



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Tenkovrstvé optické filtry využívající vlastností Fe_2O_3

Diplomová práce

Studijní program: N3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942T002 – Nanomateriály

Autor práce: **Bc. Jan Huťka**
Vedoucí práce: Ing. Jan Václavík



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Hučka**
Osobní číslo: **M13000239**
Studijní program: **N3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Tenkvrstvé optické filtry využívající vlastností vrstev Fe_2O_3**
Zadávající katedra: **Ústav mechatroniky a technické informatiky**

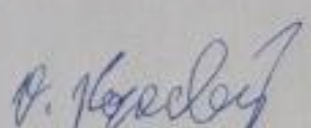
Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. V dostupné literatuře vyhledejte optické a mechanické parametry tenkých vrstev Fe_2O_3 a podmínek za jakých byly vytvořeny.
2. Navrhněte sadu procesních parametrů pro depozici Fe_2O_3 vrstev při vakuovém odpařování Fe elektronovým dělem. Experimentálně otestujte navržené procesní parametry s cílem dosažení co nejvyšší hustoty a nejnižší optické absorpce nanosené vrstvy.
3. Stanovte optické parametry deponovaných vrstev a vytvořte teoretické materiálové modely. Po konzultaci s vedoucím práce, vyberte jeden z vytvořených modelů a pomocí něj navrhněte soustavu tenkých vrstev tvořící hranový filtr.
4. Vytvořte vzorek navrženého filtru a stanovte míru souhlasu s teoretickým materiálovým modelem. Vypracujte podrobnou dokumentaci provedených experimentů.

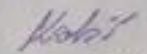
Rozsah grafických prací: **dle potřeby dokumentace**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 40–50 stran**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

- [1] Macleod, Hugh Angus. Thin-film optical filters. CRC Press, 2001.
- [2] Freund, L. Benjamin, and Subra Suresh. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution. Cambridge University Press, 2004.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jan Václavík**
Ústav mechatroniky a technické informatiky
Konzultant diplomové práce: **RNDr. Václav Škoda, CSc.**
CRYTUR s.r.o.
Datum zadání diplomové práce: **10. října 2015**
Termín odevzdání diplomové práce: **16. května 2016**


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




doc. Ing. Milan Kolář, CSc.
vedoucí ústavu

V Liberci dne 10. října 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 15.5.2016

Podpis: 

Poděkování

Děkuji tímto vedoucímu diplomové práce panu Ing. Janu Václavíkovi za konzultace, cenné rady, podněty a připomínky při zpracování diplomové práce.

Mé poděkování si zaslouží i náš výzkumný ústav TOPTEC, kde jsem mohl bez problémů celou práci vykonávat a také děkuji všem kolegům za vstřícný postoj k mým potřebám při naplňování mé diplomové práce.

Dále děkuji své rodině a blízkým, kteří mě po celou dobu studií a zároveň i při psaní této diplomové práce podporovali.

Abstrakt

Předkládaná diplomová práce pojednává o přípravě tenkých vrstev hematitu ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pro optické aplikace metodou vakuového napařování. Vybranou aplikací, popsanou v druhé části práce, byla realizace optických úzkopásmových filtrů typu Fabry-Perot. Experimenty byly realizovány na vakuovém napařovacím zařízení Bestec MC361 vybaveným iontovým asistenčním dělem (IBAD).

Zdrojovým materiálem je čisté železo (Fe) a vybraným substrátem je optické sklo BK7. V práci jsou sumarizovány veškeré depoziční parametry pro vrstvy Fe_2O_3 . Z těchto parametrů byly identifikovány průtok kyslíku a depoziční rychlost jako klíčové pro optické vlastnosti vrstvy. Vlastnosti vrstev jsou charakterizovány spektroskopickou elipsometrií a AFM mikroskopií, které poskytují informace o indexech lomu, extinčních koeficientech a mikrodrsnosti povrchu vrstev. Vlastnosti neoptimálnější vrstvy jsou použity k vytvoření optických modelů tenké vrstvy hematitu. Tento model, v kombinaci s modelem nízko indexového materiálu SiO_2 , je použit pro návrhy designů úzkopásmových interferenčních filtrů typu Fabry-Perot.

Diplomová práce dále popisuje proces vakuového napařování tří interferenčních filtrů podle navrhnutých designů a jejich analýzu, včetně zkoumání vnějších vlivů stárnutí a doplňkové oxidace na optické vlastnosti filtru.

V samotném závěru je pak vyhodnocení získaných dat, experimentů a odlišností mezi navrženými designy úzkopásmových interferenčních filtrů s reálnými náparý.

Klíčová slova:

Hematit, Fe_2O_3 , IBAD, filtr Fabry-Perot, spektroskopická elipsometrie, AFM

Abstract

The diploma thesis deals with the preparation of thin optical layers of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) for optical applications. The selected application, described in second part of the thesis, is an optical narrow-band Fabry-Perot filter. Experiments were realized on vacuum evaporating machine Bestec MC361 equipped by assistant ion beam gun (IBAD).

Source material is a pure iron (Fe) on and optical glass BK7 was selected as a substrate. All parameters significant for Fe_2O_3 layers are presented. An oxygen flow rate and a deposition rate was identified as key parameters for optical properties of a deposited hematite layer. Properties of deposited layers are characterized by spectroscopic ellipsometry and AFM microscopy, which provides information about refractive indices, extinction coefficients and a micro-roughness of layers surfaces. The properties of the most optimal layer is used to create optical models of hematite layer. The model, in combination with the model of a low refractive index material SiO_2 , is used for designs of Fabry-Perot narrowband interference filters.

The thesis further describes the process of vacuum deposition of three interference filters according to the proposed designs and analysis of their performance. The analysis include effects of artificial aging and additional oxidation.

The evaluation of the acquired data, experiments, and the differences between the proposed designs of narrow band interference filters with deposited samples is provided at the end of thesis.

Key words:

Hematit, Fe_2O_3 , IBAD, the filtr Fabry-Perot, spectroscopic ellipsometry, AFM

Obsah

Prohlášení	4
Poděkování	5
Abstrakt	6
Abstract	7
Obsah	8
Seznam obrázků	10
Seznam tabulek	11
Seznam použitých zkratk a symbolů	12
1 Úvod	14
2 Teoretická část	16
2.1 Tenkovrstvé interferenční filtry v optice	16
2.1.1 Interference světla	16
2.1.1.1 Interference na tenké vrstvě	19
2.1.2 Spektrální charakteristiky	23
2.1.2.1 Propustnost	23
2.1.2.2 Odrazivost.....	23
2.1.2.3 Absorpce.....	24
2.1.3 Formalismus výpočtu optických vlastností soustav tenkých vrstev.....	24
2.1.3.1 Odrazivost na tenké vrstvě	25
2.1.3.2 Odrazivost na soustavě tenkých vrstev	26
2.1.3.3 Výsledné modely vrstev vyplývající z formalismu	28
2.1.4 Fabry-Perotův filtr.....	29
2.2 Vlastnosti optických materiálů	32
2.2.1 α -Fe ₂ O ₃ (Hematit)	33
2.2.1.1 Základní popis.....	33
2.2.1.2 Optická charakteristika a aplikace.....	33
2.2.2 SiO ₂ (oxid křemičitý).....	34
2.2.2.1 Základní popis.....	34
2.2.2.2 Optická charakteristika a aplikace.....	35
2.2.3 Přehled dalších vybraných materiálů pro optické aplikace	36

2.2.3.1	Nízko indexní materiály	36
2.2.3.2	Vysoko indexní materiály	37
2.2.3.3	Oxidické materiály	37
2.3	Teoretická definice modifikací oxidu železa	38
2.3.1	FeO (oxid železnatý, wustite)	38
2.3.2	Fe ₃ O ₄ (oxid železnato-železitý, magnetit)	39
2.3.3	Fázové modifikace Fe ₂ O ₃	40
2.4	Měřící metody pro charakterizaci optických vrstev	41
2.4.1	Elipsometrie	41
2.4.2	Mikroskopie rastrující sondy	43
2.4.3	Infračervená spektroskopie (FT-IR)	44
3	<i>Experimentální část</i>	46
3.1	Napařovací zařízení (IBAD – Ion beam assisted deposition system)	46
3.2	Charakteristika lontového děla	50
3.3	Příprava substrátu a napařovaného materiálu	51
3.4	Vývojový proces pásového filtru typu Fabry-Perot	52
3.4.1	Chronologický postup vývoje pásmových filtrů Fabry-Perot	52
3.5	Interferenční pásmový filtr Fabry Perot pro aplikaci Fe₂O₃	55
3.5.1	Komponenty filtru Fabry-Perot	55
3.5.2	Multikavitní pásmový filtr	56
3.6	Depoziční parametry Fe₂O₃	58
3.7	Analýza tenkých vrstev hematitu	60
3.7.1	Optická analýza	60
3.7.2	Topografie	67
3.8	Depoziční parametry filtrů Fabry-Perot	70
3.9	Analýza filtrů Fabry-Perot	71
3.9.1	Optická analýza	71
3.9.2	Topografie	75
4	<i>Výsledky a diskuze</i>	79
5	<i>Závěr</i>	81
	<i>Použitá literatura a zdroje:</i>	82

Seznam obrázků

<i>Obr. č. 1</i> Koherentní vlnění.....	17
<i>Obr. č. 2</i> Nekoherentní vlnění.....	17
<i>Obr. č. 3</i> Youngův pokus.....	17
<i>Obr. č. 4</i> Konstruktivní interference.....	18
<i>Obr. č. 5</i> Destruktivní interference.....	18
<i>Obr. č. 6</i> Interference na tenké vrstvě.....	20
<i>Obr. č. 7</i> Dopadající vlnění na rozhraní tenké vrstvy.....	25
<i>Obr. č. 8</i> Propustnost, odrazivost pro TiO_2	28
<i>Obr. č. 9</i> Propustnost, odrazivost modelu soustavy vrstev $TiO_2 - SiO_2$	29
<i>Obr. č. 10</i> Výstupní graf F-P interferometru.....	31
<i>Obr. č. 11</i> Dvě možné variace sestavení F-P interferometru.....	32
<i>Obr. č. 12</i> Extinční koeficient a index lomu pro hematit.....	34
<i>Obr. č. 13</i> Transmitance SiO_2	35
<i>Obr. č. 14</i> Princip elipsometrie.....	42
<i>Obr. č. 15</i> Princip zobrazení povrchu metody AFM.....	44
<i>Obr. č. 16</i> Pracovní komora.....	46
<i>Obr. č. 17</i> Zdroj elektronového svazku.....	47
<i>Obr. č. 18</i> Iontové asistenční dělo.....	48
<i>Obr. č. 19</i> Procesní vývoj IBAD při různých hodnotách průtoku O_2	50
<i>Obr. č. 20</i> Designy pro napařované filtry.....	54
<i>Obr. č. 21</i> Jednokavitní pásmový filtr s komponenty.....	55
<i>Obr. č. 22</i> Tříkavitní optický filtr.....	56
<i>Obr. č. 23</i> Šířka propustnosti pásmového spektra v závislosti na počtu kavit.....	57
<i>Obr. č. 24</i> Porovnání propustnosti dvou rozdílných kvalit vrstev hematitu s čistým substrátem.....	58
<i>Obr. č. 25</i> Spektroskopický elipsometr SENTECH SE 850.....	61
<i>Obr. č. 26</i> Průběh transmittančních křivek Fe_2O_3 vrstev.....	63
<i>Obr. č. 27</i> Indexy lomu vybraných vrstev hematitu.....	64
<i>Obr. č. 28</i> Extinční koeficienty vybraných vrstev hematitu.....	64
<i>Obr. č. 29</i> Mikroskop atomárních sil SOLVER PRO-M.....	67
<i>Obr. č. 30</i> Topografie hematitové vrstvy číslo 5.....	69
<i>Obr. č. 31</i> Transmittanční porovnání žíhaného vs. nežíhaného F-P série 1.....	72

<i>Obr. č. 32</i> Transmittanční porovnání žíhaného vs. nežíhaného F-P série 2.....	73
<i>Obr. č. 33</i> Transmittanční porovnání žíhaného vs. nežíhaného F-P série 3.....	74
<i>Obr. č. 34</i> Porovnání parametrů mikrodrsnosti sérií Fabry-Perot na ploše 3×3 μm.....	76
<i>Obr. č. 35</i> Porovnání parametrů mikrodrsnosti sérií Fabry-Perot na ploše 30×30 μm.....	77
<i>Obr. č. 36</i> Topografie sérií Fabry-Perot v rozlišení 30×30 μm.....	78

Seznam tabulek

<i>Tab. č. 1</i> Procesní parametry iontového děla.....	49
<i>Tab. č. 2</i> Hlavní depoziční parametry vybraných vrstev hematitu.....	59
<i>Tab. č. 3</i> Hodnoty přímého a nepřímého zakázaného pásu.....	66
<i>Tab. č. 4</i> Parametry drsnosti vybraných vrstev hematitu.....	68
<i>Tab. č. 5</i> Tloušťky vrstev v jednotlivých designech filtrů Fabry-Perot.....	70
<i>Tab. č. 6</i> Depoziční parametry Fabry-Perot experimentů.....	71
<i>Tab. č. 7</i> Parametry mikrodrsnosti sérií Fabry-Perot na ploše 3×3 μm.....	75
<i>Tab. č. 8</i> Parametry mikrodrsnosti sérií Fabry-Perot na ploše 30×30 μm.....	77
<i>Tab. č. 9</i> Parametry vybrané hematitové vrstvy.....	80

Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratka/symbol	Jednotka	Popis
Fe_2O_3	[-]	Oxid železitý
SiO_2	[-]	Oxid křemičitý
Δ	[nm]	Dráhový rozdíl
n	[-]	Index lomu
k	[-]	Extinční koeficient
λ	[nm]	Vlnová délka
T	[%]	Propustnost, transmittance
R	[%]	Odráživost, reflexe
A	[%]	absorpce
η	[-]	Fázový faktor
Υ	[-]	Vstupní optická admitance
δ	[nm]	Fázový posun vlny
η_m	[-]	Admitance substrátu
B	[-]	Normalizované elektrické pole
C	[-]	Normalizované magnetické pole
$F-P$	[-]	Fabry-Perot
ν	[1/nm]	Vlnočet
IR	[-]	Infračervené spektrum
E_g	[eV]	Šířka zakázaného pásu
h	[eV. s]	Planckova konstanta
$IBAD$	[-]	Iontová asistenční depozice
DV	[V]	Napětí výboje na IBAD
DC	[A]	Proud výboje na IBAD
EV	[V]	Napětí emise iontů na IBAD

EC	[A]	Proud emise iontů na IBAD
S_a	[nm]	Střední aritmetická úchylka drsnosti
S_q	[nm]	Průměrná kvadratická úchylka profilu
S_z	[nm]	Celková výška profilu

1 Úvod

Vrstvy hematitu (Fe_2O_3) mají dlouholetou tradici v optickém a dekorativním průmyslu. V dekorativním průmyslu jsou využívány při výrobě červených až temně červených dekorů na skleněných výrobcích. V optickém průmyslu je však jejich využití jen v určité oblasti vlnových délek, jelikož absorbují částečně ve viditelném spektru a zcela v UV spektrální oblasti. Jejich potenciál směřuje hlavně do infračervené optiky, tedy v oblasti vyšších vlnových délek, případně jako absorbér krátkých vlnových délek. Zde se s nimi kromě optických interferenčních filtrů můžeme setkat i u antireflexních vrstev či v aplikacích využívajících solární energii. I díky svým dalším výhodám jako je netoxičita a nízká cena, je velmi zajímavým materiálem pro optický průmysl. Další podrobnosti jsou uvedeny v následujících kapitolách.

Diplomová práce a veškeré provedené experimenty byly realizovány ve výzkumném a vývojovém centru optoelektronických systémů ÚFP TOPTEC AVČR v. v. i. Experimenty obsažené v této práci, měly za úkol prozkoumat a vyvinout metody depozice opticky kvalitní vrstvy hematitu na vakuové napařovací aparatuře MC361. Plánovaným postupem bylo nastudovat veškeré informace týkající se tohoto typu materiálu a přenést postupy popsané v literatuře na toto zařízení. Jelikož napařovací komora byla zhotovena na zakázku pro výzkumné účely a má své specifické vlastnosti, přenos postupů není přímočarý. Jako testovací aplikace byla zvolena soustava tenkých vrstev tvořící Fabry-Perotův interferenční pásmový filtr, který je citlivý na optické vlastnosti nanesených vrstev.

Napařování hematitových vrstev probíhalo odpařováním čistého železa pomocí elektronového děla v kyslíkové atmosféře. Atmosféra byla kontrolována iontovým asistenčním dělem. Samotná regulace průtoku kyslíku byla jedna z nejzásadnějších podmínek pro depozici optimálně dokysličeného železa, respektive pro vznik správné modifikace Fe_2O_3 . Problémy při napařování mohou nastat v nedostatečně okysličené atmosféře, kde vznikají jiné struktury oxidů železa, které mají špatné optické vlastnosti ve srovnání s hematitem.

V konečné fázi experimentálního vývoje jsem se rozhodl aplikovat nejzdařilejší vrstvu hematitu na Fabry-Perotův interferenční filtr. Podobně jako všechny interferenční filtry, i tento typ filtru se skládá z materiálů s vysokým a s nízkým indexem lomu. Hematitové vrstvy v experimentu figurují na pozici vysokoindexového materiálu, jako nízkoindexového materiál

jsem zvolil oxid křemičitý (SiO_2). To z důvodu, že s ním už jsou na pracovišti dostatečné zkušenosti, tudíž jsem nemusel řešit problém samotného napařování SiO_2 .

Podle navržených designů, došlo k depozici tří interferenčních filtrů s odlišnými pásmy propustnosti. Vyprodukované nápary se dále podrobily vyžhání v peci na $350\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu šedesáti minut. V posledních krocích experimentu byla provedena typická analýza, podobně jako u hematitových náparů, kde se měly vyzorovat odlišnosti mezi nežíhanými a žíhanými subjekty. Ovšem markantní rozdíl se neprojevil. Konečná fáze této práce se zabývá porovnáním reálného interferenčního filtru s namodelovaným designem. Zde se ukázaly odlišnosti u prvního páru filtrů (myšleno nežíhaný/žíhaný) v důsledku pochybení lidského faktoru při manipulaci se systémem. Zbylé dva páry optických filtrů měli v souladu spektrální transmittanční vrchol s designem.

2 Teoretická část

2.1 Tenkovrstvé interferenční filtry v optice

2.1.1 Interference světla

Pojem interference můžeme jednoduše přeložit jako skládání. Díky tomuto jevu bylo objasněno, že světlo má povahu vlny a projeví se zde jeho vlnové vlastnosti. Interference spočívá v tom, že vlnění, která přicházejí do určitého bodu z různých zdrojů, se v daném bodě vzájemně skládají. Což je pozorovatelné jako duhové zbarvení bublin nebo tenkých vrstev oleje na vodě, ... Vlastními zdroji světelných vln jsou jednotlivé atomy svítících těles, které vysílají vlny různých frekvencí a po velmi krátkou dobu (10^{-8} s), interferenční obrazec se neustále mění, lidské oko vnímá pouze jednu střední hodnotu osvětlení. Z tohoto důvodu je interference pozorovatelná pouze tehdy, jestliže interferenční obrazec je stálý a to je právě tehdy, pokud jsou současně splněny následující podmínky:

1. Máme k dispozici dvě a více vlnění.
2. Všechna uvažovaná vlnění mají stejnou vlnovou délku, respektive frekvenci.

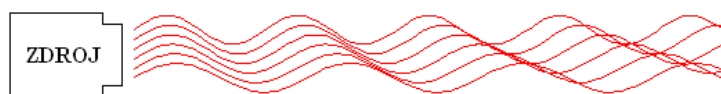
Mají-li všechna interferující vlnění stejnou vlnovou délku (frekvenci), je interference nejvýraznější. K interferenci dochází i u vlnění, která nemají stejnou vlnovou délku (frekvenci), ale pozorovaný interferenční obrazec není tak výrazný.

3. Mezi interferujícími vlněními je vytvořen dráhový rozdíl (fázový rozdíl).
4. Vlnění jsou koherentní. Koherentní jsou ta světelná vlnění o stejné frekvenci, jejichž fázový rozdíl v daném se s časem nemění.

Budeme-li uvažovat několik vln elektromagnetického vlnění, pak koherentní vlnění bude tehdy, pokud se vlny nebudou nijak rozcházet, tj. mezi vlnami bude stejná vzdálenost a vlny se nebudou nijak deformovat (viz Obr. č. 1). Pokud se vlny budou navzájem rozcházet, pak se jedná o vlnění nekoherentní (viz Obr. č. 2).^[20]



Obr. č. 1 Koherentní vlnění (zdroj: [20])

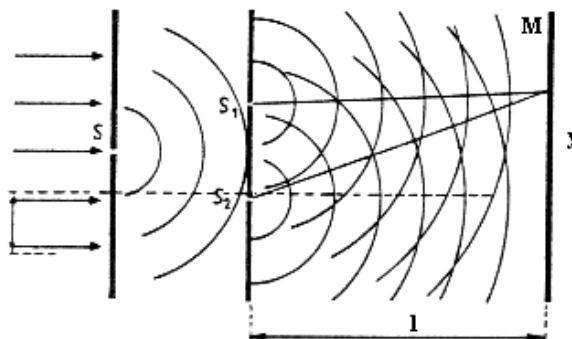


Obr. č. 2 Nekoherentní vlnění (zdroj: [20])

U přirozených zdrojů světla je doba, po kterou lze považovat fázový rozdíl světelných vlnění za konstantní, velmi krátká. Koherence lze ale dosáhnout tím, že paprsek z jednoho zdroje rozdělíme na dva svazky paprsků, které se poté, co urazí různé dráhy, setkají s dráhovým rozdílem Δ . Vzhledem k vlastnostem přirozených zdrojů světla je nutné, aby $\Delta \approx 10^{-2}$ mm.

Lepší podmínky pro pozorování interferenčních jevů vytváří světlo z laserů. Laser tak umožňuje dosáhnout pozorovatelné interference u větších dráhových rozdílů (od desetin do desítek metrů).^{[20], [26]}

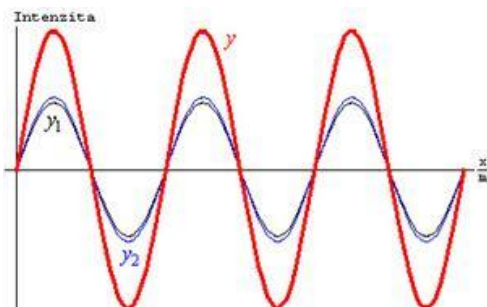
Dráhový rozdíl dvou světelných paprsků z téhož zdroje lze vytvořit například pomocí otvoru a dvou štěrbin, což je známo jako Youngův pokus (viz Obr. č. 3).



Obr. č. 3 Youngův pokus (zdroj: [20])

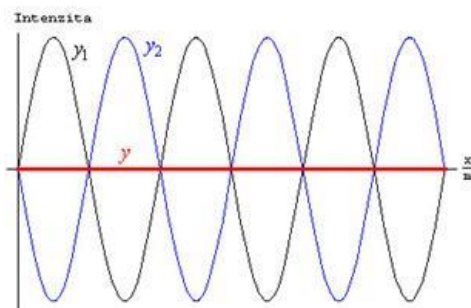
Otvor S má vlastnost bodového zdroje, světlo se z něho šíří všemi směry a dopadá na dvojici štěrbin S_1 a S_2 . Je-li vzájemná vzdálenost štěrbin malá, lze světelné záření za štěrbinami považovat za koherentní a lze pozorovat jeho interferenci. Interferenční obrazec vzniká na stínítku (matnici M), umístěném v dostatečné vzdálenosti od štěrbin, na které dopadá světlo z obou štěrbin s dráhovým rozdílem $\Delta = \Delta_2 - \Delta_1$. Interferenční obrazec v podobě **světlých** a **tmavých** proužků vzniká vzájemným skládáním světelných vlnění z obou štěrbin:^{[20], [26]}

1. Světlý proužek odpovídá **interferenčnímu maximu** (výsledek **konstruktivní interference**). Maximum vzniká v místech, kde se koherentní světelná vlnění setkávají se stejnou fází (viz Obr. č. 4) Platí podmínka $\Delta = k\lambda$, kde $k \in N_0$



Obr. č. 4 Konstruktivní interference (zdroj: [20])

2. Tmavý proužek odpovídá **interferenčnímu minimu** (výsledek **destruktivní interference**). To vzniká v místech, v nichž mají vlnění fázi opačnou (viz Obr. č. 5) Platí podmínka $\Delta = (2k + 1)\frac{\lambda}{2}$, kde $k \in N_0$ a λ je vlnová délka koherentního světelného vlnění. Řád interferenčního maxima i minima udává k .



Obr. č. 5 Destruktivní interference (zdroj: [20])

Uvažujme dvě vlny se stejnou fází, které se šíří cestami s dráhovým rozdílem Δ a potom procházejí nějakým společným bodem. Jestliže je Δ nula nebo celočíselný násobek vlnové délky, vlny dospějí do společného bodu ve fázi a dochází k interferenčnímu zesílení (**interferují konstruktivně**). Jestliže to platí pro vlny s dráhami r_1 a r_2 , pak bod P leží na světlém proužku.

