

Wybrane badania parametrów optycznych zwierciadeł aluminiowych nanoszonych metodą fizycznego naparowania z fazy gazowej

MACIEJ TRAM 

Instytut Mechaniki Górotworu PAN, ul. Reymonta 27, 30-059 Kraków, Polska

Streszczenie

W artykule opisano wyniki badań spektrofotometrycznych oraz elipsometrycznych zwierciadeł aluminiowych. Badane zwierciadła przygotowane zostały poprzez napylenie warstwy aluminium na podłoże szklane, metodą fizycznego naparowania z fazy gazowej, bez wymiany spirali wolframowej, z której rozpylone zostało aluminium. Dodatkowo zabezpieczono je ochronną, kilkunanometrową warstwą dwutlenku krzemu. Badania parametrów odbiciowych przeprowadzono przy pomocy spektrofotometru, w zakresie widmowym 400-800 nm. Przy pomocy elipsometru wyznaczono współczynniki załamania i ekstynkcji badanych próbek oraz grubość warstwy naniesionego aluminium. Na podstawie porównania wyników wykonanych badań, zaobserwowano zmianę badanych parametrów w zależności od kolejności cyklu nanoszenia warstwy odbijającej.

Słowa kluczowe: elipsometria, spektrofotometria, metoda fizycznego naparowania z fazy gazowej, zwierciadła aluminiowe

1. Wstęp

Zwierciadła metalowe były wykorzystywane już około 4 000 roku p.n.e. Pierwszymi zwierciadłami tego typu były prawdopodobnie zwierciadła miedziane [1]. Jednak po odkryciu, że lustra szklane pokryte cienką warstwą metalowej powłoki, posiadają wyższy współczynnik odbicia oraz są bardziej odporne na zużycie, wykorzystanie lusterek metalowych zmalało. W ciągu ostatniego stulecia zainteresowanie zwierciadłami metalicznymi ponownie wzrosło. Powodem było odkrycie ich nowych zalet oraz pojawienie się nowych technologii, wykorzystujących zwierciadła.

Jednym z głównych materiałów wykorzystywanych do produkcji lusterek jest aluminium. Jest to spowodowane lekkością i odpowiednią wartością współczynnika odbicia tego materiału, nawet dla krótszych długości fal. Ponadto, aluminium jest materiałem łatwym w obróbce, a nowoczesne stopy pozwalają na uzyskanie chropowatości nawet poniżej 30 nm [2].

Współcześnie zwierciadła aluminiowe są szeroko wykorzystywane w produkcji układów optycznych [3], optoelektronice [4], przemyśle samochodowym [5] i kosmicznym [6] oraz w eksperymentach związanych z reaktorami jądrowymi [7].

Jednymi z głównych metod badawczych, dostarczających podstawowych informacji o zwierciadłach aluminiowych są pomiary elipsometrii spektroskopowej oraz badania spektrofotometryczne. Metody te skupiają się na badaniu zjawisk zachodzących podczas oddziaływania wiązki promieniowania świetlnego z danym materiałem. Pozwalają one na pomiar istotnych dla zwierciadeł parametrów optycznych.

Celem pracy było wstępne badanie i analiza parametrów optycznych serii pięciu zwierciadeł aluminiowych wykonanych metodą naparowania aluminium w próżni ze spirali wolframowej. Serię próbek zbadano metodami spektrofotometrii oraz elipsometrii spektroskopowej.

2. Zwierciadła aluminiowe, ich właściwości i zastosowanie

Ze względu na swoje właściwości, zwierciadła aluminiowe znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, od pokryć lusterek samochodowych, po zdalną obsługę eksperymentalnych reaktorów jądrowych. Jednak, mimo swoich zalet, lustra aluminiowe mają niską wytrzymałość mechaniczną.

W przemyśle samochodowym zwierciadła te wykorzystuje się przy produkcji lusterek samochodowych. Przez wzgląd na ich niską wytrzymałość mechaniczną nie mogą być stosowane jako warstwa zewnętrzna, dlatego najczęściej osadza się je na tylnej warstwie szkła oraz zabezpiecza warstwą lakieru. Jednak współczynnik odbicia, dla tak skonstruowanego lustra wynosi 80%. Kolejną wadą takiego rozwiązania jest możliwość odbicia się fotonów od powierzchni szkła lub rozpraszanie światła na jego defektach i niejednorodnościach. Powoduje to rozmycie konturów obrazu odbitego. Jako rozwiązanie tego problemu proponuje się nanoszenie warstwy aluminium na zewnętrzną powłokę szkła, a następnie zabezpieczanie odpowiednią powłoką ochronną. Naniesienie takiej warstwy, o odpowiedniej grubości, złożonej z Al_2O_3 i TiO_2 skutkuje poprawą współczynnika odbicia o 15 punktów procentowych oraz zapobiega osłepieniu kierowcy podczas jazdy w nocy [8].

