiczne powłok trójwarstwowych w celu określenia zależności między współczynnikiem tarcia warstwy a temperaturą podłoża podczas osadzania. Wyniki przedstawione na rysunkach 72 a i b pokazują zmiany współczynnika tarcia dla LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> wypełniaczy otrzymanych przy różnych temperaturach podłoża pod różnym obciążeniem. Podczas przesuwania powłok LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> obie warstwy pracowały stabilnie przeciwko kulce tlenku glinu, nawet gdy warstwa została częściowo usunięta ze ścieżki ciernej. W obu przypadkach współczynnik tarcia wzrastał wraz ze wzrostem obciążenia kulowego, a jego wartość zależała od stopnia degradacji warstwy.



Rys. 72. Zmiany współczynnika tarcia powłok LaF<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> otrzymanych dla szkła B270 ogrzanego do a) 200°C, b) 250°C w zależności od obciążenia podczas przesuwania względem kulki



Pod obciążeniem 1 N współczynnik tarcia dla warstwy otrzymanej w 200°C po 100 cyklach wynosi 0,20, natomiast dla warstwy osadzonej na podłożu ogrzany do 250°C wartość 0,25 (rys. 73a). Wzrost obciążenia zmniejsza różnicę między wartościami współczynnika tarcia warstw uzyskanych przy różnych temperaturach podłoża (rys. 73 b, c). Wynika z tego, że przy największym obciążeniu (4 N) po 50 cyklach wartości współczynnika tarcia dla obu warstw są bardzo zbliżone (rys. 73c). Wynika to z faktu, że pod dużym obciążeniem element odkształcający ma największy udział w sile tarcia, podczas gdy interakcje klejowe są ograniczone z powodu zniszczenia warstwy.



Rys. 73. Porównanie współczynnika tarcia powłok  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  otrzymanych dla szkła B270 ogrzanego do 200°C i 250°C podczas przesuwania się kulki z tlenku glinu przy różnym obciążeniu a) 1 N, b) 2 N, c) 4 N

Trójwarstwowy układ  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$ , przeznaczony jest do pracy jako powłoka antyrefleksyjna w widzialnym zakresie widma elektromagnetycznego [110, 111]. Grubości warstw składowych układu wielowarstwowego zostały zoptymalizowane na podstawie symulacji właściwości optycznych. Podczas symulacji wzięto pod uwagę rzeczywiste wartości współczynnika załamania, określone z pomiarów elipsometrycznych. Trójwarstwowe powłoki antyrefleksyjne otrzymano metodami depozycji ze źródła termicznego i działła elektronowego

(*e-gun*) na szklanym podłożu B270 ogrzany do temperatury 200°C i 250°C. Chociaż wzrost temperatury podłoża od 200 do 250°C powoduje jedynie niewielkie zmiany w strukturze krystalicznej, pomiary współczynnika odbicia i przepuszczalności wykazały, że właściwości optyczne badanego układu poprawiają się wraz ze wzrostem temperatury podłoża. W przypadku powlekania  $\text{LaF}_3/\text{ZrO}_2/\text{MgF}_2$  uzyskanego na podłożu ogrzany do 200°C współczynnik odbicia osiągnął 0,57%, podczas gdy dla tego otrzymanego na podłożu ogrzany do 250°C wynosił on 0,32%. Z drugiej strony, wzrost temperatury podłoża przyczynia się do pogorszenia właściwości mechanicznych i adhezji w układach warstwa-podłoże.

### 10.3. Optyczne właściwości warstw antyrefleksyjnych $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ i $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$

Większość powłok antyrefleksyjnych jest zaprojektowana dla widocznego obszaru, ale niektóre zastosowania wymagają powłok dla ultrafioletu (UV) lub podczerwieni (IR). Urządzenia optyczne przeznaczone do ultrafioletu wymagają specjalnego szkła (na przykład wykonanego z kwarcu) i specjalnych materiałów do powłok. Najczęściej fluorki i tlenki są używane jako materiały do powłok antyrefleksyjnych, ale tylko niektóre z nich mają wystarczające właściwości dla obszaru UV [112]. Niezbędna jest wysoka przepuszczalność światła UV i dobre właściwości mechaniczne, takie jak twardość, przyczepność do podłoża i odporność chemiczna. W tej grupie znajdują się materiały o różnych współczynnikach załamania światła.  $\text{SiO}_2$  ( $n = 1,46$ ) i  $\text{MgF}_2$  ( $n = 1,38$ ) to najczęściej spotykane materiały o niskim współczynniku załamania światła do zastosowań UV. Fluorki  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{NdF}_2$  ( $n = 1,60$ ) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n = 1,63$ ) mają wystarczające właściwości jako materiały o średnich współczynnikach załamania światła. Ostatnia grupa reprezentuje  $\text{HfO}_2$  ( $n = 1,90$ ), który może być stosowany do aplikacji z IR do 230 nm UV.

Podstawowa konstrukcja wielowarstwowych powłok antyrefleksyjnych to 1M/1L dla powłoki dwuwarstwowej i 1M/2H/1L dla trójwarstwowej. Symbole L, M i H są dobrze znaną grubością optyczną ćwierćfalowej długości fali (QWOT) dla materiałów o odpowiednio niskiej, średniej i wysokiej wartości współczynnika załamania światła. W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną następujące materiały:  $\text{SiO}_2$   $n = 1,46$  (przy 500 nm),  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $n = 1,63$  (przy 500 nm) i  $\text{HfO}_2$   $n = 1,9$  (przy 500 nm) jako powłoki AR osadzone na podłożu ze szkła kwarcowego. Zaletą trójwarstwowego systemu powłokowego jest niskie odbicie w szerokim zakresie widmowym. Jednakże koszt produkcji dwuwarstwowych powłok antyrefleksyjnych jest stosunkowo niski, a kontrola parametrów podczas odparowywania dla tego rodzaju warstw jest łatwiejsza.

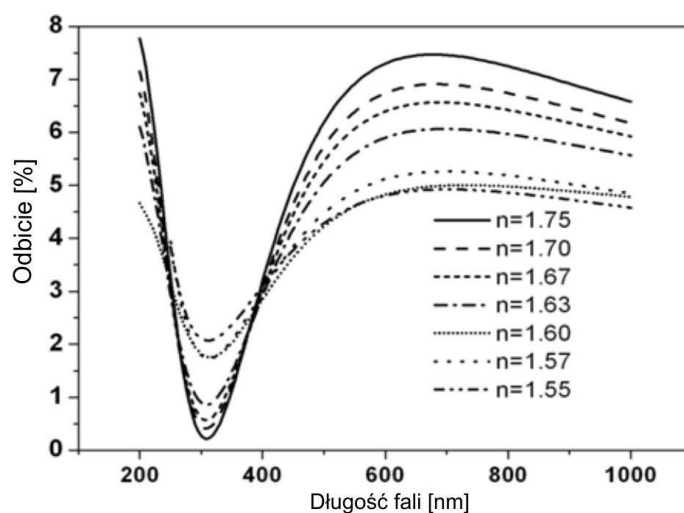
Dwuwarstwowa powłoka antyrefleksyjna ma doskonałe właściwości dla sprzętu optycznego w obszarze promieniowania UV, gdzie wysoka transmisja jest konieczna tylko dla jednej długości fali UV. Tego rodzaju cienkie powłoki są zalecane dla technologii laserowej. Trójwarstwowa powłoka antyrefleksyjna może być stosowana w większej liczbie aplikacji dla zakresu promieniowania UV, np. lasery UV, sprzęt medyczny, kamery UV i inne.

### 10.3.1. Symulacje odbicia w systemach powłokowych QWOT

Właściwości optyczne powłok antyrefleksyjnych zależą od współczynników załamania światła stosowanych materiałów. Co więcej, te same materiały osadzone na ogrzewanym i nieogrzewanym podłożu mogą mieć różny współczynnik załamania. Różnica współczynnika załamania warstwy wpływa z kolei na odbicie z układu warstwowego. Dlatego wykonano teoretyczną analizę współczynnika odbicia powłok antyrefleksyjnych z hipotetycznymi możliwymi różnymi współczynnikami refrakcji. Zatem obliczyliśmy odbicie widmowe z dwóch i trzech układów warstw QWOT na podłożu szklanym dla różnych współczynników załamania dolnej powłoki w stosie warstw. Symulacje widmowego współczynnika odbicia powłok QWOT przeprowadzono za pomocą oprogramowania CompleteEASE 5.0 [113].

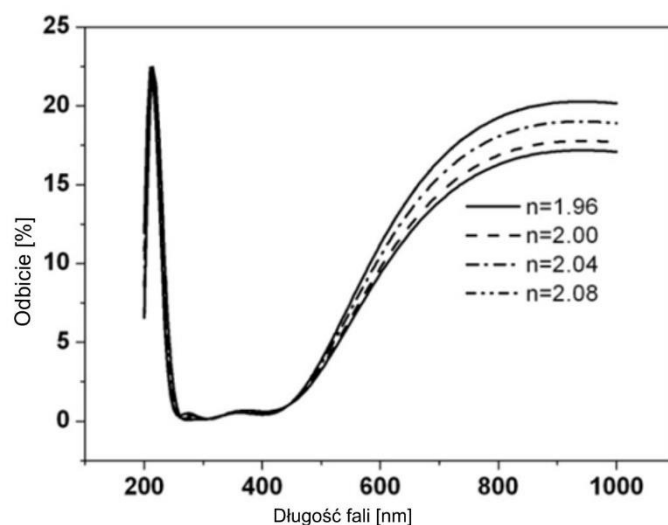
Przeprowadzono symulacje odbicia kierunkowego dla dwóch warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  i trzech warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonych na szkło HPFS (nazwa handlowa dla szkła kwarcowego firmy Corning). Obliczone widma odbicia powłoki antyrefleksyjnej  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  pokazano na rysunku 73. Widma są przedstawione w zakresie długości fali światła od 200 do 500 nm. Założono stałą grubość optyczną 78 nm dla warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Jak można zauważyć, wszystkie obliczone widma odbicia mają kształt litery V z jednym minimum przy długości fali  $\lambda = 310$  nm. Minima są coraz niższe dla większego współczynnika załamania  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Symulacja sprawdzała właściwości optyczne optymalnej grubości osadzonej na podłożach o różnej temperaturze. Wynik ten uzyskano dla stałego współczynnika załamania warstwy  $\text{SiO}_2$  i zmieniającego się współczynnika załamania warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Rysunek 74 przedstawia widmo odbicia kierunkowego dla dwuwarstwowego układu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  naniesionego na szkło HPFS.



