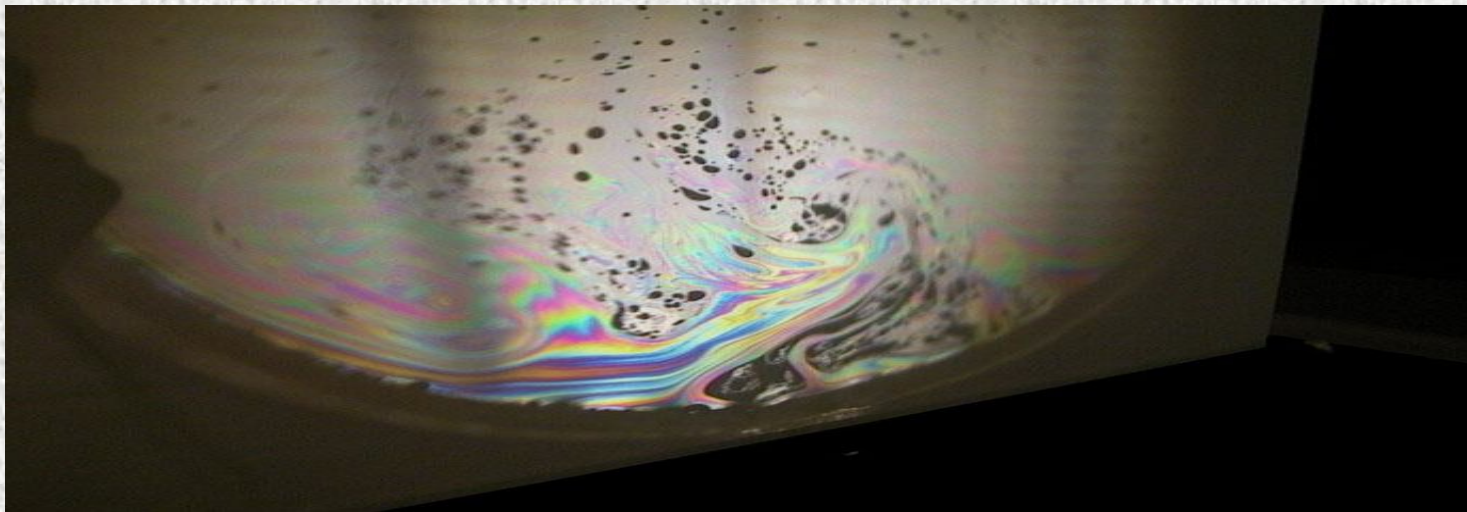
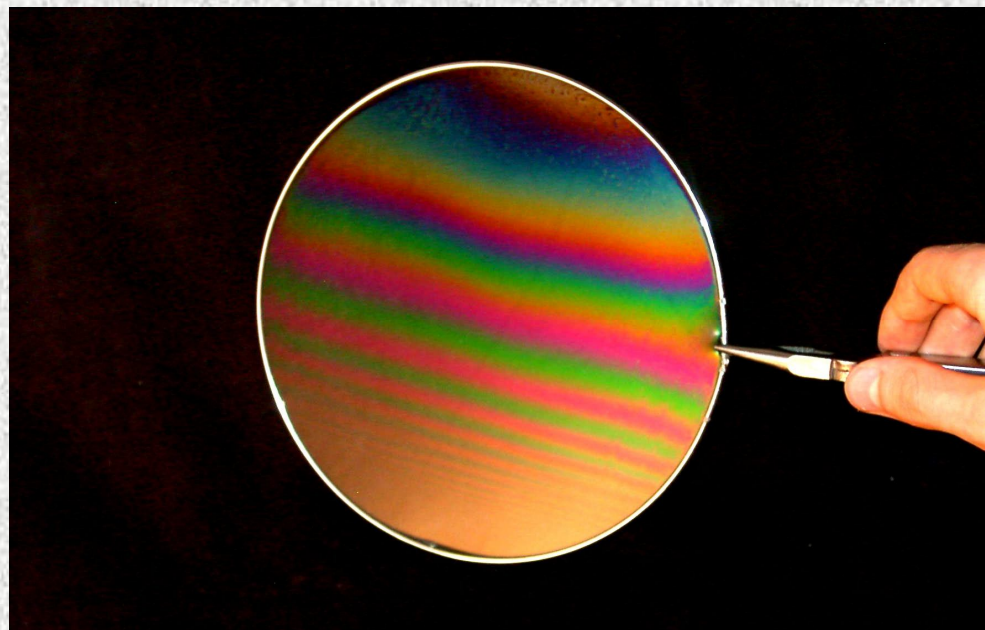




Powłoki cienkowarstwowe



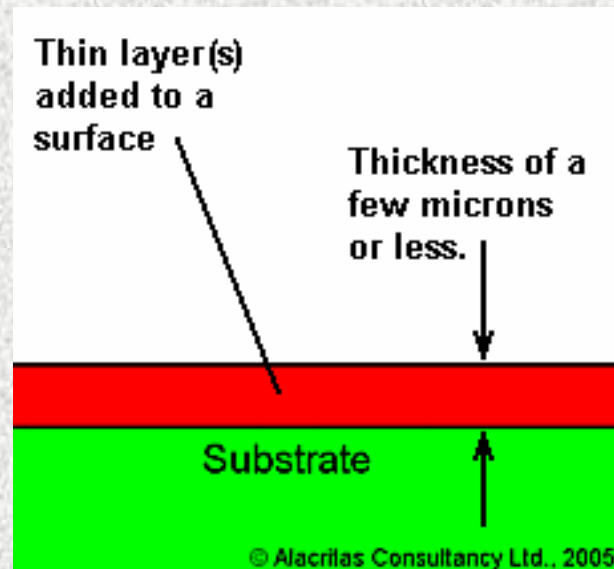
Optyka cienkich warstw jest działem optyki, która dotyczy zjawisk zachodzących w strukturach złożonych z bardzo cienkich warstw różnych materiałów. Aby badana struktura spełniała ten warunek, grubość pojedynczej warstwy musi być rzędu długości fali światła, czyli dla światła widzialnego około kilkuset nanometrów.

Warstwy tej grubości mają specyficzne własności optyczne związane z dyfrakcją i interferencją światła oraz z różnicami w wartościach współczynnika załamania światła poszczególnych cienkich warstw, podłoża i powietrza. Te efekty mają wpływ zarówno na odbicie światła jak i jego przechodzenie przez obiekt.

Technika cienkowarstwowa umożliwia modyfikacje powierzchni różnych materiałów, zwiększając ich odporność mechaniczną, chemiczną i podwyższając walory estetyczne. Pozwala na uzyskanie miniaturowych układów elektronicznych, których własnościami można sterować albo przez grubość warstw, albo przez dobór nanoszonych materiałów. A ten sposób otrzymujemy czasem materiały, których sama przyroda nie wytworzyła.

Wstęp

- Co to jest cienka warstwa?



- Gdzie i dlaczego stosuje się cienkie warstwy?
 - Układy scalone, urządzenia optoelektroniczne, soczewki i zwierciadła, ogniwa paliwowe, rozmaite narzędzia...

Typowe zastosowania:

- Powierzchnie antyrefleksyjne
- Achromatyczne dzielniki światła
- Kolorowe filtry i filtry pasmowe
- Dzielniki światła (color selective) –zwierciadła dichroiczne
- Wąskopasmowe filtry interferencyjne
- Zwierciadła półprzepuszczalne
- Filtry cieplne
- Zwierciadła HR (high reflectivity)
- Polaryzatory
- Filtry odbiciowe
- Powłoki przeciw zarysowaniom

Zastosowania:

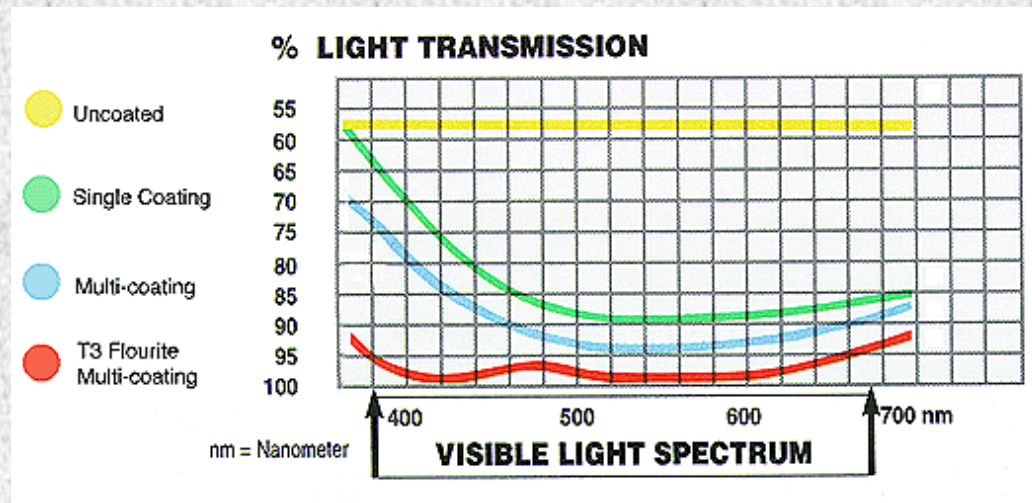
- niskoemisyjnych szybach w domach i samochodach,
- pokryciach antyrefleksyjnych, stosowanych między innymi w okularach oraz na zwierciadłach
- niektórych typów laserów półprzewodnikowych
- światłach odblaskowych w samochodach,
- precyzyjnych filtrach i zwierciadłach,
- zwierciadłach Bragga.