Kolejnym przykładowym zastosowaniem lusterek aluminiowych jest kalibracja reflektometrów oraz korekcja pomiarów całkowitego odbicia. Ze względu na wysoką wartość współczynnika odbicia, wysoką stabilność i łatwość osadzania, aluminium jest najczęściej stosowanym metalem do określania konwencjonalnego standardu odbicia z zakresu od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni [9]. Dzięki wysokiej stabilności termicznej i przewodności cieplnej, zwierciadła tego rodzaju są również bardzo często wykorzystywane w kriogenicznych układach optycznych, gdzie kolimatory kriogeniczne wystawione są na duże różnice temperatur pomiędzy otoczeniem, a komorą kriogeniczną [3].

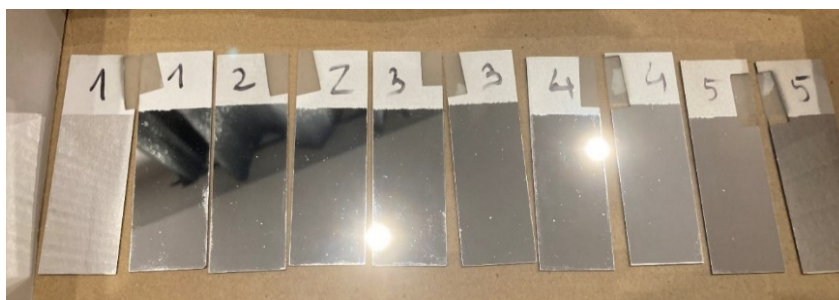
W przemyśle kosmicznym lustra aluminiowe zaczęły być wykorzystywane dopiero w latach 70 ubiegłego wieku. Głównym powodem było występowanie zjawiska pelzania na powierzchni lustra. Zjawisko to polega na bardzo wolnym procesie odkształcania spowodowanego długotrwałymi obciążeniami danego materiału [10]. Jednak, wraz z rozwojem techniki, zjawisko to przestało być przeszkodą. Wpływ na to miały zmiany w systemach nośnych zwierciadeł, które zakładają aktywne wsparcie konstrukcji. Dodatkowo, zjawisko to ma nieznaczny wpływ na materiał w porównaniu z potencjalnym ugięciem lustra. Nowe możliwości badawcze i nowe metody procesów metalurgicznych pozwalają ponadto na lepszy dobór odpowiednich materiałów oraz ich lepszą obórkę. Zwierciadła aluminiowe są wielokrotnie bardziej wytrzymałe niż tradycyjne zwierciadła szklane, co jest bardzo korzystne w przypadku awarii systemów nośnych. Wysoka przewodność cieplna zmniejsza występujące odkształcenia materiału, zapewnia bardziej jednorodną temperaturę oraz umożliwia szybszą adaptację temperatury lustra do temperatury otoczenia. Zwierciadła aluminiowe są łatwiejsze w montażu, a ze względu na podobieństwo parametrów fizycznych modyfikacja konstrukcji nie wymaga znaczących zmian komory lub systemu nośnego [6].

Możliwe jest również zastosowanie zwierciadeł aluminiowych w systemach diagnostycznych i zdalnej obsłudze eksperymentalnego reaktora jądrowego. W środowisku wilgotnym, o wzmożonym promieniowaniu, powszechne warstwy zabezpieczające nie zapewniają jednak odpowiedniej ochrony przeciwkorozyjnej [11]. Rozwiązaniem tego problemu może być utrzymanie zwierciadeł w warunkach wysokiej próżni lub w atmosferze azotu [7].

3. Materiał i metody badawcze

Do badań wykorzystano 5 próbek w postaci cienkich warstw aluminium naniesionych na szklane podłoże (Rys. 1). Próbki wykonane zostały przez firmę „Pevin” z siedzibą w Krakowie. Jest to firma specjalizująca się w produkcji wysokiej klasy powłok cienkowarstwowych oraz wyrobach wykonanych na ich bazie.