Rys. 74. Symulacja spektralna odbicia dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  naparowanego na szkło HPFS

Dodatkowo wykonano symulację odbicia dla systemu: szkło HPFS/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  przy założeniu odpowiednio grubości optycznych w powyższym stosie: 78 nm/156 nm/78 nm. Te wyniki współczynnika odbicia obliczono dla różnych współczynników załamania  $\text{HfO}_2$  i przedstawiono na rysunku 75.



Rys. 75. Symulowane spektrum odbicia dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonego na szkle HPFS

Jak wynika z przedstawionej symulacji, widma reflektancji układu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  mają kształt litery W. Współczynnik odbicia układu warstw jest bliski zeru w zakresie długości fal od 250 do 450 nm i praktycznie nie zależy od współczynnika załamania filmu  $\text{HfO}_2$ .

### 10.3.2. Proces naparowania powłok

Powłoki AR osadzono w komorze próżniowej (model NA501) z chłodzonym wodą kloszem próżniowym. Ciśnienie podstawowe podczas procesów było niższe niż  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Komora próżniowa została wyposażona w źródło oporowego odparowania i wielotyglowe działo elektronowe (*e-gun*) firmy Varian-H. Zastosowany układ do parowania pokazano na rysunku 76.



Rys. 76. Wielotyglowe działo elektronowe firmy Varian-H oraz źródło oporowe z tzw. łódką

W doświadczeniu temperatura parowania materiałów:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  była wyższa niż  $2000^\circ\text{C}$  i z tego powodu konieczne było użycie działa elektronowego jako źródła parowania. Cienkie warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{HfO}_2$  zostały osadzone w obecności tlenu. Dozowanie niewielkich ilości tlenu do próżni technologicznej poprawia własności optyczne powyższych tlenków, a zwłaszcza ich transmisję w obszarze światła nadfioletowego. Grubość powłoki i szybkość osadzania zmierzono za pomocą kwarcowego miernika grubości Inficon XTC/2. Jako podłoże zastosowano szkło kwarcowe (Corning HPFS) o grubości 1 mm. Podłoża zostały przymocowane do obrotowego uchwyty obracającego się nad źródłami i podgrzane do  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$ . Dodatkowo, dla zwiększenia przyczepności powłok do podłoża w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ , przeprowadzono wyładowanie jarzeniowe.

Widma transmisji i odbicia zmierzono na spektrofotometrze Shimadzu UV1061. Pomiar elipsometryczny wykonano dla określenia grubości i współczynnika załamania światła warstw. Techniki elipsometryczne są dobrze znane.

Dla wszystkich prezentowanych próbek pomiary elipsometryczne przeprowadzono, podobnie jak w przypadku poprzednich eksperymentów, za pomocą spektroskopowego elipsometru M-2000 wyprodukowanego przez J.A. Woollam Co. Inc. w zakresie widmowym 190–1700 nm. Próbkę zostały zmierzone dla czterech kątów padania ( $60^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $75^\circ$ ). Dodatkowo mierzono natężenie odbitego światła i współczynnik depolaryzacji w jednym eksperymencie jednocześnie.

Aby przeanalizować dane, połączono wszystkie widma kątowe i dopasowano wszystkie wyniki jednocześnie. Dla lepszej dokładności dane zostały przeanalizowane przy użyciu oprogramowania CompleteEASE 5.0. Ponieważ badane powłoki są nieabsorbujące i przezroczyste w całym przyjętym zakresie długości fali, tzn. od 190 do 1700 nm, zastosowano model dyspersji Cauchy'ego dla każdego badanego układu powłok w powyższym zakresie.

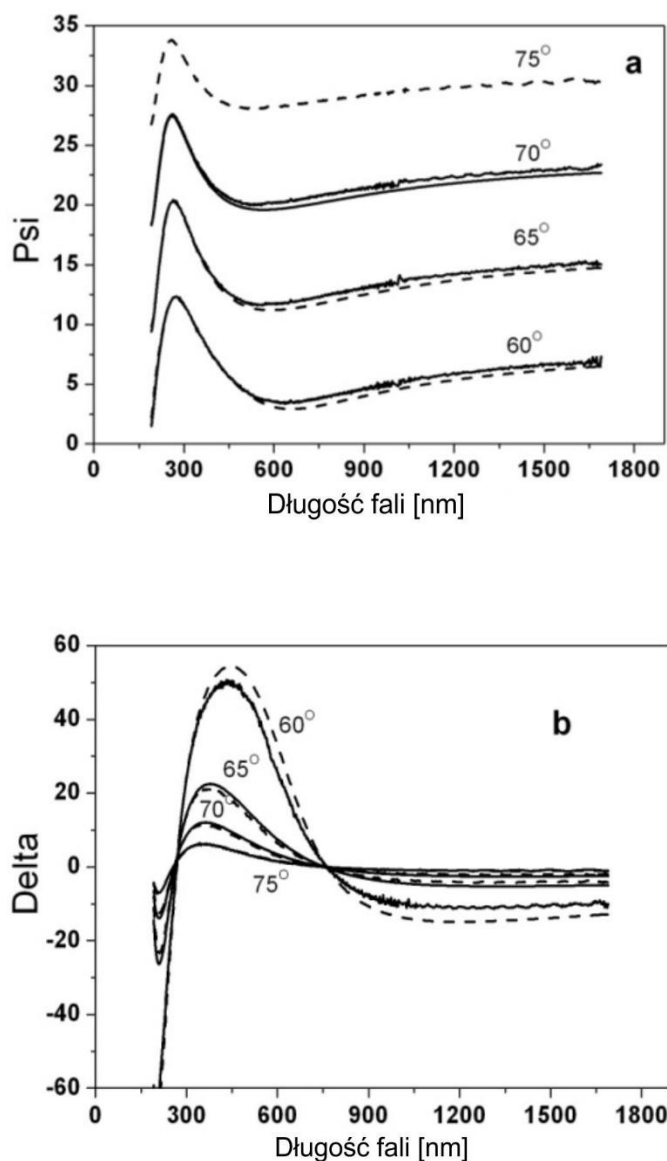
Twardość i przyczepność sprawdzono za pomocą testu gumki (ang. *rubber test*) zgodnie ze standardem MIL-C-48497A. Wykazał on, że wszystkie otrzymane powłoki niezależnie od temperatury osadzania były twarde i odporne na zarysowania. Zauważalna była jednak korzystna różnica wpływu wyższej temperatury na powyższe parametry.

Chropowatość powierzchni została określona na podstawie wyników elipsometrycznych. W badanych próbkach przyjęto wygląd chropowatości powierzchni, który można opisać za pomocą aproksymacji Bruggemana (EMA) Przybliżenie to wykorzystuje mieszaninę 50 : 50 materiału i powietrza na powierzchni próbki w celu uzyskania stałych optycznych zbliżonych do efektu chropowatości powierzchni.

Dopasowany został model teoretyczny do samego podłoża szklanego HPFS. Otrzymano średnie wartości współczynnika załamania światła równe 1,465 w obszarze widzialnym i 1,491 przy długości fali 300 nm. Chropowatość określona na podstawie pomiarów elipsometrycznych wynosiła 1,6 nm. Elipsometryczne badania warstwy przeprowadzono po kolei dla każdej z warstw w stosie. Model optyczny dopasowany do danych elipsometrycznych wykonano w ten sam sposób. Teoretyczne krzywe uzyskano z jednoczesnego dopasowania parametrów elipsometrycznych dla każdego kąta padania.

Widmowa zależność kątów elipsometrycznych Psi i Delta oraz dopasowanego teoretycznego modelu dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  osadzonego w temperaturze  $300^\circ\text{C}$  na szkłe HPFS przedstawiono na rysunku 77. Parametry elipsometryczne Psi przedstawiono na rysunku 77a

i Delta na rysunku 77b. Oba parametry określono dla różnych kątów padania (tj. 60°, 65°, 70°, 75°) dla układów powłok Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.