Optyka cienkich warstw tłumaczy zjawisko iryzacji i opalizacji występujące na:

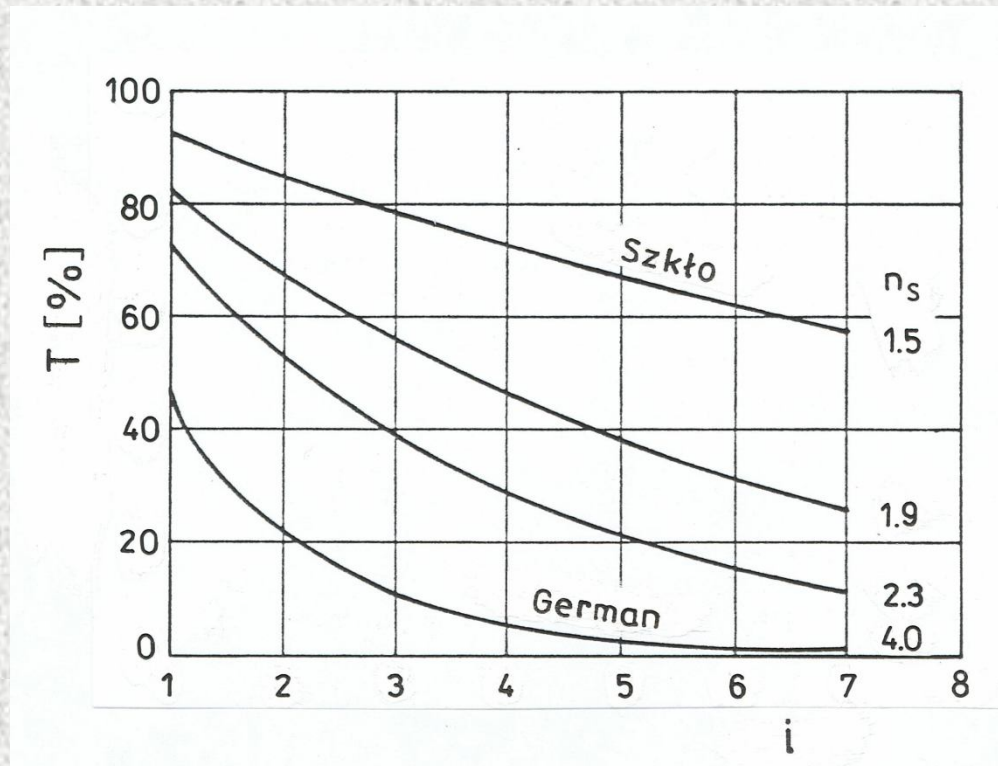
- bańkach mydlanych
- plamach benzyny
- opalach
- skrzydłach niektórych gatunków motyli
- piórach pawia

Wstęp

- Powody zastosowania powłok
 - znaczne straty energii - w układach o dużej ilości elementów optycznych (dalmierze, peryskopy, wzierniki)
 - przykład : peryskop - 12% światła wchodzącego do układu przechodzi, ok. 10% zostaje pochłonięte, 78% odbija się od powierzchni elementów optycznych
 - lornetka:



Powody zastosowania powłok



Zależność współczynnika transmisji układu optycznego zawierającego " i " elementów optycznych (np. płytek płasko-równoległych) o współczynniku załamania n_s każdy, przez które przechodzi wiązka światła, w zależności od ilości elementów (płytek), " i "

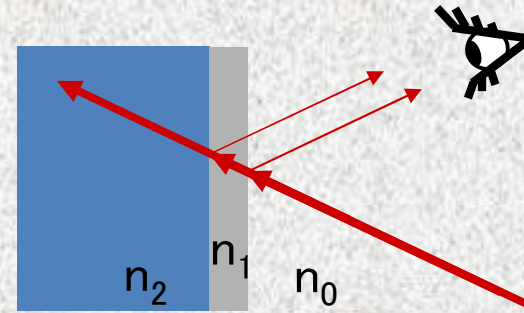
Wymagania i metody wytwarzania

- maksymalne zmniejszenie wsp. odbicia r_0 ; pożądane wartości są ujęte w normach dla poszczególnych metod powlekania w zależności od gatunków szkła;
- Dostateczna wytrzymałość mechaniczna, jak również odporność chemiczna;
- Dobra jakość powierzchni powleczonej pod względem czystości i braku wad obniżających wartość użytkową elementów optycznych.
- metody wytwarzania
 - trawienie szkła kwasami
 - otrzymywanie powłok z roztworów
 - osadzanie przez odparowanie w próżni

Warstwy antyodblaskowe

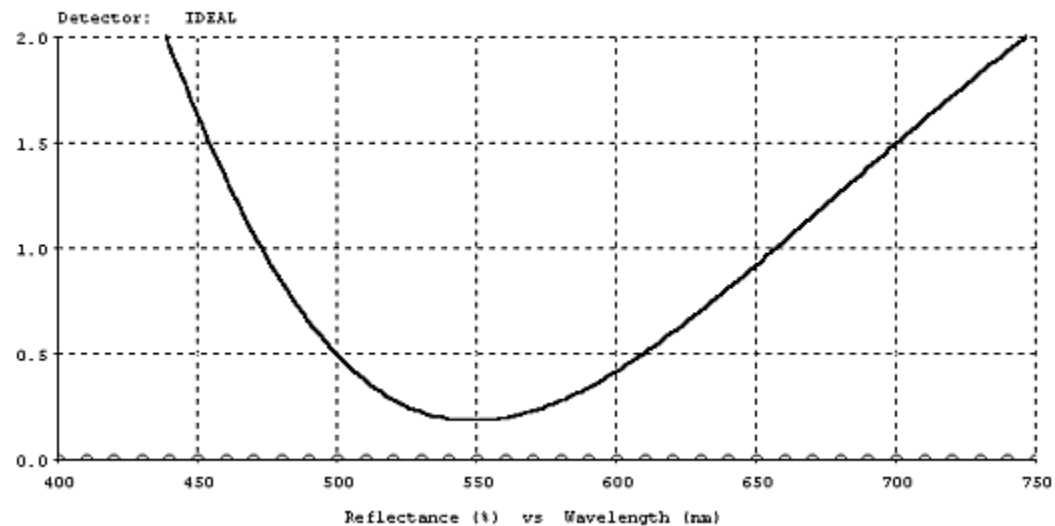
- warstwy antyodblaskowe
(interferencja destruktywna
obu odbitych wiązek)

$$r = \frac{I_1}{I_0} = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2$$

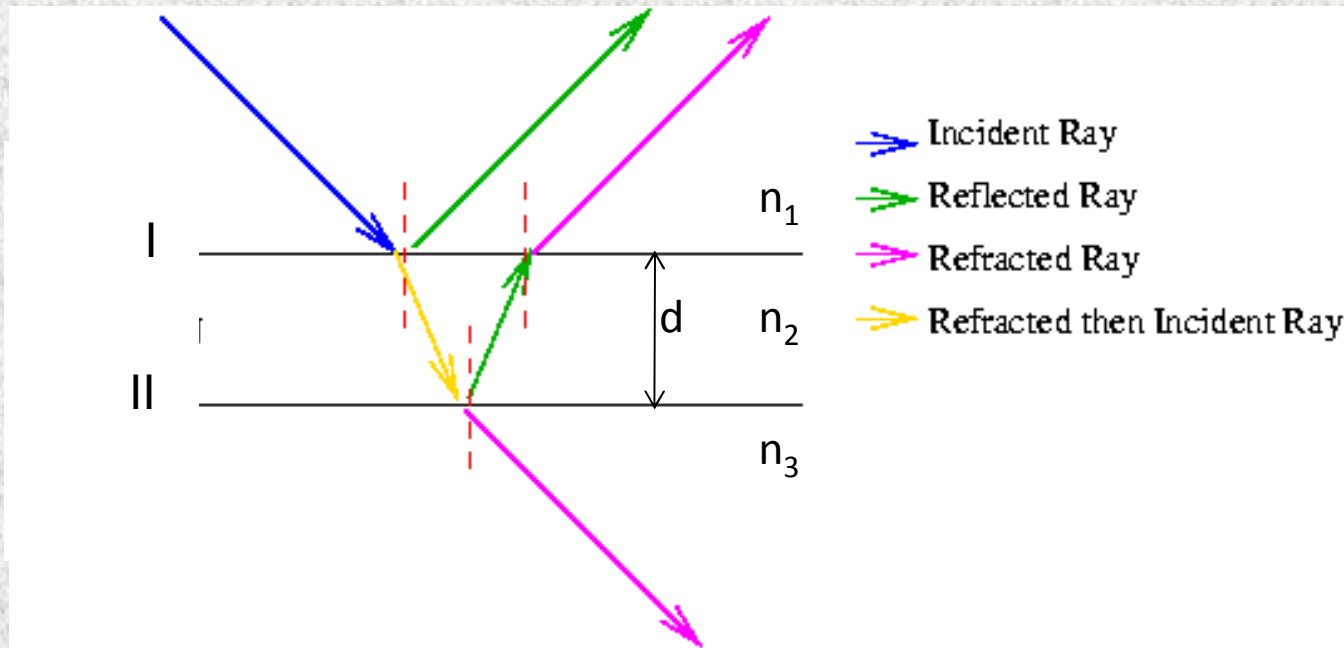


Współcz. odbicia od granicy powietrze-szkło z warstwą antyrefleksyjną
optymalizowaną dla światła widzialnego

R [%]