Do wykonania przedstawionych próbek (Rys. 1) użyto metody fizycznego naparowania z fazy gazowej. Jest to szeroko wykorzystywana technika nanoszenia cienkich warstw i powłok powierzchniowych. Przy użyciu tej metody aluminium zostało naparowane ze spirali wolframowej na powierzchnię szkła. Proces nanoszenia odbył się w atmosferze wysokiej próżni, a powierzchnie próbek zostały również zabezpieczone przed utlenianiem kilkunanometrową warstwą dwutlenku krzemu (SiO_2). Zwierciadła zostały wykonywane w pięciu kolejnych procesach nanoszenia bez wymiany spirali wolframowej.



Rys. 1. Zwierciadła aluminiowe wykonane w firmie „Pevin”

3.1. Spektrofotometria

Spektrofotometria to metoda wykorzystująca oddziaływanie światła z materią. Pozwala ona na określenie długości fal elektromagnetycznych, które oddziałują z danymi atomami i cząsteczkami. Umożliwia również określenie ilości fali pochłoniętej, odbitej, rozproszonej lub wyemitowanej przez daną materię.

Fale elektromagnetyczne są współcześnie wykorzystywane w wielu technikach pomiarowych. Techniki te opierają się na zjawiskach, wynikających z oddziaływania promieniowania świetlnego z materią. Zjawiska te to: odbicie, refrakcja, rozpraszanie elastyczne i nieelastyczne, absorpcja oraz emisja [12].



Rys. 2. Spektrofotometr firmy Shimadzu, model BioSpec-1601 [13]

Pomiary odbicia wykonane zostały przy użyciu spektrofotometru firmy Shimadzu, model Biospec-1601 (Rys. 2), znajdującego się w firmie „Pevin”. Pozwala on na pomiar odbicia w zakresie 190-1100 nm.

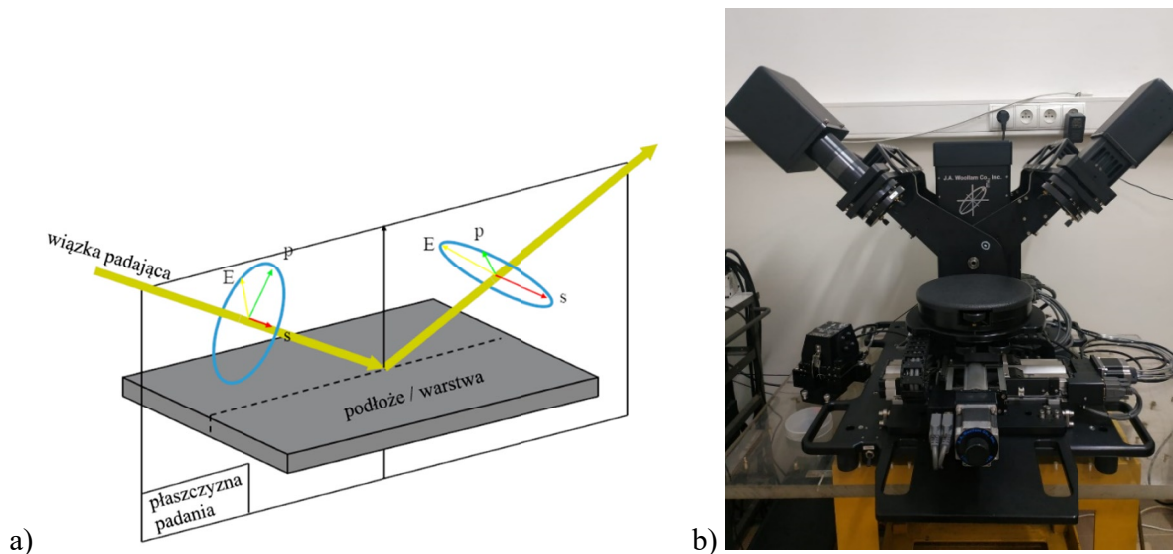
3.2. Elipsometria spektroskopowa (SE)

Elipsometria spektroskopowa jest metodą badania parametrów optycznych oraz grubości cienkich warstw. Metoda elipsometrii polega na pomiarze zmian polaryzacji fali elektromagnetycznej odbitej od próbki lub zmiany polaryzacji po przejściu przez próbkę. Elipsometria przy stałej długości fali oraz stałym kącie padania wykorzystywana jest podczas produkcji elementów mikroelektronicznych [14].