Pokud Δ je lichý násobek poloviny vlnové délky, dopadají vlny do společného bodu přesně s opačnou fází a dochází k interferenčnímu zeslabení (**interferují destruktivně**). Jestliže to platí pro dráhy r_1 a r_2 , bude v bodě P tmavý proužek.

Tedy platí za předpokladu, že $x \gg d$, $d \ll x$, $y \ll x$:

$$\boxed{\frac{\Delta}{d} = \frac{y}{x} \Rightarrow y = \frac{x}{d} \Delta} \dots\dots\dots \text{vzdálenost od středu stínítka}$$

v bodě P nastane:

$$\text{zesílení: } \boxed{\Delta = \pm 2k \frac{\lambda}{2} \Rightarrow y_{MAX} = \pm \frac{x}{d} 2k \frac{\lambda}{2}}, \text{ kde } k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

y_{MAX} vzdálenost světlých proužků od středu stínítka

$$\text{zeslabení: } \boxed{\Delta = \pm (2k - 1) \frac{\lambda}{2} \Rightarrow y_{MIN} = \pm \frac{x}{d} (2k - 1) \frac{\lambda}{2}}, \text{ kde } k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

y_{MIN} vzdálenost tmavých proužků od středu stínítka

[20], [26]

2.1.1.1 Interference na tenké vrstvě

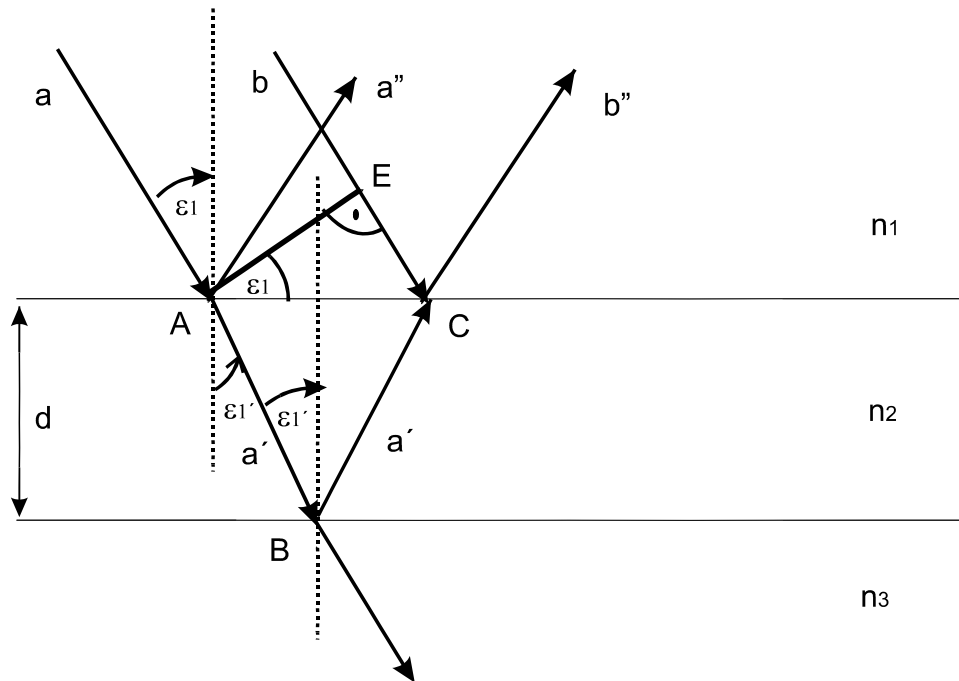
Barvy, které vidíme, když sluneční světlo dopadá na mýdlovou bublinu nebo olejovou skvrnu, jsou důsledkem interference světelných vln odražených od přední a zadní plochy této průhledné vrstvy. Tloušťka mýdlové nebo olejové vrstvy je obvykle řádově rovna jednotkám vlnových délek.

Tento jev je znázorněn na Obr. č. 6. Jakmile na tenkou planparalelní destičku tloušťky d s indexem lomu n dopadá rovinná monochromatická vlna pod úhlem α , světelný paprsek l dopadající na rozhraní I. se částečně láme a částečně odráží. Podobná situace nastane i na rozhraní II. Na tenké vrstvě nastává interference v odraženém i prošlém světle. Lom na rozhraní dvou prostředí nikdy nezpůsobí fázovou změnu. Ale odraz, v závislosti na indexu lomu na obou stranách rozhraní, může tuto změnu způsobit.^{[19], [12]}

Je potřeba si uvědomit, co se děje, když odraz způsobí fázovou změnu. Dopadající vlna, šířící se v prostředí s vyšším indexem lomu n (jedná se o prostředí opticky hustší, kde vyšší n znamená nižší rychlost), která je na rozhraní odražena, svou fází nezmění, změna fáze při odrazu je rovna nule.

Naopak dopadající vlna, šířící se v prostředí s menším indexem lomu (v prostředí opticky řidším s větší rychlostí), která se na rozhraní odráží, změní svou fází o π rad neboli o polovinu

vlnové délky. Tedy světlo po odrazu od opticky hustšího prostředí (např. ze vzduchu do skla), mění fázi. ^{[14], [13]}



Obr. č. 6 Interference na tenké vrstvě (zdroj: [20])

V praxi jsou důležité tři základní situace, tedy 3 druhy vrstev:

1. $n_2=1$ vzduchová vrstva mezi dvěma skly (n_1 a $n_3 \neq 1$)
2. $n_1=n_3=1$ planparalelní destička ve vzduchu ($n_2 \neq 1$)
3. $n_1=1; n_3 > n_2$ protiodrazová vrstva na skle

V bodě C se setkávají paprsky a'' a b'' s určitým dráhovým rozdílem; v bodech A a E jsou paprsky a a b ve fázi, v bodě C tedy mají již určitý dráhový rozdíl – paprsek b vykoná dráhu EC a za stejnou dobu paprsek a' vykoná dráhu $AB + BC = 2 AB$

Optická dráha neboli přepočít skutečné dráhy ve vakuu za stejný časový interval

$$\frac{s_1}{s_2} = \frac{v_1 t}{v_2 t} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{v_2}{v_0} = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow s_1 n_1 = s_2 n_2$$

Odvození dráhového rozdílu

$\Delta = 2ABn_2 - ECn_1$; k němu můžeme přistoupit ještě $\pm \frac{\lambda}{2}$ (změna fáze) podle toho,

zda jde o případ 1, 2, 3

$$AB = \frac{d}{\cos \varepsilon'}$$

$$\sin \varepsilon = \frac{EC}{AC} \Rightarrow EC = AC \cdot \sin \varepsilon$$

$$\operatorname{tg} \varepsilon' = \frac{AC}{2d} \Rightarrow AC = 2d \cdot \operatorname{tg} \varepsilon'$$

po dosazení do původního vztahu platí:

$$\Delta = 2 \cdot \frac{dn_2}{\cos \varepsilon'} - 2d \cdot \operatorname{tg} \varepsilon' \cdot \sin \varepsilon \cdot n_1 = 2d \left(\frac{n_2}{\cos \varepsilon'} - \frac{\sin \varepsilon'}{\cos \varepsilon'} \cdot \sin \varepsilon' \cdot n_2 \right) = 2d \cdot n_2 \cdot \frac{1 - \sin^2 \varepsilon'}{\cos \varepsilon'} = 2dn_2 \cos \varepsilon'$$

$$\Delta = 2dn_2 \cos \varepsilon'$$

[20]

V případě:

Paprsek **b** se odráží v bodě **C** na prostředí opticky řidším; v tomto případě nedochází ke změně fáze

Paprsek **a** se odráží v bodě **B** na prostředí opticky hustším; v tomto případě se fáze mění v opačnou

Paprsek **b** se odráží v bodě **C** na prostředí opticky hustším; v tomto případě se fáze mění v opačnou

Paprsek **a** se odráží v bodě **B** na prostředí opticky řidším; v tomto případě nedochází ke změně fáze

Oba paprsky se odrážejí na opticky hustším prostředí, tedy v obou případech dochází ke změně fáze, ale celkově se nic nemění (dvakrát dochází o posun $\pi \text{ rad}$).

Matematicky lze změnu fáze zaznamenat při vyjádření dráhového rozdílu:

A. Pro případ **1.** a **2.** platí: $\Delta' = \Delta + \frac{\lambda}{2}$; kde Δ' je dráhový rozdíl, který zahrnuje změnu fáze.

Maximum v bodě **C** nastane: $\Delta + \frac{\lambda}{2} = 2k \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \Delta = (2k - 1) \frac{\lambda}{2}$ (u monochromatického světla můžeme pozorovat světlý proužek)

Minimum v bodě **C** nastane: $\Delta + \frac{\lambda}{2} = (2k - 1) \frac{\lambda}{2} \Rightarrow \Delta = 2k \frac{\lambda}{2}$

(u monochromatického světla můžeme pozorovat tmavý proužek)

B. Pro případ **3.** platí: $\Delta' = \Delta$; změna fáze není

Maximum v bodě **C** nastane: $\Delta = 2k \frac{\lambda}{2}$

Minimum v bodě **C** nastane: $\Delta = (2k - 1) \frac{\lambda}{2}$

[20], [26], [14]

V bílém světle se světlo určité vlnové délky buď ruší (v krajních případech), nebo zesiluje, takže vrstva je duhově zbarvená. Ty barvy, pro které platí, že $2dn_2 = 2k \frac{\lambda}{2}$ (pro kolmý dopad) se ve světle odraženém ruší. Planparalelní destička se objeví zbarvena výsledným světlem, složeným ze zbývajících barev.

Interference na tenké vrstvě má široké uplatnění v praxi. Vyžívá se při měření tloušťky tenké vrstvy, k určování indexu lomu materiálu nebo vlnové délky světla, při kontrole opracování optických ploch a při určování poloměru křivosti čoček. Interference světla na tenké vrstvě má značné použití při řešení problému snížení odrazivosti soustavy optických ploch. Zde se uplatňují antireflexní vrstvy (protiodrazové). Ke zvýšení odrazivosti ploch se využívají dielektrická zrcadla (odrazové vrstvy). Na jejím základě se konstruuji tzv. **interferenční filtry**, které mají specificky navržené spektrální závislosti odraženého a propuštěného záření. Příkladem je Fabry-Perotův interferenční filtr, vycházející z Fabry-Perotova interferometru, který bude popsán v následujících kapitolách.^{[14], [20]}

2.1.2 Spektrální charakteristiky

2.1.2.1 Propustnost

Množství světla určité vlnové délky, které prošlo vzorkem, popisuje veličina **transmitance T**. Ta je definována $T = \frac{I}{I_0}$, kde T je transmitance; I je intenzita světla, které prošlo vzorkem; I_0 je intenzita světla, které do vzorku vstoupilo.

Transmitance vzorku závisí na:

1. vlastnostech absorbující látky
2. vlnové délce procházejícího světla
3. množství absorbující látky, tj. na její koncentraci ve vzorku a na jeho tloušťce.^[35]

2.1.2.2 Odrazivost

Odrazivost je určena jako poměr odraženého světelného toku k toku dopadajícímu. Jedná se o bezrozměrnou veličinu. Podle definice je odrazivost určena jako $R = \frac{\Phi_o}{\Phi}$, kde Φ_o je odražený světelný tok a Φ je dopadající světelný tok.^[34]

Budeme předpokládat, že úhly dopadu jsou velmi malé (za velmi malé úhly považujeme úhly do 2°, lze i do 5°). Potom vyjádříme odrazivosti pomocí Fresnelova vzorce pro malé úhly dopadu nebo pro kolmý dopad (pro kolmý dopad je úhel dopadu i lomu roven nule) v tomto tvaru:

$$R = \left(\frac{n' - n}{n' + n} \right)^2 \quad (2.1)$$

R - odrazivost

n - index lomu prvního prostředí

n' - index lomu druhého prostředí.

Za předpokladu o malém dopadovém úhlu pak tato odrazivost závisí na indexu lomu optických prostředí a nezávisí na polarizaci a orientaci rozhraní.

Pokud budeme předpokládat kolmý dopad ze vzduchu do prostředí s indexem lomu n , lze dokázat, že s rostoucím indexem lomu odrazivost roste.

Odrazivost závisí na úhlu dopadu, ačkoliv pro malé úhly dopadu je přibližně konstantní. Pro přirozené světlo lze ukázat, že s rostoucím úhlem dopadu roste odrazivost. Pokud světlo dopadá z prostředí opticky hustšího do prostředí opticky řidšího při úhlu dopadu větším než je mezní úhel, pak se světlo jen odráží a nastává úplný odraz. Je-li úhel dopadu větší než mezní úhel (největší úhel dopadu, při kterém ještě nastává lom vlnění), dochází k tzv. totálnímu (úplnému) odrazu, při kterém se vlnění pouze odráží do původního prostředí.^{[19], [28]}

2.1.2.3 Absorpce

Absorpce světla (nebo záření obecně) je v širším smyslu pohlcení, zeslabení záření při jeho šíření se určitým prostředím, vyvolané například rozptylem záření. Odborněji je to fyzikální proces, při kterém je energie fotonu (světelného kvanta) pohlcena látkou, například atomem, jehož valenční elektrony přecházejí mezi dvěma úrovněmi energie.

Tato pohlcená energie může být opět vyzářena nebo může být přeměněna na kinetickou energii částic (tepelnou energii) a po zachycení uvolněného elektronu jiným atomem se energie přemění na záření, obvykle jiné vlnové délky (tzv. emise záření). Míru absorpce vyjadřuje absorpční koeficient.

Vztahy pro výpočet absorpce:

$$\begin{aligned}
 A_d &= 1 - (1 - a)^d \\
 a &= 1 - \sqrt[d]{1 - A_d} \\
 d &= \frac{\log(1 - A_d)}{\log(1 - a)}
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

A_d značí absorpci světla v tloušťce d

a je činitel absorpce pro tloušťku 1mm

d určuje tloušťku

Celková absorpce je dána součtem absorpcí ve stejných tloušťkách, ale je třeba ji vypočítat podle uvedeného vztahu^{[33], [28]}

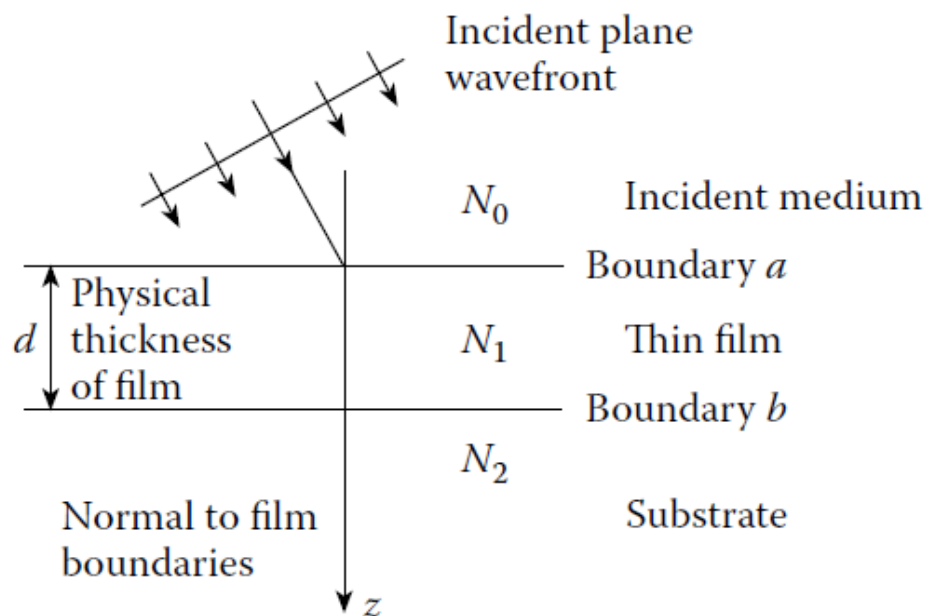
2.1.3 Formalismus výpočtu optických vlastností soustav tenkých vrstev

Pro případy jednoduchých tenkých vrstev a malých dopadových úhlů lze využít vzorce a přístupy uvedené v předchozích kapitolách. Zde bude popsán formální přístup ke zjištění

optických vlastností soustav tenkých vrstev i v případě netriviálních podmínek. Bude popsána transmitance T , reflexe R a absorpce A z maticového vyjádření nejprve jedné a dále pak soustavy tenkých vrstev. V důsledku rozsahu odvozování doplňujících veličin zde bude vyjádřen základní vztah a vysvětlení. Ostatní podrobnosti budou nalezeny podle odkazu v literatuře.

2.1.3.1 Odrazivost na tenké vrstvě

Světlo je charakteru elektromagnetické vlny. Má tangenciální složky E (elektrická) a H (magnetická). Každou složku rozdělíme podle procházející hranice a nebo b , podle Obr. č. 7. Posléze dostaneme komponenty E_a, H_a, E_b, H_b .



Obr. č. 7 Dopadající vlnění na rozhraní tenké vrstvy (zdroj: [16])

Obecné vyjádření procházejícího záření rozhraním a je dáno charakteristickou maticí tenkého filmu ve tvaru:

$$\begin{bmatrix} \underline{\mathcal{E}}_a \\ \underline{\mathcal{H}}_a \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta) / \eta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{\mathcal{E}}_b \\ \underline{\mathcal{H}}_b \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

η_1 označuje fázový faktor;

δ udává fázový posun vlny v souřadnici z , od 0 do tloušťky $-d$.

Nyní definuji vstupní optickou admitanci Y . Pro ni platí vztah:

$$Y = \underline{\mathcal{H}}_a / \underline{\mathcal{E}}_a$$

Výsledná reflektance mezi admitancí dopadajícího média η_0 a vstupní optickou admitancí má tvar:

$$R = \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right) \left(\frac{\eta_0 - Y}{\eta_0 + Y} \right)^* \quad (2.4)$$

Dalším krokem bude normalizace vztahu A vydělíme ji $\underline{\mathcal{E}}_b$. Pak dostaneme vztah:

$$\begin{bmatrix} \underline{\mathcal{E}}_a / \underline{\mathcal{E}}_b \\ \underline{\mathcal{H}}_a / \underline{\mathcal{E}}_b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & (i \sin \delta) / \eta_1 \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_2 \end{bmatrix} \quad (2.5)$$

Zde získáme normalizované elektrické pole B a magnetické pole C na předním rozhraní. Tyto veličiny jsou dále podstatné pro získání vlastností systému tenkých vrstev. Hodnoty v maticovém vyjádření se nazývají charakteristická matice soustavy. Dále můžeme vyvodit, že vstupní optická impedance Y odpovídá jejich podílu:

$$Y = \frac{\underline{\mathcal{H}}_a}{\underline{\mathcal{E}}_a} = \frac{C}{B}$$

[16], [37], [10]

2.1.3.2 Odrazivost na soustavě tenkých vrstev

Vyjádření matice soustavy tenkých vrstev vychází z vyjádření pro jednu vrstvu. Jedná se o jednoduché násobení přes q vrstev dané vztahem:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \left\{ \prod_{r=1}^q \begin{bmatrix} \cos \delta_r & (i \sin \delta_r) / \eta_r \\ i \eta_r \sin \delta_r & \cos \delta_r \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix} \quad (2.6)$$

Index m nám zde označuje substrát nebo výstupní médium a η_m je v tomto případě admitance substrátu nebo výstupního média.

Tuto rovnici můžeme také přepsat do přehlednější podoby:

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = [M_1][M_2] \cdots [M_q] \begin{bmatrix} 1 \\ \eta_m \end{bmatrix}$$

Informace obsažené v této matici nám umožňují vyjádřit transmitanci T , absorpci A a reflexi R na soustavě vrstev q . Těmto veličinám odpovídají následující vztahy:

$$T = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(\eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (2.7)$$

$$A = \frac{4\eta_0 \operatorname{Re}(BC^* - \eta_m)}{(\eta_0 B + C)(\eta_0 B + C)^*} \quad (2.8)$$

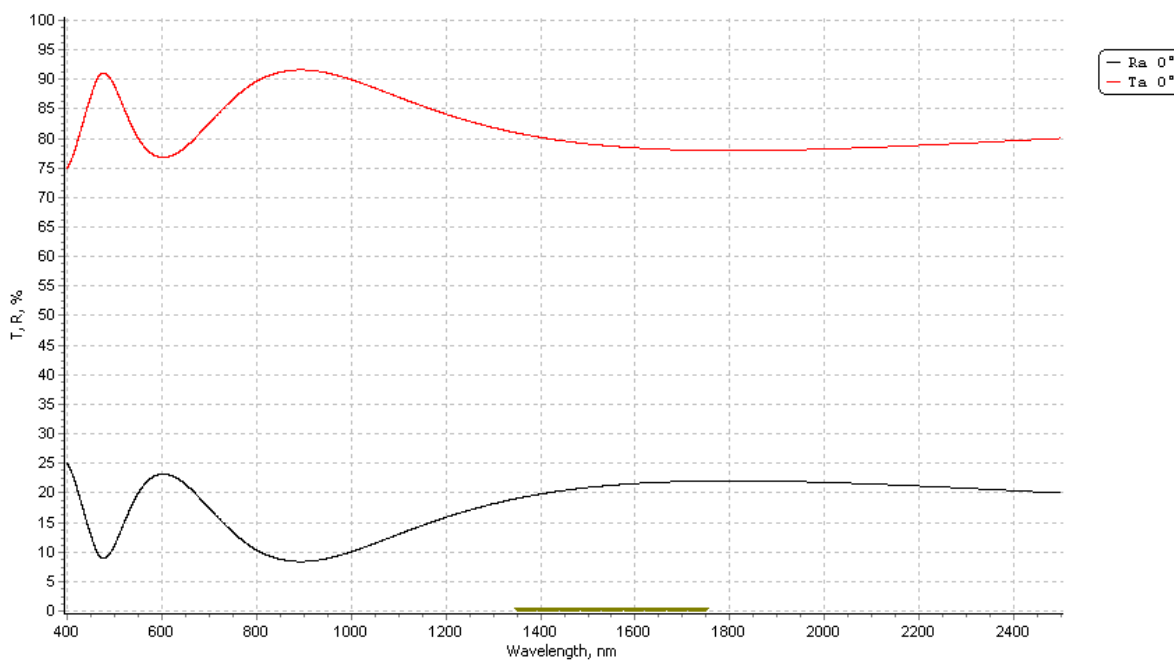
$$R = \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right) \left(\frac{\eta_0 B - C}{\eta_0 B + C} \right)^* \quad (2.9)$$

Musíme dodat, že médium, na které dopadá vlna, musí být transparentní, abychom tyto spektrální veličiny mohly kalkulovat. Z tohoto důvodu admitance η_0 musí být reálná.^{[16], [37], [13]}

2.1.3.3 Výsledné modely vrstev vyplývající z formalismu

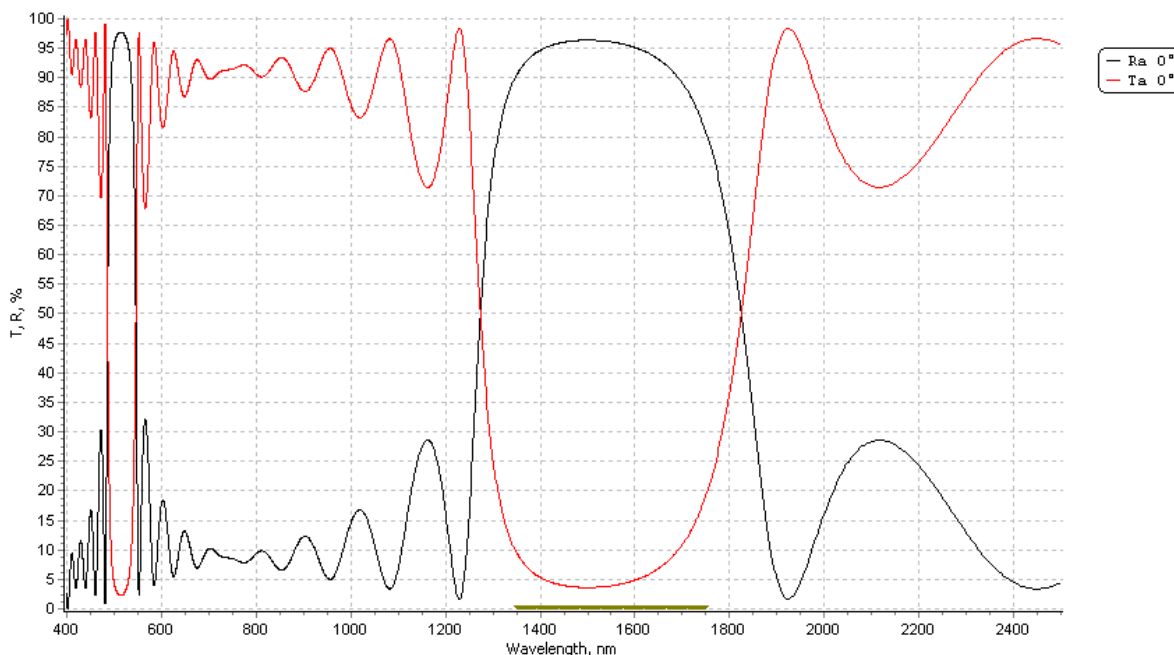
Vzorci odpovídající spektrálním veličinám mají zásadní význam v grafickém znázornění modelů jednotlivých materiálů. Jednoduše řečeno, co si vlastně můžeme představit pod jednotlivými veličinami, pokud do programu zadáme modely materiálu a odpovídající tloušťky vrstev. Vlastní výpočty a modely jsou realizovány v programu OptiLayer, který kromě vlastní analýzy soustav vrstev umožňuje optimalizační výpočty pro návrh soustav vrstev. Následně pomocí těchto vypočtených parametrů dochází k praktickému napařování vrstev.