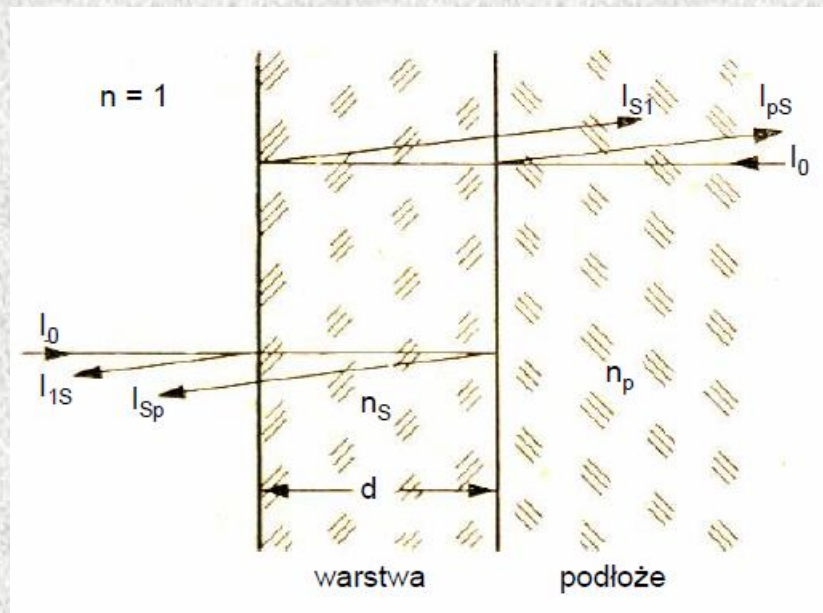
Powłoka jednowarstwowa



Zasada działania –
interferencja destruktywna fal odbitych od obu powierzchni cienkiej warstwy

dla typowych szkieł $r=4\div 7\%$

Można udowodnić, że dla pojedynczej warstwy przeciwodblaskowej AR (ang. *antireflection*) $1 < n_s < n_p$, a dla warstwy o wysokim współczynniku odbicia $1 < n_s > n_p$.



$$I_{r\lambda} = I_{1\lambda} + I_{s\lambda} + 2\sqrt{I_{1\lambda}I_{s\lambda}} \cos 4\pi \frac{n_s d}{\lambda_0}$$

Powłoka jednowarstwowa

W celu zmniejszenia $I_{r\lambda} \rightarrow 0$ przy danej długości fali λ_0 należy spełnić następujące warunki:

$$d = \frac{\lambda_0}{4n_s}(2M+1); \quad M = 0, 1, 2, \dots$$

$$I_{1\lambda} = I_{s\lambda}$$

Ponieważ $I_{0\lambda} \gg I_{1\lambda}$, stąd wystarczającym warunkiem do spełnienia równania

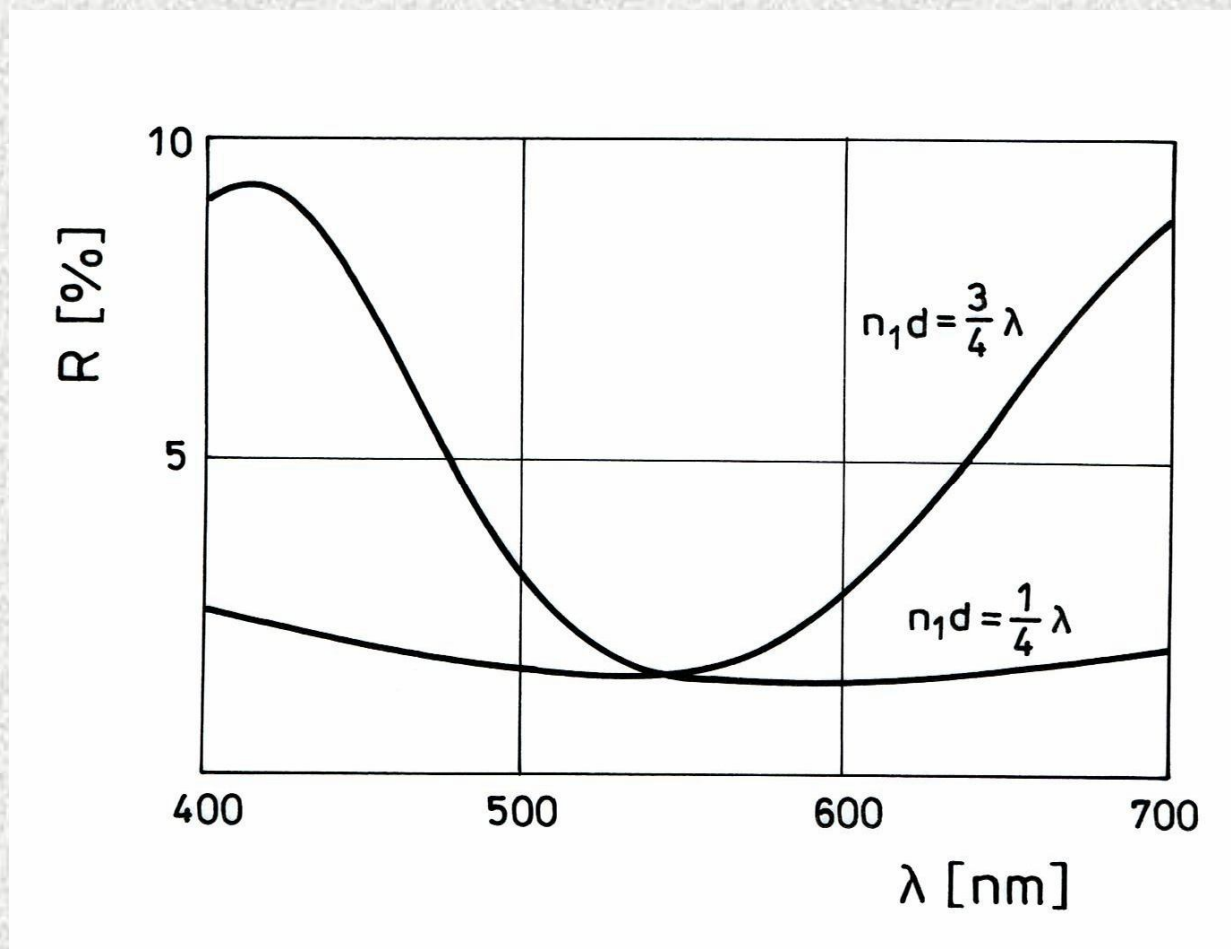
$$I_{1\lambda} = I_{s\lambda} \quad \text{będzie} \quad n_s = \sqrt{n_p}$$

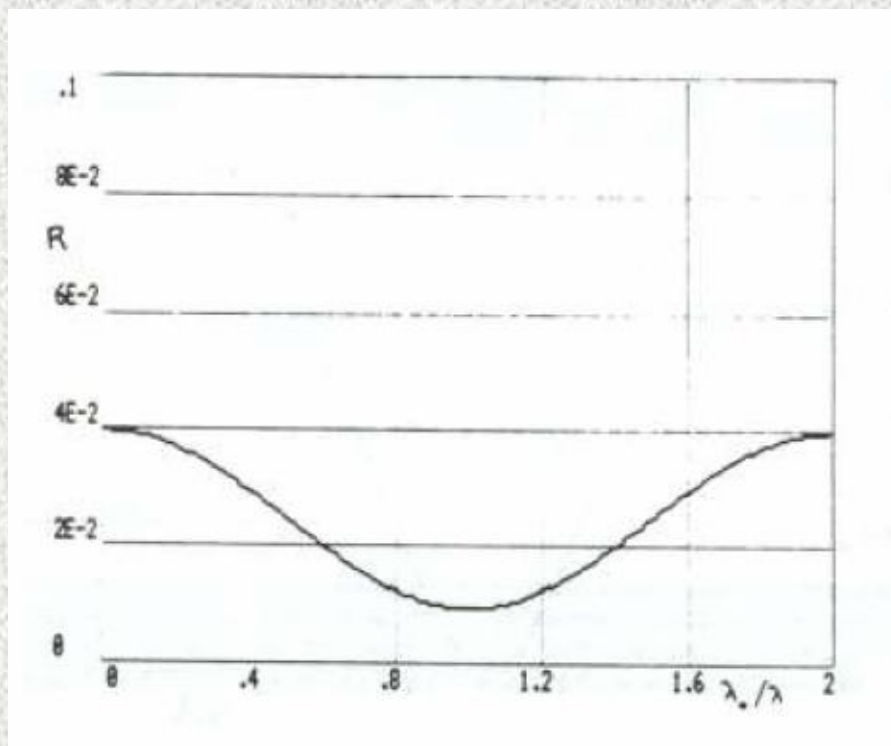
Wygaszone będzie światło o jednej długości fali (z obszaru widzialnego); inne długości fal będą osłabione, a barwa światła odbitego będzie uzupełniająca w stosunku do wygaszonej

W przyrządach wizualnych wygasza się promienie środkowej części widma ($\lambda=556\text{nm}$)
Stąd podstawowa grubość warstwy - $d=139\text{nm}$

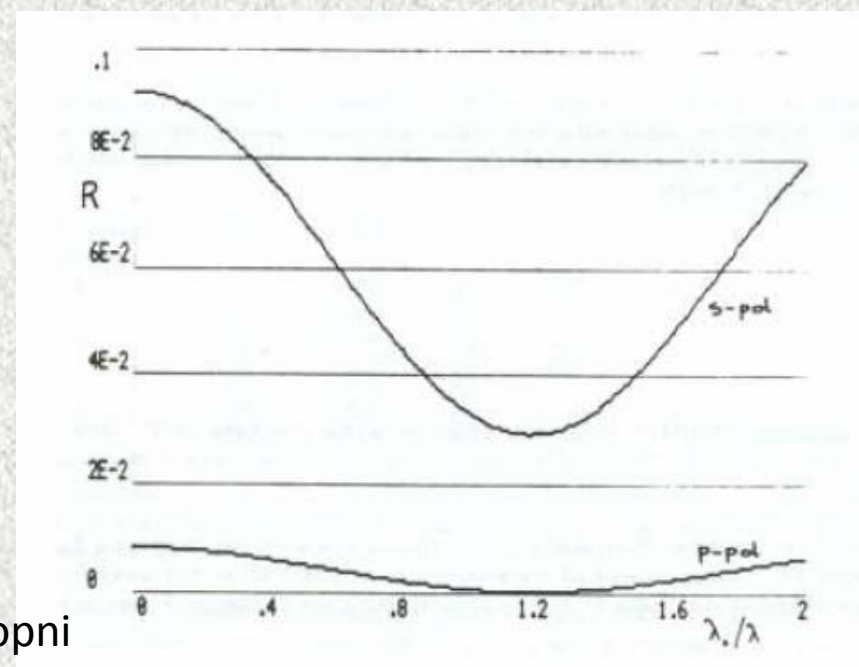
$n_2=1.2 \div 1.3$ a nie ma takich ciał stałych,
zatem nie ma powłok jednowarstwowych całkowicie przeciwoodblaskowych