Pomiary elipsometrii wykonane zostały przy pomocy elipsometru firmy J.A. Woollam Co., model M-2000 (Rys. 3b) znajdującego się na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej.

Urządzenie to wykorzystuje technologie z rotującym kompensatorem. Pozwala ono na badanie parametrów optycznych warstw w zakresie 193-1690 nm. W elipsometrze wiązka świetlna pochodząca ze źródła promieniowania elektromagnetycznego polaryzowana jest przez polaryzator lub kombinację polaryzatora z kompensatorem. Element ten jest ważny dla działania elipsometru, ponieważ ustawia znaną polaryzację wiązki. Odpowiednio spolaryzowana fala elektromagnetyczna przechodzi przez kompensator, którego celem

jest zmiana fazy jednej z polaryzacji. Następnie wiązka światła przechodzi przez analizator, który w połączeniu z polaryzatorem pozwala wyznaczyć kąt skręcenia polaryzacji. Ostatnim elementem jest detektor CCD, który służy do rejestracji i zbierania promieniowania odbitego od próbki.

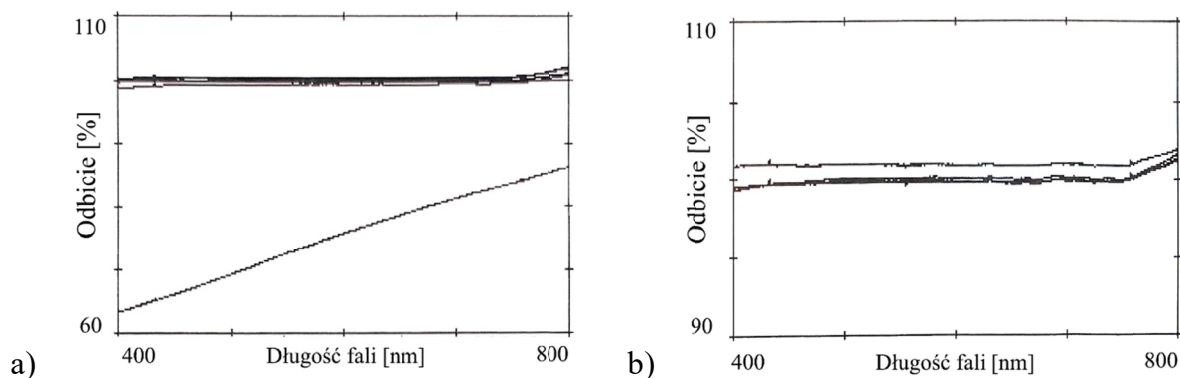


Rys. 3. Polaryzacja fali odbitej od próbki (a) [15] oraz elipsometr spektroskopowy firmy J.A. Woollam modelu M-2000, znajdujący się w laboratorium Katedry Fizyki PK (b)

4. Wyniki badań

4.1. Spektrofotometria

Korzystając ze spektrofotometru, zebrane zostały widma odbicia z pięciu zwierciadeł w zakresie od 400 do 800 nm. Na Rys. 4a zaprezentowano widma odbicia próbek 1-5. Odbicie dla próbek 1-4 wynosi około 100% względem wzorca i jest niemal stałe w całym zakresie pomiaru. Dla próbki 5 uzyskano znaczny spadek odbicia, które wynosiło około 60% dla fal krótszych i wzrastało wraz z długością fali osiągając około 85%. Rys. 4b. przedstawia widma odbicia dla próbek 1-4 w skali obrazującej różnicę wartości odbicia dla poszczególnych próbek.



Rys. 4. Widmo odbicia w funkcji długości fali dla wszystkich badanych próbek (a) oraz dla próbek 1-4 (b)