Rys. 77. Spektralna zależność parametrów elipsometrycznych dla układu warstwowego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> osadzonego w temperaturze 300°C na szklanym podłożu HPFS

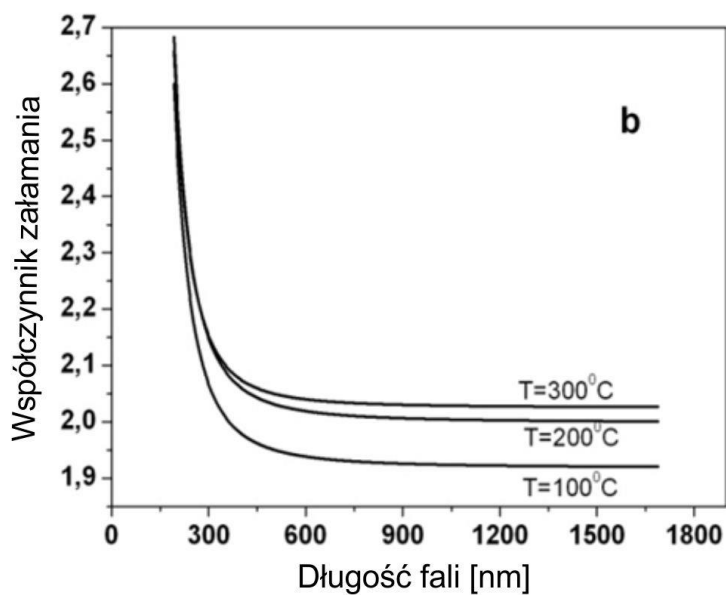
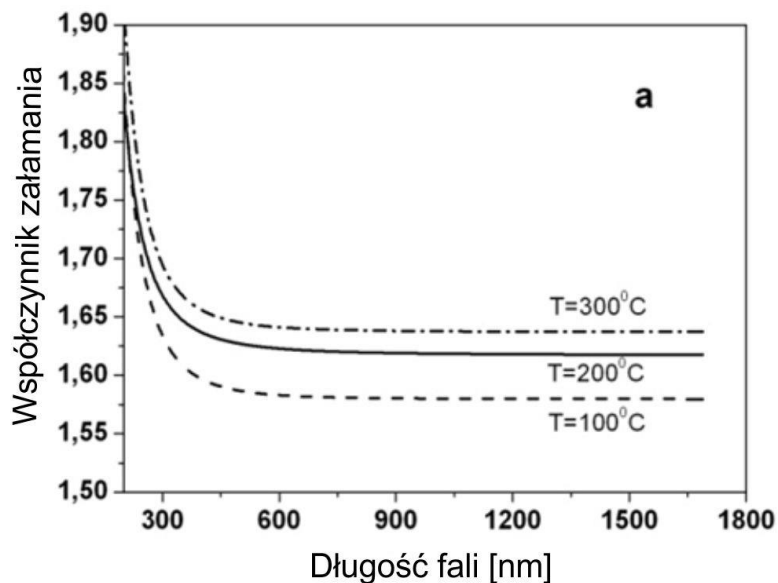
Wszystkie warstwy wykazywały bardzo niską chropowatość (mniej niż 2 nm), depolaryzacja odbitego światła była zatem bliska zeru.

Wartości grubości warstw uzyskane dla temperatur osadzenia odpowiednio 100°C, 200°C i 300°C zostały określone z badań elipsometrycznych i przedstawione w tabeli 8, podobnie jak wartości średnich współczynników załamania warstw dla widzialnego zakresu długości fal światła.

Tabela 8. Grubości i współczynniki załamania badanych filmów otrzymanych w różnych temperaturach osadzania

Nazwa warstwy	T = 100°C	T = 200°C	T = 300°C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> współczynnik załamania światła	1.61	1.63	1.65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> grubość [nm]	51.1	50.9	49.1
HfO <sub>2</sub> współczynnik załamania światła	1.92	2.01	2.05
HfO <sub>2</sub> grubość [nm]	72.1	77.5	75.5
SiO <sub>2</sub> współczynnik załamania światła	1.43	1.44	1.46
SiO <sub>2</sub> grubość [nm]	54.3	53.6	54.1

Dispersja współczynników załamania dla warstwy HfO<sub>2</sub> i SiO<sub>2</sub> w zakresie UV-VIS-NIR została również określona z badania elipsometrycznego. Widmową zależność współczynnika załamania  $n$  dla warstw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i HfO<sub>2</sub> uzyskanych dla trzech temperatur osadzania przedstawiono odpowiednio na rysunku 78 a i b.



Rys. 78. Widmowa zależność współczynnika załamania światła a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i b)  $\text{HfO}_2$  uzyskanych przy różnych temperaturach osadzania

Jak można łatwo zauważyć, współczynniki załamania warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{HfO}_2$  są większe w wyższych temperaturach osadzania.

Obliczone całkowite grubości optyczne dla badanych układów warstw przedstawiono w tabeli 9. Do obliczenia grubości optycznej wykorzystano parametry określone z pomiarów elipsometrycznych. Zmiany grubości optycznej wynikają raczej ze zmiany współczynnika

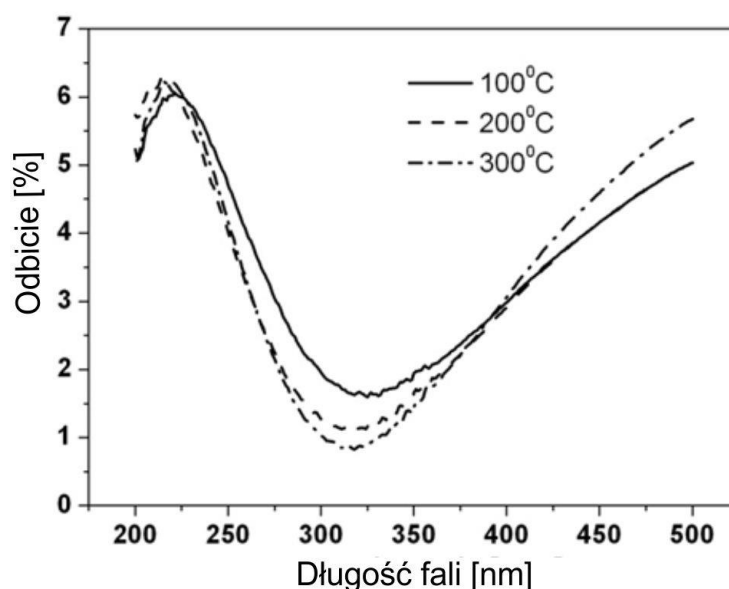


załamania warstwy niż ich grubość geometryczna (tabela 9). Jest to ważny wniosek w projektowaniu powłok AR w wybranym zakresie długości fal. W tym przypadku przedstawione powłoki AR zostały zoptymalizowane dla regionu UV.

Tabela 9. Grubości optyczne badanych układów warstw osadzonych w różnych temperaturach

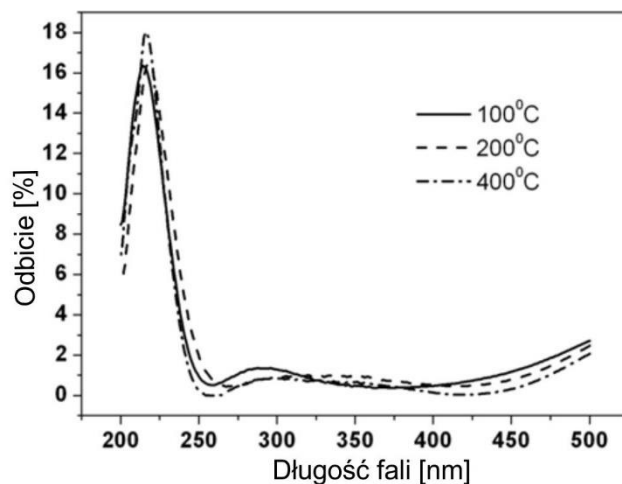
Grubość optyczna układu warstwowego [nm]	T = 100°C	T = 200°C	T = 300°C
HPFS-szkło/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79.7	79.7	78.7
HPFS-szkło/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HfO <sub>2</sub>	218.1	234.7	233.5
HPFS-szkło/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /HfO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	297.9	309.4	309.3
HPFS-szkło/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	159.2	158.2	157.8

Współczynniki odbicia i przepuszczalności dla światła UV i VIS mierzono za pomocą spektrofotometru Shimadzu UV1601 dla warstw QWOT na szkłe HPFS otrzymanym w różnych temperaturach. Współczynnik odbicia zmierzono dla temperatur osadzania 100°C, 200°C i 300°C. Rysunki 79 i 80 pokazują otrzymane wyniki eksperymentalne.



Rys. 79. Współczynnik odbicia dla powłok antyrefleksyjnych Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> na szkłe HPFS ogrzanych do 100°C, 200°C i 300°C

Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mają typowy dla dwuwarstwowych powłok antyrefleksyjnych kształt litery V krzywej odbicia (rys. 80). Minimalny współczynnik odbicia wynosi około 310 nm. Ustalony współczynnik odbicia jest równy 1,6%, 1,15% i 0,8% dla temperatur odpowiednio 100°C, 200°C i 300°C. Zatem wyższa temperatura podłoża podczas procesu osadzania pozwala uzyskać lepsze właściwości optyczne powłoki AR.

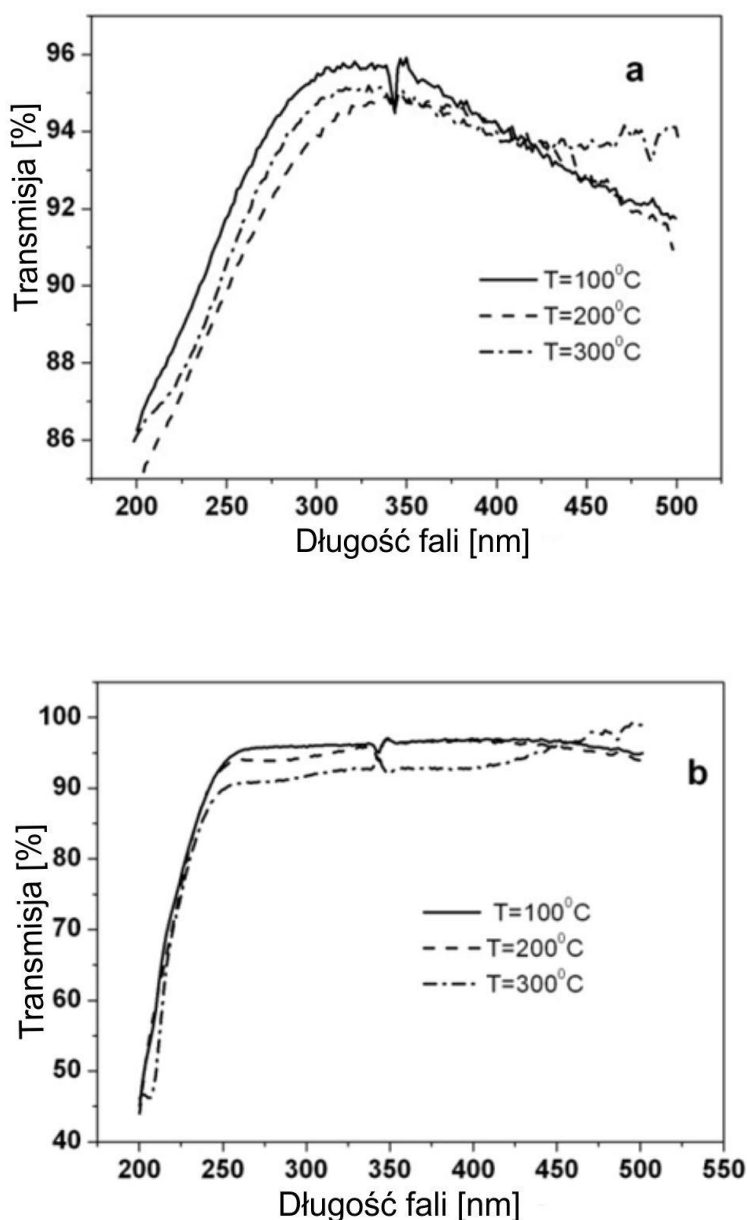


Rys. 80. Współczynnik odbicia dla powłok antyodblaskowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  na szkłe HPFS ogrzanych do 100°C, 200°C i 300°C

Powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  przedstawione na rysunku 78 mają typowe dla trójwarstwowych powłok antyrefleksyjnych krzywe odbicia w kształcie litery W. Średni współczynnik odbicia w zakresie od 240 do 400 nm dla układu trójwarstwowego jest bardzo niski – poniżej 1% dla wszystkich badanych temperatur podłoża. Średni współczynnik odbicia w zakresie widmowym od 240 do 450 nm uzyskany dla temperatury osadzania: 100°C, 200°C i 300°C wynosił odpowiednio: 0,75%, 0,73% i 0,42%. Zatem również w tym przypadku wyższa temperatura osadzania poprawia właściwości antyrefleksyjne badanych trójwarstwowych powłok.

Dodatkowo dla próbek prezentowanych w tej pracy wykonano pomiary transmisji za pomocą elipsometru M2000. Transmisję widmową w zakresie długości fali światła od 200 do 550 nm przedstawiono na rysunku 79a dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , a na rysunku 79b dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  dla temperatur osadzania odpowiednio: 100°C, 200°C i 300°C.

Najwyższą transmisję zmierzono dla niższych temperatur osadzania dla dwóch i trzech systemów QWOT. Może to wydawać się ciekawe, ponieważ w typowych powłokach AR na przezroczystych podłożach odbicie mniejsze odpowiada wyższej transmisji. Specyficzne wyniki mogą być łatwe do wytłumaczenia, jeśli weźmiemy pod uwagę straty spowodowane bezkierunkowym rozpraszaniem chropowatości powierzchni międzyfazowej. Dlatego zostały przeprowadzone dalsze pomiary transmitancji i odbicia przy użyciu sfery całkującej w celu dokładnego wyjaśnienia tych zjawisk. Wyniki tych badań przedstawia rysunek 81.



Rys. 81. Transmisja światła dla szkła HPFS z powłokami antyrefleksyjnymi a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  i b)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$  osadzonymi na podłożach o temperaturze  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  i  $300^\circ\text{C}$

Dwuwarstwowe ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) i trójwarstwowe powłoki antyrefleksyjne ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ ) osadzono za pomocą odparowania z działła elektronowego na podłożu ze szkła kwarcowego. Ostateczne grubości optyczne warstw wynosiły 78 nm/78 nm dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  i 78 nm/156 nm/78 nm dla układów  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ . Osadzanie przeprowadzono dla różnych temperatur podłoża. Obie powłoki mają dobre właściwości optyczne i mechaniczne.

W przeprowadzonym badaniu powłokę antyrefleksyjną nakładano na jednej ze stron płytki szklanej optymalizując jej właściwości dla obszaru UV. Aby poprawić przepuszczalność układu optycznego do prawie 99% w obszarze UV, należy zastosować szkło HPFS pokryte obustronnie powłoką AR.

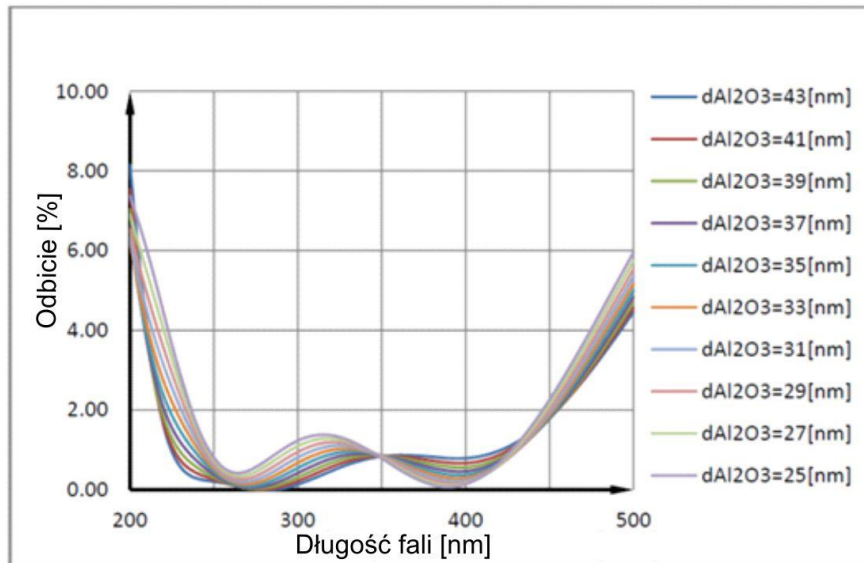
## 10.4. Szerokopasmowe powłoki antyrefleksyjne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ dla obszaru UV

Jedno- i wielowarstwowe powłoki antyrefleksyjne to duża rodzina systemów cienkowarstwowych. Ich szerokie zastosowanie przedstawiono we wcześniejszych rozdziałach. W tym rozdziale tematem przewodnim są badania własności optycznych powłoki antyrefleksyjnej opartej na fluorku magnezowym ( $\text{MgF}_2$ ), tlenku glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) oraz tlenku hafnu ( $\text{HfO}_2$ ).

### 10.4.1. Symulacja charakterystyk optycznych

Antyrefleksyjny układ powłok, który został osadzony na szkłe krzemionkowym, składał się z trzech warstw  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ . Stosunkowo nowym materiałem stosowanym w elektronice i optyce jest tlenek hafnu ( $\text{HfO}_2$ ). To bardzo obiecujący kandydat na materiał do produkcji powłoki antyrefleksyjnych, ze względu na wysoki współczynnik załamania bardzo potrzebny do optymalnego zaprojektowania wysokiej klasy powłok AR.

Optymalna grubość dla większości trójwarstwowych powłok antyrefleksyjnych (AR) to grubości oparte o ćwierćfalowe grubości optyczne (QWOT). Fizyczna grubość powłok QWOT zależy od współczynnika załamania materiału, który jest używany. Współczynniki załamania światła podane przez producenta użytych materiałów dotyczyły  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $n = 1,63$ , dla  $\text{HfO}_2$   $n = 1,9$  i dla  $\text{MgF}_2$   $n = 1,38$ . Każda składowa warstwa powłoki antyrefleksyjnej będzie miała różne optymalne grubości dające najlepsze własności optyczne układu. Opis metod symulacji widm transmitancji i odbicia przedstawiono w pracy [110]. W tym przypadku analizę QWOT wsparto symulacją charakterystyki przepuszczalności i odbicia opartą na współczynnikach załamania i wariacji grubości powłoki dla wszystkich warstw stosu. Przykład rodziny charakterystycznej współczynnika odbicia przedstawiono na rysunku 82. Wynik uzyskano dla stałej grubości warstwy  $\text{HfO}_2$  i  $\text{MgF}_2$  oraz dedykowanej wariacji warstwy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Na rysunku 82 przedstawiającym symulację widma układu trójwarstwowego widać, że najniższą średnią wartość współczynnika odbicia w zakresie światła nadfioletowego pomiędzy 240 nm a 400 nm, uzyskano dla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubości fizycznej równej 43 nm. Podobne symulacje przeprowadzono dla wszystkich innych materiałów zastosowanych do otrzymania powłoki antyodblaskowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$ . Wybierane zostały wszystkie obliczone grubości z minimalną wartością współczynnika odbicia, aby skonstruować optymalny stos filtra optycznego (powłoka AR). Wyniki symulacji tego układu przedstawia rysunek 82.



Rys. 82. Symulowane spektrum odbicia dla powłoki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> o grubości odpowiednio 43–25 nm/74 nm/51 nm

#### 10.4.2. Osadzenie cienkiej powłoki

Zastosowano różne metody osadzania, takie jak rozpylanie, łuk próżniowy lub parowanie w celu wytworzenia powłok antyrefleksyjnych. Procesy nanoszenia powłok prowadzono w zmodyfikowanej napyłarce próżniowej NA501A o ciśnieniu technologicznym poniżej  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar wyposażonej w klosz próżniowy chłodzony wodą, układ obrotowy próbek, układ grzania podłoża, układy parowania materiałów. Końcowe grubości fizyczne warstw Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> wynosiły odpowiednio 43 nm/74 nm/51 nm. Filtry cienkowarstwowe UV osadzano na podłożach ze szkła kwarcowego (Corning HPFS) o współczynniku załamania  $n = 1,46$ . Warunki osadzania były następujące: temperatura podłoża  $T = 250^{\circ}\text{C}$ , ciśnienie  $p = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Cienkie warstwy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i HfO<sub>2</sub> zostały odparowane za pomocą działa elektronowego w atmosferze O<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> z łódki tantalowej metodą odparowania termicznego. Stanowisko do naporowania powłok przedstawiono na rysunku 83. Grubość osadzonych filmów kontrolowano za pomocą kontrolera grubości Inficon XTC/2. Uchwyt próbki do 90 soczewek o średnicy  $\varphi = 22,3$  mm przedstawiono na rysunku 84.