Pro demonstraci uvedu následující obrázky pro jednotlivé materiály. Červená křivka označuje transmitanci, černá reflexi.



Obr. č. 8 Propustnost, odrazivost pro TiO₂

Na Obr. č. 8 vidíme názorně reflexi a transmitanci jednovrstvého materiálu TiO₂ o zadané tloušťce 200 nm na substrátu BK7.



Obr. č. 9 Propustnost, odrazivost modelu soustavy vrstev $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Obr. č. 9 nám ukazuje vypočítaný model soustavy vrstev v pořadí HLHLH, kde H označuje vysoko indexní materiál TiO_2 a L nízko indexní SiO_2 . Celková tloušťka byla zadána na $1 \mu\text{m}$ (opět substrát BK7).

2.1.4 Fabry-Perotův filtr

F-P filtr vychází z F-P interferometru s tím, že zrcadla a distanční mezera jsou vytvořeny jako monolitická soustava tenkých vrstev. F-P interferometr patří mezi vícepruskové interferometry, protože zde interferuje velký počet paprsků. Teoretická podstata všech ostatních vícepruskových interferometrů je podobná, liší se pouze svoji fyzikální formou. Výhoda vícepruskových interferometrů od dvoupruskových spočívá v lepším rozlišení a přesnosti měření.

Hlavní podstatou F-P interferometru je etalon složený ze dvou plochých desek, které jsou od sebe vzdáleny délkou d_s . Jejich vzájemná poloha je rovnoběžná s vysokým stupněm přesnosti. Separace je udržována distančním kroužkem (spacer, etalon) z materiálu Invar nebo z křemene. Vnitřní plochy desek jsou napařené vrstvou o vysoké odrazivosti. Průběh spektrální propustnosti interferometru není sinusový, ale je tvořen ostrými maximy separovanými širokými tmavými intervaly.

Funkce propustnosti etalonu se mění společně s interferencí mnohonásobných odrazů paprsků mezi reflektujícími deskami. Ke konstruktivní interferenci dochází, pokud jsou paprsky ve fázi. V tomto případě dochází k vysoké propustnosti spaceru (etanolu). Při destruktivní interferenci naopak propustnost je minimální. Zda jsou odražené paprsky ve fázi, závisí na vlnové délce světla λ , úhlu světla procházející spacerem θ , na tloušťce etalonu l a indexu lomu materiálu mezi reflektujícími plochami.

Fázový rozdíl mezi transmitujícími paprsky je dán $\delta = (2\pi n_s d_s \cos \theta_s)/\lambda$. Pokud budeme uvažovat, reflexe a transmitance obou povrchů je si rovna, nedochází k fázovému posunu při odrazu a index lomu spaceru n_s je jednotný, pak můžeme definovat propustnost rovinné vlny jako:

$$T = \frac{T_s^2}{(1 - R_s)^2} \frac{2}{1 + F \sin^2 \delta}. \quad (2.10)$$

kde F je koeficient finessy (vysvětleno níže) a platí:

$$F = \frac{4R_s}{(1 - R_s)^2} \quad (2.11)$$

Dále budeme uvažovat **nulovou absorpci** na odrazných plochách, poté propustnost spaceru T_s je dána vztahem $T_s = I - R_s$. Pak propustnost rovinné vlny T má tvar:

$$T = \frac{1}{1 + F \sin^2 \delta}. \quad (2.12)$$

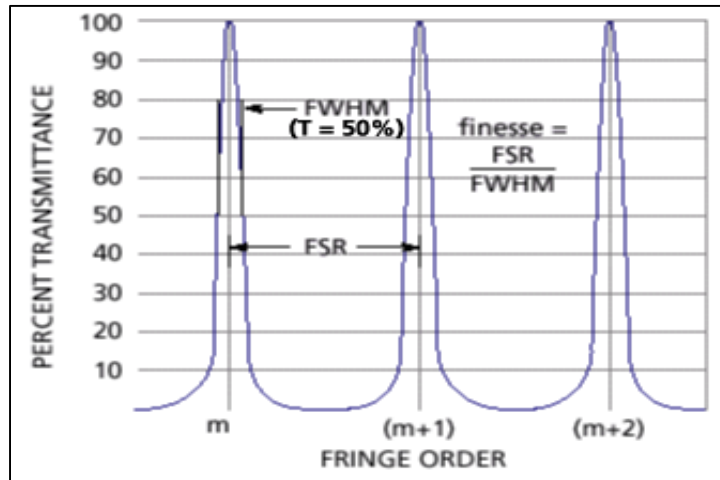
Pokud bereme absorpci v potaz, pak $T_s = I - R_s - A_s$. Propustnost rovinné vlny T má tvar:

$$T = \frac{1}{(1 + A_s/T_s)^2} \frac{1}{1 + F \sin^2 \delta}. \quad (2.13)$$

Průběh funkce propustnosti T pro rovinnou vlnu, která je vynesena proti fázovému rozdílu procházejícího záření δ , vidíme na Obr. č. 10.

Vrcholy propustnosti se nazývají *fringes* a m je řád odpovídající vrcholu.

T je maximální pro $\delta = m\pi$, kde $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ a minimální pro $m = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \dots$. Čím více se hodnota koeficientu *finessy* F zvyšuje, tím jsou vrcholy užší. ^{[16], [8], [5]}



Obr. č. 10 Výstupní graf F-P interferometru (zdroj: [5])

Veličiny charakterizující výstupní graf F-P interferometru: (viz Obr. č. 10)

- **Plná šíře v polovině maxima (FWHM):**

$$fwhm = \frac{(1-R)\lambda^2}{2\pi\eta d \cos\theta \sqrt{R}} \quad (2.14)$$

- **Volný spektrální rozsah (FSR)**

$$fsr = \frac{\lambda^2}{2\pi\eta d \cos\theta} = \frac{\lambda}{m} \quad (2.15)$$

- **Finessa (jemnost)**

$$F = \frac{fsr}{fwhm} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (2.16)$$

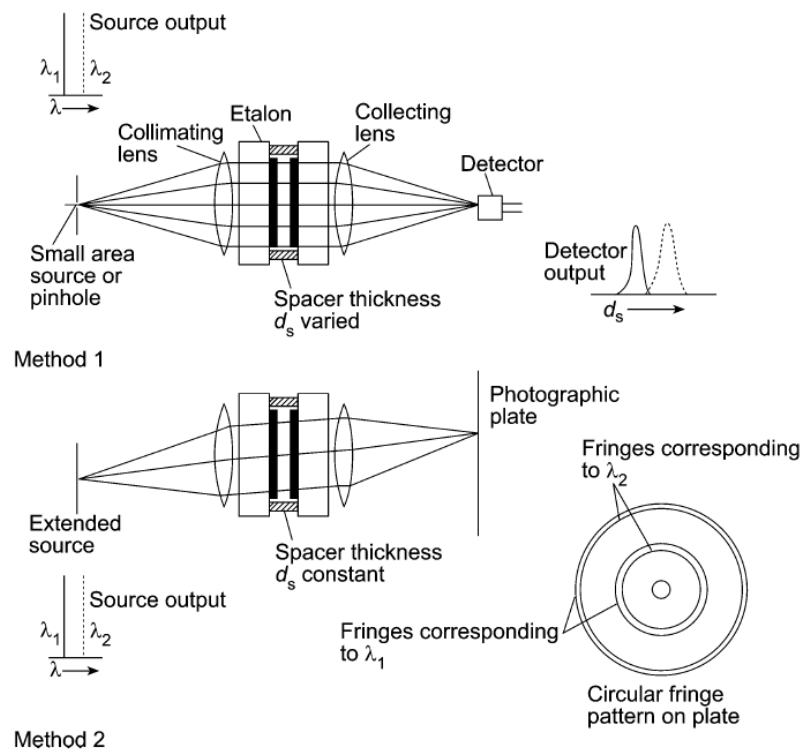
- **Rozlišovací schopnost**

$$R = \frac{1}{finessa} \quad (2.17)$$

Na následujícím obrázku (Obr. č. 11) jsou znázorněny dvě možné metody sestavení interferometru.

Metoda 1 má malou plochu zdroje záření, které vstupuje do spaceru s variabilní tloušťkou. Poté světlo vystupuje na detektor. Výstupní data jsou dána spektrálním grafem.

Metoda 2 disponuje prodlouženým zdrojem světla a tloušťka spaceru je konstantní. Světlo dále vystupuje na fotografickou desku, kde vidíme proužky odpovídající dané vlnové délce.^{[16], [5]}



Obr. č. 11 Dvě možné variace sestavení F-P interferometru (zdroj: [16])

2.2 Vlastnosti optických materiálů

V této kapitole budou brány jako optické materiály hlavně materiály hematit a oxid křemičitý, jelikož jsou aplikovány v experimentu této práce. Dále budou stručně zhodnoceny další materiály užívané v optických technologiích.

2.2.1 α -Fe₂O₃ (Hematit)

2.2.1.1 Základní popis

Hematit, správně označován jako α -Fe₂O₃ je jedna z polymorfních termostabilních fází Fe₂O₃. Jeho struktura je rhombohedrálně-hexagonální, jinak také označována jako korundově hexagonálně těsně zabalená struktura. Molekulová hmotnost má hodnotu 159,69 g/mol. Co se týče zastoupení jednotlivých prvků, je složen z 60 % železa a 30 % kyslíku. Jedná se o polovodičový materiál s výbornou termodynamickou stabilitou ve vysokých teplotách, ovšem při teplotě 650 °C přechází do modifikace Fe₃O₄ za vydání vysoké energetické ztráty. Což můžeme podrobněji vysvětlit tak, že dochází ke zvyšování vzdálenosti mezi atomy se současným zvyšováním teploty. Magnetické vlastnosti tedy silně závisí na tomto parametru. Hematit má značně antiferomagnetické vlastnosti oproti ostatním modifikacím oxidu železitého. Jeho další positiva nacházíme v netoxicitě, nízké ceně a v hojném výskytu. ^{[18], [21]}

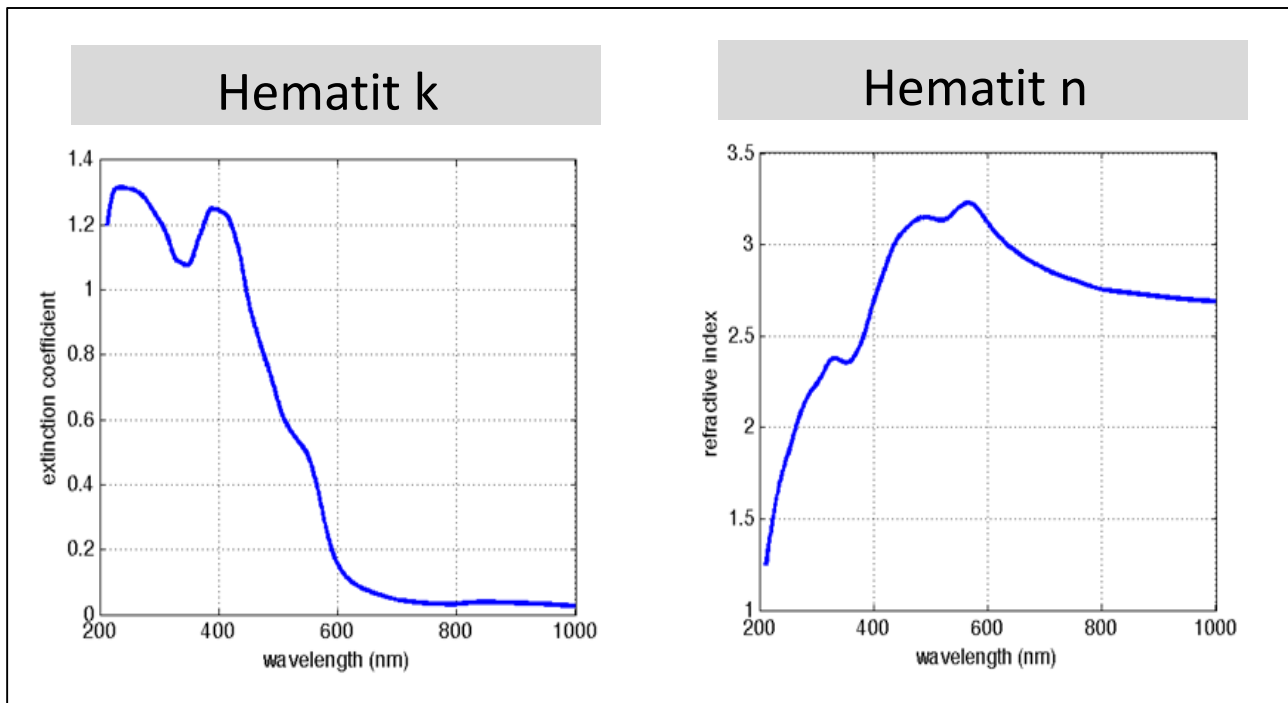
2.2.1.2 Optická charakteristika a aplikace

Jak bylo řečeno výše, jedná se o polovodičový materiál. U polovodičů můžeme nacházet přímý a nepřímý zakázaný pás E_g . Hematit je dielektrikum, u kterého se definují obě veličiny. Předpokládaná hodnota přímého zakázaného pásu se pohybuje v rozmezí hodnot 2,2–2,5 eV, nepřímý pás je roven hodnotám nižším od 1,6–1,9 eV. Ovšem tyto hodnoty nejsou zcela přesné, jelikož je velmi těžké určit pevnou hodnotu, vždy záleží na podmínkách. Přesto hematit řadíme mezi materiály s nízkým zakázaným pásem. ^{[2], [23]}

Index lomu n má vyšší hodnoty, pohybuje se v rozmezí od 2,9 do 3,22 (v oblasti 500–600 nm). Extinční koeficient k je roven hodnotě 0,0029 na 632 nm. Detailní křivky n a k zobrazuje Obr. č. 12

Dalším optickým parametrem je absorpce. Hematit je silně absorbující materiál v nízkém vlnovém spektru. Respektive absorbuje pod 580 nm a dále až kolem 5 μ m. Z čehož plyne, že jeho hlavní využití pro optiku bude infračervené spektrum, přesněji řečeno blízké a střední IR pásmo (700–4000 nm). Ve viditelné oblasti se absorpce pohybuje okolo 40 %.

Díky těmto jeho optickým vlastnostem, vysokému indexu lomu a vysoké absorpci v daném spektru, se stává velkým kandidátem v uplatnění pro optické technologie. Na mysli jsou antireflexní vrstvy, optické děliče, infračervené rezonátory, přeměna solární energie a interferenční filtry (široko i úzce pásmové filtry). Kromě optiky má hematit uplatnění například v telekomunikaci, počítačových systémech, bateriích, fotokatalýze, fotooxidace, atd.^{[2], [23], [21], [18]}



Obr. č. 12 Extinční koeficient a index lomu pro hematit
 (zdroj: Natural Phenomena Simulation group University of Waterloo [online]. 1999 [cit. 2016-04-27].
 Dostupné na <http://www.npsg.uwaterloo.ca/data/sand.php>)

2.2.2 SiO₂ (oxid křemičitý)

2.2.2.1 Základní popis

Oxid křemičitý patří mezi nejstudovanější látky na naší planetě. Vyznačuje se velkým počtem fází a polymorfních forem. Najdeme ho v přírodě jako součást žuly a pískovce v podobě α -křemene. Jako čistá forma se nachází v křišťálu. Modifikace oxidu křemičitého se skládají převážně z tetraedrů SiO₄ propojených přes vrchol. Jedná se o oxid, který je stabilní vůči vodě a kyselinám. Chová se jako excelentní elektrický izolátor. SiO₂ je rovněž vysoko teplotně stabilní

materiál, stabilita přesahuje 1600 °C. Struktura je tvořena silnými kovalentními vazbami s dobře uspořádanou lokální strukturou, kde 4 atomy kyslíku tvoří čtyřstěn kolem centrálního křemíku.

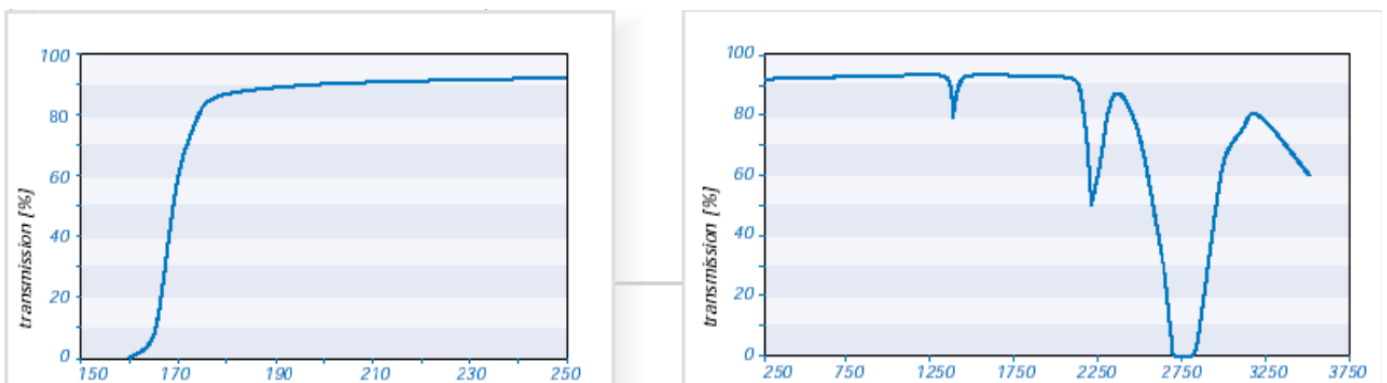
V praxi se setkáme se dvěma nejpoužívanějšími typy materiálů SiO_2 (názvy obou materiálů uvedu v obchodním označení, čili bez doslovného překladu), které se aplikují v optickém průmyslu. Pokud přírodní SiO_2 v podobě písku nebo kamene roztavíme, získáme materiál označován Fused Quartz, pokud je SiO_2 připraven synteticky, hovoříme o materiálu Fused Silica. Rozdíl mezi těmito dvěma materiály tkví pouze v čistotě a ceně. [17], [19]

2.2.2.2 Optická charakteristika a aplikace

Materiál Fused Quartz označujeme jako čistý materiál s propustností od 200 nm do 3,5 μm . Index lomu n na vlnové délce 550 nm odpovídá hodnotě 1,55. Jeho uplatnění nalezneme ve výrobě skel, elektrických izolátorů pro elektronické aplikace a pro polovodičovou výrobu.

Oxid křemičitý, jakožto Fused Silica se vyznačuje excelentními optickými vlastnostmi a je označován jako ultra čistý. Z hlediska propustnosti má absorpční hranici v oblasti hlubokého UV spektra. Poté neabsorbuje v celém rozsahu od UV oblasti do IR oblasti vlnových délek. Na Obr. č. 13 však můžeme shledat absorpční pásy v infračervené oblasti. Dané pásy jsou presentovány v blízké IR, přesněji okolo 1,4 μm , 2,1 μm a 2,8 μm a jsou způsobeny nečistotami, jelikož některé materiály SiO_2 mohou obsahovat molekuly vody a tím dochází ke značné absorpci v určitých místech IR spektra. Dnes jsou však dostupné tzv. naprosto vysušené materiály. Index lomu Fused Silica je oproti Fused Quartz nižší, $n = 1,46$ na 550 nm. Používá se ve výrobě optických filtrů, čoček, objektivů, optických děličů svazků, ale hlavně v UV optice.

Zakázaný pás je velmi široký. Hodnota zakázaného pásu se udává zhruba 9 eV.



Obr. č. 13 Transmittance SiO_2 (zdroj: [25])

Díky svým optickým vlastnostem jako je nízká absorpce, transparentnost viditelného světla a vysoká odolnost proti poškrábání se obecně SiO₂ vrstvy významně uplatňují v různých oblastech, kromě optiky jsou používány v potravinářském a farmaceutickém průmyslu díky své nízké propustnosti par a vlhkosti. Dále i jako antikoroziční vrstvy v automobilovém průmyslu. ^{[11], [27], [25], [17]}

2.2.3 Přehled dalších vybraných materiálů pro optické aplikace

V této části práce bych rád uvedl několik dalších materiálů, nebude se jednat o kompletní vyobrazení všech dostupných materiálů v optice, ale uvedu jen ty, se kterými jsem se na našem pracovišti již při napařování setkal.

2.2.3.1 Nízko indexní materiály

BaF₂ (fluorid barnatý)

BaF₂ tenké filmy mají index lomu n v rozmezí 1,47–1,48 na 550 nm a 1,33–1,42 na 10 μm . Tvorba vrstvy z granulované formy pomocí elektronového děla nebo z lodiček. Honosná je široké spektrum propustnosti od 250 nm do 15 μm . Problém zde může nastat v oblasti na 3 a 6 μm , kde v důsledku obsahu vody dochází k absorpci. Ta se dá redukovat žíháním. Optické vlastnosti ho předurčují k aplikaci při antireflexní vrstvy (AR vrstvy) a optické filtry od UV do IR spektrální oblasti.

CeF₃ (fluorid ceritý)

Zde je index lomu $n = 1,59$ – $1,62$ na 550 nm a $1,42$ – $1,47$ na 10 μm . Napařování opět z granulí elektronovým dělem nebo z lodiček. Rozsah propustnosti toho materiálu se pohybuje v rozmezí od 300 nm do 13 μm s nízkou absorpcí, ovšem se stejným problémem jako u BaF₂, absorpce vody je znatelná na 3 a 6 μm . V optických náparech se využívá jako alternativa za radioaktivní materiál fluorid thalia (ThF₂).

YF₃ (fluorit yttritý)

Index lomu odpovídá hodnotám 1,48–1,52 na 550 nm a 1,28–1,42 na 10 μm . Napařování pomocí elektronového děla nebo lodiček ve formě granulí nebo prášku. Oblast

propustnosti je vymezena od 190 nm do 12 μm se stejnou absorpcí jako u předchozích materiálů. Oblast využití, kromě AR vrstev a optických filtrů je v laserových aplikacích pro noční vidění.

2.2.3.2 Vysoko indexní materiály

ZnS (sulfid zinečnatý)

Jako vysoko indexní materiál jeho index lomu n odpovídá 2,3 na 550 nm a 2 na 10 μm . Oblast propustnosti je definována od 400 nm do 14 μm . Kupuje se ve formě granulí, prášku nebo krystalových částic. Nejběžnější aplikace je jako vysoko indexní materiál s nízko indexními fluoridy v AR vrstvách a u optických filtrů. Dá se také použít jako nízko indexní materiál v kombinaci s germaniem (Ge). Dále je jeden z nejvíce obvyklých materiálů aplikovaný v holografii.

Ge (germanium)

Vrstvy germania mají velmi vysoký index lomu n v IR aplikačních náparech, hodnoty odpovídají rozmezí 4–4,3 od 2 μm do 16 μm spektra vlnových délek. Oblast propustnosti odpovídá 1,7–23 μm s nízkou absorpcí v rozmezí 4–12 μm . Aplikuje se jako vysoko indexní materiál do stacků s téměř všemi možnými nízko indexními materiály IR náparech. Zvláště v oblasti od 8 μm do 16 μm .

Si (křemík)

Jedná se zde o čistý křemík ve formě peciček, malých disků nebo granulí. Používá se jako vysoko indexní vrstva s indexem lomu $n = 3,4\text{--}3,45$ na 3 μm s oblastí propustnosti v IR spektru od 1 μm do 8 μm .

[31]

2.2.3.3 Oxidické materiály

TiO₂ (oxid titaničitý)

Jedná se o vysoko indexní materiál indexem lomu $n = 2,07\text{--}2,22$ (nežíhaný) a 2,25–2,4 (žíhaný) pro vlnovou délku 550 nm. Oblast propustnosti začíná na 400 nm a končí u 11 μm . Aplikuje se v AR vrstvách nebo u multi-vrstevnatých náparů, například dielektrická zrcadla, filtry, polarizátory, děliče svazků, ...

Ta₂O₅ (oxid tantalečný)

Materiál tohoto typu se vyznačuje vysokým indexem lomu n od 2,07 do 2,18 na 550 nm. Propustnost odpovídá škále 300 nm až 10 μm . Zajímavostí u vrstev z toho materiálu je, že jsou odolné vůči poškození laserem, jsou to tvrdé a odolné vrstvy s litograficky strukturovaným povrchem. Aplikace je podobná jako u TiO₂, navíc se speciálně využívá jako materiál do optických filtrů v oblasti telekomunikace.