Powłoka jednowarstwowa



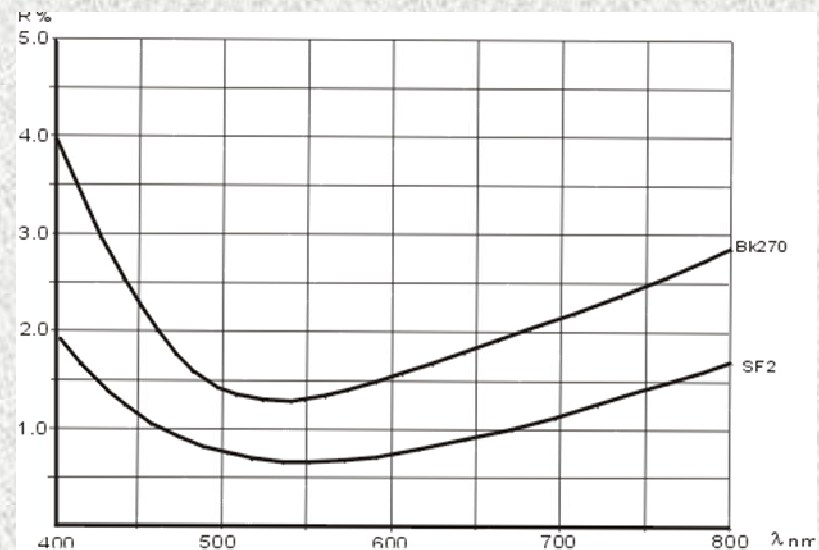


Współczynnik odbicia dla szkła
($n=1,5$) pokrytego pojedynczą
warstwą kryolitu ($n=1,35$)



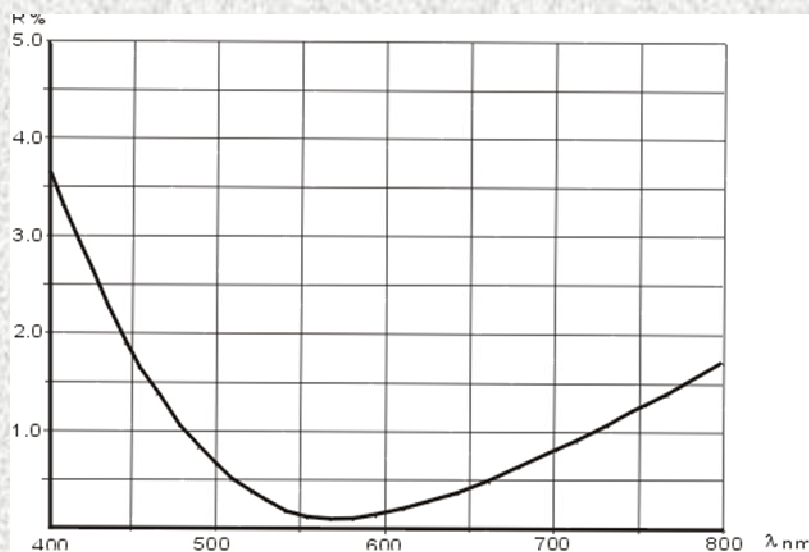
Jak wyżej, dla kąta padania 45 stopni

Powłoki jedno- i wielowarstwowe

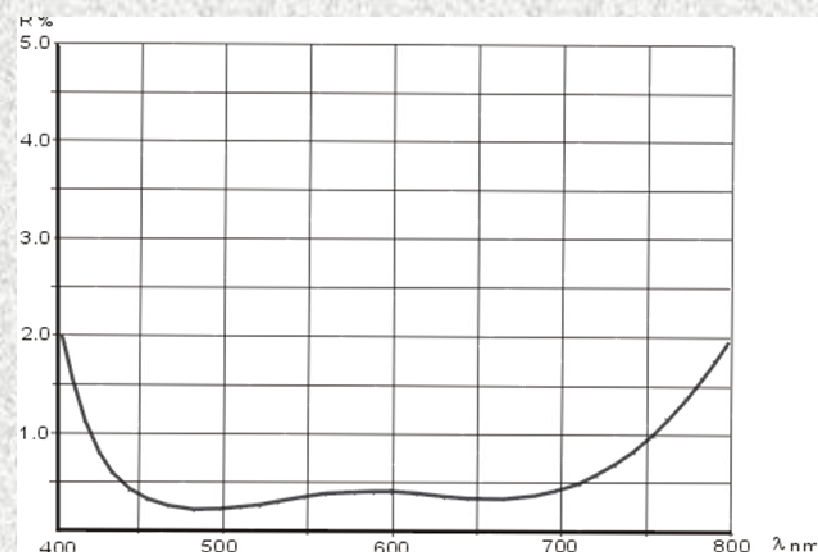


Powłoka jednowarstwowa

Powłoka dwuwarstwowa



Powłoka trójwarstwowa

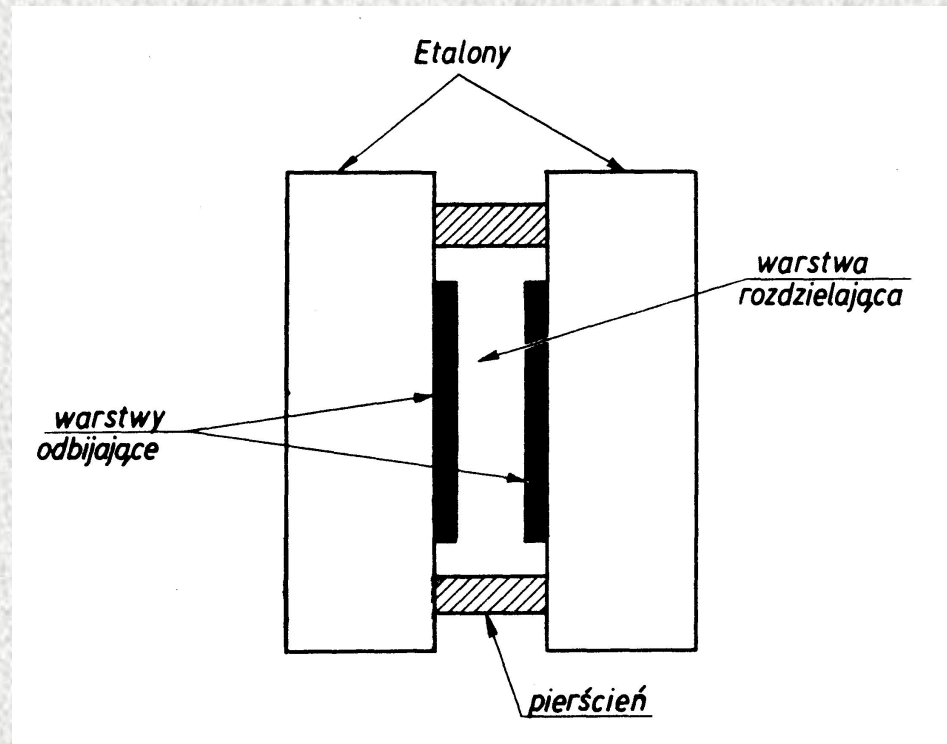


Powłoki wielowarstwowe

N	ρ (0°)	$\rho_{\parallel}$ (45°)	$\rho_{\perp}$ (45°)
0	0.312	0.174	0.454
1	0.676	0.489	0.806
2	0.874	0.737	0.942
3	0.955	0.877	0.984
4	0.984	0.945	0.995
5	0.995	0.976	0.999

Filtry interferencyjne

Interferometr Fabry-Perota

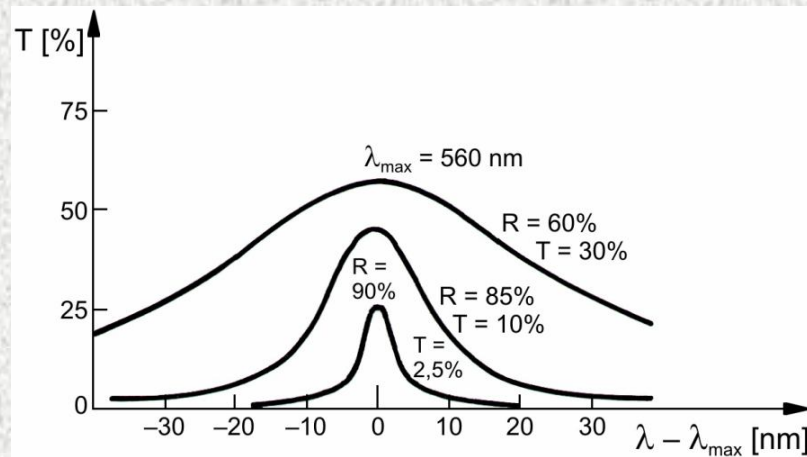
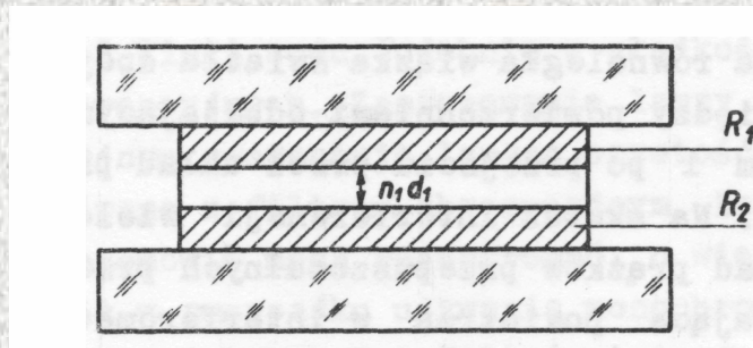