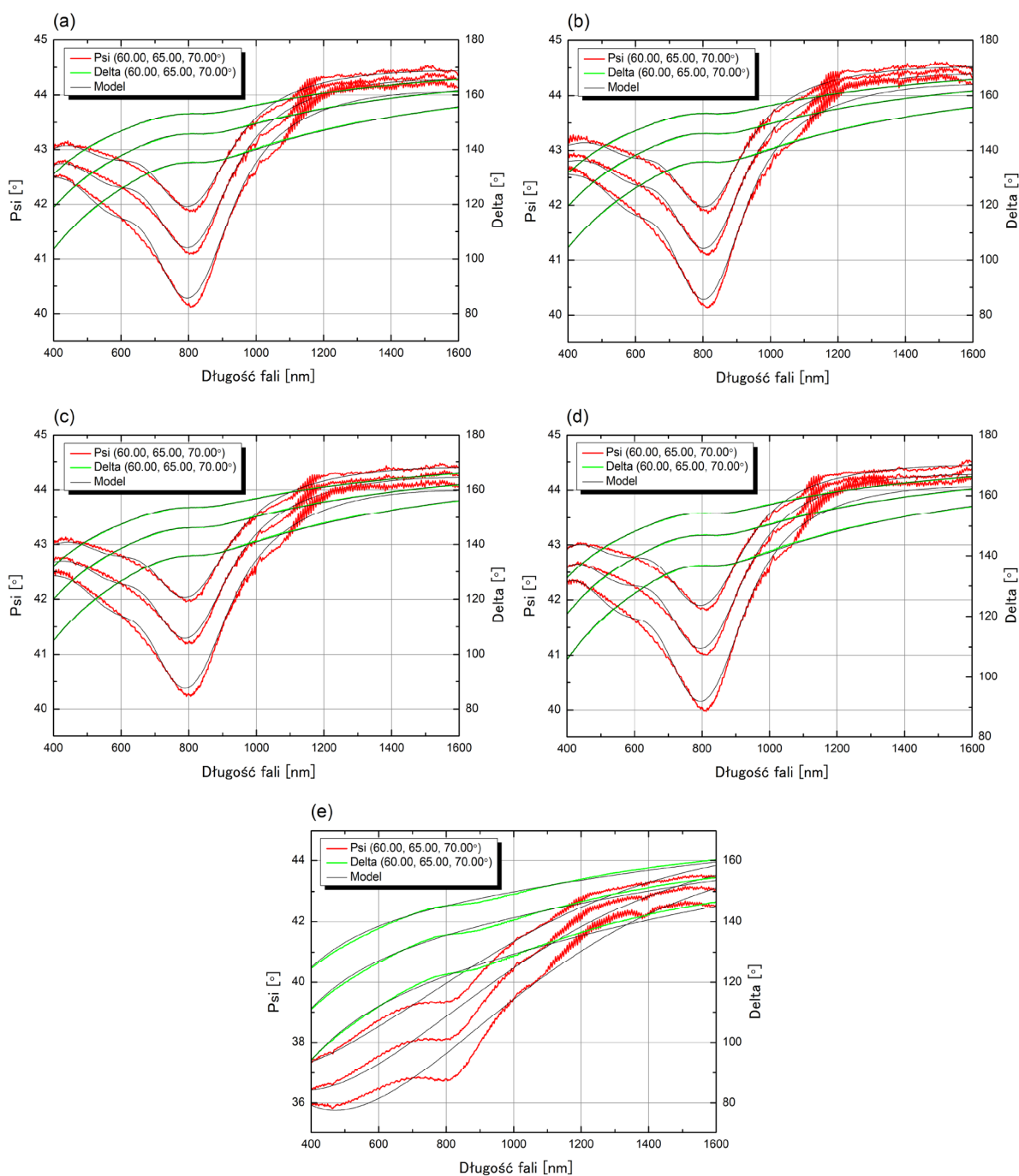
4.2. Elipsometria spektroskopowa (SE)

Badania elipsometryczne przeprowadzono w celu wyznaczenia współczynników załamania, współczynników ekstynkcji oraz grubości badanych warstw aluminium tworzących zwierciadła. Wynikiem pomiaru elipsometrycznego była zależność kątów Ψ (Psi) oraz Δ (Delta) od długości fali. Aby wyznaczyć zależności dyspersyjne stałych optycznych oraz grubości badanych próbek, do danych pomiarowych należy

zastosować odpowiednie modelowanie. Wstępne modelowanie przeprowadzone zostało za pomocą funkcji B-Spline z zachowaniem relacji Kramersa-Kroniga. Modelowanie szklanego podłoża wykonano przy użyciu modelu Cauchy'ego. Następnie do danych eksperymentalnych zastosowano parametryczny model Lorentza, uzupełniony o model Gaussa, aby uzyskać najlepsze dopasowania modelu do danych eksperymentalnych. Oba rodzaje oscylatorów posiadały kształt symetryczny [16].