Al₂O₃ (oxid hlinitý)

V oblasti viditelného světla a IR oblasti je charakterizován jako materiál se středním indexem lomu $n = 1,6$ na 550 nm. Ovšem v oblasti DUV, což je spektrum vlnových délek pod 190 nm, jeho index lomu n roste na 2. Zde se chová jako vysoko indexní materiál. Vyznačuje se značnou odolností proti poškození laserem. Aplikace je podobná jako u předchozích dvou materiálů.

[31]

2.3 Teoretická definice modifikací oxidu železa

Tato kapitola se bude věnovat oxidům železa, které mohou vznikat při napařování čistého Fe, za určitých podmínek. Samotné procesní parametry pro jednotlivé oxidy zde nebudou komentovány. Jednat se bude pouze o popis vlastností a aplikací jednotlivých forem.

Železo při napařování může formovat několik oxidů s odlišnou stechiometrií a odlišnými krystalovými fázemi. Mezi tyto materiály patří FeO (wustite), Fe₃O₄ (magnetit) a Fe₂O₃ s odlišnými fázemi (α , β , γ , ϵ).^{[12], [2]}

2.3.1 FeO (oxid železnatý, wustite)

Jedná se o materiál v podobě černého prášku, často je zaměňován se rzi pro svoji podobnost. Představuje příklad nestechiometrické sloučeniny. Jeho struktura je kubická, označovaná jako struktura kamenné soli. Zmíněná nestechiometrie je způsobena snadnou oxidací z Fe^{II} na Fe^{III}. Při teplotě pod 200 K dochází ke změně struktury na rombohedrální a tím se mění i jeho vlastnosti, kdy se stává antiferomagnetický.

Jeho index lomu n odpovídá 2,23 a v optice nemá příliš velké uplatnění. Jeho použití je ve formě pigmentu, pro farmacii a tetování.^[36]

2.3.2 Fe₃O₄ (oxid železnato-železitý, magnetit)

Opět se jedná o černý prášek tmavší než hematit. Co se týče magnetických vlastností je ferrimagnetický, ovšem do teploty 570 °C, pak se stává paramagnetický až superparamagnetický. Ferrimagnetismus je u magnetitu vybuzen paralelním uspořádáním magnetických momentů na tetrahedrální straně a antiparalelním uspořádáním Fe^{II} a Fe^{III} na oktahedrální straně. Při 120 K dochází k fázovému přechodu. Tento přechod je označen jako Verweyho přechod. Uvažuje se zde nespojitost (diskontinuita) ve struktuře, vodivosti a magnetických vlastnostech. Ovšem do dnes to není zcela pochopeno. S čehož vyplývá, že struktura je velmi složitá, má kubickou inverzní spinelovou strukturu skládající se z úzce zabalené kubické řady iontových oxidů Fe^{II} a Fe^{III}. Elektronová výměna mezi centry Fe^{II} a Fe^{III} mu zajišťuje výbornou elektrickou vodivost.

Pokud se budeme zabývat využitím v optickém směru, není opět téměř žádný. Pro doplnění, index lomu $n = 2,42$. Na druhou stranu má ohromné využití v nanočásticových technologiích v oblasti chemie, biologie a životním prostředí. I navzdory tomu, že se snižující se velikostí částic se současně hroutí jeho ferrimagnetické vlastnosti a stává se paramagnetický až superparamagnetický. Jako příklady uvedu:

Vysoko gradientní magnetická separace. Zde se jedná začlenění nanočástic magnetitu do znečištěných oblastí a následná dekontaminace cizorodých látek (pitná a odpadní voda, karcinogenní a toxické látky).

Magnetická rezonance. Nanočástice magnetitu zde zajišťují zvětšení kontrastu na výstupních obrázcích orgánů a tkání.

Řízené dodávání léčiv. Pomocí magnetických nanočástic lékaři dokáží navést léčiva přesně do požadovaného místa.

Další aplikace: nízko-třecí těsnění, magneticky aktivní membrány v biologických reaktorech, regenerační roztoky, obnova nebezpečných odpadů, ...^{[6], [32]}

2.3.3 Fázové modifikace Fe₂O₃

Oxid železitý je polymorfní a magnetický materiál, díky svému amorfnímu charakteru může vytvářet na povrchu substrátu různou směs svých strukturních modifikací při změně okolních podmínek. Zajímavé je si všimnout odlišností v magnetických vlastnostech jednotlivých fází. Fáze α -Fe₂O₃ (hematit) nebude v této kapitole komentována, bylo o ní hovořeno v kapitole 2.2.1.

β -Fe₂O₃ byl objeven roku 1956 panem Bonnevie-Svendsenem jako první z polymorfů oxidu železitého. Jedná se o metastabilní fázi oxidů železa pod teplotou 497 °C. Právě na této teplotě dochází k jeho transformaci do fáze α -Fe₂O₃. Struktura je středově centrovaná kubická, tzv. bixbyite. Z hlediska magnetických vlastností je paramagnetický s Néelovou teplotou (T_N) magnetického přechodu odpovídající 110–119 K, respektive od -154 do -163 °C. Tato teplota označuje, kdy se antiferromagnetický materiál stává paramagnetický. ^[9]

γ -Fe₂O₃, také znám pod názvem maghemit. Maghemit je metastabilní fáze s ferromagnetickými vlastnostmi v závislosti na okolních podmínkách. Má tendenci transformovat se na stabilní antiferromagnetický hematit při teplotě 400 °C. S touto vlastností se dá pracovat při jeho deposici v důsledku potlačení přeměny na hematit. Struktura je kubická inverzně spinelová, což je stejné jako u magnetitu. Krystalová struktura maghemitu se odlišuje přítomností volných míst v pozici Fe se sníženou symetrií.

Aplikace jsou podobné jako u magnetitu. Díky jeho biokompatibilitě je společně s magnetitem jako jeden z nejvíce aplikovaných biomateriálů v oblastech separace buněk, řízené dodávání léčiv, rakovinná terapie, kontrastní materiál v magnetické rezonanci, magneticky indukovaná hypertermie a další.

Na závěr této kapitoly bych ještě uvedl poslední fázovou modifikaci železitých oxidů. Fáze ϵ -Fe₂O₃ je ferromagnetická přechodná fáze mezi maghemitem a hematitem. Byla objevena roku 1934 Forestierem a Guiot-Guillainem, však první detailnější studie byly provedeny až roku 1998 pány Klemmem a Maderem. ^{[1], [7], [12]}

2.4 Měřicí metody pro charakterizaci optických vrstev

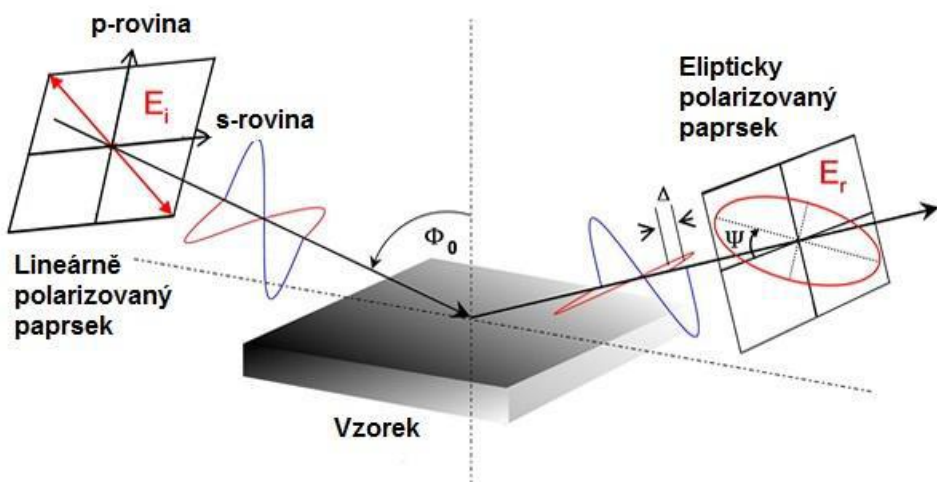
2.4.1 Elipsometrie

Elipsometrie je jedna z mnoha spektroskopických metod užívaná k charakterizaci tenkých vrstev, potažmo i ke studii morfologie povrchů. Elipsometrie dokáže určit optické parametry vzorků v širokém rozsahu optického spektra. Od ultrafialové oblasti, přes viditelnou oblast do oblasti blízkého IR záření.

Princip této metody je znám už spousty let, ovšem dnes se těší velkému využití v různých oblastech techniky díky počítačovým systémům, které ji dokáží plně řídit. S jejím hlavním využitím se setkáváme v oblastech mikroelektroniky, optoelektroniky, chemie, fotovoltaiky atd. elipsometrie je velice užívaná ke studiu tenkých vrstev na objemových substrátech, kde tenká vrstva může být různé tloušťky. Proto se aplikuje i na multi-vrstevnaté systémy.

Princip metody spočívá ve studiu změn polarizace, kdy nejprve šikmo dopadající monochromatického záření se odrazí na rozhraní dvou prostředí nebo projde vrstvou. Změna polarizace je pak dána složením studovaného materiálu a závisí i na tloušťce vrstvy. Polarizace se tedy přesně změní v závislosti na vlastnostech studovaného vzorku. Těmito vlastnostmi jsou myšleny tloušťka, index lomu, drsnost atd.

Většina světelných zdrojů (kromě laseru), kterými jsou elipsometry vybaveny, produkují nepolarizované světlo. Což znamená, že vlny kmitají ve všech směrech. Jsou-li vybrány jen kmitý určitého směru, vlnění bude mít v různých směrech různé vlastnosti a světlo se stane polarizovaným. Lineárně polarizovaný paprsek vzniklý interferencí paprsků se stejnou či opačnou fází, dopadá v šikmém směru na povrch tenké vrstvy. Po dopadu paprsku na tenkou vrstvu dochází ke změně fázového posuvu, což se projeví změnou polarizace. Paprsek již není polarizovaný v jedné rovině, tedy lineárně, ale přechází v prostorovou křivku, kde koncový bod výsledného vektoru elektrické intenzity E opisuje v průmětu elipsu. Princip můžeme vidět na Obr. č. 14.



Obr. č. 14 Princip elipsometrie (zdroj: [28])

V elipsometrii se tato elipsa popisuje elipsometrickými úhly ψ a Δ . Tyto úhly jsou dány změnou fázového posuvu kolmo na sebe polarizovaných vln a poměrem Fresnelových koeficientů, určující poměry intenzit odraženého a dopadajícího paprsku. Polarizace paprsku světla může být rozdělena do komponenty s a p . Komponenta s vyjadřuje oscilace paralelní k povrchu vzorku a p komponenta popisuje oscilace s paralelní rovinou dopadu paprsku. Intenzita obou komponent po odražení je označena jako R_s a R_p . Pokud dáme do podílu tyto dvě intenzity, získáme základní elipsometrický vztah:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \psi e^{i\Delta}, \quad (2.18)$$

kde $\tan \psi$ je změna rozkmitu odrazu a Δ je fázový posuv.^{[22], [28], [19]}

2.4.2 Mikroskopie rastrující sondy

Do této oblasti měřící metod můžeme zahrnout více zobrazovacích technik. Patří sem např. skenovací tunelová mikroskopie (STM), mikroskopie atomárních sil (AFM) a z ní odvozené metody elektrostatická (EFM), magnetická (MFM), laterální metoda (LFM).

Metody všeobecně slouží k zobrazení povrchu, měření vlastností na atomární úrovni a možnosti manipulace s atomy. Princip je založen na pohybu sondy v těsné blízkosti (několik nanometrů) povrchu zkoumaného materiálu. Rozlišení metod je závislé na typu sondy, kde velmi jemný pohyb sondy je prováděn pomocí piezokrystalu, který se prodlužuje a smršťuje podle přiloženého napětí. Sonda je zabezpečena proti vibracím pomocí pružinky. Obraz je vytvářen na základě elektromechanické interakce sondy se vzorkem. Sonda sleduje profil konstantní interakce pomocí zpětné vazby.

STM (rastrovací tunelová mikroskopie)

U této metody je aplikován princip tunelového jevu. Podle tohoto principu existuje nenulová pravděpodobnost mezi dvěma dostatečně blízkými vodivými materiály, že dojde k přenosu elektronu z jednoho do druhého materiálu, tzv. tunelový proud. Velikost tunelového proudu závisí (exponenciálně) na vzdálenosti materiálů a přiloženém napětí.

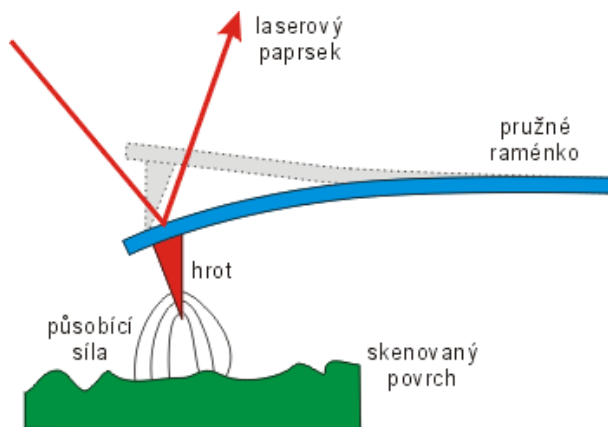
Sonda je ostrý kovový hrot, na jehož konci se vyskytuje několik atomů. Obraz lokální hustoty elektronů na povrchu materiálu je sestavován pomocí hrotu, jenž sleduje změny tunelového proudu. Metoda má vysoké sub-atomární rozlišení, díky tomu umožňuje sledovat jednotlivé atomy. V okolí hrotu lze přiložením napětí vytvořit silné elektrické pole, které je schopné vytrhnout atom z povrchu, což umožňuje cílenou manipulaci s jednotlivými atomy.

AFM (mikroskopie atomových sil)

Sondu zde nazýváme cantilever, což je v podstatě pružné raménko, na jehož konci je ostrý hrot, většinou z křemíku. Zobrazení povrchu vzniká díky působení přitažlivých a odpudivých sil (Van der Waalsovské, elektrostatické, magnetické) podle typu metody AFM. Ohýbání raménka je způsobeno právě těmito silami. Ohyb je detekován laserovým paprskem a slouží pro sestavení obrazu povrchu (Obr. č. 15). AFM má širší využití oproti STM, protože vzorek ani hrot nemusí

být vodivý. Kvalita obrazu je však ovlivněna čistotou vzorku, interferencí na povrchu vzorku a zrcadlením hrotu (konvoluce).

[29]



Obr. č. 15 Princip zobrazení povrchu metody AFM
 (zdroj: Aldebaran Bulletin [online]. [cit. 2016-04-20]. Dostupné na
http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_27_pic.html)

2.4.3 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

Podstatou infračervené spektroskopie je interakce molekul studovaného materiálu s infračerveným zářením. Toto záření má vlnovou délku zhruba od 800 nm do 1000 μm . Základní veličina v IR spektroskopii je vlnčet ν , který je dán vztahem:^[19]

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (2.19)$$

Infračervené záření má energii do 60 kJ/mol. Tato energie není dostatečně vysoká, aby vyvolala změnu energetických stavů atomů. Je ovšem postačující k rotačním a vibračním energetickým změnám stavů atomů a molekul.

Spektrum vzniká na základě vnitřní vibraci molekuly, ale jsou i lehké molekuly, kde dochází k rotaci. Výstupní graf spektra udává závislost energie na vlnové délce dopadajícího záření. Energie je pak vyjádřena v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad A = -\log \frac{1}{T} \quad [30] \quad (2.20)$$

Tato analytický metoda nezpůsobuje poškození vzorku a poskytuje informaci o strukturním složení vzorku. Získané hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických

vazeb a s molekulovou strukturou. Prakticky to vypadá tak, že zkoumaný vzorek je ozářen IR zářením, které rozkmitá molekuly v materiálu na základě dipólového momentu.

Vibraci zde rozdělujeme podle toho, jestli dojde ke změně délky nebo úhlu vazby. Se změnou délky vazby se váže vibrace valenční, tu dále dělíme na vibraci symetrickou a asymetrickou. Naopak se změnou úhlu popisujeme vibraci deformační, jež se opět dělí na vibraci rovinnou a mimorovinnou. Nutno dodat, že vyvolené valenční vibrace mají vyšší frekvenci než vibrace deformační.

Tato metoda je natolik přesná k identifikaci dané látky, že není možné, aby dva různé materiály měli stejné spektrum. Díky počítačové technice jsou u většiny součástí těchto měřicích zařízení knihovny s databázemi jednotlivých materiálů.

Infračervenou spektroskopii dělíme podle vlnočtu na spektra spadající do:

- Blízké IR oblasti ($400\text{--}12500\text{ cm}^{-1}$)
- Střední IR oblasti ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$)
- Daleké IR oblasti ($10\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)

Díky obohacení spektroskopů o Fourierovou transformaci (FT-IR), je toto dělení zbytečné, jelikož dokáží měřit v celém rozsahu. FT-IR spektrometry využívají interference, kde se získává interferogram po průchodu modulovaného svazku vzorkem. Spektrální záznam je vyobrazen díky Fourierovy transformace. FT-IR metoda poskytuje zvýhodnění v možnosti měřit silně absorbující látky a provést analýzu v odraženém světle, tzv. reflektanční spektroskopie.^[30]

[19]

3 Experimentální část

3.1 Napařovací zařízení (IBAD – Iont beam assisted deposition system)

Veškeré experimenty byly prováděny pomocí napařovacího zařízení s iontovým asistenčním depozičním svazkem, vyrobeným speciálně na zakázku pro výzkumný ústav TOPTEC. Jedná se o německý výrobek od společnosti BESTEC.

Toto napařovací zařízení umožňuje napařování tenkých vrstev pomocí elektronového děla, které chrlí elektronový svazek do kelímku s následně odpařovaným materiálem. Dále je vybaveno odpařovacím termálním výparníkem.

Procesní komora je zahrnuta ve vysoko vakuovém systému, kde je možno vyčerpát pracovní prostor až řádově pod tlak 10^{-7} mbar. O vyčerpání systému se starají rotační vývěva a posléze turbo molekulární vývěva, která se sepne až pod tlakem nižším než 10^{-1} mbar.

Substrát rotuje v rotačním držáku umístěném uprostřed napařovací komory nad výparníky a elektronovým dělem. Motor může rotovat až rychlostí 30 otáček za minutu. Pro substráty různých velikostí jsou zde vyrobeny kruhové kaloty, vše z nerezové oceli.

Výměna vzorků je prováděna ručně a veškeré ovládání napařovací komory je ovládáno pomocí počítačového softwaru, umožňující naprogramovat automatické skripty a řídicí procesy.



Obr. č. 16 Pracovní komora (zdroj: [4])

Pracovní komora

Tato část je vyrobena z nerezové oceli s povrchem, jenž je otryskán skleněnými perlami. Velikost je přibližně 75 cm v průměru a 80 cm na výšku. Vstup je opatřen velkými dveřmi s Viton O-kroužky pro rychlou výměnu vzorků a třemi průzory, jak můžeme vidět na Obr. č. 16

V procesní komoře se nachází již zmíněné elektronové dělo (Obr. č. 17) napojené na zdroj vysokého napětí značky Ferrotec Carrera. Nad elektronovým dělem se nachází pohyblivé kapsy pro čtyři různé materiály umístěné v kelímkách. Přepínání jednotlivých kapes s požadovaným materiálem je realizováno softwarem. Experimenty byly prováděny výhradně pomocí elektronového děla, výparníky během testů nebyly používány.



Obr. č. 17 Zdroj elektronového svazku (zdroj: [4])

Samotné napařované vrstvy, respektive rychlost a tloušťky náparů jsou monitorovány pomocí optického zařízení a tloušťkových senzorů typu Sycon senor LPSH připojených pomocí kabelu k ovládacímu softwaru. Sensory mají rozlišení 0,01 Å. Díky optickému zařízení je možno sledovat transmittanční data napařované vrstvy. V našem případě optická data ukazovala, zda vrstvy jsou dostatečně dokysličené a vzniká požadovaná hematitová vrstva.

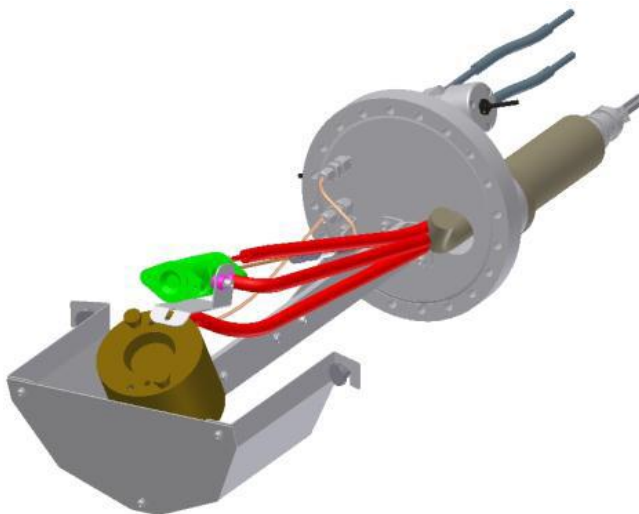
Napařování požadovaných tenkých vrstev probíhá za vysokých teplot, konkrétně se jednalo o teplotu 200 °C. Z tohoto důvodu je v komoře nainstalován chladič systém, který ochlazuje samotnou komoru, výparníky, kelímky nad elektronovým dělem a tloušťkové senzory.

Jednotlivé chlazené oblasti jsou od sebe odděleny a lze je jednotlivě zapínat a vypínat na řídicím panelu.

Iontové asistenční dělo

Do pracovní komory vystupuje koncová hlava iontového zdroje typu KRI EH400HC s dutým katodovým neutralizátorem. Ionty jsou nasměrovány na rotující substrát, kde vykonávají přečišťující fázi povrchu substrátu, neboli iontování. Pokud je současně spuštěno i odpařování materiálu, ionty se střetávají s částicemi daného odparu z kelímku a hovoříme tedy o depozici s iontovou asistencí.

Iontové asistenční dělo se skládá ze dvou hlavních zdrojů iontů, jak je vidět na Obr. č. 18. Zeleně je označen dutý katodový neutralizátor, který je řízen pouze jedním plynem a tím je v našem případě argon. Pod ním se nachází hlavní plasmový zdroj iontů. Zde můžeme kombinovat plyny, jako například argon společně s kyslíkem, dusíkem, vodíkem, organickými plyny a jiné. Přívod plynů do komory je řízen pneumatickými ventily a jednotlivé průtoky na zdrojích řídí regulátory hmotnostního průtoku (KRI MFC), jež jsou ovládány skrze software.



Obr. č. 18 Iontové asistenční dělo (zdroj: [4])

Při samotném experimentu bylo nejtěžší navolit správný průtok kyslíku, aby vznikla dostatečně okysličená vrstva Fe_2O_3 , jelikož odpařovaný materiál bylo čisté Fe. Dále bylo potřeba navolit hlavní procesní parametry iontového děla pro stabilitu iontového svazku. Jednotlivé parametry jsou popsány v Tab. č. 1.