Zastosowania:

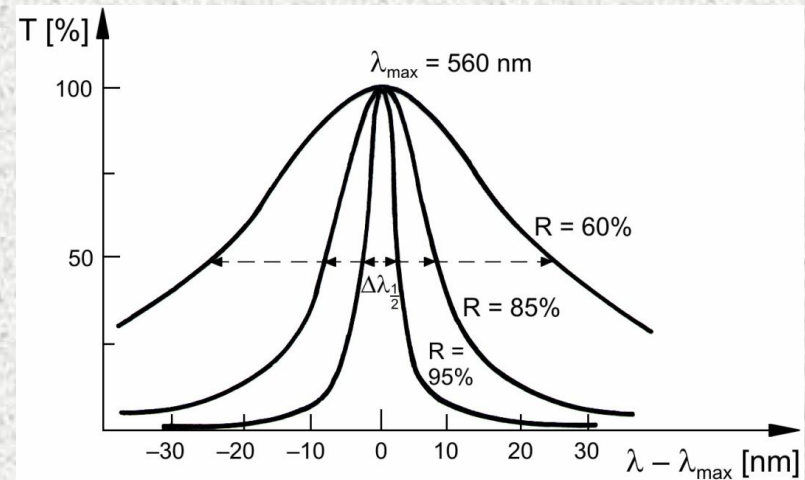
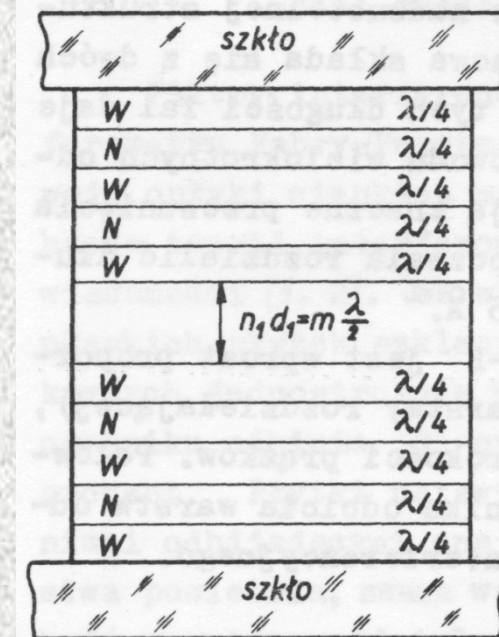
- systemy laserowe, teleskopy, mikroskopia optyczna, interferometria, obrazowanie, kolorymetria oraz spektroskopia fluorescencyjna i inne (okulary, fotografia)

Filtry interferencyjne

Metalowy

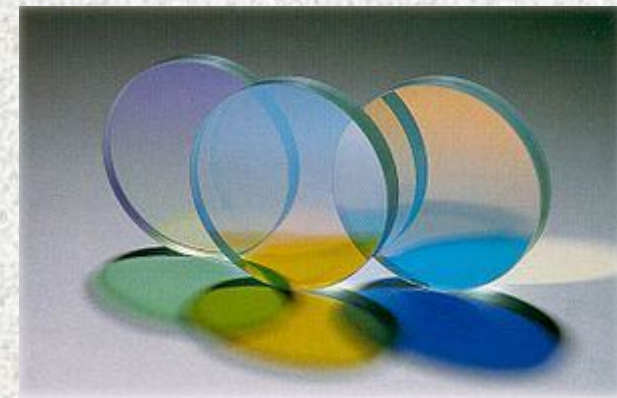


Dielektryczny

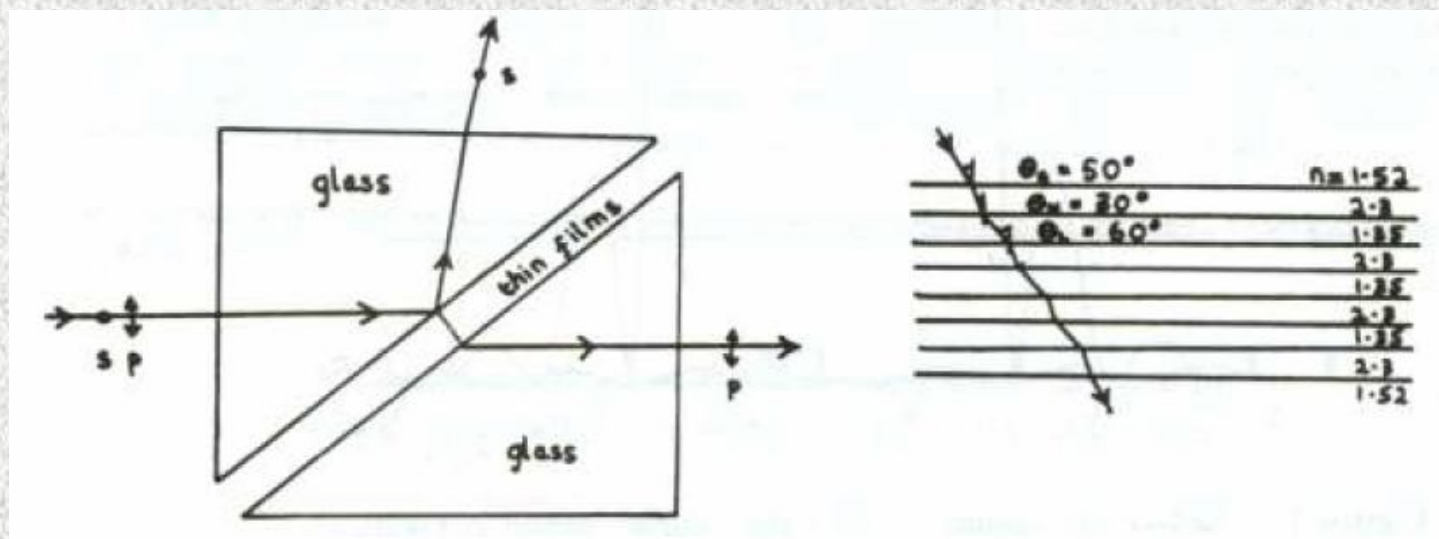
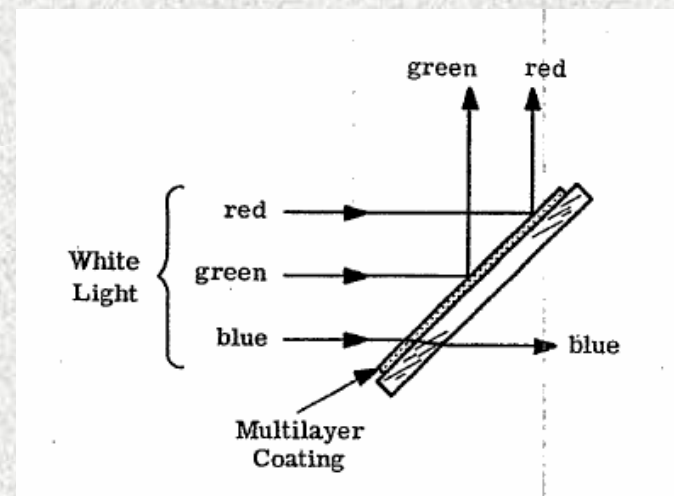
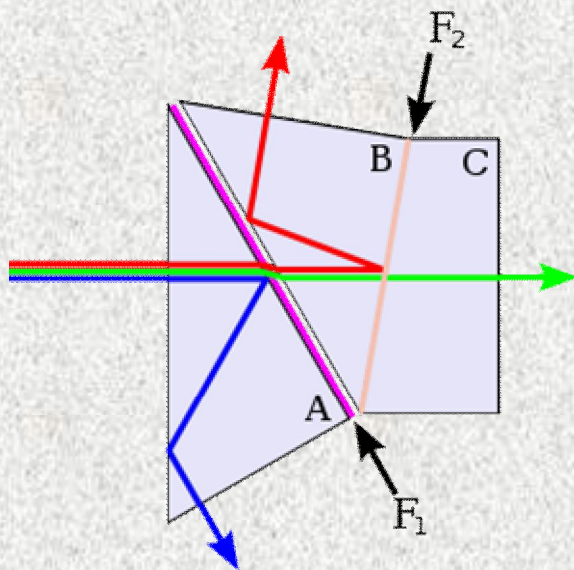


Filtr dichroiczny/zwierciadło dichroiczne

- selektywne przepuszczanie światła w danym zakresie widma a odbijania w każdym innym zakresie
- dużo lepsze właściwości selekcyjne niż filtry konwencjonalne
- Mniejsza absorpcja światła filtrowanego, co oznacza mniejsze nagrzewanie się
- Wady (Droższe niż filtry konwencjonalne,
Szkło jako materiał podstawowy jest bardziej wrażliwe na uszkodzenia mechaniczne, Cięższe w obróbce i pracy niż lżejsze plastikowe odpowiedniki)
- dzielniki wiązki (mikroskopia fluorescencyjna)
- projektory LCD
- lasery