Badania elipsometryczne przeprowadzone zostały dla wszystkich próbek w zakresie 400-1600 nm dla kątów padania: 60.00° , 65.00° , 70.00° . Zależności spektralne kątów elipsometrycznych Ψ i Δ wraz z dopasowanym modelem przedstawiono na Rys. 5(a-e).

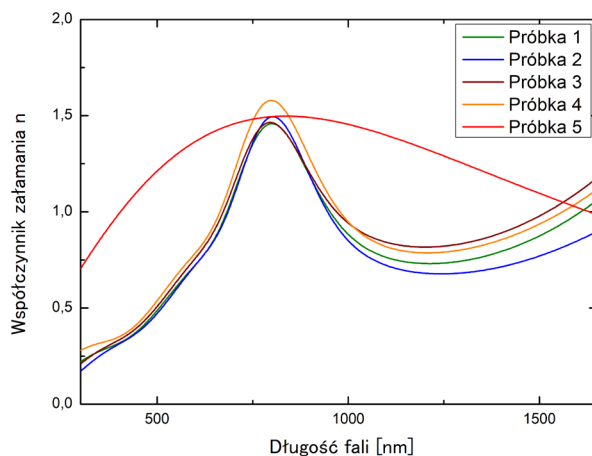
Na podstawie zaprezentowanych wykresów zauważono bardzo dobre dopasowanie modelu względem krzywych doświadczalnych. Wartość parametru MSE (Mean Squared Error), będącego najpopularniejszą miarą jakości dopasowania danych, była bardzo niska. Dla zwierciadeł od 1 do 4 wartość MSE wyniosła około 3.



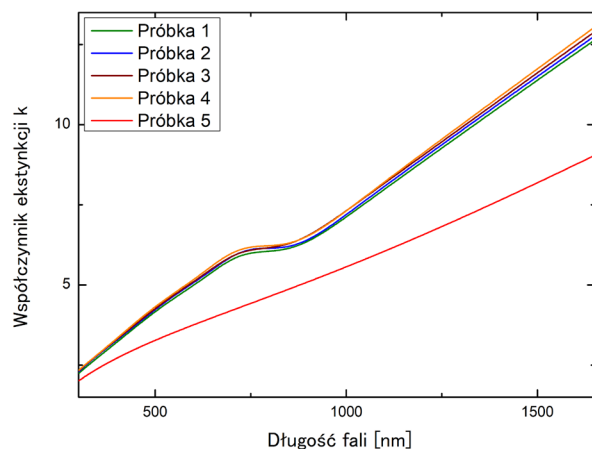
Rys. 5. Zależność spektralna kątów Ψ i Δ wraz z modelem: a) zwierciadło 1, b) zwierciadło 2, c) zwierciadło 3, d) zwierciadło 4, e) zwierciadło 5

Największe odstępstwo w dopasowaniu modelu było dla próbki numer 5, gdzie parametr MSE nie przekracza 10. Może to wskazywać na zmiany w składzie tej próbki, wynikające z procesu produkcji.

Na Rys. 6 przedstawiono zależności dyspersyjne współczynnika załamania dla pięciu badanych zwierciadeł. Pomimo zbliżonego kształtu krzywych dla zwierciadeł 1-4 zaobserwowano wzrost współczynnika załamania dla kolejnych próbek, wykonanych w kolejnych procesach nanoszenia aluminium z tej samej spirali wolframowej. Zupełnie inny kształt zależności dyspersyjnej współczynnika załamania uzyskano dla zwierciadła 5. Było ono wykonane jako ostatnie i prawdopodobnie w warstwie aluminium znalazły się duże ilości wolframu, co miało bezpośredni wpływ na zmiany parametrów tej warstwy.



Rys. 6. Zależności dyspersyjne współczynnika załamania n dla badanych zwierciadeł



Rys. 7. Zależność dyspersyjna współczynnika ekstynkcji k dla badanych zwierciadeł

Na Rys. 7. zaprezentowano zależności dyspersyjne współczynnika ekstynkcji dla serii badanych zwierciadeł. Podobnie, jak miało to miejsce w przypadku współczynnika załamania, krzywe $k(\lambda)$ (zależność współczynnika ekstynkcji od długości fali promieniowania elektromagnetycznego) dla czterech pierwszych zwierciadeł charakteryzowały się niemal identycznym przebiegiem. Współczynnik ekstynkcji dla czystego wolframu cechuje się niższą wartością niż dla czystego aluminium. Na tej podstawie wywnioskowano, że wolfram pochodzący ze spirali wpłynął na obniżenie wartości współczynnika ekstynkcji zwierciadła 5.