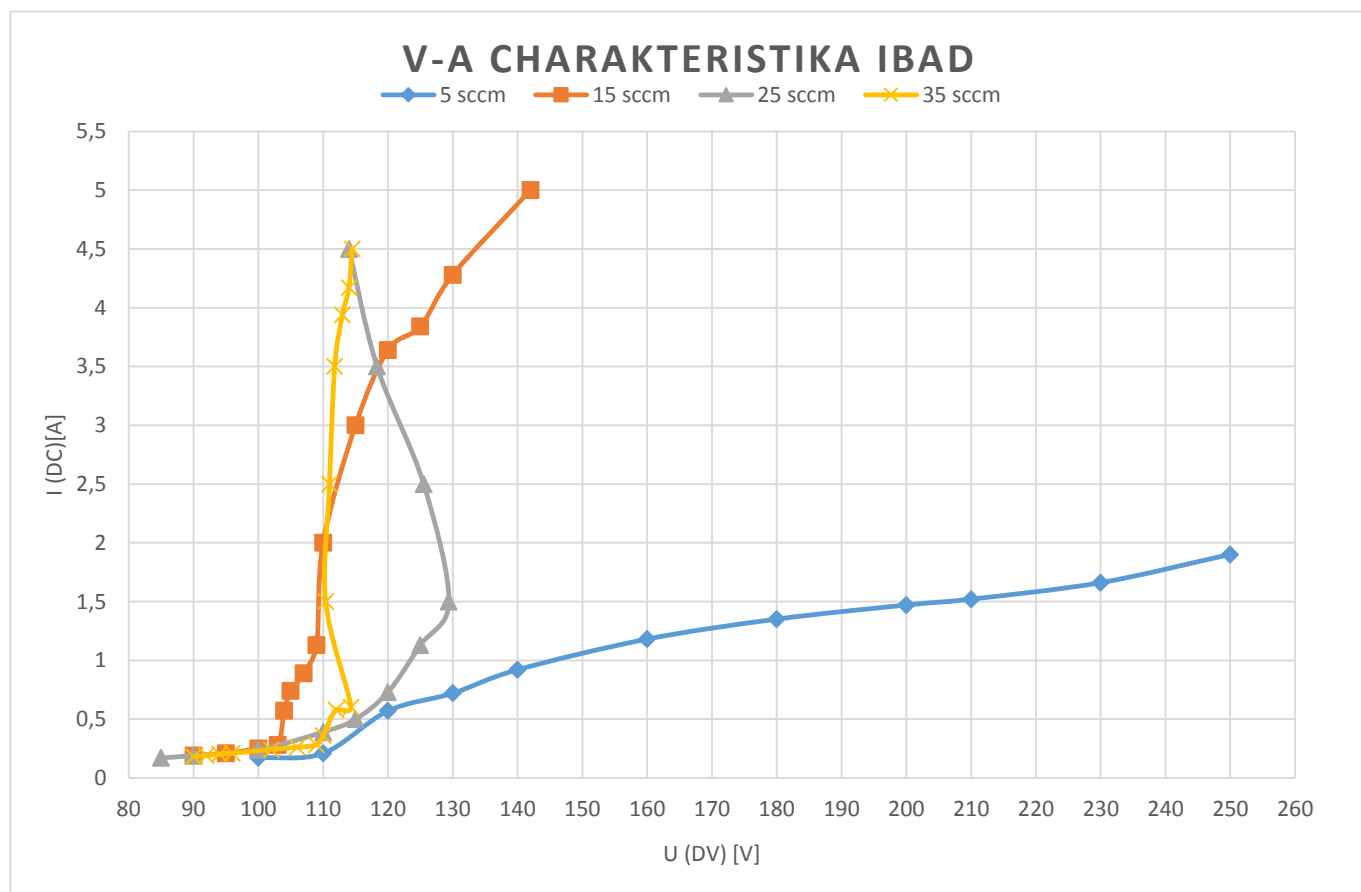
Tab. č. 1 Procesní parametry iontového děla

DC [A]	Proud výboje mezi neutralizátorem a anodou iontového zdroje
DV [V]	Napětí na výboji mezi neutralizátorem a anodou iontového zdroje
EC [A]	Proud emise iontů iontového zdroje
EV [V]	Napětí emise iontů iontového zdroje
F₁ [sccm]	Průtok kyslíku iontovým zdrojem
F₂ [sccm]	Průtok argonu na neutralizátoru

[4]

3.2 Charakteristika Iontového děla

Před samotným začátkem napařovacího procesu všech experimentů, byla provedena charakterizace výboje na iontovém dělu. Jednalo se o krátký experiment, aby bylo zjištěno chování samotného výboje při různých průtocích kyslíku, jelikož budoucí experimenty budou provedeny v kyslíkové atmosféře. Problémem nebylo nalézt pouze správný průtok kyslíku a vhodnou depoziční rychlost při napařování hematitových vrstev, ale také optimální parametry pro stabilitu výboje. Jednoduše řečeno bylo zapotřebí nalézt takové napětí a proud výboje, při kterých se dělo nastartuje a bude nadále po celý nápar stabilní. Na Obr. č. 19 je vyobrazena volt-ampérová charakterizace výboje našeho iontového děla při různých průtocích kyslíku.



Obr. č. 19 Procesní vývoj IBAD při různých hodnotách průtoku O₂

Z Obr. č. 19 obsahující graf volt-ampérové charakteristiky IBAD jsou pro nás směrodatné úseky křivek v lineárním tvaru. V této oblasti se výboj choval stabilně při daném průtoku plynu. V místech, kde dochází ke zlomu křivky, výboj zhasl. Kupříkladu, kdybychom chtěli při náparu nastavit průtok kyslíku na maximální hodnotu 25 sccm, nesmíme překročit hodnotu nastaveného

napětí výboje 130 V. Pro upřesnění, naše aparatura funguje tak, že pevné nastavení má napětí (DV), to při napařování zůstává stabilní. Kolísá pouze mírně hodnota proudu (DC) podle protékající masy plynu. Při experimentu se postupovalo nastavením napětí (DV) od nejvyšší hodnoty (250 V) až po nejmenší, kdy bylo možné dělo udržet v provozu. Současně se zapisovala hodnota proudu výboje (DC).

3.3 Příprava substrátu a napařovaného materiálu

Tato kapitola pojednává o přípravě, respektive předčišťovacím procesu čistého substrátu, který je následně vložen do napařovací komory a bude na něho napařena experimentální vrstva. Jedná se o velmi důležitý proces před samotným náparem, jelikož vzorek musí být dokonale čistý a musejí se minimalizovat veškeré prachové částice. Prach a jiné nečistoty mohou následně negativně ovlivnit optické monitorování při náparu a samozřejmě kvalitu samotné vrstvy.

Substrátem vždy bylo čisté křemenné sklo BK7, kulového tvaru o průměru 30 mm.

Samotný proces mytí byl velmi jednoduchý a rychlý, zvláště v počátcích experimentů. Jednalo se vždy o oplachování vzorku v demineralizované vodě s použitím klasického jaru. Dále byl použit aceton nebo izopropylalkohol, z důvodů odstranění mastnot. Poté opět oplachování v demineralizované vodě. Takto čistý vzorek byl následně odnesen do flowboxu, kde probíhá jeho sušení čistými antiprachovými hadříky a následné ofukování ionizovaným vzduchem. Vzorek byl posléze vložen do napařovací komory. Zde, před samotným náparem, kdy komora baly již vytopena na 200 °C a tlak klesl pod hodnotu 10^{-4} mbar, započala poslední část před přípravy povrchu substrátu, již zmíněné iontování pomocí iontového děla.

Proces iontování trval 5 minut. Povrch substrátu byl bombardován čistým svazkem argonových iontů. Napětí na výboji mezi neutralizátorem a anodou iontového zdroje (DV) činilo 180 V. Proud výboje (DC) byl nastaven na 1,5 A. Průtok argonu F_2 činil 20 sccm.

Ovšem při zdokonalování čistého prostředí na pracovišti byly poslední výsledné experimenty předčištěny mnohem důkladněji, pouze samotný proces iontování v komoře byl zachován. Čištění substrátu probíhalo v sedmi krocích:

1. Omytí Jarem a demineralizovanou vodou
2. Oplachování pouze demineralizovanou vodou

3. Ponoření do čistého acetonu po dobu 8 minut v Petriho misce. Podklad byl čtverec TX 409
4. Opět oplachování demineralizovanou vodou
5. Vložení do ultrazvukové myčky naplněné demineralizovanou vodou při teplotě 45 °C po dobu 5 minut a frekvenci 50 kHz
6. Oplachování v demineralizované vodě
7. Usušení čistými hadříky ve flowboxu, ofukování ionizovaným vzduchem

Dalším velmi důležitým krokem před samotným napařováním je přetavení napařovaného materiálu. Napařovaný materiál bylo Fe o čistotě 99,95 % ve tvaru malých válcových pelet. Tyto pelety jsou vloženy do kelímku v kapse elektronového děla, kde se musejí důkladně přetavit. Správné přetavení má velký vliv na homogenitu náparu, jelikož při nedokonalém přetavení může následně velmi kolísat napařovací rychlost. Což posléze vede k nehomogenní vrstvě na substrátu. Přetavení železa může probíhat současně s iontovacím procesem substrátu. K nepožadovanému nanesení železa při přetavení nedojde, protože výparník nad elektronovým dělem je opatřen ochrannou clonkou, která brání vypařování materiálu do prostoru pracovní komory.

3.4 Vývojový proces pásového filtru typu Fabry-Perot

Na úvod této kapitoly přednesu stručný chronologický vývojový proces celkové práce, jejímž výsledkem má být úzkopásmový filtr typu Fabry-Perot.

Dále bych definoval samotný filtr z hlediska jeho využití a hlavně bych rád podotkl, že tento typ optické komponenty je příhodným ukazatelem pro optické aplikace hematitu.

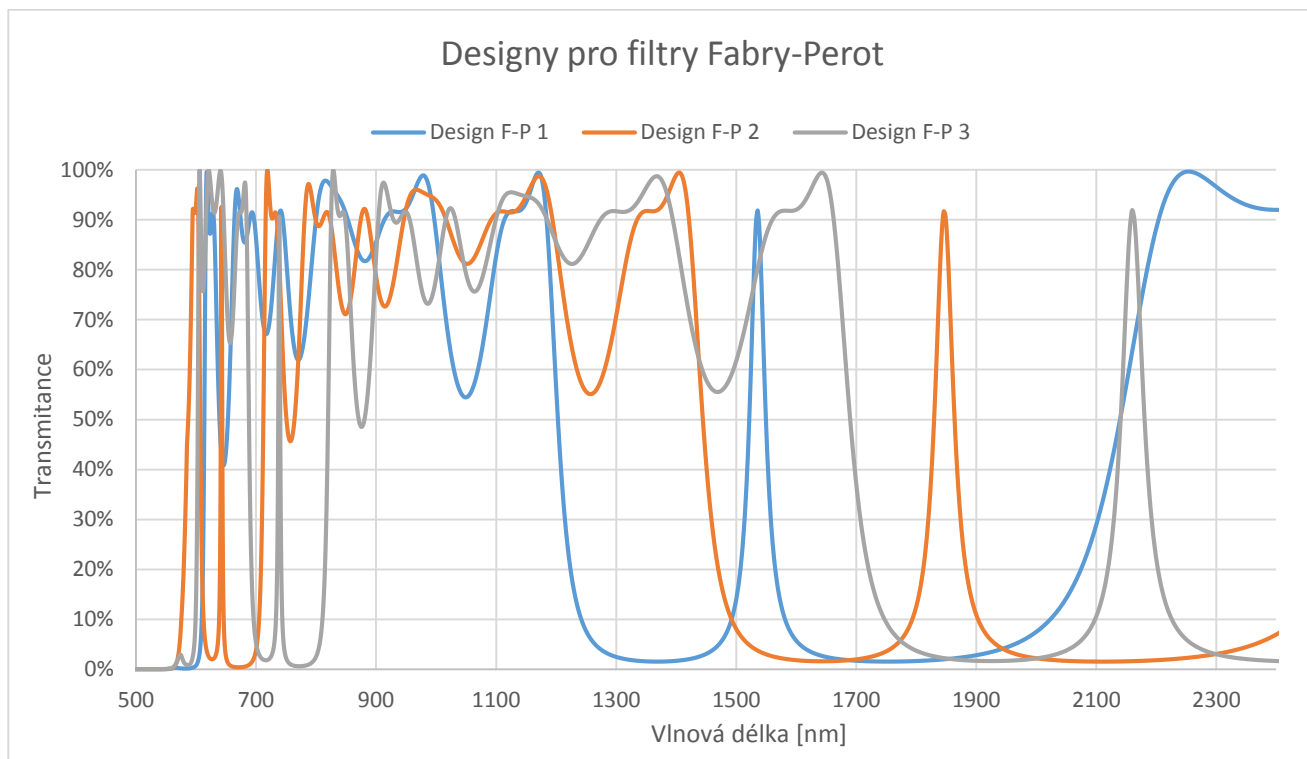
3.4.1 Chronologický postup vývoje pásmových filtrů Fabry-Perot

- Prvním krokem celé práce bylo naučit se napařovat vhodné vrstvy hematitu (Fe_2O_3) z čistého Fe, které jsou dostatečně dokysličené a mají tedy odpovídající optické vlastnosti. Dané procesní parametry se dají nalézt v literatuře, jako je teplota, rychlost náparu, tlak v komoře a jiné. Ovšem je nutné si uvědomit, že každé napařovací zařízení má jiné technologické zpracování, i když se jedná o stejnou technologii nanášení tenkých vrstev. Z tohoto důvodu můžeme literární data brát pouze jako odrazový

můstek. Parametry se však musejí přizpůsobit vlastnímu napařovacímu zařízení. Byl tedy proveden velký počet náparů, kdy byly postupně laděny depoziční parametry. Nejdůležitějším bylo nalézt depoziční rychlost a nastavit průtok kyslíku iontovým dělem. Toto je velmi důležité, musíme si uvědomit, pokud by byla rychlost příliš velká a průtok plynu malý, vznikaly by nedokysličené vrstvy, tedy nevzniklo by správné Fe_2O_3 . Ostatní parametry byly během vývoje zachovány, jednalo se o teplotu a tlak v pracovní komoře, rychlost rotující kaloty nad elektronovým dělem a tloušťka vrstev. Vrstvy byly tlusté 300 nm. Konečná tloušťky vrstev byla vyhodnocována ze dvou zdrojů, pomocí tloušťkových senzorů a optického monitorování. Zde se musela data také upravovat, především v softwarovém nastavení senzoru, jelikož tloušťky na každém měřicím zdroji vždy neodpovídaly shodě. Samotný senzor má různá nakonfigurování pro jiné materiály. Ovšem směrodatnější určení tloušťky je dáno pomocí optického monitorování. K ověření tloušťkových dat docházelo pak při následovném měření vzorku na elipsometru.

- Po nalezení kompatibility mezi rychlostí náparu a průtoku kyslíku se napařená vrstva hematitu podrobila spektroskopické analýze na elipsometru SENTECH SE 850 a transmisní analýze pomocí infračerveného spektrometru s rozšířenou Fourierovou transformací FTIR NICOLET 6700 (tento spektrometr sloužil pouze k ověření transmitančních dat, jelikož veškerá transmitanční data budou uvažována z elipsometru, proto se více k tomuto zařízení nebudu v této práci věnovat). Oscilátorový model byl použit k modelování spektrálních dat vrstvy a k získání optických vlastností vrstvy, jako jsou index lomu a extinční koeficient. Posléze byla z těchto údajů vypočítána šíře přímého a nepřímého zakázaného pásu. Dále byla provedena topografie, respektive vyhodnocení mikrodrsnosti povrchu vrstvy na atomárním mikroskopu AFM SOLVER PRO-M od společnosti NT-MDT.

- Tento nejlepší model hematitu s optimálními depozičními parametry byl použit pro návrh designu interferenčního pásmového filtru, společně s modelem oxidu křemičitého (SiO_2) v programu OPTILAYER. Tento program namodeloval odpovídající počet a tloušťky jednotlivých vrstev v kombinaci Fe_2O_3 jako vysokoindexního materiálu a SiO_2 jako naopak nízkoindexního materiálu. Na Obr. č. 20 jsou zobrazeny návrhy designů všech tří filtrů s vrcholy propustnosti na $\lambda = 1537$ nm, 1850 nm a 2163 nm.



Obr. č. 20 Designy pro napařované filtry

•Posledním krokem byla samotná realizace, tudíž provedení napaření takto namodelovaného pásmového filtru typu Fabry-Perot. Byly napařeny tři vzorky filtrů Fabry-Perot, které se následně podrobily veškerým analýzám, podobně jako u analýzy hematitu.

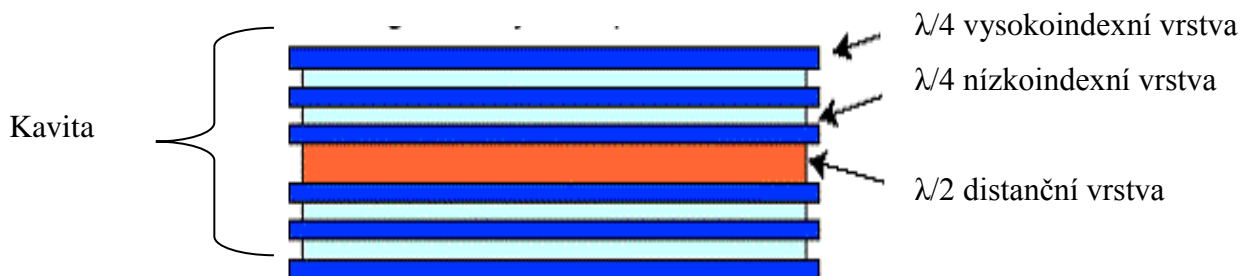
Je potřeba dodat, že nejlepší vrstvy hematitu byly po náparu podrobeny žihání v peci z důvodů zlepšení optických i morfologických vlastností, po elipsometrické analýze byla totiž zjištěna nezanedbatelná porozita u některých náparů. Ovšem z praktického pozorování došlo sice ke snížení porozity, ale některé žihané vzorky měly horší povrchovou mikrodrsnost než vrstvy před žiháním. Žihání proběhlo i u finálních filtrů Fabry-Perot. Samotné žihání trvalo přibližně jednu hodinu při teplotě 350 °C.

3.5 Interferenční pásmový filtr Fabry Perot pro aplikaci Fe₂O₃

Úvodem této kapitoly musím konstatovat, že výběr tohoto typu pásmového filtru Fabry-Perot pro náš experiment s hematitovými vrstvami, proběhl z důvodů nejlepší ukázky optických vlastností Fe₂O₃. Zároveň se jednalo i o samotné nastudování napařování těchto vrstev v kombinaci s jinými vrstvami. Vlastnosti jsou popsány v teoretické části (kap. 2.2.1.) této diplomové práce.

Před samotnou definicí pásmového filtru typu Fabry-Perot, podotknu stručně co si představit pod samotným názvem interferenční filtr. Jednoduše řečeno, jedná se o optický filtr propouštějící pouze určité spektrum záření o dané vlnové délce. Může se jednat o infračervené nebo ultrafialové záření. Ostatní vlnové délky jsou odstraněny destruktivní interferencí.

Pásmový filtr Fabry-Perot je jeden z často užívaných úzkopásmových interferenčních filtrů, vycházející z podstaty Fabry-Perotova interferometru. V nejjednodušším případě hovoříme o jednokavitním pásmovém filtru (Obr. č. 21). Jednokavitní interferenční filtr se skládá z několika základních částí.

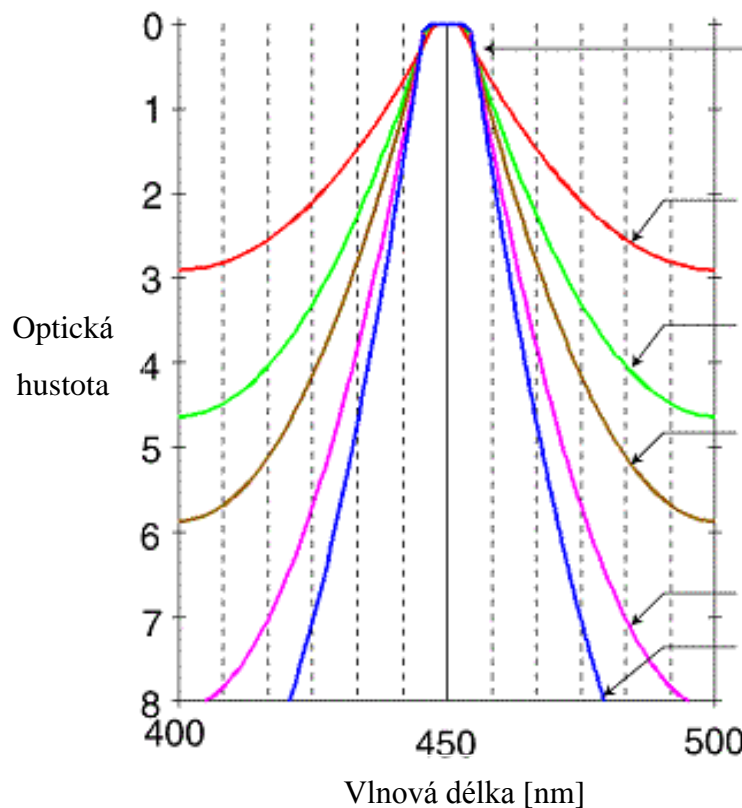


Obr. č. 21 Jednokavitní pásmový filtr s komponenty (zdroj: [5])

3.5.1 Komponenty filtru Fabry-Perot

První částí filtru nazýváme distanční vrstvou, neboli spacer. Jedná se o mezeru z tenkého filmu mezi odraznými (reflexními) povrchy. Tato mezera je tvořena dielektrickým materiálem o tloušťce $\lambda/2$ v požadovaném vrcholu propustnosti, požadované vlnové délky λ . Samotný typ distanční vrstvy (materiál, tloušťka) rozhoduje, které vlnové délky budou destruktivně interferovat a které jsou naopak ve fázi a projdou skrz nápar.

Druhá část se skládá ze dvou odrazných povrchů, které svírají distanční vrstvu. Můžeme si to představit na bázi sendviče, kde každá strana se skládá z několika tenkých reflexních vrstev. Každou tuto část strany našeho sendviče nazýváme stack, kde se střídají vysokoindexní a



Obr. č. 23 Šířka propustnosti pásmového spektra v závislosti na počtu kavit (zdroj: [8])

Obr. č. 23 nám ukazuje, jak vypadají jednotlivá pásma propustnosti požadované vlnové délky λ v závislosti na počtu kavit. První červená křivka odpovídá dvěma kavitám až po modrou, kde je napařeno šest kavit. Je značně viditelné, že čím více kavit filtr obsahuje, tím je propouštěcí pásmo užší, a tedy i ostřejší v propustnosti vlnových délek. Nejvyšší šipka na obrázku označuje šířku pásma v polovině maximální propustnosti, nejedná se tedy o vrchol!

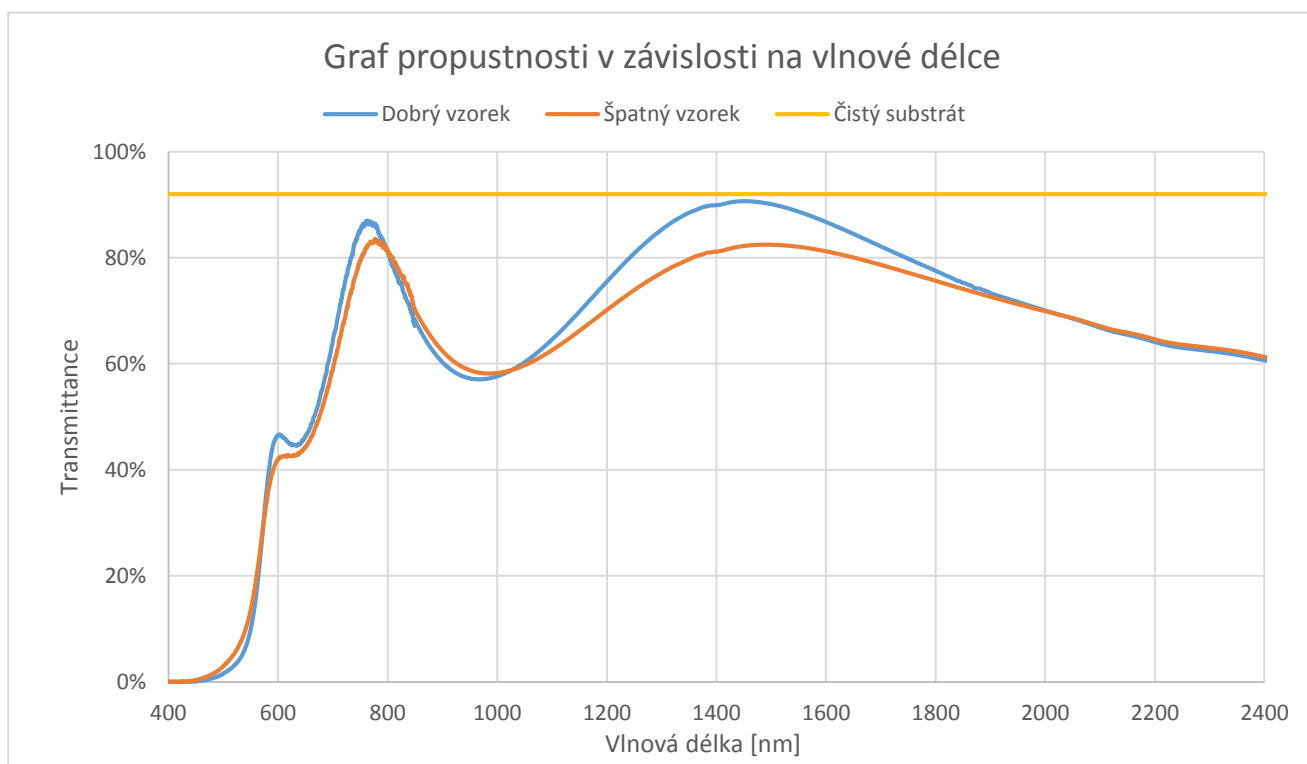
Nutno dodat, že optický průmysl, respektive technologický proces bývá velmi složitější, a proto i tyto multikavitní filtry bývají součástí mnohem složitějších optických interferenčních filtrů. [5], [8], [3]

Aplikace pásmových filtrů je v celé řadě odvětví. Od astronomie až po medicínu a jemnou mechaniku. Jsou součástí kamerových a detekčních systémů, zde bych rád vyzdvihl projekt, na kterém pracoval a zdárně ukončil můj vedoucí diplomové práce pan Ing. Jan Václavík. Projekt pod názvem HADES měl za úkol vytvořit detekční systém toxických látek podle jejich vyzařovaného specifického spektra pro hasičské záchranné sbory České republiky. Což poukazuje na uplatnění ve velmi citlivých spektroskopických analýzách. Dále se tyto filtry

aplikují ve fluorescenčním měření a spektroskopii, laserové systémy pro medicínu a biologii, Ramanova spektroskopie, atd.^{[3], [5], [24]}

3.6 Depoziční parametry Fe₂O₃

Jak již bylo uvedeno výše, první podmínkou bylo nalézt optimální depoziční parametry pro nápar hematitové vrstvy. Napařování bylo monitorováno transmittančním měřením, kde daná vrstva musela mít propustnost na substrátu s nejnižším indexem lomu alespoň 80 %. Na tuto hranici propustnosti se musely tedy správně navolit depoziční parametry. Hlavně se jednalo o rychlost náparu a průtok kyslíku iontovým dělem. Vzorky, které dosáhly této hranice propustnosti, byly následně použity k měření a modelování vlastností vrstvy Fe₂O₃.