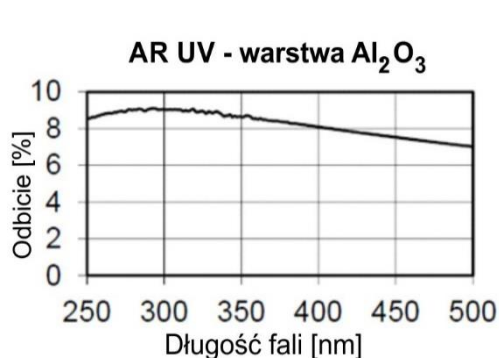
Rys. 83. Działo elektronowe Varian oraz źródło oporowe wyposażone w łódkę tantalową



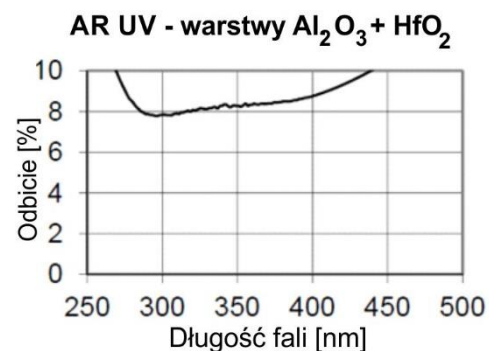
Rys. 84. Obrotowy uchwyt na próbki ze szkła kwarcowego HPFS o średnicy  $\varphi = 22,3$  mm

Jako materiał o wysokim współczynniku załamania światła był zastosowany tlenek hafnu. Przyjmuje się, że przepuszczalność widmowa światła dla tego materiału mieści się w przedziale od 230 do 7000 nm, a współczynnik załamania wynosi 1,9 dla 500 nm. Wielką zaletą cienkich warstw  $\text{HfO}_2$  jest ich twardość i stabilność chemiczna. Parowanie za pomocą działa elektronowego jest wymagane ze względu na wysoką temperaturę depozycji  $2300^\circ\text{C}$  do  $2500^\circ\text{C}$ . Ponadto niezbędna jest pewna zawartość tlenu podczas osadzania.

Badania optyczne przeprowadzono za pomocą spektrofotometru dwuimiennego Shimadzu UV1601. Aby określić współczynnik odbicia, zastosowano kąt  $5^\circ$ . Współczynniki odbicia zmierzono po odkładaniu każdego ze składników filtra. Oznacza to warstwę  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubości 43 nm, a następnie dwuwarstwową warstwę  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  o grubości odpowiednio 43 nm i 74 nm i na końcu ostatni filtr złożony z folii  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  o grubości 43 nm/74 nm/51 nm. Odbicie charakterystyczne dla filmu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokazano na rysunku 85 i dla dwuwarstwowej powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  na rysunku 86.

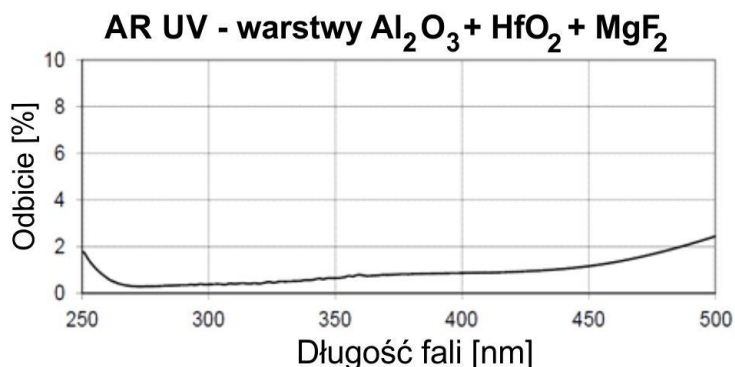


Rys. 85. Widmo odbicia dla powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubości 43 nm



Rys. 86. Widma odbicia dla powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$  o grubości odpowiednio 43 nm/74 nm

Ostateczną charakterystykę odbicia dla wielowarstwowej powłoki  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  przedstawiono na rysunku 87. W obszarze roboczym dla układu optycznego oznacza to między odbiciem od 280 nm do 400 nm wynosi poniżej 1%.



Rys. 87. Współczynnik odbicia dla  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2/\text{MgF}_2$  optymalizowanej w obszarze UV w zakresie od 280 do 400 nm

## 11. Podsumowanie i wnioski

W mojej dysertacji doktorskiej zająłem się zagadnieniami związanymi z technologią fizycznego naparowania warstw fluorkowych i tlenkowych w warunkach próżni oraz ich własnościami fizycznymi, a w szczególności optycznymi.

W pracy do badań strukturalnych, mechanicznych i optycznych wykorzystałem wytworzone przeze mnie jedno-, dwu- i trójwarstwowe układy antyrefleksyjne zaprojektowane według moich własnych pomysłów. Prezentowane warstwy spełniały kryteria jakości stawiane układom AR na podłożach szklanych dedykowanych do zakresów od ultrafioletu po bliską podczerwień (UV-VIS-NIR).

Do opisu odbicia kierunkowego od układów AR zastosowałem prawa optyki geometrycznej (teoria Fresnela). Zakłada ona, że światło odbija się od powierzchni idealnie gładkich, gdzie występująca warstwa AR nie wpływa na procesy rozpraszania. Jednak w rzeczywistości warstwy prezentowane w pracy, otrzymywane metodami PVD, są lekko chropowate oraz niejednorodne optycznie. To odchylenie od doskonałości jest przyczyną rozpraszania niekierunkowego światła. Do opisu rozproszenia dyfuzyjnego (niekierunkowego) zastosowane zostały teorie: skalarna i wektorowa. Występowanie rozpraszania dyfuzyjnego powoduje, że zjawisko interferencji negatywnej (wygaszanie światła) nie jest pełne. Przyczyn tego negatywnego zjawiska jest wiele; wydaje się, że największy wpływ na straty spowodowane rozpraszaniem dyfuzyjnym mają: rodzaj substratu (powierzchni, na której chcemy nanieść powłokę), jego współczynnik załamania oraz struktura atomowa warstwy AR (krystaliczna,

polikrystaliczna czy amorficzna). Zagadnienia strat strumienia świetlnego w warstwach są szczególnie istotne w technologiach nanoszenia warstw o niskich współczynnikach załamania, takich jak fluorki metali – które są wytwarzane w laboratorium technologicznym PEVIN.

Podstawą do oceny rozpraszania w objętości cienkich warstw w niniejszej pracy było rozpraszanie elastyczne Rayleigha (bez zmian energii fotonów rozproszonych) przez cząsteczki i zaburzenia strukturalne o rozmiarach znacznie mniejszych od długości fali padającego światła. Natężenie rozpraszania Rayleigha silnie zależało od wielkości niejednorodności powierzchni i wariacji wsp. załamania warstwy. To zjawisko wpływało wprost na wydajność układów AR.

Do właściwej oceny własności antyrefleksyjnych warstw wykonane zostały symulacje widm odbicia normalnego uwzględniające chropowatość, chropowatości międzywarstwowe oraz gradienty wsp. załamania w układach AR. W modelowaniu po raz pierwszy wykorzystany został model EMA, który pozwala na elastyczne dopasowanie niejednorodności międzyfazowych warstw pośrednich do opisu kierunkowego i dyfuzyjnego rozproszenia od układów AR. Do oceny jakości wytworzonych warstw fluorkowych i tlenkowych wprowadzono przydatną funkcję, która definiuje kontrast optyczny (funkcja  $W$ ) widma optycznego odbicia. Wyznaczenie dyspersyjnej zależności kontrastu optycznego pozwala ilościowo ocenić wydajność antyrefleksyjną warstwy lub układu warstw.

W niniejszej rozprawie przedstawione zostały teoretyczne reflektancje widmowe dla warstwa ditlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  o różnym stopniu niejednorodności przypowierzchniowej. Położenia widmowe zmieniają się w zależności od stopnia upakowania materiału. Wartości maksimum odbicia pozostają stałe. Znacznie jednak zmniejszają się wartości minimów. Powoduje to wzrost kontrastu optycznego, a więc zwiększenia wydajności AR krzemionki. Wzrost lub zmniejszenie upakowania warstw w procesie ich depozycji pozwala na dobranie optymalnych warunków odbicia gwarantujących poprawę wartości antyrefleksyjnych układów warstwowych. Eksperymentalnie funkcja kontrastu optycznego jest najskuteczniej wyznaczana z pomiarów spektrofotometrycznych z zastosowaniem sfery integrującej, co przedstawiono w rozdziale 8.

Zastosowanie metod spektrofotometrycznych oraz metody elipsometrii spektroskopowej umożliwiło ustalenie wpływu parametrów technologicznych na strukturę powłok AR fluorku magnezu  $\text{MgF}_2$  i ditlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  poprzez powiązanie tych parametrów ze zjawiskami rozpraszania światła, wpływającymi na wydajność antyrefleksyjną układów warstwowych. W ramach pracy przedstawiono wyniki teoretyczne i eksperymentalne pojedynczych warstw i układów dwu- i trójwarstwowych, tlenkowych i fluorkowych oraz ustalono ilościowe zależności między chropowatością warstw, ich stopniem krystalizacji oraz parametrami ich nanoszenia.

Funkcja  $W$  pozwoliła na ocenę wpływu chropowatości międzywarstwowej własności AR układów dwu- i trójwarstwowych. Jak można zauważyć z jej przebiegu, występowanie chropowatości międzywarstwowej zdecydowanie bardziej wpływa na obniżenie własności AR dla układów trójwarstwowych niż dwuwarstwowych. Jest to wynik większej liczby rozprożeń na powierzchniach międzyfazowych względem powierzchni przejścia światła w warstwach.