W tabeli 1 zawarto wartości grubości warstw badanych próbek oraz współczynników załamania n i współczynników ekstynkcji k dla kilku wybranych długości fali. Grubość warstwy aluminium malała, dla próbek wykonanych w kolejnych cyklach jej nanoszenia. Wartość ta wahała się w przedziale 191-170 nm. Dla fali elektromagnetycznej o długości 80 nm, wartość współczynnika załamania, dla próbki 5 była zbliżona do wartości uzyskanych dla próbek 1-4, natomiast dla długości fali 633 nm i 1100 nm wartość ta była większa o odpowiednio ~70% i ~80%. Wartość współczynnika ekstynkcji dla próbki 5, w porównaniu z próbkami 1-4 była mniejsza o ~25%. Różnica ta była zbliżona dla wszystkich badanych długości promieniowania elektromagnetycznego.

Tab. 1. Współczynnik załamania n i ekstynkcji k dla wybranych długości fal elektromagnetycznych oraz grubość naniesionej warstwy aluminium

Numer próbki	Długość fali [nm]	Współczynnik załamania n	Współczynnik ekstynkcji k	Grubość warstwy Al [nm]
1	633	0,806	5,265	191
	800	1,458	6,057	
	1100	0,763	7,989	
2	633	0,805	5,339	185
	800	1,495	6,149	
	1100	0,721	8,080	
3	633	0,848	5,375	176
	800	1,464	6,169	
	1100	0,841	8,179	
4	633	0,876	5,455	178
	800	1,578	6,227	
	1100	0,818	8,216	
5	633	1,402	3,905	170
	800	1,495	4,651	
	1100	1,398	6,056	

5. Podsumowanie

Zwierciadła, ze względu na różnorodne obszary zastosowań, powinny charakteryzować się odpornością na czynniki zewnętrzne oraz wysoką wartością współczynnika odbicia [17]. Przeprowadzono wstępne badania parametrów optycznych cienkich warstw aluminium nanoszonych na szklane podłoża. Tak przygotowane warstwy pełniły funkcję zwierciadeł, a badane zwierciadła wykonywano w pięciu procesach naparowania aluminium w próżni z tej samej spirali wolframowej. Na tak przygotowanej serii zwierciadeł przeprowadzono badania, a następnie za pomocą oprogramowania OriginLab oraz CompleteEASE poddano analizie uzyskane dane pomiarowe. Wyniki badań pozwoliły stwierdzić, że parametry optyczne takie jak współczynnik odbicia, współczynnik załamania i współczynnik ekstynkcji ulegają zmianie po czwartym procesie nanoszenia warstwy aluminium bez wymiany spirali wolframowej. Również kształt zależności dyspersyjnych współczynnika załamania i współczynnika ekstynkcji dla piątej próbki znacznie odbiegały od kształtów tych zależności dla pozostałych czterech próbek.

Współczynnik odbicia warstwy nanoszonej przy piątym procesie uległ zmniejszeniu o około 40% dla fali o długości 400 nm oraz o 15% dla fali o długości 800 nm w stosunku do warstw powstałych w poprzednich czterech procesach. Było to prawdopodobnie spowodowane dużym zużyciem spirali wolframowej i przedostawaniem się wolframu, wraz z aluminium na powierzchnię wykonywanej próbki.

Praca została sporządzona na podstawie pracy dyplomowej autora niniejszej publikacji, przygotowanej podczas trwania studiów pierwszego stopnia, odbywających się na Politechnice Krakowskiej. Składam serdeczne podziękowania Pani dr inż. Natalii Nosidlak za wszelką pomoc oraz opiekę merytoryczną. Składam także podziękowania Panu Pawłowi Winkowskiemu z firmy PEVIN za udostępnienie próbek do badań oraz wszelkich informacji na temat zwierciadeł aluminiowych.