Obr. č. 24 Porovnání propustnosti dvou rozdílných kvalit vrstev hematitu s čistým substrátem

Na Obr. č. 24 jsou znázorněny dva příkladné nápary hematitových vrstev, napařovaných za různých depozičních podmínek (rychlost náparu, průtok O₂, parametry iontového děla), v porovnání propustností čistého substrátu. Můžeme zde vidět, že dobrý vzorek nejenže dosáhl vrcholu propustnosti 80 %, ale v delších vlnových délkách se jeho vrchol propustnosti zvýšil nad 80 %. Z toho vyplývá, že absorpce hematitových vrstev klesá s rostoucí vlnovou délkou. Naopak vzorek označen jako špatný má sice maximum prvního vrcholu vyšší než 80 %, což platí pouze v oblasti krátkých vlnových délek. S rostoucí vlnovou délkou vrchol propustnosti klesá, tudíž zároveň roste absorpce.

Následně v Tab. č. 2 je uvedeno 5 vrstev, které dosáhly vhodné transmittanční úrovně. Jedná se o výběr nejlepších experimentů ze všech pokusů, které byly provedeny. Můžeme zde vidět již zmíněné hlavní depoziční parametry. Klíčový parametr je průtok kyslíku, jelikož ten byl během depozice konstantní a měnila se rychlost. Ta by v nejlepším případě měla být co nejvyšší. Napětí výboje (DV) se téměř v žádném případě při změně rychlosti nebo průtoku O₂ nemění, ovšem proud na výboji (DC) se měnil s průtokem kyslíku. Také si můžeme povšimnout tlaku, který klesá s rostoucí rychlostí náparu. Což je způsobeno zpomalujícím se dokysličením částic Fe. Pro představu, kdybychom napařovali příliš velkou rychlostí a průtok O₂ by byl neadekvátně malý, vznikala by vrstva s převahou čistého Fe za stále snižujícího se tlaku.

Tab. č. 2 Hlavní depoziční parametry vybraných vrstev hematitu

Číslo vzorku	Rychlost náparu [Å/s]	Průtok O ₂ [secm]	DV [V]	DC [A]	P [mBar]
1	1,41	14	129	1,22	2,8×10 ⁻⁴
2	1,73	14	129	1,2	2,2×10 ⁻⁴
3	2,2	16,8	130	1,3	2,2×10 ⁻⁴
4	2,5	18,4	127	1,52	2×10 ⁻⁴
5	2,7	15	126,5	1,25	2×10 ⁻⁴

Z porovnání všech těchto náparů splňující kvalitu propustnosti, kde jsem dále nahlížel na průtoky kyslíku, ale hlavně na depoziční rychlost, která by měla být nejvyšší, byla vybrána jako modelová vrstva číslo 5.

3.7 Analýza tenkých vrstev hematitu

Následující část diplomové práce bude pojednávat o charakterizaci vybraných napařených vrstev hematitu. Důraz bude kladen na vrstvu číslo 5, jelikož ta se jeví z hlediska rychlosti napařování, jako nejpříjemnější v budoucích náparech pro design filtru Fabry-Perot.

3.7.1 Optická analýza

V optické analýze byly hlavními parametry pro charakterizaci vrstev index lomu, koeficient extinkce, transmitance a výpočet zakázaného pásu. Ten jako jediný bylo potřené dopočítat, ostatní veličiny byly součástí výstupních dat experimentálního zařízení.

Index lomu a koeficient extinkce

Index lomu n je jeden z hlavních optických parametrů tenkých vrstev. Je závislý na vlnové délce a popisuje šíření elektromagnetického vlnění v látkách. Tuto závislost na vlnové délce, přesněji frekvenci, označujeme jako disperze. Disperze je popisována jako množství odraženého záření od vzorku dopadající na rozhraní.

Jedná se o bezrozměrnou veličinu. Jako komplexní index lomu je definován: $N = n + ik$, kde n je index lomu popisující fázovou rychlost světla v materiálu. Písmeno k označuje koeficient extinkce, jež zachycuje pokles intenzity světla procházející materiálem. ^{[14], [5]}

Zakázaný pás

U každého materiálu nalezneme energetické pásy s dovolenou energií. Jedná se o valenční a vodivostní pásy. Aby elektron mohl excitovat z valenčního do vodivostního pásu, musí mu být dodána energie vyšší nebo rovna šířce zakázaného pásu E_g . Zakázaný pás tedy tvoří bariéru mezi dovolenými pásy. Šíře zakázaného pásu se liší typem materiálu. U kovů zakázaný pás neuvažujeme. Naopak u izolantů by měl být co nejširší, aby nedošlo k volným přechodům elektronů. Hodnota E_g u izolantu by měla být vyšší, než 3 eV. Polovodiče mají šířku E_g nižší než 3 eV. ^{[2], [13], [10]}

Experimentální zařízení

Na průmyslových pracovištích bývají většinou využívány jednodušší elipsometry s neměnným úhlem dopadu paprsku. Naopak ve výzkumných centrech, kde se zabývají hlubší charakterizací vrstev, jsou aplikovány elipsometry s pohyblivými rameny pro různá nastavení úhlu dopadu. Na našem pracovišti využíváme k charakterizaci vrstev spektroskopický elipsometr SENTECH SE 850 (Obr. č. 25).



Obr. č. 25 Spektroskopický elipsometr SENTECH SE 850

(zdroj: University of Bayreuth, Optical Instruments [online]. [cit. 2016-04-28]. Dostupné na http://www.pci.uni-bayreuth.de/chair_pci/en/equipment/optical_instruments/Sentech_SE_850/index.html)

Měření tohoto přístroje zasahuje do škály od UV až po blízkou IR, konkrétně se jedná o rozsah od 240 nm do 2500 nm. Kromě elipsometrických měření je možné provádět transmittanční měření v plném měřicím rozsahu. Jako zdroj záření je využívána xenonová výbojka o výkonu 75 W. Výbojka emituje nepolarizované záření od 240 nm do 850 nm. Je tedy užívána pro měření ve viditelném spektru. V tomto rozsahu byly i naše vrstvy charakterizovány. Přístroj umožňuje měřit i v oblastech NIR, respektive od 850 nm do 2500 nm. Ovšem zde byl někdy problém se softwarovým zpracováním dat.

Konkrétně u tohoto zařízení nepolarizované monochromatické záření vstupuje nejprve do polarizéru, kde vznikne rovinně lineárně polarizované záření. Poté dojde k fázovému posuvu, k čemuž slouží kompenzátor. Toto světlo dopadá na samotný vzorek s tenkou vrstvou a odráží se elipticky polarizované záření. Z čehož je dáno, že odražené záření si můžeme představit ve tvaru

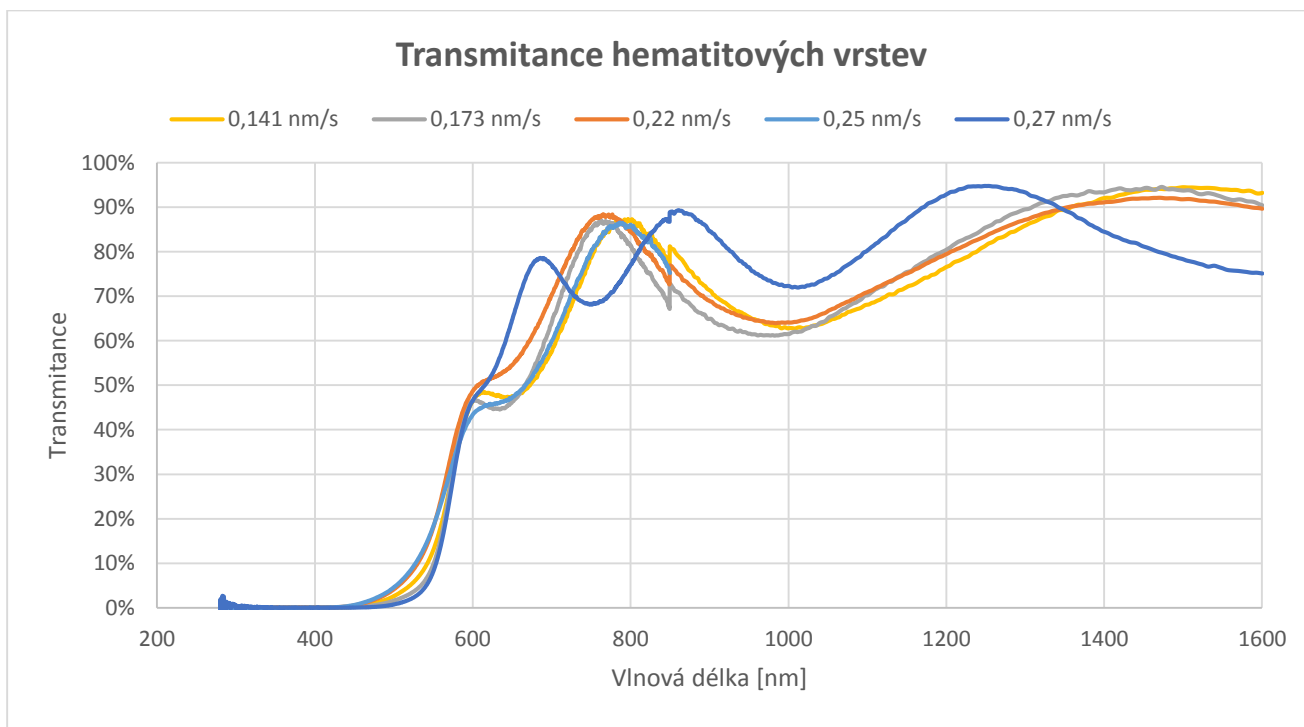
křivky prostorové šroubovice. Dále odražené záření s vektory elektrické intenzity s různou fází vstupuje do analyzátoru, který je určen k měření intenzity světla a dále dopadá na detektor, jež vyhodnocuje data a převádí je do softwaru. Software pro zpracování a analýzu dat je v našem případě SpectraRay/3. Zde dochází k nařazení naměřených dat do daného modelu a následné určení optických parametrů vrstev.

V praxi je nejprve řádně čistý vzorek umístěn na podložku monitorovacího stolku elipsometru. Pomocí autokalibrace je vzorek nejprve umístěn do správné polohy vůči ramenům, aby odrazil co nejvíce světla přímo do detektoru. Poté se musí manuálně nastavit výška stolku. To je realizováno kukátkem, kde pracovník musí zaostřit na kříž, jež určuje nejpřesnější fokusaci. Dále je v softwaru nastaven rozsah měření, v našem případě pouze 250 nm až 850 nm, a posléze nastaven úhel náměru. Úhly byly nastaveny od 50 do 70 stupňů po 5 krocích. Pro transmittanční měření je zapotřebí nastavit ramena do úhlu 90 stupňů. Vzorek se ručně přiloží k detekčnímu otvoru, respektive k analyzátoru a nastaví se opět škála oblasti měření. ^[22]

Optické parametry vrstev

Pro transmittanční a elipsometrická data byl použit Tauc-Lorentzův model se třemi oscilátory, pomocí kterého probíhalo modelování vrstev.

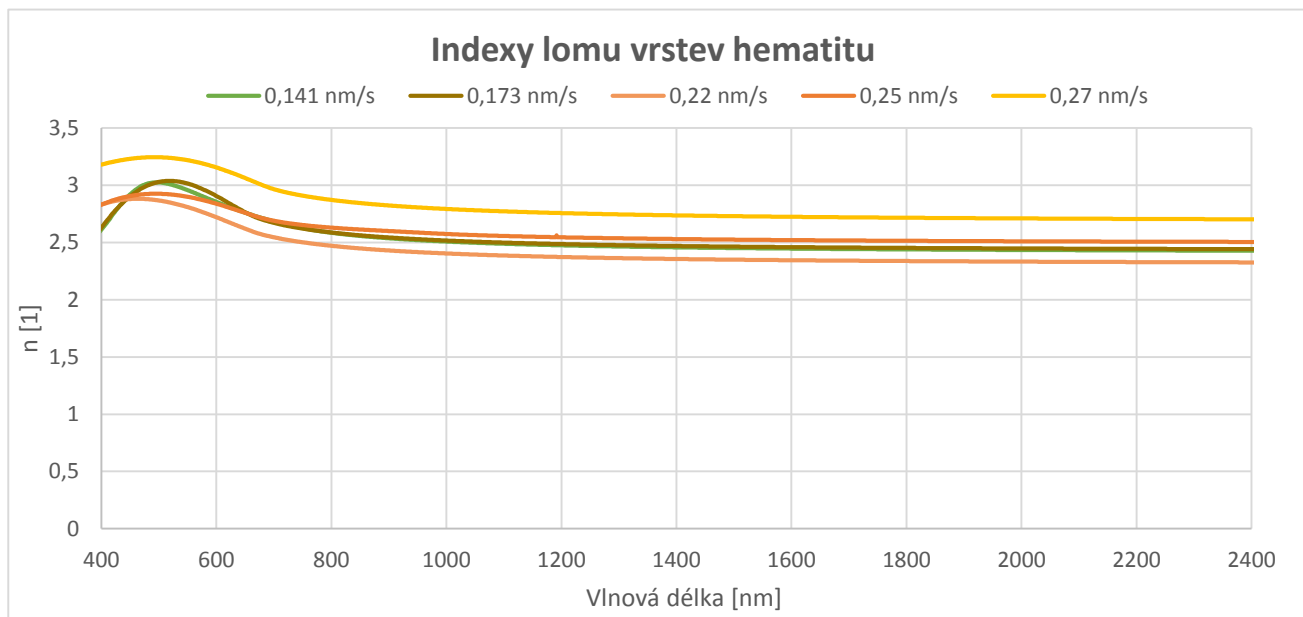
Nejprve byla provedena transmittanční analýza pomocí elipsometru. Ta se shodovala s daty poskytující FT-IR spektroskopie. Porovnání transmittancí všech vybraných náparů je vykresleno na Obr. č. 26. Je zde jasně prokazatelné, že veškeré hematitové vrstvy mají propustnost vyšší než 80 %.



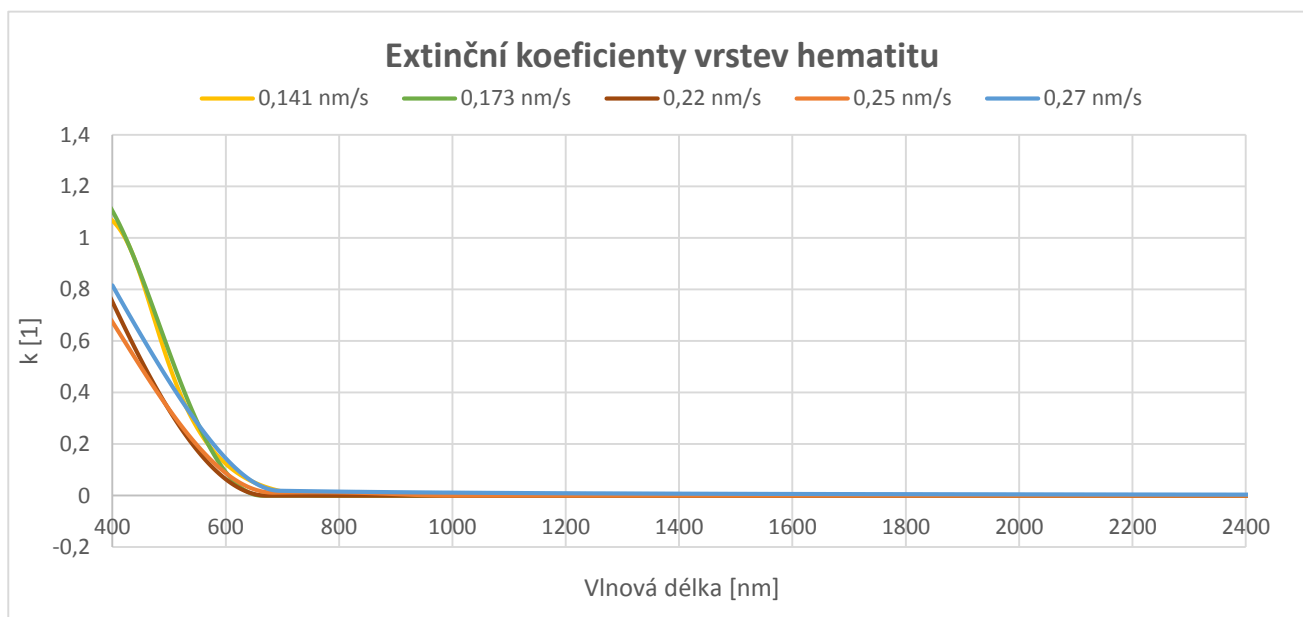
Obr. č. 26 Průběh transmittančních křivek Fe_2O_3 vrstev

Vrstva napařovaná rychlostí 0,27 nm/s (číslo 5) má jako jediná posunutou transmittanční křivku. Nedokáží přesně určit z jakého důvodu tomu tak je. Ovlivnění je zřejmě dáno čistotou napařovací komory, jelikož tato vrstva jako jediná byla napařována po kompletním přebalení komory. Předešlé vrstvy byly realizovány při starém oplechování, kde byly zbytky odlišných napařovaných materiálů a mohlo tak dojít ke kontaminaci během náparů. Nicméně, první vrchol těsně dosahuje 80% propustnosti, zbylé dva vrcholy převyšují transmittance ostatních vrstev. Dá se tedy usuzovat, že se jedná o vrstvu s nejlepší propustností.

Dále jsou uvedena data z elipsometrického měření, index lomu n a extinční koeficient k . Na Obr. č. 27 a Obr. č. 28 jsou porovnány indexy lomu a extinční koeficienty separovaných náparů.



Obr. č. 27 Indexy lomu vybraných vrstev hematitu



Obr. č. 28 Extinční koeficienty vybraných vrstev hematitu

Z Obr. č. 27 můžeme vypořádat rozdíly ve výšce indexů lomu. Indexy lomu napařených vrstvy o rychlostech 0,141 nm/s (1. vrstva) a 0,173 nm/s (2. vrstva) spolu téměř korespondují. Pokles můžeme sledovat při vyšších rychlostech napařování, tedy u vrstev číslo 3 a 4. Vrstva označená jako číslo 5 o nejvyšší rychlosti náparu 0,27 nm/s má nejvyšší index lomu. Což značí o kvalitě této vrstvy. Můžeme tedy konstatovat, že se povedly zde nejlépe nastavit depoziční parametry.

Extinční koeficienty, znázorněné na Obr. č. 28 se ve vyšších vlnových délkách neliší. Znatelný rozdíl je patrný v oblasti pod 600 nm. Křivky extince ukazují svůj pokles s rostoucí rychlostí napařování, respektive dochází k poklesu absorpce.

Hodnoty extinčního koeficientu byly následně použity k výpočtu absorpčního koeficientu α , jenž odpovídá konkrétní vlnové délce. Ze znalosti absorpčního koeficientu a fotonové energie můžeme posléze určit hodnoty zakázaného pásu hematitových vrstev. Hodnoty přímého a nepřímého zakázaného pásu pro jednotlivé vrstvy jsou uvedeny v Tab. č. 3.

Postup výpočtu: v dopomoci se zdrojem [2]

1. Výpočet fotonové energie E pro každou vlnovou délku:

$$E = \frac{h [eV.s].c[m/s]}{\lambda [m]} \quad (3.1)$$

$$h = 4,135667 \text{ eV.s}$$

$$c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$$

kde h je Planckova konstanta. V našem případě musíme uvažovat její vyjádření v elektronvoltsekundách, jelikož hodnota zakázaného pásu musí vyjít v elektronvoltech. Dále c je rychlost světla a λ vlnová délka, která se v průběhu výpočtu mění, jmenovatel zůstává stále konstantní.

2. Výpočet absorpčního koeficientu α pro každou vlnovou délku:

Absorpční koeficient α byl vyčítán podle rovnosti:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda [nm]}, \quad (3.2)$$

kde k odpovídá koeficientu extinkce pro každou vlnovou délku λ . Obě tyto hodnoty jsou výstupní elipsometrická data.

Samotný vzorec je odvozen pomocí Beer-Lambertova zákona absorpce, který říká, že intenzita dopadající vlny šířící se skrze materiál je rovna vodivosti σ násobené druhou mocninou vektoru elektrického pole E .

$$I = \sigma E^2$$

Dále užitím termínu tlumícího faktoru, podíl dopadající intenzity šířící se z bodu (0) do bodu (x) skrze materiál s vodivostí σ dostáváme vztah:

$$\frac{I(x)}{I(0)} = \exp\left(\frac{-4\pi f k x}{c}\right) \quad (3.3)$$

Z toho vztahu získáme absorpční koeficient v závislostech na extinkčním koeficientu:

$$\alpha = \frac{4\pi f k}{c} \quad (3.4)$$

Pokud si uvědomíme, že $c = f\lambda$, pak získám vztah pro výpočet absorpčního koeficientu.

3. Zakázaný pás pro hematitové vrstvy bude mít dva výsledky. Jelikož se jedná o materiál, který má přímý a nepřímý zakázaný pás. Výsledek zjistíme pomocí tzv. Taucova grafu, kde součin absorpčního koeficientu α s fotonovou energií E umocněného na konstantu η se vynese, jako funkce fotonové energie E . Hodnotu zakázaného pásu získáme explorací lineární části křivky. Hodnota konstanty závisí na typu pásů. Kde $\eta = 0,5$ pro přímý a $\eta = 2$ pro nepřímý zakázaný pás.

Tab. č. 3 Hodnoty přímého a nepřímého zakázaného pásu

Rate [nm/s]	E_p [eV]	E_{np} [eV]
0,141	2,61	1,65
0,173	2,6	1,72
0,22	2,87	1,79
0,25	2,79	1,69
0,27	2,35	1,67

3.7.2 Topografie

Experimentální zařízení

Veškerá měření mikrodrsnosti probíhala na zařízení AFM SOLVER PRO-M od společnosti NT-MDT (viz Obr. č. 29) v semi-kontaktním režimu. Jedná se o univerzální sondou skenovací mikroskop, který dokáže charakterizovat vzorky o velikosti 100×100×20 mm do maximální váhy 300 g. Tento model může být adoptován do speciálně kontrolovatelné plynné atmosféry, vodného roztoku do teploty 130 °C. Je vybaven vlastním izolačním systémem proti vibracím a samozřejmě příslušným softwarovým programem, kde se zpracovávají veškerá naměřená data. Je uzpůsoben k aplikaci v široké škále oblastí, například polymery, polovodiče, materiálové vědy, nanolitografie, medicína a biologie, tenké vrstvy atd.



Obr. č. 29 Mikroskop atomárních sil SOLVER PRO-M
(zdroj: *Optophase [online]. [cit. 2016-04-27]. Dostupné na*
http://www.optophase.com/Copie%20de%20AFM_solver_p47h-pro.html)

Drsnost analyzuje skutečný povrch materiálu. Je to de facto souhrn nerovností v určitém vytyčeném úseku zkoumaného povrchu. Výsledkem jsou základní parametry drsnosti, které stručně definuji níže. Jedná se o parametry S_a , S_q , S_z definované podle ISO 4287-1997

Nejčastěji používané parametry drsnosti

- ***Střední aritmetická odchylna drsnosti S_a***

Jedná se o střední hodnotu vzdálenosti bodu zjišťovaného profilu ($y(x)$) od střední čáry v délce měřeného úseku. Není ovšem příliš citlivá na výšku hrotů profilu a hloubky rýh.

- ***Průměrná kvadratická odchylna profilu S_q***

Tato hodnota ve spojení s délkou l_n je použitelná pro výpočet obsahu velikosti prohlubně. Je mnohem citlivější než střední aritmetická odchylna, proto bývá její hodnota vyšší než S_a . Využívá se především v optickém průmyslu.

- ***Celková výška profilu S_z***

S_z je střední hodnota pěti nejvyšších a pěti nejnižších bodů profilu od střední čáry v délce měřeného úseku. Neboli nejvyšší hloubka drsnosti.