Jeżeli na powierzchni powłoki występuje chropowatość, to wraz z jej wzrostem maleją nie tylko wartości maksimum interferencyjnych, ale również minimów. Należy jednak pamiętać,



że wzrost chropowatości obniża zawsze wartość odbicia kierunkowego. Z kolei nierówności warstwy zwiększają odbicie dyfuzyjne, które jest niekoherentne z odbiciem od pozostałych powierzchni, co w efekcie zmniejsza transmisję przez układ optyczny. Pozorne zmniejszenie się odbicia kierunkowego (koherentnego) nie wpływa na poprawę jakości powłoki ARC. Wariacje gęstości to główny czynnik sprawczy obniżający wydajność warstw.

Ważnym wnioskiem tej dysertacji jest ustalenie zależności jakości, czyli wydajności warstw  $MgF_2$  AR od temperatury nanoszenia. Wyniki badań jednoznacznie wskazały na wzrost wydajności układów AR dla wyższych temperatur procesu nanoszenia powłok. Podobnie dla innych warstw tlenkowych i fluorkowych lepsze właściwości AR warstwowego systemu QWOT uzyskuje się przy wyższej temperaturze osadzania. W wyższych temperaturach mniejsza jest chropowatość międzywarstwowa, a tym samym mniejsze jest rozpraszanie dyfuzyjne.

Wydajność układów warstwowych AR była zdecydowanie wyższa, gdy proces ich depozycji przebiegał w asyście dział jonowych (LION lub APS). Ich użycie pozwalało uzyskać warstwy gęsto upakowane o ostrych granicach międzyfazowych. W takich układach rozproszenie dyfuzyjne światła praktycznie zanikało, co w istotnym stopniu wpływało na jakość wytworzonych powłok.

Układy trójwarstwowe i dwuwarstwowe wytworzone na bazie  $SiO_2$  i  $MgF_2$  przedstawione w pracy wykazały dobre właściwości antyrefleksyjne w widzialnym zakresie widma elektromagnetycznego, co sprawia, że są one dobrymi kandydatami do ich wykorzystania jako powłoki AR również w innych zastosowaniach.

Wyniki badań, które przedstawiono w niniejszej pracy doktorskiej, zostały opublikowane w indeksowanych czasopismach JCR o wysokim IF.

Opisane w pracy warstwy i układy wielowarstwowe AR zostały zaprojektowane w firmie PEVIN. Powłoki zostały przeznaczone do różnych celów aplikacyjnych w oparciu o autorskie pomysły i rozwiązania. Przedstawione koncepcje wytwarzania układów warstwowych są wynikiem wieloletniego doświadczenia i wiedzy autora.

## **Summary of the doctoral thesis in English**

### **Selection of parameters of the technological process for the production of anti-reflective layers based on MgF<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> in order to increase their effectiveness.**

The thesis of the work was to demonstrate the influence of roughness and non-uniformity of thin film density on the performance of anti-reflective systems produced by the PVD method. The main purpose of this work was to determine the influence of technological parameters on the structure of AR coatings and to link these parameters with the phenomena of light scattering.

The dissertation presents the theoretical and experimental results of single layers and two- and three-layer systems, as well as the established quantitative relationships between the roughness of the layers, their degree of crystallization and the parameters of their deposition.

The paper presents the technology of physical vapor deposition of fluoride and oxide layers in vacuum conditions and their physical and optical properties in particular. One-, two- and three-layer anti-reflection systems designed according to the author's ideas were used for structural, mechanical and optical tests. The presented layers met the quality criteria for AR systems on glass substrates dedicated to the ranges from ultraviolet to near infrared (UV-VIS-NIR).

It was shown that the layers presented in the work, obtained by PVD methods, are slightly rough and optically heterogeneous. This deviation from perfection is the cause of non-directional light scattering. The presence of diffuse scattering causes that the phenomenon of negative interference (light extinction) is not complete. There are many reasons for this phenomenon, but it seems that the greatest impact on the losses caused by diffusion scattering had: the type of substrate (the surface on which we want to apply the coating), its refractive index and the atomic structure of the AR layer (crystalline, polycrystalline or amorphous). For the proper assessment of the anti-reflective properties of the layers, simulations of normal reflection spectra were performed, taking into account roughness, interlayer roughness and refractive index gradients in AR systems. The EMA model was used in the modelling, which allows flexible adjustment of the inhomogeneities of the interfacial intermediate layers to the description of the directional and diffusion scattering from the AR systems.

The use of spectrophotometric methods and the spectroscopic ellipsometry method made it possible to determine the influence of technological parameters on the structure of AR coatings of magnesium fluoride MgF<sub>2</sub> and silicon dioxide SiO<sub>2</sub> by linking these parameters with the phenomena of light scattering affecting the anti-reflective performance of layered systems. As part of the work, theoretical and experimental results of single layers and two- and three-layer systems, oxide and fluoride, were presented, and quantitative relationships between the roughness of the layers, their degree of crystallization and the parameters of their deposition were determined.

The apparent decrease in directional (coherent) reflection does not improve the quality of the ARC coating. Density variations are the main factor that reduces layer efficiency.

An important conclusion of the dissertation was to determine the dependence of the quality or efficiency of the MgF<sub>2</sub> AR layers on the deposition temperature. The results of the research

clearly indicated an increase in the efficiency of AR systems for higher temperatures of the coating application process. Similarly, for other oxide and fluoride layers, better AR properties of the layered QWOT system are obtained at a higher deposition temperature. At higher temperatures, the interlayer roughness is lower, and thus the diffusion scattering is lower.

The efficiency of AR layered systems was definitely higher when the process of their deposition was assisted by ion cannons (LION or APS). Their use allowed to obtain densely packed layers with sharp interfacial boundaries. In such systems, the diffusion scattering of light practically disappeared, which significantly affected the quality of the produced coatings. Three-layer and two-layer systems based on SiO<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> presented in the paper showed good anti-reflective properties in the visible range of the electromagnetic spectrum, which makes them good candidates for use as AR coatings in other applications as well.

## Literatura

1. S.O. Heavens, Optical properties of thin solid films, 2nd Edition, Dover Publications, 2011.
2. O. Heavens, Handbook of Thin Film Materials, Academic Press, 2012.
3. L. Derbali, H. Ezzaouia, Efficiency improvement of multicrystalline silicon solar cells after surface and grain boundaries passivation using vanadium oxide, Materials Science and Engineering B, 177, 2012, 1003–1008.
4. N.-G. Park, Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology, Materials Today, 18 [2], 2015, 65–72.
5. L.M. Peter, Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 369, 2011, 1840–1856; Yukihiro Ozaki, Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation, and Applications Springer, 2021.
6. Mitsuo Tasumi, Introduction to Experimental Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Practical Methods, Wiley, 2014.
7. K. Rao, Narahari, Infrared Spectroscopy. Ohio State Univ Columbus Dept of Physics, 1971.
8. J. Peatross, M. Ware, Physics of light and optics, Brigham Young University, 2015.
9. Handbook of optics, Optical Society of America, Third Edition, 5 Volume Set, McGraw Hill Education Europe, 2010.
10. W.S.C. Chang, Principles of optics for engineers, Cambridge University Press, 2015.
11. L. Ward, The optical constants of bulk materials and films, second edition, IOP Publishing Ltd. 1998.
12. J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, John Wiley & Sons Ltd., 2005.
13. C.K. Carniglia, Scalar scattering theory for multilayer optical coatings, Optical Engineering, Vol. 18(2), 1979, 182104.
14. J.A. Dobrowolski et al., Toward perfect antireflection coatings: numerical investigation, Appl. Opt., 41, 2002, 3075–3083.
15. D. Poitras, J.A. Dobrowolski, Toward perfect antireflection coatings, 2, Theory. Appl. Opt., 43, 2004, 1286–1295.
16. D.T. Wei, H.R. Kaufman, Ch.-Ch. Lee, Thin films for optical systems, Marcel Dekker, Inc., 1995.
17. P. Beckmann, A. Spizzichino, The scattering of electromagnetic waves from rough surfaces, Artech House, Norwood MA, 1987.
18. J.C. Stover, Optical Scattering: Measurement and Analysis, 2nd ed., SPIE Press, Bellingham, 1995.
19. S. Calnan, Applications of Oxide Coatings in Photovoltaic Devices, Coatings, 4, 2014, 162–202.
20. K. Marszałek, P. Winkowski, M. Marszałek, Antireflective bilayer coatings based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film for UV region, Materials Science-Poland, 33, 2015, 6–10.
21. H. Davies. The reflection of electromagnetic waves from a rough surface. Proceedings of the IEE, Part IV: Institution Monographs, 1954.
22. J.C. Stover, Optical Scattering: Measurement and Analysis, 2nd ed., SPIE Press, Bellingham, 1995.