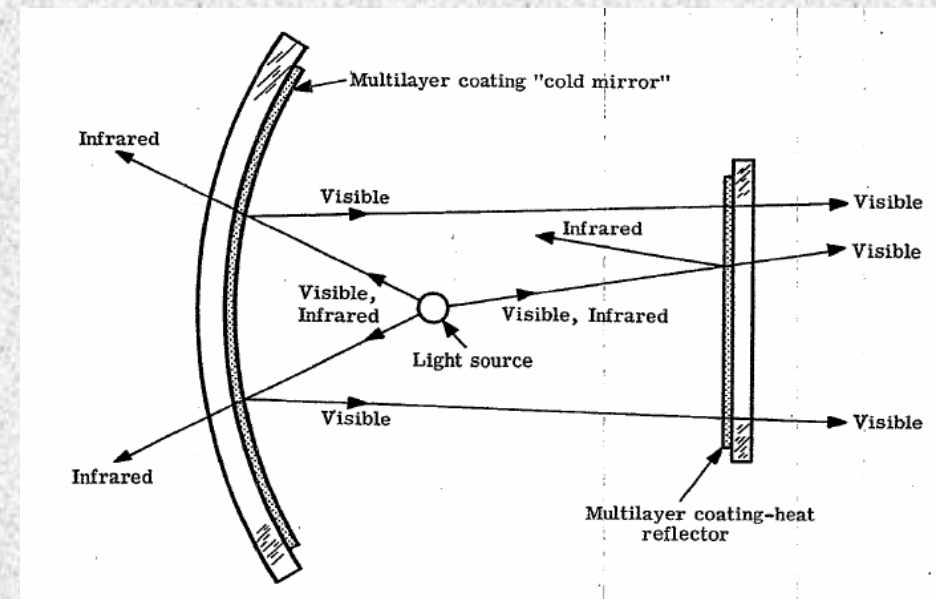
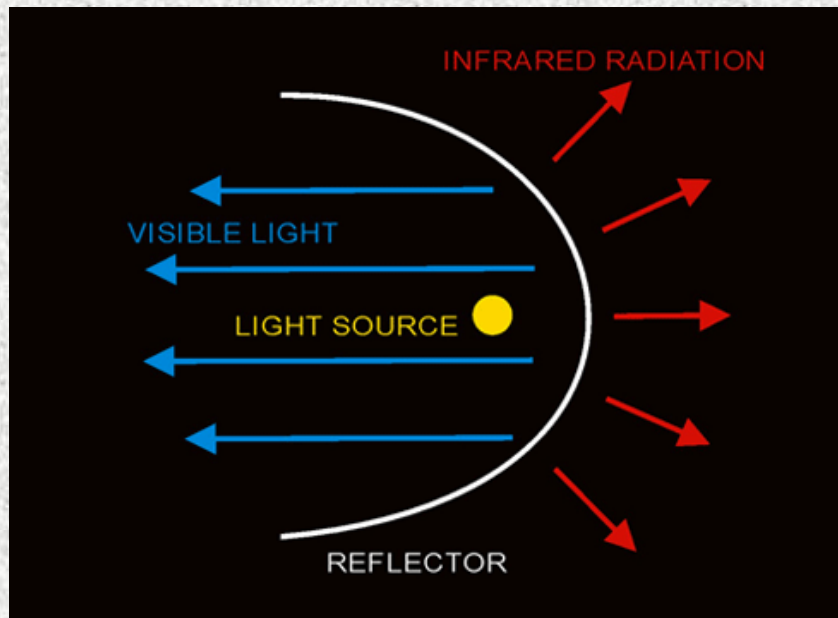
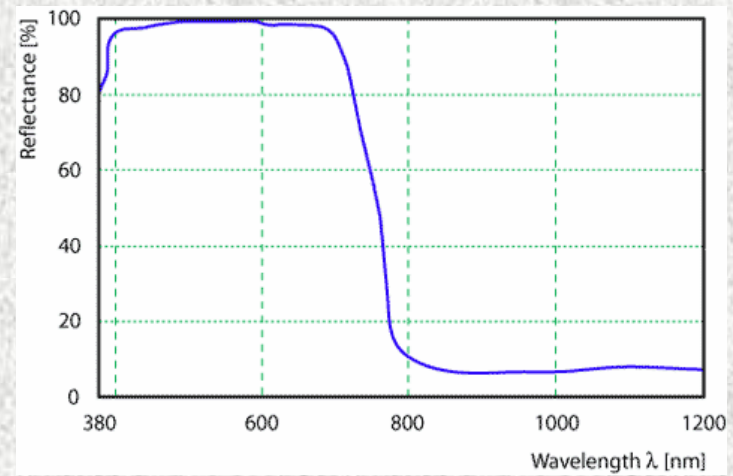