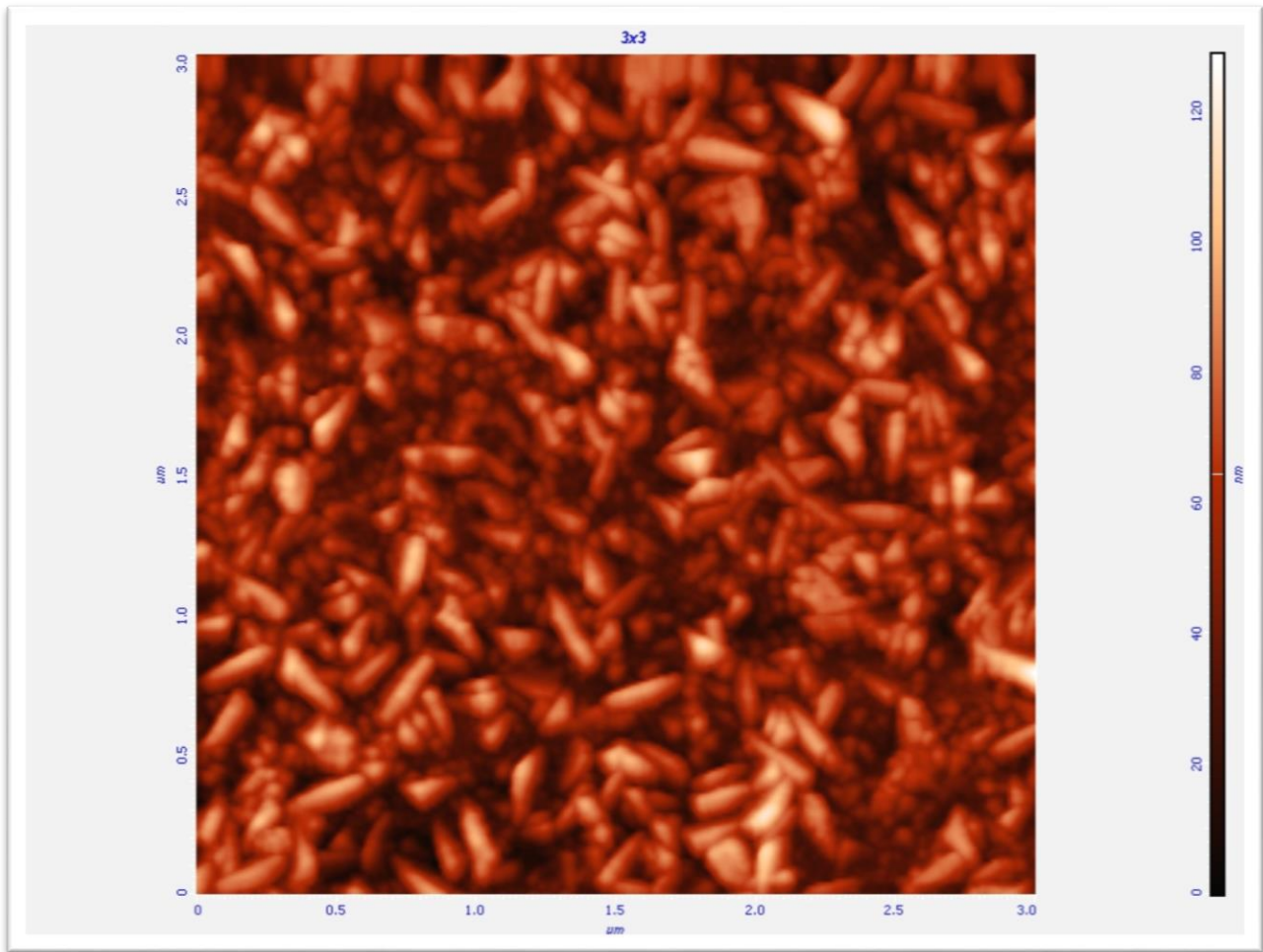
[38]

Tab. č. 4 Parametry drsnosti vybraných vrstev hematitu

Číslo vzorku	S_a [nm]	S_q [nm]	S_z [nm]
1	3,01	4,32	20,8063
2	2,76	3,7	16,4563
3	2,63	3,35	15,8965
4	4,99	6,32	26,5336
5	2,7033	3,43339	15,5955

Hodnoty mikrodrsnosti jsou zobrazeny v Tab. č. 4. Z celkového porovnání parametrů můžeme konstatovat značnou homogenitu, de facto u všech vrstev. Drsnost všech vrstev se liší zanedbatelně, musíme si uvědomit, že se pohybujeme v řádech nanometrů.

Pro znázornění uvedu obrázek topografie povrchu pouze pro vrstvu číslo 5. Vrstva číslo 5 byla v konečném porovnání s ostatními vrstvami vybrána jako nejlepší a použita v další části experimentu. Topografie povrchu vrstvy je zobrazena v rozsahu $3 \times 3 \mu\text{m}$.



Obr. č. 30 Topografie hematitové vrstvy číslo 5.

Na Obr. č. 30 můžeme vidět zajímavé seskupení zrn Fe_2O_3 . Zároveň z tohoto důvodu jsem použil zobrazení topografie ve 2D rozlišení, jelikož 3D rozlišení neposkytuje takovýto reálný pohled na zrnitost vrstvy.

3.8 Depoziční parametry filtrů Fabry-Perot

V následujícím kroku experimentu byla vrstva hematitu číslo 5 vybrána k vytvoření designu filtru Fabry-Perot společně s vrstvou oxidu křemičitého (SiO_2). Vrstvy SiO_2 nebylo potřebné v průběhu experimentu nijak zvláště testovat, jelikož na pracovišti, kde veškeré experimenty probíhaly, měli již zkušenosti s napařováním tohoto materiálu.

Následná namodelovaná data, získaná z elipsometrické a transmittanční charakterizace vrstvy hematitu č. 5 a materiálu SiO_2 byla zpracována v programu Optilayer. Tento program navrhl design filtru Fabry-Perot skládající se z 11 vrstev v kombinaci vysokoindexního materiálu a nízkoindexního materiálu, respektive Fe_2O_3 a SiO_2 . Byly navrženy tři experimenty a následně napařeny. V následující tabulce jsou uvedeny tloušťky jednotlivých vrstev vysokoindexního a nízkoindexního materiálu, které program napočítal. V následující kapitole dojde k porovnání navrženého designu s reálným náparem.

Dále uvedu tloušťky jednotlivých vrstev pro každý filtr, které navrhl program Optilayer. Jednoduše můžeme z následujících tlouštěk pochopit, že čím silnější vrstva, tím více dochází k posunu rezonančního píku směrem k delším vlnovým délkám. Což bude viditelné v kapitole Optická analýza.

Tab. č. 5 Tloušťky vrstev v jednotlivých designech filtrů Fabry-Perot

Design F-P 1											
Materiál	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
Tloušťka [nm]	151	258	151	258	151	516	151	258	151	258	151
Design F-P 2											
Materiál	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
Tloušťka [nm]	182	310	182	310	182	621	182	310	182	310	182
Design F-P 3											
Materiál	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3
Tloušťka [nm]	214	362	214	362	214	724	214	362	214	362	214

Musím zde zdůraznit, že veškeré napařené filtry byly následně podrobeny žíhání v peci po dobu jedné hodiny na $350\text{ }^\circ\text{C}$, z důvodů zlepšení vlastností mikrosnosti.

V Tab. č. 6 jsou vyobrazeny hlavní depoziční parametry jednotlivých experimentálních filtrů typu Fabry-Perot.

Tab. č. 6 Depoziční parametry Fabry-Perot experimentů

Číslo filtru F-P	Rychlost náparu [Å/s] Fe ₂ O ₃	Rychlost náparu [Å/s] SiO ₂	Průtok O ₂ [sccm] Fe ₂ O ₃	Průtok O ₂ [sccm] SiO ₂	DV [V] Fe ₂ O ₃	DV [V] SiO ₂	DC [A] Fe ₂ O ₃	DC [A] SiO ₂	p [mBar] Fe ₂ O ₃	p [mBar] SiO ₂
1	2,8	2	12	4	131	120,5	1,28	1,18	2,6×10 ⁻⁴	2,7×10 ⁻⁴
2	3	2	12	4	130	120,5	1,29	1,2	2,6×10 ⁻⁴	2,7×10 ⁻⁴
3	2,5	2	12	4	135	120,5	1,3	1,2	2,6×10 ⁻⁴	2,6×10 ⁻⁴

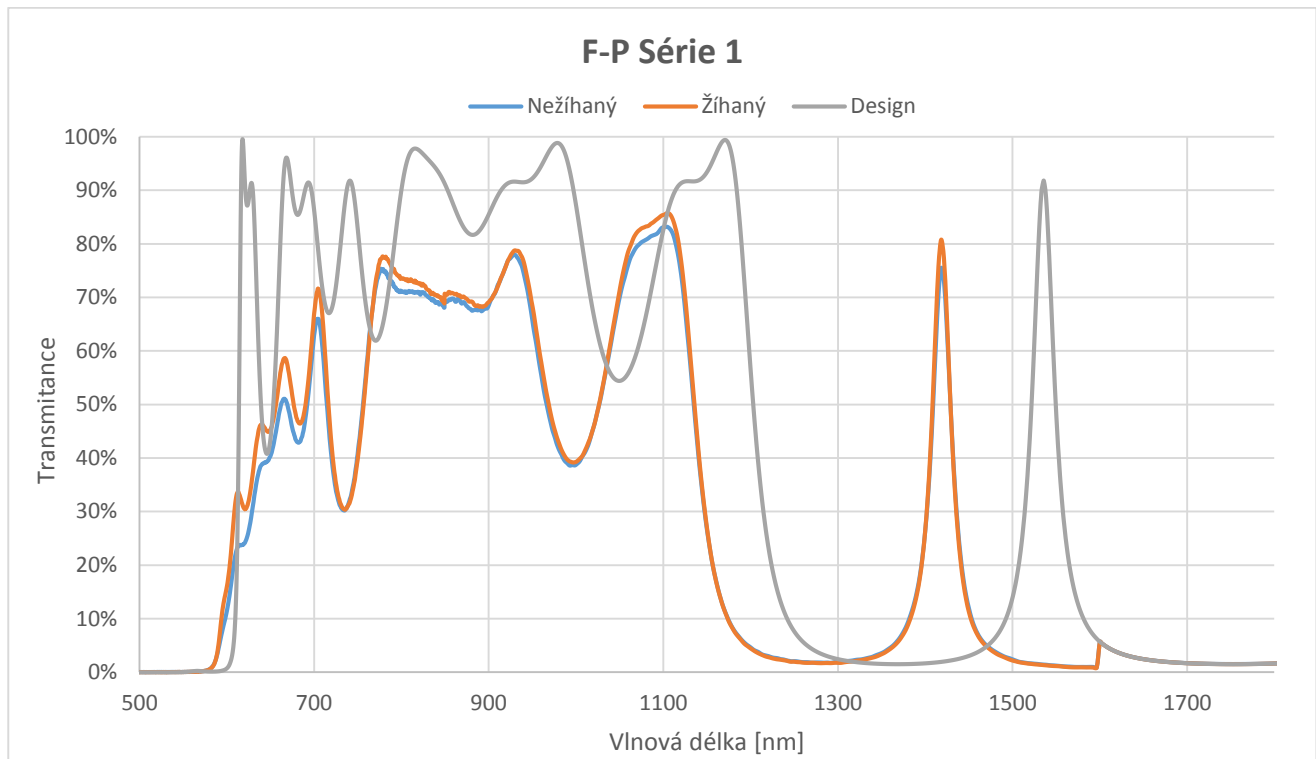
Z depozičních parametrů můžeme konstatovat stabilitu jednotlivých napařovaných filtrů. Žádná z veličin se při experimentech nevychylovala, jak u hematitu, tak i u SiO₂. Průtoky O₂ na iontovém děle byly takřka konstantní, tlak se při náparu u všech materiálů téměř shodoval. Ovšem drobný rozdíl lze pozorovat u napařovací rychlosti. Ta je v případě SiO₂ naprosto konstantní, ale u Fe₂O₃ docházelo k malému vychylování. Což naznačuje, že v praxi při napařování je SiO₂ velmi stabilní materiál. Hematit je více komplikovanější, jelikož jak už bylo uvedeno, musí se před náparem řádně přetavit, aby vznikla homogenní tavenina v celém objemu kelímku. Tato aktivita přetavování není však jednoduchá, vyžaduje zkušenost a praxi.

3.9 Analýza filtrů Fabry-Perot

Analyzovány budou tři napařené filtry typu Fabry-Perot se třemi odlišnými rezonančními píky, odpovídající určité vlnové délce. Dojde k porovnání každé série před žíháním a požíhání.

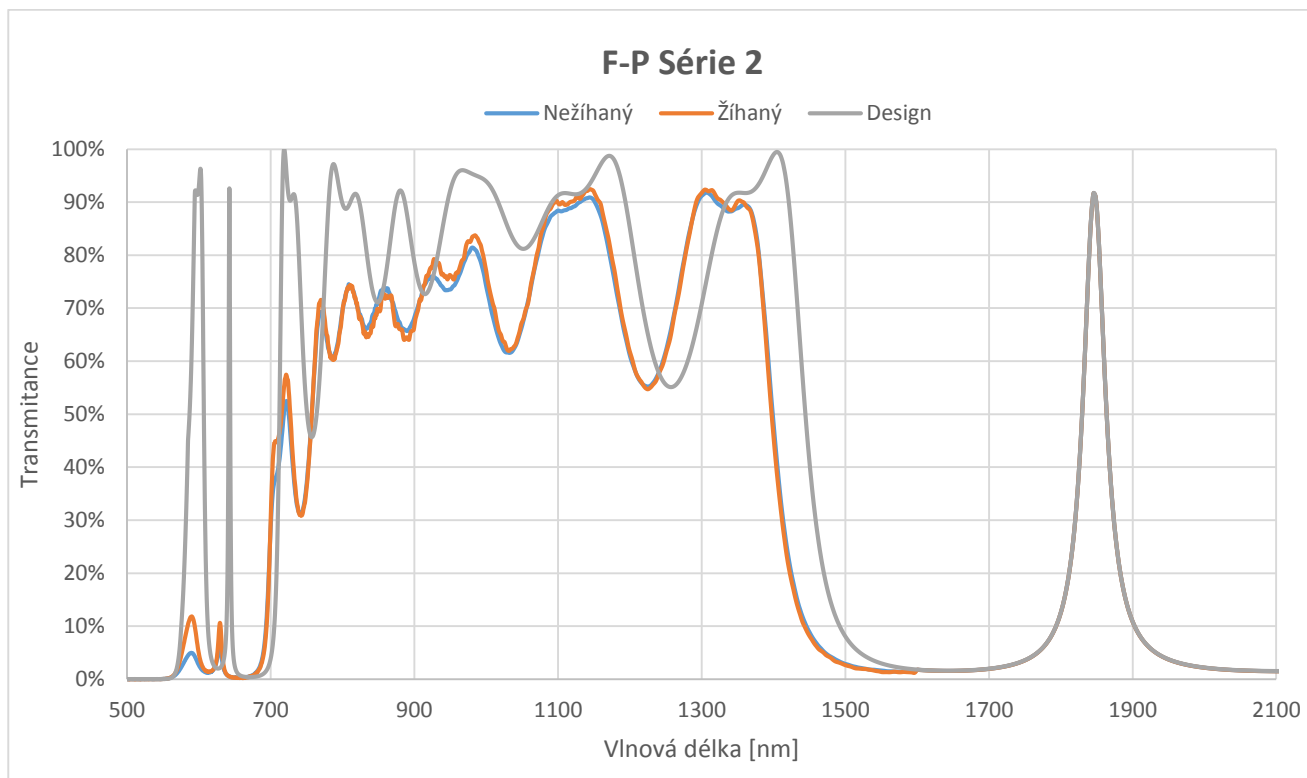
3.9.1 Optická analýza

Realizace optického měření probíhalo opět na stejném zařízení jako definování vrstev hematitu, tedy na elipsometru SENTECH SE850. Zde u pásmových filtrů typu Fabry-Perot došlo pouze k analýze transmitance, jelikož ta je nejdůležitější k porovnání napařovaných filtrů s designem. Na následujících obrázcích jsou vyobrazeny transmitanční data reálného náparu (žíhaného i nežíhaného) spolu s navrhnutým designem.



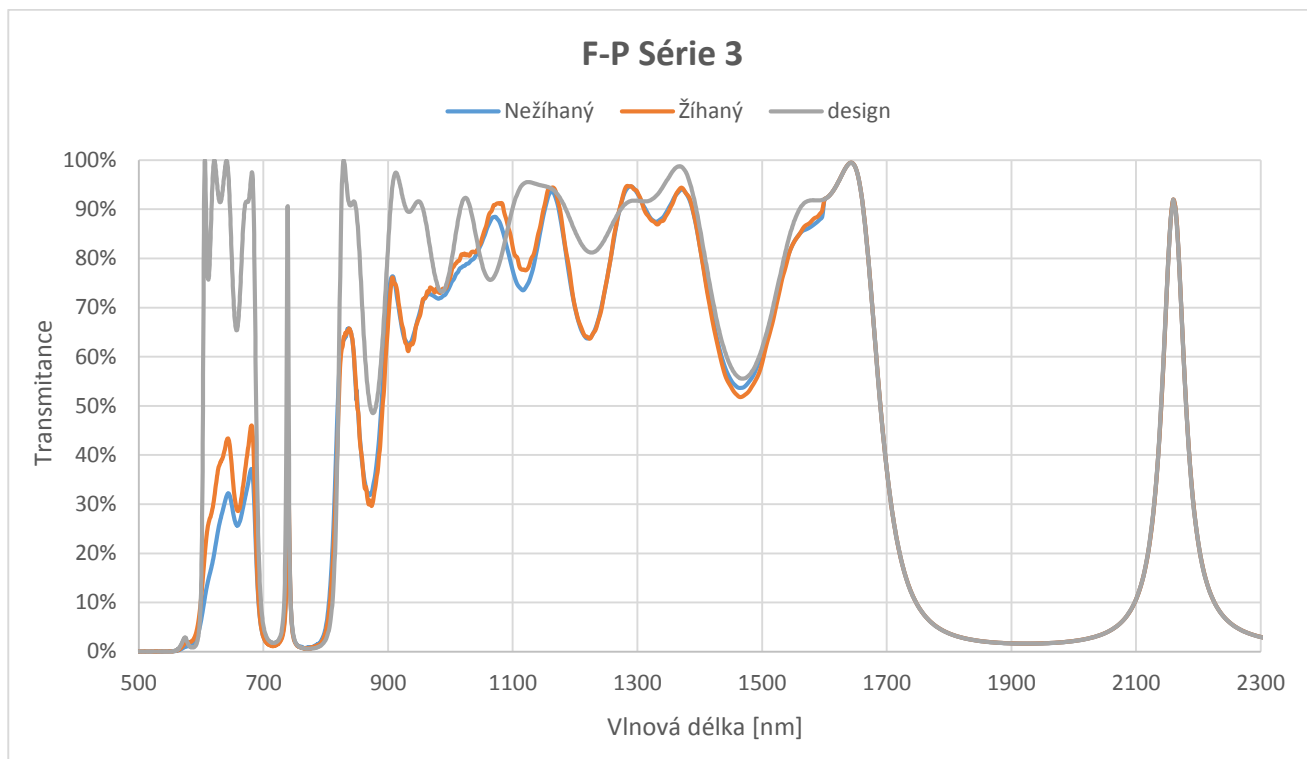
Obr. č. 31 Transmittanční porovnání žíhaného vs. nežíhaného F-P série 1

Z Obr. č. 31, který popisuje transmittance filtrů 1. série je patrné, že žíhaný vzorek má nepatrně zvýšenou propustnost v oblasti od 600 nm do 1100 nm. Dále se obě transmittance shodují v oblasti vrcholu propustnosti. Vrchol propustnosti odpovídá $\lambda = 1421$ nm. Jako celek však neodpovídá namodelovanému designu. Oproti designu má celkový stack značnou absorpci, hlavně v reflexní části. Samotný vrchol má více jak o 10 % horší propustnost a je oproti designu posunut o 116 nm do nižší škály. Vrchol u designu odpovídá $\lambda = 1537$ nm. Můžeme tedy konstatovat, že první F-P filtr se nepovedlo napařit přesně podle designu.



Obr. č. 32 Transmittanční porovnání žíhaného vs. nežíhaného F-P série 2

2. napřena série má vrchol propustnosti na $\lambda = 1850$ nm. Z tohoto pohledu není znát téměř žádný rozdíl mezi žíhaným a nežíhaným vzorkem. Po podrobnějším přiblížení transmittančních křivek nebyl znát žádný rozdíl v oblasti vrcholu propustnosti. Nepatrné změny byly patrné v první polovině spektra, tedy od 500 nm do 1200 nm. V porovnání s designem nám opět vyháží značná absorpce v oblasti reflexní části, respektive od 600 nm do 1500 nm. Musíme ale konstatovat, během náparu se nám podařilo zkorigovat samotný proces tak, aby nám transmittanční křivka souhlasila s designem. Což je patrné z obrázku, že se podařilo. Posun je minimální, jedná se o jednotky nanometrů.



Obr. č. 33 Transmittanční porovnání žíhaného vs. nežíhaného F-P série 3

U napařené série číslo 3 vyšel vrchol propustnosti na $\lambda = 2163$ nm. Podobně jako u 2. série byly detailnější rozdíly mezi žíhanou a nežíhanou vrstvou patrné pouze v oblasti zhruba od 600 nm do 1500 nm (viz Obr. č. 33). V dalším pokračování křivky nebyly zaznamenány žádné rozdíly. Markantní absorpce oproti designu je však znatelně viditelná v první části filtru. Díky zkušenosti při napařování 2. série se mi podařilo zkorigovat napařovací proces, aby transmittance souhlasila v oblasti vrcholu propustnosti.

Souhrnně nemůžeme přesně konstatovat, zda má žíhání zlepšující nebo zhoršující vliv na napařovaný systém vrstev. Z obrázků všech sérii je jasně vidět, že průběh žíhané a nežíhané křivky propustnosti je v určitých místech klesající, ale zároveň jinde rostoucí. Vrcholy propustnosti vždy adekvátně korespondovali.

Pokleslá transmittance reálného náparu oproti designu je však velice komplikovaná na objasnění. Nejsm si zcela jist, zda se dá hovořit o samotné absorpci, která by byla způsobená nedokysličením vrstev. Což považuji za nejméně hodnotné vysvětlení. Jako další vysvětlení se nabízí rozptyl světelného paprsku při optickém měření, kdy část světla projde materiálem a část se rozptýlí. Tento problém je dán tloušťkou materiálu. Však zřejmě nejpravděpodobnější

vysvětlení problému by nemuselo souviset s tloušťkou materiálu, spíše s rozhraním vrstev. Jedná se o jevy na rozhraní vrstev, kde se díky daným okolním podmínkám vytrhávají atomy z materiálu. Tyto atomy jsou však neokysličené, což způsobuje pokles transmitance. S podobným problémem se náš pracovní tým setkal u napařování vrstev SiO₂ a TiO₂, kde jsou pozorovány podobné poklesy transmitance. Stále se tímto problémem potýkáme, ale určitá zlepšení jsou znatelná.

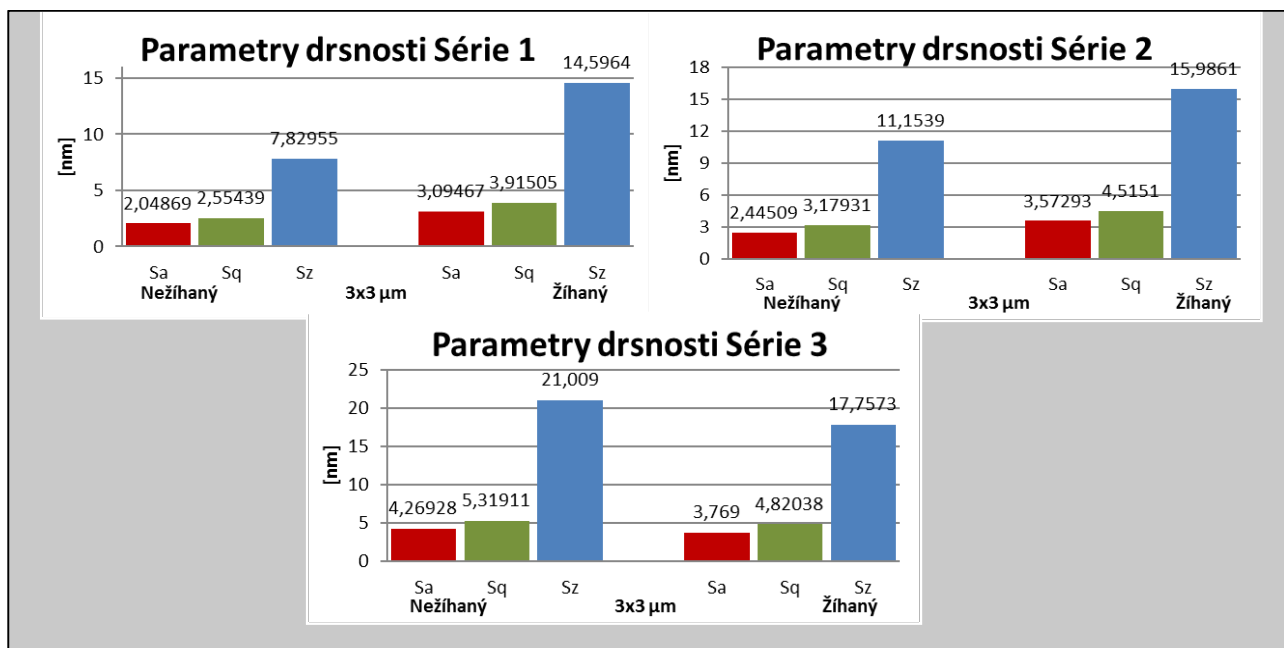
3.9.2 Topografie

Měření povrchové drsnosti bylo prováděno na stejném zařízení jako předešlé vrstvy hematitu.