23. M. Born, E. Wolf, Principles of optics, Cambridge University Press 2019 Pergamon Press, London New York–Paris–Los Angeles, 1959.
24. F. Wooten, Optical properties of solids, Academic Press, 1972.
25. M. Fox, Optical properties of solids, Oxford University Press, 2010.
26. M. Kerker. The scattering of light and other electromagnetic radiation, Academic Press, New York, 1969.
27. J.M. Bennett, L. Mattsson, Introduction to surface roughness and scattering, second edition, OSA, Washington, D.C., 1999.
28. A.T. Young, Rayleigh scattering, Applied Optics, 20(4), 1981, 533–535.
29. J. Petykiewicz, Optyka falowa, PWN, Warszawa 1986.
30. J. Weysenhoff, Zasady elektromagnetyki i optyki klasycznej, PWN, Warszawa 1971.
31. R.E. Hummel, K.H. Guenfcer (eds.), Handbook of optical properties, vol. 1, CRC Press, Boca Raton–London–Tokyo 1995.
32. J.W. Goodman, Optyka statystyczna, PWN, Warszawa 1993.
33. L.F. Pedrotti, L.M. Pedrotti, L.S. Pedrotti, Introduction to Optics, Cambridge University, 2017.
34. J. Weysenhoff, Zasady elektromagnetyki i optyki klasycznej, PWN, Warszawa 1971.
35. S.G. Tomlin, Optical reflection and transmission formulae for thin films, British Journal of Applied Physics, 1, 1968, 1667–1671.
36. J. Singh (ed.), Optical properties of condensed matter and applications, John Wiley & Sons Ltd., New York 2019.
37. R.E. Hummel, K.H. Guenfcer (eds.), Handbook of optical properties, vol. 1, CRC Press, Boca Raton–London–Tokyo 1995.
38. H. Friedrich, Scattering Theory, Springer Nature, 2014.
39. C.C. Sung, Scattering of electromagnetic waves from a rough surface, Appl. Phys. Lett., 28, 1976, 429.
40. RefractiveIndex.INFO – Refractive index database.
41. Gladstone-Dale Relationships, webmineral.com (Retrieved 11.02.2020).
42. E. Mach, Physical Optics, Concepts, Optical Elements, and Techniques The Principles of Physical Optics: An Historical and Philosophical Treatment (Dover Books on Physics), Dover Publications, 2003 (reprint from 1931 original publication).
43. J. Li, S.-T. Wu, Extended cauchy equations for the refractive indices of liquid crystals, Journal of Applied Physics, 95(3), 2004, 896.
44. E. Stoubou et al., A comparative study on the use of the extended-Cauchy dispersion equation for fitting refractive index data in crystals, Optical and Quantum Electronics, 45(8), 2013, 837–859.
45. N.P. Bansal, R.H. Doremus, Handbook of glass properties, Elsevier, 2013.
46. H. Bach, N. Neuroth, The Properties of Optical Glass, Springer, 1998.
47. H.J. Hoffmann, Optical Glasses Encyclopedia of Materials, Science and Technology, 2001, 6426–6441.
48. D.L. Griscom, Optical properties and structure of defects in silica glass, Journal of the Ceramic Society of Japan, 99, 1991, 923–942.
49. J. Peatross, M. Ware, Physics of Light and Optics, Brigham Young University, 2015.
50. S. Calnan, Applications of Oxide Coatings in Photovoltaic Devices, Coatings, 4, 2014, 162–202.
51. D.E. Aspnes, Optical properties of thin films, Thin Solid Films, 89(3), 1982, 249.
52. P. Yeh, Optical waves in layered media, John Wiley & Sons, 2005.

53. B.M. Damiani et al., Development of RIE-textured silicon solar cells, Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-2000, IEEE, 2000.
54. R.F. Bunshah (ed.), Deposition Technologies for Films and Coatings: Developments and Applications, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1982.
55. Kwang-Leong Cho, Chemical Vapour Deposition (CVD) Advances, Technology and Applications, 2019.
56. B.E. Yoldas, D.P. Partlow, Wide spectrum antireflective coating for fused silica and other glasses. *Appl. Opt.*, 23, 1984, 1418–1424.
57. T. Mahalingam, M. Radhakrishnan, C. Balasubramanian, Dielectric of properties of lanthanum fluoride thin films *Thin Solid Films*, Volume 59, 1979, 221–229.
58. U. Kaiser et al., Structure of thin fluoride films deposited on amorphous substrates, *Thin Solid Films*, 217, 1992, 7–16.
59. H.K. Pulker, Stress measurements and calculations for vacuum-deposited MgF<sub>2</sub> films, *Thin Solid Films*, 58, 1979, 371–376.
60. Lehmann, Information about the microcrystalline structure from the IR reflection spectra of thin UV optical films: NdF<sub>3</sub> and MgF<sub>2</sub>, *Thin Solid Films*, 230, 1993, 55–58.
61. Zs. Czigány, M. Adamik, N. Kaiser, 248 nm laser interaction studies on LaF<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub> optical coatings by cross-sectional transmission electron microscopy, *Thin Solid Films*, 312, 1998, 176–181.
62. L.V. Mercaldo et al., Optical performance of Ag-based back reflectors with different spacers in thin film Si solar cells, *Energy Procedia*, 84, 2015, 221–227.
63. J.D. Bass et al., Thermally Induced Porosity in CSD MgF<sub>2</sub>-Based Optical Coatings: An Easy Method to Tune the Refractive Index. *Chemistry of Materials*, 20(17), 2008, 5550–5556.
64. A. Zoeller, S. Beisswenger, R. Goetzelmann, K. Matl, Plasma ion-assisted deposition: a novel technique for the production of optical coatings, *Proceedings V2253 International Symposium On Optical Interference Coatings | 5–10 JUNE 1994*.
65. M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy From Research to Mass Production*, Elsevier, 2018.
66. G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing 1<sup>st</sup> Edition*, Academic Press, 1990.
67. T. Kääriäinen, D. Cameron, M. Kääriäinen, A. Sherman, *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications*, 2nd Edition, Wiley, 2013.
68. Xinglong Chen et al., Designing an excellent deep-ultraviolet birefringent material for light polarization, *Journal of the American Chemical Society*, 140, 2018, 16311–16319.
69. X. Chen, S.S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, *Chemical Reviews*, 107 (7), 2007, 2891–2959.
70. B. Walter, *Titanium Dioxide: Diverse Applications*, States Academic Press, 2022.
71. H.M. Ali, *Titanium Dioxide – Advances and Applications*, Intech Open, 2002.
72. V.I. Lakshmanan, A. Bhowmick, A. Halim, *Titanium Dioxide – Production, Properties and Applications* In book: *Titanium Dioxide: Chemical Properties, Applications and Environmental Effects*, Nova Science Publisher, 2014.
73. M. Schneider, M. Philip, W. Beall Fowler, Band structure and optical properties of silicon dioxide, *Physical Review Letters*, 36, 1976, 425.
74. N.M. Ravindra, J. Narayan, Optical properties of amorphous silicon and silicon dioxide, *Journal of Applied Physics*, 60, 1986, 1139–1146.
75. A.G. Aberle, Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 65, 2001, 239–248.

76. Yn Xu, W.Y. Ching, Electronic and optical properties of all polymorphic forms of silicon dioxide, *Physical Review*, B 44, 1991, 1104.
77. H.R. Philipp, Silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) (glass), *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, 1997, 749–763.
78. D.L. Griscom, Optical properties and structure of defects in silica glass, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 99, 1991, 923–942.
79. W.D. Kingery, *Structure and Properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics*, American Ceramic Society, 1984, 852.
80. K. Marszałek, P. Winkowski, Wide band antireflective coatings Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / HfO<sub>2</sub> / MgF<sub>2</sub> for UV region, *The Electron Technology Conference SPIE 8902*, 2013.
81. R. Thielsch, A. Gatto, J. Heber, N. Kaiser, A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HfO<sub>2</sub> single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition *Thin Solid Films*, 410, 2002, 86–93.
82. K. Marszałek, P. Winkowski, Wide band antireflective coatings Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / HfO<sub>2</sub> / MgF<sub>2</sub> for UV region, *The Electron Technology SPIE Conference 8902*, 2013.
83. W.D. Kingery, *Structure and Properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics*, American Ceramic Society, 1984, 852.
84. J.E. Mahan, *Physical vapor deposition of thin films*, 2000.
85. A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez and G. Pinto, Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands, *Coatings*, 8, 2018, 402.
86. A. Baptista et al., On the physical vapour deposition (PVD): evolution of magnetron sputtering processes for industrial applications, *Procedia Manufacturing*, 17, 2018, 746–757.
87. D.B. Chrisey, G.K. Hubler (eds.), *Pulsed laser deposition of thin films*, 1994.
88. A.B. Shafer, R. Megill, L. Droppleman, Optimization of the Czerny–Turner Spectrometer, *Journal Of The Optical Society Of America*, 54, 1964, 879–887.
89. Jing Zhong, Yuan Zhang, Guang Jin, High performance Czerny–Turner imaging spectrometer with aberrations corrected by tilted lenses, *Optics Communications*, 338, 2015, 73–76.
90. L. Hanssen, Integrating-sphere system and method for absolute measurement of transmittance, reflectance, and absorptance of specular samples, *Applied Optics*, Vol. 40(19), 2001, 3196–3204.
91. J. Workman Jr., A.W. Springsteen, *Applied spectroscopy*, Academic Press, 1998.
92. J.C. Stover, *Optical Scattering: Measurement and Analysis*, 2nd ed., SPIE Press, Bellingham, 1995.
93. R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1987.
94. H. Fujiwara (ed.), *Spectroscopic ellipsometry: Principles and applications*, John Wiley & Sons, 2007.
95. W. Wendlandt, H.G. Hecht, *Reflectance spectroscopy*, J. Wiley Interscience, 1966.
96. J.M. Palmer, *The measurement of transmission, absorption, emission, and reflection*, *Handbook of Optics* American Institute of Physics, New York 1997.
97. C.K. Carniglia, Scalar scattering theory for multilayer optical coatings, *Optical Engineering*, 18(2), 1979, 182104.
98. S.K. Sharma, *Elastic Scattering of Electromagnetic Radiation: Analytic Solutions in Diverse Backgrounds*, CRC Press, 2018.
99. C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, New York: Wiley, 1998.