Literatura

- [1] J.M. Enoch, *History of Mirrors Dating Back 8000 Years*. Optometry and Vision Science, **83** (10), 775-781 (2006).
- [2] R. Steinkopf, A. Gebhardt, S. Scheiding, M. Rohde, O. Stenzel, S. Gliech, V. Giggel, H. Löscher, G. Ullrich, P. Rucks, A. Duparre, *Metal mirrors with excellent figure and roughness*. Optical Fabrication, Testing, and Metrology III, (2008) 7102, 71020C, International Society for Optics and Photonics.
- [3] F. Liu, P. Jia, H. Shen, Y. Xu, *Optical performance of aluminum mirror for cryogenic applications*. Optik, **231**, 166282 (2021).
- [4] Y.Q. Zhang, J.X. Wang, Z.Y. Ji, W.P. Hu, L. Jiang, Y.L. Song, D.B. Zhu, *Solid-state fluorescence enhancement of organic dyes by photonic crystals*. Journal of Materials Chemistry, **17**, 90-94 (2006).

- [5] H. Grünwald, R. Adam, J. Bartella, M. Jung, W. Dicken, S. Kunkel, K. Nauenburg, T. Gebele, S. Mitzlaff, G. Ickes, U. Patz, J. Snyder, *Better aluminium mirrors by integrating plasma pretreatment, sputtering, and plasma polymerization for large-scale car headlight production*. Surface and Coatings Technology, **111**, 287-296 (1999).
- [6] J.P. Rozelot, R. Bingham, D.D. Walker, *Aluminium mirrors versus glass mirrors*. European Southern Observatory Conference and Workshop Proceedings, **42**, 71 (1992).
- [7] T. Hernandez, A. Moroño, E.R. Hodgson, *Radiation enhanced degradation of SiO overcoated aluminium mirrors*. Fusion Engineering and Design, **74** (1-4), 793-796 (2005).
- [8] R.T. Galyautdinov, N.F. Kashapov, G.S. Luchkin, *Formation of protective coatings for aluminium mirrors by magnetron sputtering*. Welding International, **17** (8), 655-658 (2003).
- [9] J. Campos, J. Fontecha, A. Pons, P. Corredera, A. Corróns, *Measurement of standard aluminium mirrors, reflectance versus light polarization*. Measurement Science and Technology, **9** (2), 256-260 (1998).
- [10] L.A. Dobrzański, *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo: materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne (2002).
- [11] T. Hernandez, A. Moroño, E.R. Hodgson, *Radiation enhanced degradation of aluminium mirrors for remote handling and diagnostics applications: Effect of humidity*. Fusion Engineering and Design, **69** (1-4), 177-182 (2003).
- [12] R. Morris, *Spectrophotometr*. Curr. Protoc. Essential Lab. Tech. **11**, 2.1.1-2.1.30 (2015).
- [13] https://americanlaboratorytrading.com/lab-equipment-products/shimadzu-biospec-1601-dna-protein-enzyme-analyzer_10567, 08.01.2022.
- [14] J. Jaglarz, *Metody optyczne w badaniach powierzchni i powłok rzeczywistych*, Wyd. PK, Kraków (2007).
- [15] <https://accurion.com/thin-film-characterization/technology/imaging-ellipsometry/what-is-ellipsometry>, 08.01.2022.
- [16] N. Nosidlak, P. Dulian, D. Mierzwiński, J. Jaglarz, *The Determination of the Electronic Parameters of Thin Amorphous Organic Films by Ellipsometric and Spectrophotometric Study*. Coatings, **10**, 1-12 (2020).
- [17] A. Gajda, E. Gondek, P. Karasiński, *Właściwości odbiciowe struktur z warstwami wytwarzanymi metodą zol-żel i techniką dip-coating*. Prace Instytutu Mechaniki Górotworu PAN, **23** (1-4), 35-43 (2021).

Selected studies of optical parameters of aluminum mirrors deposited by physical vapor deposition

Abstract

The article describes the results of spectrophotometric and ellipsometric studies of aluminum mirrors. The tested mirrors were prepared by sputtering a layer of aluminum on a glass substrate, by physical vapor deposition, without replacing the tungsten spiral from which the aluminum was sputtered. In addition, they were secured with a protective, several-nanometer layer of silicon dioxide. The reflection parameters were tested using a spectrophotometer in the spectral range of 400-800 nm. Using an ellipsometer, the refractive and extinction coefficients of the tested samples and the thickness of the applied aluminum layer were determined. Based on the comparison of the results of the tests performed, a change in the tested parameters was observed depending on the order of the reflective layer deposition cycle.

Keywords: ellipsometry, spectrophotometry, physical vapor deposition method, aluminum mirrors