Elementy światłodzielące

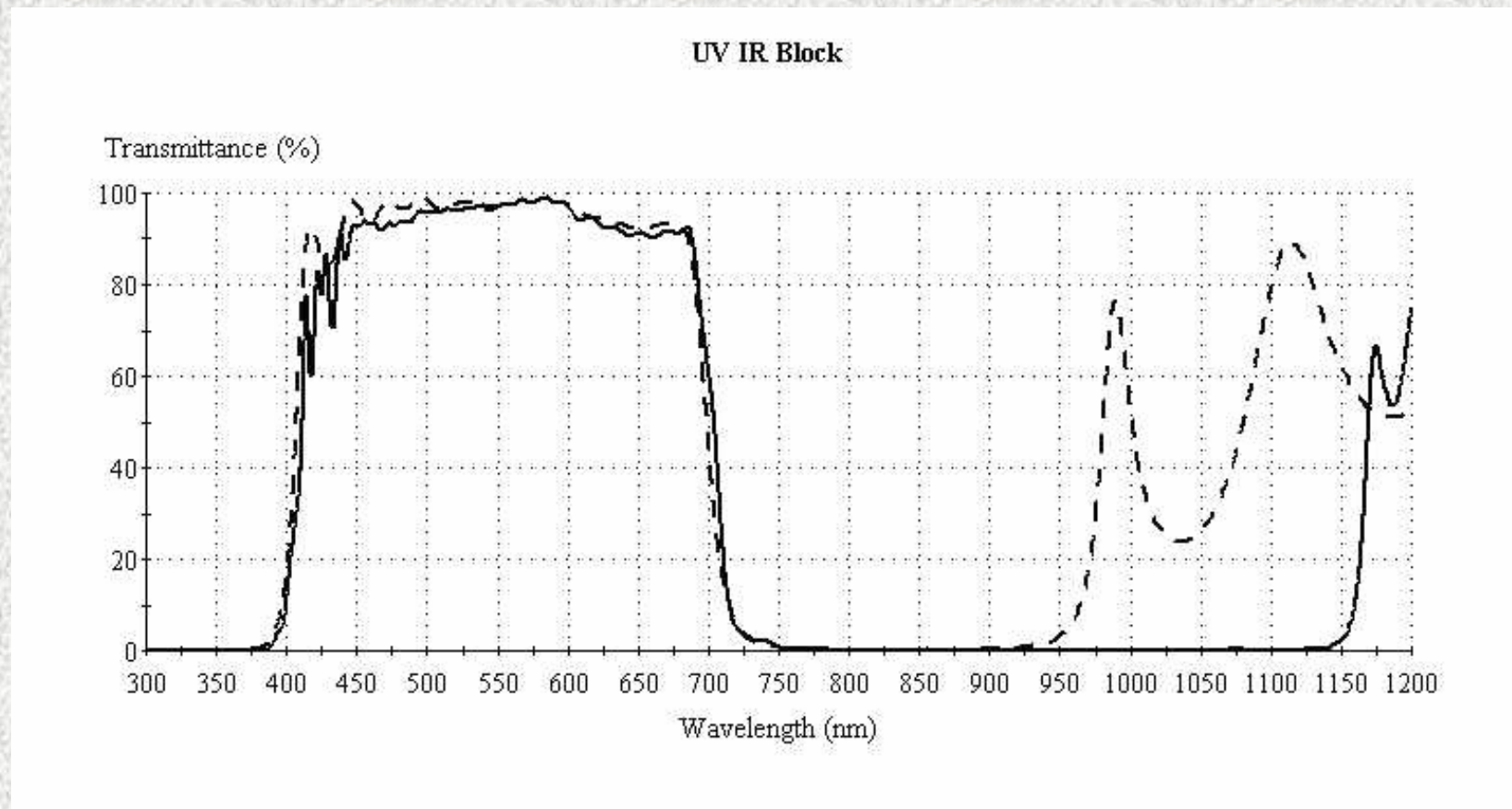


Filtry cieplne i zimne lustra

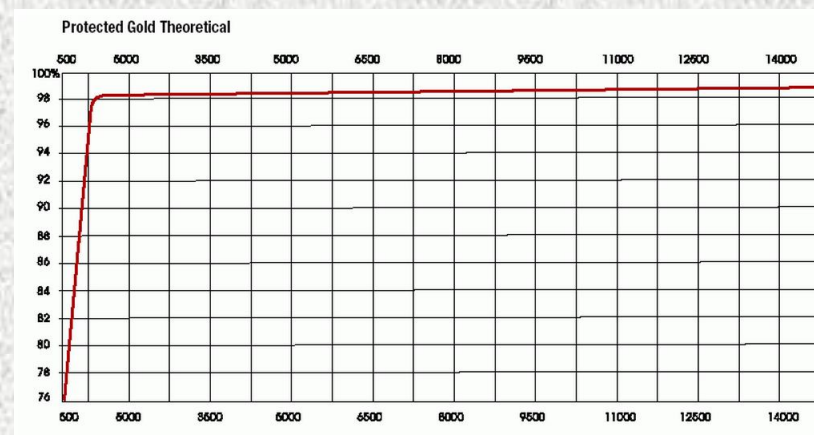
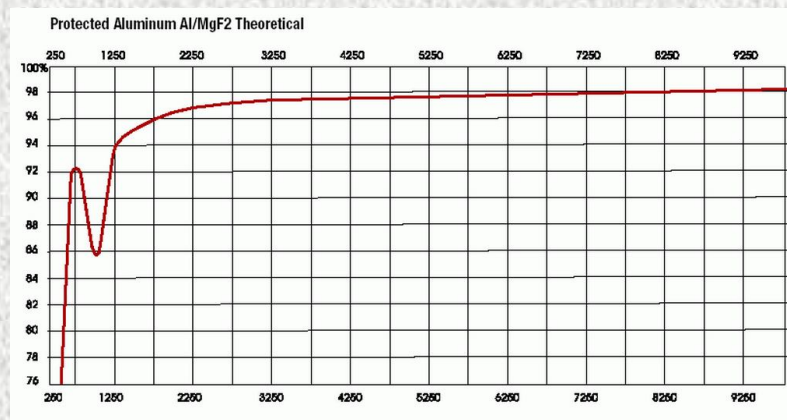
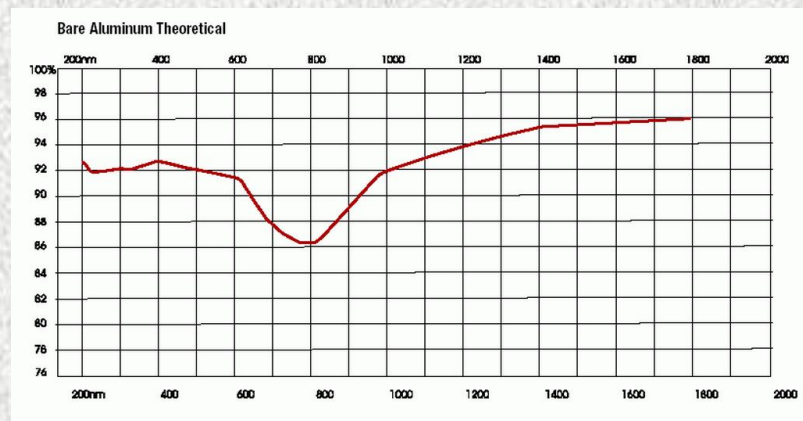
zimne lustra



Filtry UV-IR



Lustra (powierzchnie naparowane warstwą odbijającą)



Rozwiązanie praktyczne

Materiały:

- **Podkłady:** szkło $n=1.51 \div 1.70$, kwarc 1.46, krzem 3.5 (dla podczerwieni), Ge $n=4.05$ (dla podczerwieni)
- **Warstwy:** kryolit 1.35 (miękki), ZnS 2.3 (miękki), SiO_2 1.44 (twardy), MgF_2 1.38 (twardy), TiO_2 2.2 (twardy), ZrO_2 2.05 (twardy)
- **Metale:** Ag $n = 0.1 - 3.9i$; Al. $n = 1 - 6i$; Au $n = 7 - 53i$

Z uwagi na dużą absorpcję stosuje się b. cienkie warstwy metaliczne o grubości $\ll \lambda$. Dla b. grubej warstwy można stosować wzory Fresnela. Stosowane są głównie na pokrycia zwierciadeł, często pokrywa się warstwami dielektrycznymi w celu zmniejszenia absorpcji. Poza tym warstwy metaliczne są rzadko stosowane. Jedyne inne ważne zastosowanie - w filtrach interferencyjnych.

Metody chemiczne wytwarzania powłok

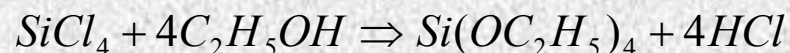
- dywagacje historyczne – Taylor (1896r.)
 - Powlekanie metodą trawienia
 - Nakładanie warstwy na szkło przez hydrolizę roztworu estru etylowego kwasu ortokrzemowego
1. Wszystkie metody polegają na tym, że atomy (cząsteczki) nanoszonej substancji muszą zbliżyć się do podłoża, związać z nim i utworzyć odpowiedniej grubości warstwę.
 2. W czasie wytwarzania cienkich warstw zachodzą konkurujące ze sobą procesy:
 - **Powodujące wzrost warstwy:**
 1. Osadzanie atomów na powierzchni;
 - **Powodujące zmniejszanie się warstwy:**
 1. Odbijanie padających atomów od powierzchni;
 2. Desorpcja (parowanie) atomów z powierzchni;

Powlekanie metodą trawienia

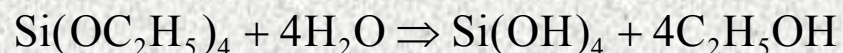
- Etapy
 - odświeżanie powierzchni elementów
 - trawienie elementów w kąpeli
 - konieczność termostatowania
 - sprawdzanie grubości i wsp.zał. warstwy
 - odświeżanie : mycie w rozpuszczalniku organicznym, wycieranie ścierką batystową, kąpiel w 0.5n ługu sodowego w temp. $20\div 25^{\circ}\text{C}$ w czasie od 4 do 20 min. zależnie od rodzaju szkła, potem kąpiel w kwasie octowym
 - wada metody : mały efekt na szklach kronowych, bardzo długi czas obróbki dla szkieł o dużej odporności chemicznej, pogorszenie czystości powierzchni szkieł o małej odporności chemicznej
- W temp. pokojowej nie ulegają działaniu wody, kwasów lub rozpuszczalników organicznych. Odporność chemiczną powłok zmniejszają naloty na powierzchniach elementów optycznych i pod tym względem obróbka w kwasach może zmienić grupę odporności danego rodzaju szkła przewidzianą w katalogu.

Nakładanie warstwy na szkło przez hydrolizę roztworu estru etylowego kwasu ortokrzemowego

- wsp.zał $n_D=1.3862$
- łatwo rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych (np. spirytus etylowy, ale szkoda go na to)
- otrzymuje się go w reakcji spirytusu etylowego z czterochlorkiem krzemu



- cienka warstwa estru szybko hydrolizuje pod wpływem wilgoci



- warstwę żelu kwasu krzemowego najlepiej uzyskuje się przy wilgotności ok.80%
- wsp.zał. $n_D=1.46$
- Odporne na działanie wody, i wodnych roztworów kwasów w temperaturze pokojowej oraz mało podatne na działanie roztworów ługów. Podwyższają one odporność chemiczną pod względem powstawania nietłuszczowych nalotów kropelkowych, spowodowanych kondensacją wilgoci oraz działania dwutlenku węgla powietrza, jak również innych odczynników chemicznych. Wytrzymałość powłoki mechaniczna jest duża (pozwala na czyszczenie bez obawy uszkodzenia).

Nakładanie warstwy na szkło przez hydrolizę roztworu estru etylowego kwasu ortokrzemowego

- Powlekanie :
 - wypolerowany el.opt. umieszcza się w uchwycie pionowego wrzeciona wirówki
 - czyści się powierzchnię optyczną
 - pipetą nabiera się roztwór estru i wylewa się go szybko spadającymi kroplami na powlekaną powierzchnię przy nieco zmniejszonych obrotach wirówki
 - po kilku sekundach wirówkę przełącza się na maksymalny bieg
 - po kilkunastu sekundach powłoka jest gotowa
 - świeżą powłokę łatwo zmyć
 - po osuszeniu (40÷60min) powłoka utwardza się i można ją usunąć tylko przez polerowanie
 - grubość reguluje się przez dobór stężenia estru i prędkości obrotu wirówki (głównie) oraz temperatury schnięcia

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej

Przebieg procesu PVD:

- Etapy podstawowe
 - uzyskanie par materiału
 - transport par na powierzchnię docelową
 - kondensacja par na podłożu i wzrost powłoki
- Etapy wspomagające
 - jonizacja elektryczna par i dostarczonych gazów
 - krystalizacja z otrzymanej plazmy metalu lub fazy w stanie gazowym

Odmiany PVD:

- naparowywanie
- napyłanie
- *Plasma Assisted PVD*
- wzbudzanie par wiązką elektronową - *Electron Beam PVD*
- osadzanie rozpylonych atomów/ionów w polu magnetycznym - *Magnetron Sputtering PVD*
- niskociśnieniowe wyładowanie łukowe, PA PVD-Arc
- technologie hybrydowe w tym wieloźródłowe i wieloetapowe (najbardziej perspektywiczne)
- łukowo-magnetronowa ABS

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej

Zalety:

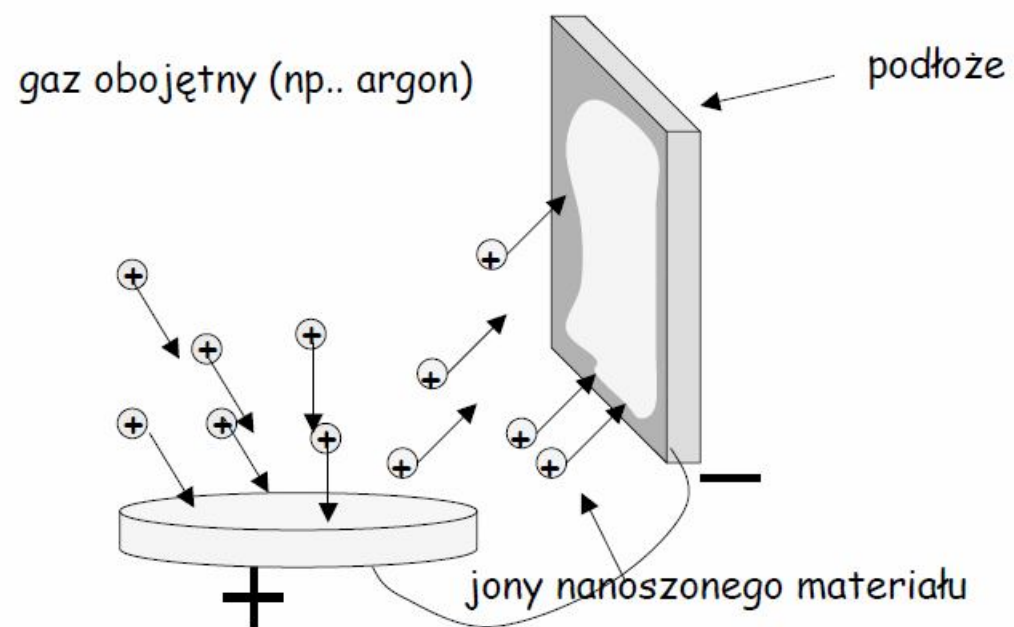
- niska temperatura obróbki
- zachowanie składu chemicznego materiału źródła.
- W procesie PVD osadzaniu powłoki nie towarzyszą żadne przemiany chemiczne, obserwuje się wyłącznie zmianę stanu skupienia wprowadzonej substancji.
- Mechanizm osadzania kontrolowany jest poprzez dobór temperatury podłoża oraz ciśnienie i skład atmosfery reakcyjnej.
- Celem procesu jest wytworzenie cienkich warstw o ściśle kontrolowanym składzie modyfikujących fizyczne i chemiczne właściwości powierzchni.