V následujících tabulkách budou porovnány hodnoty povrchové mikrodrsnosti pro každou sérii filtrů. Jednotlivá série se skládá z nežíhaného a žíhaného experimentu. Tab. č. 7 obsahuje hodnoty měření v oblastech o rozměrech 3×3 μm a Tab. č. 8 o rozměrech 30×30 μm. Dále je ke každé tabulce přiložen obrázek s grafy pro jednotlivé série. Učiněno bylo z hlediska lepší přehlednosti v porovnání náparů.

Tab. č. 7 Parametry mikrodrsnosti sérií Fabry-Perot na ploše 3×3 μm

Série F-P	Sa [nm]	Sq [nm]	Sz [nm]
F-P série 1	2,04869	2,55439	7,82955
F-P série 1 po žíhání	3,09467	3,91505	14,5964
F-P série 2	2,44509	3,17931	11,1539
F-P série 2 po žíhání	3,57293	4,5151	15,9861
F-P série 3	4,26928	5,31911	21,009
F-P série 3 po žíhání	3,769	4,82038	17,7573

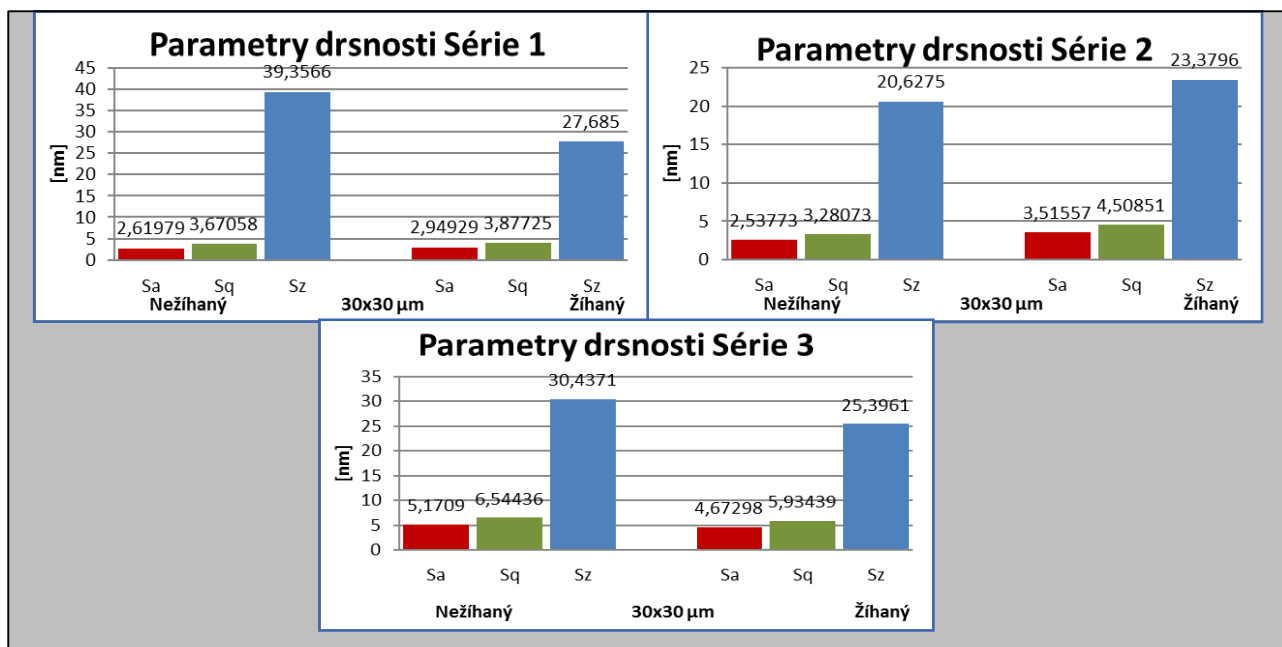


Obr. č. 34 Porovnání parametrů mikrodrsnosti sérií Fabry-Perot na ploše 3×3 μm

Z porovnání hodnot mikrodrsnosti mezi nežíhaným a žíhaným vzorkem v zobrazovací škále 3×3 μm se na první pohled zdá, že naopak žíhání drsnost povrchu zhoršilo. Především u 1. a 2. série náparů. To se ovšem dá velmi jednoduše vysvětlit, jelikož měření na takto malé oblasti neprobíhalo ve stejném místě. Daný vzorek se nejprve podrobil analýze, poté byl vložen do pece a dále opět analyzován. Není takřka možné trefit se na stejné místo povrchu. Pouze u 3. série došlo k poklesu mikrodrsnosti. Ke zvýšení parametrů mikrodrsnosti může dojít i díky rekristalizaci, kde menší částičky krystalitů mohou následně polykristalizovat a tím zhoršit mikrodrsnost povrchu.

Tab. č. 8 Parametry mikrodrsnoti sérií Fabry-Perot na ploše 30×30 μm

Série F-P	Sa [nm]	Sq [nm]	Sz [nm]
F-P série 1	2,61979	3,67058	39,3566
F-P série 1 po žihání	2,94929	3,87725	27,685
F-P série 2	2,53773	3,28073	20,6275
F-P série 2 po žihání	3,51557	4,50851	23,3796
F-P série 3	5,1709	6,54436	30,4371
F-P série 3 po žihání	4,67298	5,93439	25,3961

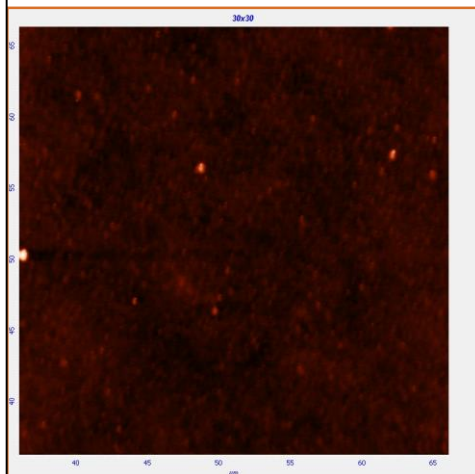


Obr. č. 35 Porovnání parametrů mikrodrsnoti sérií Fabry-Perot na ploše 30×30 μm

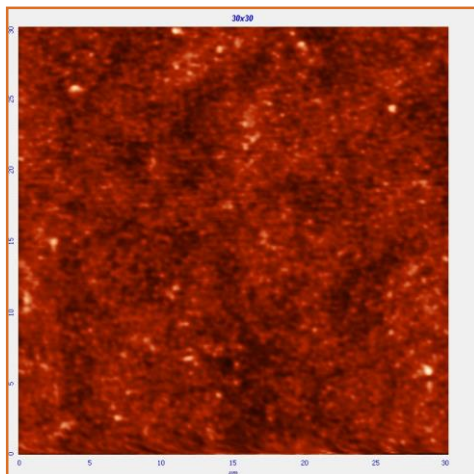
Výsledky uvedené v Tab. č. 8 a na Obr. č. 35 z analýzy o větší zobrazovací ploše (30×30 μm) mají mnohem lepší spád než z menší zobrazovací oblasti. Zde u 1. a 3. série došlo k poklesu mikrodrsnoti velmi razantněji u žiháných vzorků. Pouze 2. série měla horší mikrodrsnot po vyžihání.

Pro názornou představu dále předkládám Obr. č. 36 obsahující seznam obrázků topografie všech sérií v zobrazovací ploše 30×30 μm. Zobrazovací plochu 3×3 μm jsem nezakomponoval do této práce, jelikož rozlišení u některých experimentů není příliš dostačující.

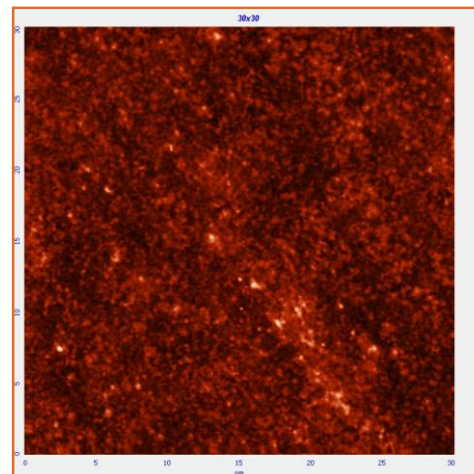
F-P Série 1



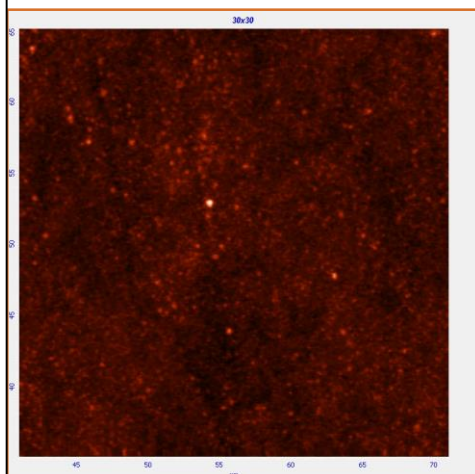
F-P Série 2



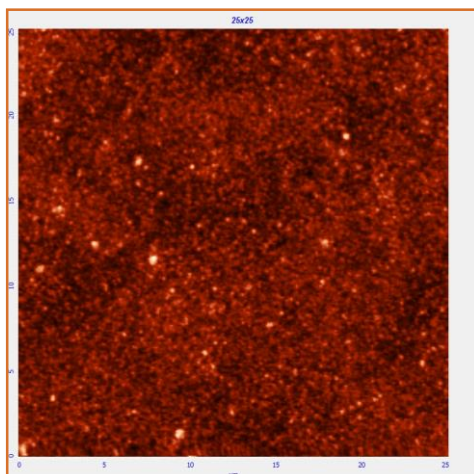
F-P Série 3



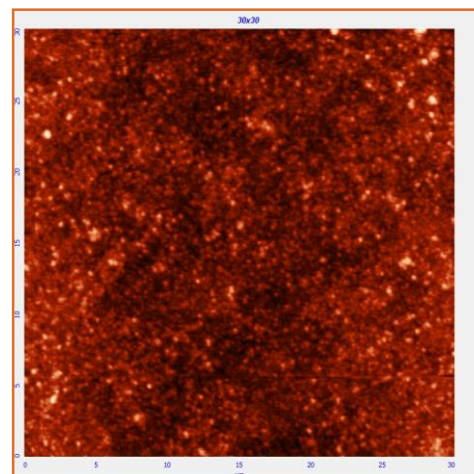
F-P Série 1 ŽÍHANÁ



F-P Série 2 ŽÍHANÁ



F-P Série 3 ŽÍHANÁ



Obr. č. 36 Topografie sérií Fapry-Perot v rozlišení 30×30 μm

4 Výsledky a diskuze

V následující části diplomové práce dojde k zhodnocení depozice hematitových vrstev a hlavní důraz bude kladen na výslednou vrstvu, která bude posléze použita k modelování filtru Fabry-Perot. Následně se vyhodnotí tři vzorky Fabry-Perotova filtru, jež byly podle modelu napařeny.

V experimentu došlo k napařování pěti pokusných vrstev α -Fe₂O₃. U všech vrstev byly dosaženy konečné tloušťky 300 nm. Nejdůležitějšími parametry při samotném napařování byl průtok kyslíku na iontovém dělu a depoziční rychlost. Tyto parametry se během náparů musely správně korigovat, aby nedošlo u žádné vrstvy k poklesu propustnosti. Propustnost neboli transmittance byla během experimentu kontrolovaná skrze optický monitoring v napařovací komoře. Hlavním cílem bylo vytvořit takovou vrstvu, která bude mít dostatečné dokysličení a zároveň nejvyšší napařovací rychlost. Napařovaný materiál bylo vždy čisté železo, proto jsem vždy musel správně odhadnout dostatečný průtok kyslíku. Čistý hematit jako materiál pro nápar nemohl být z technologických důvodů zařízení použit, jelikož je zde problém se samotným provozem a manipulací materiálu v pracovní komoře.

Nicméně se podařilo napařit pět hematitových vrstev o rychlostech a průtoku O₂

Vrstva 1	Vrstva 2	Vrstva 3	Vrstva 4	Vrstva 5
1,41 Å/s	1,73 Å/s	2,2 Å/s	2,5 Å/s	2,7 Å/s
14 sccm	14 sccm	16,8sccm	18,4 sccm	15 sccm

Výsledné indexy lomu n odpovídaly teoretickým podkladům. První čtyři vrstvy dosáhly téměř podobných průběhů indexu lomu, však pátá vrstva měla nejvyšší hodnoty (viz Obr. č. 27).

Všechny vrstvy dosáhly optimálního průběhu transmittance. Hodnoty indexy lomu n a extinčního koeficientu k , byly též v pořádku dle literatury.

Tyto hematitové nápary byly dále podrobeny analýze mikrodrsnosti pomocí mikroskopie AFM. Porovnání parametrů mikrodrsnosti všech vrstev je ukázáno v Tab. č. 4. Mezi jednotlivými vrstvami nebyl zaznamenán podstatný rozdíl a parametry poukazují na homogenitu povrchů vrstev.

Tudíž jako modelová vrstva pro další experiment byla vybrána vrstva s nejvyšší napařovací rychlostí (vrstva číslo 5). Zde je vyobrazena Tab. č. 9 se všemi parametry pro tuto

vrstvu. Respektive jsou zde uvedeny parametry na iontovém dělu a tlak při napařování, hodnoty mikrodrsnosti a vypočítané hodnoty zakázaného pásu.

Tab. č. 9 Parametry vybrané hematitové vrstvy

DV [V]	126,5
DC [A]	1,25
p [mBar]	2×10^{-4}
S _a [nm]	2,7033
S _q [nm]	3,43339
S _z [nm]	15,5955
E _p [eV]	2,35
E _{np} [eV]	1,67

Cílem experimentu je použít tuto vysoko indexní vrstvu k modelování F-P filtru společně s nízkoindexním materiálem SiO₂. Namodelovány byly tři designy filtrů, složené z 11 vrstev v kombinaci hematit a SiO₂ s vrcholy propustnosti na 1537 nm, 1850 nm a 2163 nm. Veškeré depoziční a testovací parametry jednotlivých sérií filtrů (žíhané/nežíhané) jsou uvedeny v kapitole 3.8. a v kapitole 3.9.

Napřené filtry a posléze vyžíhané, odpovídali designům v oblasti vrcholu propustnosti. Kromě série 1, kde došlo k posunu vrcholu na nižší vlnovou délku (1421 nm) a značnému poklesu transmittance. Jednalo se o první nápar, tudíž jsem ochoten přiznat, že jsem se přesně nedokázal trefit v transmittanci u jednotlivých vrstev a došlo v celkovém součtu k rozhození napařovaného modelu. Pokles transmittance v reflexní části byl pozorován i u série 2 a 3. Opodstatnění tohoto problému je komentováno v kapitole 3.9.1.

5 Závěr

V rámci této diplomové práce došlo k seznámení kompletní optické teorie potřebné k výpočtům a realizaci experimentu. Byla shrnuta základní teorie interference a spektrálních veličin, ovšem ta byla dostatečná pouze z části. Při výpočtech pro modely vrstev a následného návrhu designů bylo nutné porozumět formalismu této optické problematice. Jelikož autor této práce není ve svém studijním zaměření přímo optik, nebylo jednoduché zcela pochopit jednotlivá teoretická obeznámení, alespoň v prvopočátku. Nutné bylo také vytvořit přehled jednotlivých strukturních modifikací Fe_2O_3 , aby bylo možné hodnotit výsledky experimentálních depozic a navrhovat změny v depozičních parametrech. Došlo k popsání veškerých optických vlastností napařovaných materiálů (hematit, oxid křemičitý). Tyto informace jsou velmi cenné z hlediska napařování. Musíme si uvědomit, že pokud pracujeme s materiálem poprvé, kdy ještě nebyly provedeny žádné napařovací testy na daném napařovacím zařízení (konkrétně pro Fe_2O_3), jedná se de facto o práci naslepo.

Prvním krokem k požadovanému cíli této diplomové práce bylo nalézt optimální parametry napařovacího zařízení pro realizaci hematitových vrstev. Na základě literatury a doporučení odborníků z jiných pracovišť, byly stanoveny předběžné parametry a postupy depozice. V rámci vývoje bylo napařeno velké množství vzorků, převážně nevyhovujících složením vrstvy. Postupnou optimalizací depozičních parametrů (rychlost depozice, výkon a parametry asistenčního iontového děla, průtok kyslíku, teplota substrátu apod.) se po určité době podařilo optimalizovat proces tak, aby produkoval převážně hematitové vrstvy. Bylo vytvořeno pět postupů depozice vrstev splňující optická kritéria pro hematit. Z nich byl vybrán postup s nejvyšší napařovací rychlostí a vrstvy nanesené tímto postupem byly posléze analyzovány pro vytvoření modelu tenké vrstvy hematitu.

Druhou částí práce bylo vytvořit pomocí modelů materiálů hematit a oxid křemičitý, design pro úzkopásmový jednokavitní optický filtr (Fabry-Perotův filtr). Došlo k vytvoření tří designů, které byly následně realizovány. Reálné nápiry se s teoretickými v podstatě shodovaly. Důležitá byla správná shoda na vrcholech transmitance, což se až na první filtr u všech podařilo.

Diplomová práce přinesla požadovaný výsledek, tj. nalezení stabilních parametrů a metody přípravy hematitových vrstev na zařízení MC361. Vrstvy budou dále aplikovány v optických filtrech pro blízkou infračervenou oblast a jako absorpční materiál ve viditelné oblasti.

Použitá literatura a zdroje:

- [1] Achirita, M., Groyescu, I. Fe₂O₃-Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Application, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara) 54 (1), (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.150>
- [2] Al-Kuhaili, M. F., M. Saleem, S.M.A. Durrani, Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron, Journal of Alloys and Compounds 521, 178–182 (25. 4. 2012). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.115>
- [3] Baumeister, P. Optical coating technology. Washington: SPIE Press, 2004. s 1-6–1-48, 7-1–7-48. ISBN 978-0-8194-5313-6
- [4] BESTEC. Introduction manual Ion Beam assisted deposition system for TOP-TEC MTM Turnov CZ
- [5] Big Bear Solar Observatory New Jersey Institute of Technology: Lecture 07 Filters [online]. [cit. 2016-04-15] Dostupné na http://lasp.colorado.edu/~cranmer/ASTR_7500_2016/Lec_Wenda/wcao_lecture07.pdf
- [6] Blaney, Lee. Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications 15 (5), (2007). Dostupné na <http://preserve.lehigh.edu/cas-lehighreview-vol-15/5>
- [7] Chirita, M., Groyescu, I. Fe₂O₃-Nanoparticles, Physical Properties and Their Photochemical And Photoelectrochemical Application, Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timisoara) 54 (1), (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.150>

- [8] CVI Melles Griat, IDEX Market Place, Optics and Photonics. Interference filters coatings, 2016 [cit. 2016-04-12]. Dostupné na https://marketplace.idexop.com/Frontend/PDFs/interference_filter_coatings.pdf
- [9] Danno, T., H. Asaoka, M. Nakanishi, T. Fujii, Y. Ikeda, Y. Kusano, J. Takada. Formation mechanism of nano-crystalline β -Fe₂O₃ particles with bixbyite structure and their magnetic properties. Journal of Physics: Conference Series 200, 082003 (2010). <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/200/8/082003>
- [10] Freund, L. Benjamin, and Subra Suresh. Thin film materials: stress, defect formation and surface evolution. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. s. 15–180. ISBN 978-0-521-52977-8
- [11] Goodfellow Ceramic & Glass Division [online]. Fused Silica/Quartz Glass - Properties and Applications of Fused Silica/Quartz Glass by Goodfellow Ceramic & Glass Division, 15. 4. 2009 [cit. 2016-04-01]. Dostupné na <http://www.azom.com/suppliers.aspx?SupplierID=3710>
- [12] Jain, S., A. O. Adeyeye, S. Y. Chan and C. B. Boothroyd. Interface properties of iron oxide films, Journal of Physics D: Applied physics 37, 2720–2725 (15. 9. 2004). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/37/19/016>
- [13] Klocek, P. Handbook of infrared optical materials. 2. vyd. Dallas: CRC Press, 1991. s. 483–536. ISBN 0-82478468-5
- [14] Kroupová, Hana. Ověření funkčnosti antireflexních vrstev [online]. Brno, 2010 [cit. 2016-04-12]. Diplomová práce. Masarykova Univerzita, Fakulta lékařská. Dostupné na https://is.muni.cz/th/101056/lf_m/diplomova_prace.doc

- [15] Ling, Y., Wheeler, D. A., Zhang, J. Z. and Li, Y. Optical Properties and Applications of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanostructures, in One-Dimensional Nanostructures: Principles and Applications (eds T. Zhai and J. Yao). Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 25. 1. 2013. ISBN 9781118310342
- [16] Macleod, Hugh Angus. Thin-Film optical filters. 4. vyd. Tucson, Arizona, USA: CRC Press, 2001. s. 42–57. ISBN 978-1-4200-7302-7
- [17] Molecular technology (MolTech GmbH) [online]. Crystal Quartz (SiO₂) and Fused Silica, 2013 [cit. 2016-04-15]. Dostupné na http://www.mt-berlin.com/frames_cryst/descriptions/quartz%20.htm
- [18] Park Jun Park, K.M.A. Sobahan, Chang Kwon Hwangbo. Optical and structural properties of Fe₂O₃ thin films prepared by ion-beam assisted deposition, Surface & Coatings Technology 203, 2646–2650 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.085>
- [19] Ponertová, Adriana. Příprava a studium oxidů křemíku s řízenými vlastnostmi pro fotovoltaiku a fotoniku [online]. Plzeň, 2014 [cit. 2016-04-09]. Diplomová práce. Západočeská Univerzita v Plzni, Fakulta elektronická. Dostupné na <https://otik.uk.zcu.cz/handle/11025/14948>
- [20] Reichel, J., Všeticka, M. Encyklopedie fyziky: Interference, Interference na tenké vrstvě [online]. 2006 [cit. 2016-04-12]. Dostupné na <http://fyzika.jreichl.com/>
- [21] Saleem, M., M. F. Al-Kuhaili, S. M. A. Durrani, and I. A. Bakhtiati, Characterization of nano-crystalline α -Fe₂O₃ thin films grown by reactive evaporation and oxidation of iron, Physica Scripta 85, 055802 (2. 5. 2012). <http://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/85/05/055802>

- [22] SENTECH. Technická dokumentace, návody k přístrojovému vybavení
- [23] Shinde, S. S., R. A. Bansode, C. H. Bhosale, and K. Y. Rajpure, Physical properties of hematite α -Fe₂O₃ thin films: application to photoelectrochemical solar cells, *Journal of Semiconductors* 32 (1), 013001 (2011). <http://dx.doi.org/10.1088/1674-4926/32/1/013001>
- [24] Spectro film [online]. Optical filter guide, 2012 [cit. 2016-01-04]. Dostupné na <http://www.spectrofilm.com/optical-filter-guide-spectrofilm.pdf>
- [25] SUSS Micro Optics. Technical information sheet 09, Optical properties of Fused Silica (SiO₂) [online]. 2008 [cit. 2016-04-10]. Dostupné na http://www.suss.ch/media/downloads/SMO_TechInfo_Sheet_09.pdf
- [26] The physics classroom [online]. Thin film interference, Two point source interference. 1996–2016 [cit. 2016-04-20]. Dostupné na <http://www.physicsclassroom.com/class/light/>
- [27] Translume [online]. Fused silica material properties, 2016 [cit. 2016-04-05]. Dostupné na <http://www.translume.com/index.php/resources/item/186-fused-silica-material-properties>
- [28] Trinity college Dublin: Surface and interface Physics [online]. [cit. 2016-03-20]. Dostupné z: <http://www.tcd.ie/Physics/Surfaces/ellipsometry2.php>
- [29] TU Liberec, Katedra materiálů. Výukové materiály: Mikroskopie rastrující sondy I, II
- [30] TU Liberec, Katedra materiálů. Výukové materiály: Vybrané spektroskopické metody II

- [31] Umicore [online]. Brochures/Technical data for optics. 2012 [cit. 2016-03-02].
Dostupné na <http://www.thinfilmproducts.umicore.com/Products/TechnicalData/>
- [32] Wikipedie: Iron (II, III) oxid [online]. 19. 11. 2015 v 03:19 [2016-04-06]
Dostupné na [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron_\(II,III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron_(II,III)_oxide)
- [33] Wikipedia [online]. 10. 1. 2016 v 12:17 [cit. 2016-04-02]. Absorpce světla.
Dostupné na http://cs.wikipedia.org/wiki/Absorpce_sv%C4%9Btla
- [34] Wikipedia [online]. 7. 4. 2015 v 15:00 [cit. 2016-04-02]. Odrazivost. Dostupné
na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Odrazivost>
- [35] Wikipedia [online]. 20. 10. 2015 v 07:17 [cit. 2016-04-02]. Transmittance.
Dostupné na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Transmittance>
- [36] Wikipedia [online]. 10. 2. 2016 v 16:06 [2016-04-30]. Oxid železnatý. Dostupné
na https://cs.wikipedia.org/wiki/Oxid_%C5%BEeleznat%C3%BD
- [37] Willey, R. Ronald. Practical design and production of optical thin films. 2. vyd.
University of Rochester, New York: CRC Press, 2002. s. 8–36. ISBN 0-8247-
0849-0
- [38] Working paper of AFM SOLVER PRO-M NT-MDT. Technická dokumentace a
návod k aplikaci