100. H.C. van der Hulst, *Light scattering by small particles*, New York, Dover Publications, 1981, 470.
101. ANSI/ASME 1985. Standard B46.1-1985, *Surface Texture (Surface Roughness, Waviness, and Lay)*, Am. Soc. Mech. Eng., New York.
102. H.E. Bennett, J.O. Porteus, Relation between surface roughness and specular reflectance at normal incidence, *Opt. Soc. Am.*, 51, 1961, 123.
103. J.M. Elson, J.M. Bennett, Vector scattering theory, *Opt. Eng.*, 18, 1979, 116.
104. P. Debye, Molecular-weight Determination by Light Scattering, *Journal of Physical Chemistry*, 51, 1947, 18–32.
105. T. Mahalingam, M. Radhakrishnan, C. Balasubramanian, Dielectric of properties of lanthanum fluoride thin films, *Thin Solid Films* 59(2), 1979, 221–229.
106. M.H. Liu et al., Microstructure related properties of lanthanum fluoride films deposited by molybdenum boat evaporation at 193 nm, *Thin Solid Films*, 492, 2005, 45–51.
107. D. Franta, I. Ohlídal, D. Nečas, F. Vižd'a, O. Caha, M. Hason, P. Pokorný, Optical characterization of HfO<sub>2</sub> thin films, *Thin Solid Films*, 519, 2011, 6085–6091.
108. K. Marszałek, J. Jaglarz, B. Sahraoui, P. Winkowski, J. Kanak, Study of structure and antireflective properties of LaF<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and LaF<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> trilayers for UV applications, *Materiały konferencyjne Optical Materials*, 39, 2015, 1–7.
109. D.E. Aspnes, J.B. Theeten, J.B. Theeten, F. Hottier, Investigation of effective medium models of microscopic surface roughness by spectroscopic ellipsometry, *Phys. Rev.*, B20, 1979, 3292.
110. K. Marszałek, P. Winkowski, M. Marszałek, Antireflective bilayer coatings based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film for UV region, *Material Science – Poland*, 33, 2015, 6–10.
111. J. Yuan, L. Yuan, H. He, K. Yi, Z. Fan, Influence of ZrO<sub>2</sub> in HfO<sub>2</sub> on reflectance of HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> multilayer at 248 nm prepared by electron-beam evaporation, *Applied Surface Science*, 254, 2008, 4864–4867.
112. U. Kaiser et al., Structure of thin fluoride films deposited on amorphous substrates, *Thin Solid Films*, 217, 1992, 7–16.
113. J.A. Woollam, *Complete EASE data analysis manual*, J.A. Woollam Co, Inc., 2017.
114. M. Sayer, K. Sreenivas, *Ceramic thin films: fabrication and applications*. Science, 247(4946), 1990, 1056–1060.
115. H.A. Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, 5th Edition, 2017.
116. H. Bach, D. Krause, *Thin Films on Glass*, Springer, 2010.
117. A. Jacobo-Martín, J.J. Hernández, E. Solano, M.A. Monclús, J.C. Martínez, D.F. Fernandes, P. Pedraz, J.M. Molina-Aldareguia, T. Kubart, I. Rodríguez, Resilient moth-eye nanoimprinted antireflective and self-cleaning TiO<sub>2</sub> sputter-coated PMMA films, *Applied Surface Science*, 585, 2022, 152653.
118. A. Abu-Shamleh, H. Alzubi, A. Alajlouni, Optimization of antireflective coatings with nanostructured TiO<sub>2</sub> for GaAs solar cells, *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*, 43, 2021, 100862.
119. E. Zäll, S. Karlsson, M. Järn, J. Segervald, P. Lundberg, T. Wågberg, Durability of antireflective SiO<sub>2</sub> coatings with closed pore structure, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 261, 2023, 112521.
120. X. Sun, L. Li, X. Xu, G. Song, J. Tu, P. Yan, W. Zhang, K. Hu, Preparation of hydrophobic SiO<sub>2</sub>/PTFE sol and antireflective coatings for solar glass cover, *Optik*, 212, 2020, 164704.
121. S.R.S.P.K. Vemuri, M. Kumar, N. Kumari, A.L. Sharma, Spectroscopic and morphological studies of SiO<sub>2</sub> graded index thin films fabricated at oblique incidence angles, *Optical Materials*, 99, 2020, 109560.



122. N. Chundi, B. Das, C.S.R. Kolli, S.P. Madiwala, S. Koppoju, E. Ramasamy, S. Shanmugasundaram, Single layer hollow MgF<sub>2</sub> nanoparticles as high-performance omnidirectional broadband antireflective coating for solar application, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 215, 2020, 110680.
123. C. Ma, C. Zhao, J. Liu, Z. Liu, Y. Chen, Effect of SF<sub>6</sub> flow ratio on microstructure and properties of MgF<sub>2</sub> thin films prepared by magnetron sputtering, *Chemical Physics Letters*, 762, 2021, 138086.
124. K.Kh. Nussupov, N.B. Beisenkhanov, S. Keinbay, A.T. Sultanov, Silicon carbide synthesized by RF magnetron sputtering in the composition of a double layer antireflection coating SiC/MgF<sub>2</sub>, *Optical Materials*, 128, 2022, 112370.
125. S.B. Khan, Z. Zhang, S.L. Lee, Single component: Bilayer TiO<sub>2</sub> as a durable antireflective coating, *Journal of Alloys and Compounds*, 834, 2020, 155137.
126. C. Tao, L. Zhang, Fabrication of multifunctional closed-surface SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> antireflective thin films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 585, 2020, 124045.
127. H. T. Tran, C. H. Mai, T. T. N. Thi, T. M. Tran, D. T. Nguyen, X. A. Trinh, D. H. Vu, Q. K. Dang, V. G. Nguyen, D. C. Nguyen, Characterization of closed-surface antireflective TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films for application in solar-panel glass, *Materials Letters*, 326, 2022, 132921.
128. M. Jacobs, Y. De Vos, V. Middelkoop, Thickness controlled SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel coating by spraying, *Open Ceramics*, 6, 2021, 100121.
129. S. Nauryzbekova, K. Nussupov, D. Bakranova, Simulation of Antireflective coatings system based on Porous Si/DLC and SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> for Si solar cells, *Materials Today: Proceedings*, 49, 6, 2022, 2474–2477.
130. A.A. Ahmad, Q.M. Al-Bataineh, A.M. Alsaad, T.O. Samara, K.A. Al-izzy, Optical properties of hydrophobic ZnO nano-structure based on antireflective coatings of ZnO/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> thin films, *Physica B: Condensed Matter*, 593, 2020, 412263.
131. X. Sun, X. Xu, G. Song, J. Tu, L. Li, P. Yan, W. Zhang, K. Hu, Preparation of MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> coating with broadband antireflective coating by using sol-gel combined with electron beam evaporation, *Optical Materials*, 101, 2020, 109739.
132. X. Sun, J. Tu, L. Li, W. Zhang, K. Hu, Preparation of wide-angle and abrasion-resistant multi-layer antireflective coatings by MgF<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> mixed sol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 2020, 125106.

## Publikacje Paweł Winkowski

1. K. Marszałek, P. Winkowski, Wide band antireflective coatings Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> for UV region, The Electron Technology Conference 2013, volume No. 8902 SPIE.
2. P. Winkowski, G. Stawowy, Wykrywanie nieszczelności dachów płaskich, Dachy Płaskie, (18) 1/2013, 18–20.
3. K. Marszałek, P. Winkowski, J. Jaglarz, Optical Properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> antireflective coatings, Materials Science – Poland, January 2014, volume 32, 80–87.
4. K. Marszałek, P. Winkowski, M. Marszałek, Antireflective bilayer coatings based on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film for UV region, Material Science – Poland 2015, Volume 33, Issue 1, 6–10.
5. K. Marszałek, P. Winkowski, A. Małek, Deposition and optical properties of the LaF<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> antireflective coatings, Vacuum Technique & Technology 2014, 68–82.
6. M. Gawliński, J. Duenas-Dobrowolski, Badania nad przemieszczaniem się smaru w szczelinie płasko-równoległej, Wydawnictwa Centrum Badań i Dozoru Górnictwa Podziemnego, 2015.
7. K. Marszałek, J. Jaglarz, B. Sahraoui, P. Winkowski, J. Kanak, Study of structure and antireflective properties of LaF<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and LaF<sub>3</sub>/HfO<sub>2</sub>/MgF<sub>2</sub> trilayers for UV applications, Materiały konferencyjne Optical Materials, 39, 2015, 1–7.
8. A. Małek, K. Marszałek, P. Winkowski, K. Woźny, LabVIEW controller for storage results and control parameters of low thickness antireflection coatings deposition processes, Elektronika 1/2016, volume 55, No 2, 31–34.
9. K. Marszałek, A. Małek, P. Winkowski, The GdF<sub>3</sub>/MgF<sub>2</sub> bilayer as an antireflective narrow band UV filter, Optica Applicata 2016, Vol. XLVI, No. 2.
10. J. Jaglarz, P. Dulian, P. Karasiński, P. Winkowski, Scattering Phenomena in Porous Sol-Gel-Derived Silica Films Coatings 2020, 10(6), 509.

## Symbole

$B$  – wektor pola magnetycznego

$c$  – prędkość światła

$d$  – długość

$E$  – wektor pola elektrycznego

$E_{IT}$  – moduł Younga

$H_{IT}$  – twardość

$I$  – natężenie fali

$k$  – stała materiałowa (współczynnik ekstynkcji)

$n$  – współczynnik załamania ośrodka

$p$  – ciśnienie

$P$  – moc rozproszenia

$R$  – współczynnik odbicia

$S$  – wektor Poyntinga

$T$  – okres fali

$v$  – prędkość fazowa rozchodzenia się fali

$\alpha$  – współczynnik absorpcji

$\varepsilon$  – przenikalność elektryczna ośrodka

$\theta$  – kąt padania światła

$\lambda$  – długość fali

$\mu$  – przenikalność magnetyczna ośrodka

$\sigma$  – chropowatość

$\omega$  – prędkość kołowa fali

$\Omega$  – kąt rozproszenia