Metoda wyparowania i kondensacji w próżni

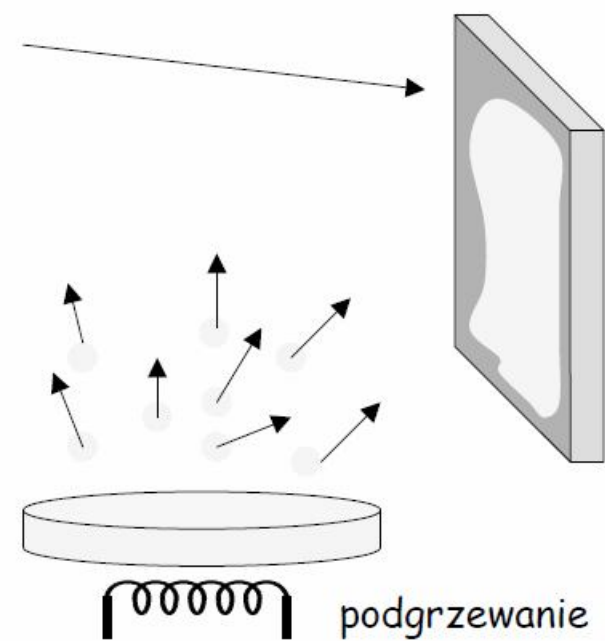
- komora próżniowa (urządzenie do wyparowania, urządzenie do bombardowania jonowego, grzejniki, grzejnik do ogrzewania powlekanych elementów)
- dwustopniowe uzyskiwanie próżni : najpierw 400Pa, potem $6.4 \cdot 10^{-3} \text{Pa}$
- Ze względu na wartość współczynnika załamania, odpowiednimi materiałami do tworzenia powłok przeciwoodblaskowych są: fluorek magnezu, fluorek wapnia, kriolit i wiele innych materiałów.

Metody otrzymywania cienkich warstw

ROZPYLANIE KATODOWE DC

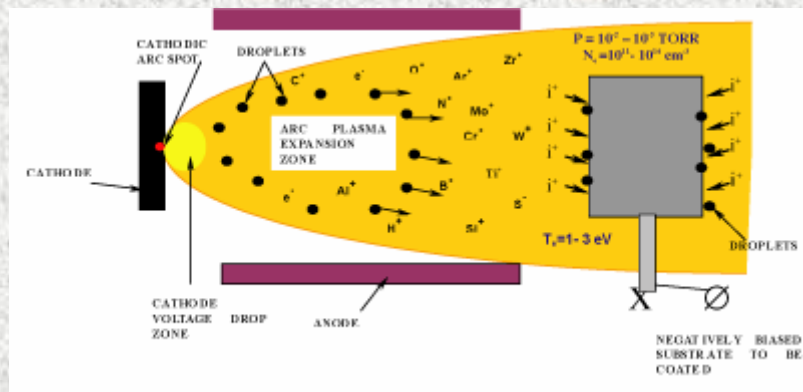
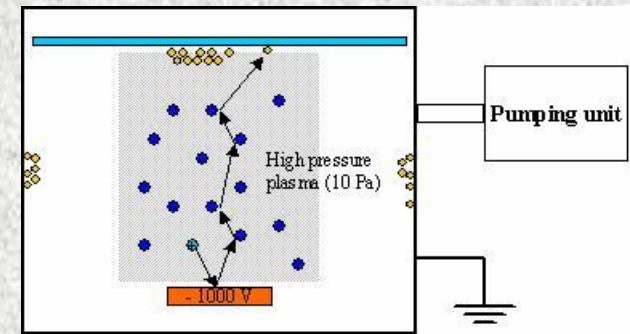


NAPAROWANIE



ROZPYLANIE KATODOWE

w komorze próżniowej
ciśnienie rzędu 1 Pa
obecność gazów szlachetnych (bez powietrza)
materiał naparowywany - katoda
zjawisko parowania bądź wytrącania cząstek
metal katody pod wpływem bombardowania
jonowego w rozrzedzonej atmosferze gazu
szlachetnego
Jony poruszając się w polu elektrycznym
naparowywane są bezpośrednio na anodę



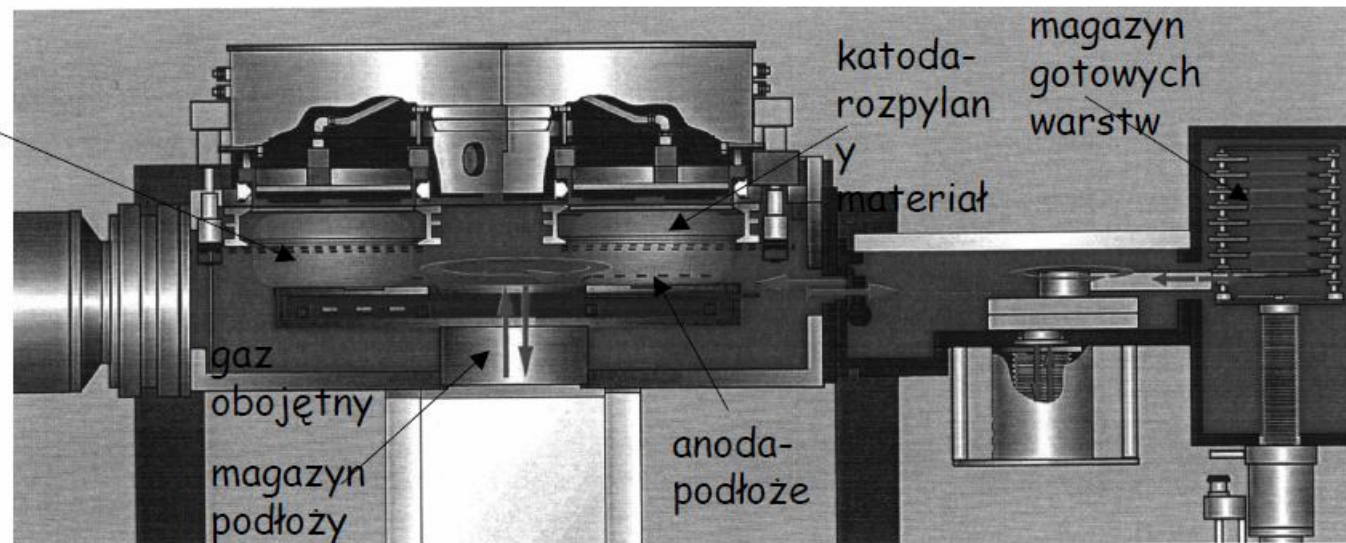
ROZPYLANIE KATODOWE

Wykonuje się w atmosferze gazu obojętnego, którego jony wybijają jony osadzanego materiału; grubość: powyżej 20 Å.

1. wysokie napięcie jonizuje gaz

2. jony uderzają w katodę

3. wybijając z niej cząstki materiału



można nanosić:

metal na krzem albo na ceramikę, metal na plastik, lub plastik na metal, ceramikę, lub szkło na metal, szafir na metal itd.

NAPAROWANIE

Materiał odparowuje się, a pary osiadają na podłożu tworząc cienką warstwę. Sposób podgrzewania materiału wyjściowego jest obojętny, lecz wzrost warstwy niesłuchanie silnie zależy od środowiska i temperatury podłoża.

Epitaksja z wiązek molekularnych (MBE) - pozwala na wytwarzanie cienkich, monokrystalicznych warstw półprzewodnika na monokrystalicznym podłożu, np. GaAs jak też materiały z grup III/V i II/VI tj. tam, gdzie doskonałej jakości cienkie warstwy z kontrolą powierzchni do 1 warstwy atomowej są nieodzowne do zbudowania współczesnych struktur elektronicznych.

Zastosowanie

- struktury półprzewodnikowe, stopy z Ga, In, Si, Al, As, Sb, Mg, Zn, Se, Te (diody laserowe - w odtwarzaczach CD, lasery półprzewodnikowe i detektory przy światłowodowych liniach przesyłowych)
- soczewki optyczne
- struktury magnetyczne (dyski twarde o wysokiej gęstości, głowice magnetofonowe, kompas samolotowe, sensory w systemach ABS)

Metalizacja powierzchni

- srebrzenie metodą chemiczną
 - element umieszcza się w roztworze A, a następnie dolewa się roztworu B, co powoduje wytrącanie się srebra
 - po pierwszym srebrzeniu - warstwa jest cienka, proces powtarza się zatem wielokrotnie
 - duże powierzchnie (np. zwierciadła polowych reflektorów) - jak w metodzie hydrolitycznej, polewanie roztworem srebrzącym
- metalizacja metodą wyparowywania próżni lub napylania katodowego
 - Powłoki z metali odpornych na działanie czynników chemicznych