

## Warstwy dielektryczne wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating do zastosowań w optoelektronice

**Streszczenie.** Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej. W artykule przedstawione są osiągnięcia autora w zakresie wytwarzania metodą zol-żel i techniką dip-coating dwuskładnikowych  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  warstw falowodowych, warstw ditlenku krzemu oraz warstw ditlenku tytanu. Opracowane warstwy dielektryczne pokrywają zakres współczynnika załamania od 1,2 do 2,3. Opracowane warstwy falowodowe są podstawą rozwoju układów optyki zintegrowanej na zakres Vis-NIR do zastosowań sensorowych. Warstwy ditlenku krzemu i ditlenku tytanu wykorzystywane były do wytwarzania zwierciadeł dielektrycznych i pokryć antyrefleksyjnych. W pracy przedstawiane są wyniki analiz teoretycznych, charakterystyki technologiczne i wybrane wyniki badań wytwarzanych struktur.

**Abstract.** Sol-gel method is a chemical process used to fabricate materials from a liquid phase. This work presents the author's accomplishments in the field of fabrication two-compound  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  waveguide films, silica as well as titania layers fabricated via the sol-gel method and dip-coating technique. Developed dielectric layers cover refractive indices from 1.2 to 2.3. Elaborated waveguide films are the basis for the development of integrated optic circuits over the VIS-NIR spectral range. Silicon dioxide layers, as well as titanium dioxide layers, were used to fabricate dielectric mirrors and anti-reflective coatings. This work presents the results of the theoretical analysis, technological characteristics and some of the author's experimental results of fabricated structures. (**Dielectric layers fabricated via sol-gel method and dip-coating technique for applications in optoelectronics**).

**Słowa kluczowe:** zol-żel, warstwa dielektryczna, optyka zintegrowana, światłowód planarny.

**Keywords:** sol-gel, dielectric layer, integrated optics, optical planar waveguide.

### Wstęp

Termin „optyka zintegrowana” po raz pierwszy został użyty dokładnie 50 lat temu przez S.E. Millera [1] i odnosił się on do pojedynczych elementów optycznych wytwarzanych na płaskim podłożu. Znaczenie tego terminu rozszerzył w 1976 roku Tien [2] i od tego czasu przez optykę zintegrowaną rozumie się wiele funkcjonalnych elementów optycznych zintegrowanych na jednym podłożu. Na podkreślenie zasługuje fakt, że propagacja fal elektromagnetycznych w ośrodkach warstwowych została przedstawiona wcześniej przez Andersona już w roku 1965 [3]. W latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku powstało wiele koncepcji elementów optyki zintegrowanej, obejmujących również ich modele teoretyczne [4], jednakże z powodu braku odpowiednich materiałów na warstwy falowodowe ich realizacje były często niemożliwe. Dla testów wykorzystywano np. warstwy fotorezystu, rozpylanego szkła, lub materiały półprzewodnikowe [4]. Intensywnie rozwijano wówczas homogeniczne struktury światłowodowe tj. światłowody  $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$  [5] oraz światłowody wytwarzane w procesach wymiany jonowej w szklach [6], które jednakże ze względu na niskie kontrasty współczynnika załamania mogły być wykorzystywane do wytwarzania jedynie pojedynczych elementów optycznych. Bardzo intensywny rozwój optyki zintegrowanej rozpoczął się w drugiej połowie lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, co zostało wymuszone przez telekomunikację światłowodową, która zgłosiła zapotrzebowanie na optyczne układy scalone, realizujące operacje przetwarzania sygnałów optycznych metodami optycznymi. Obecnie obserwowane są dwa nurty rozwoju optyki zintegrowanej; (i) układy optyki zintegrowanej do zastosowań telekomunikacyjnych projektowane na trzecie okno transmisyjne (~1550 nm), (ii) układy optyki zintegrowanej do zastosowań sensorowych. Obecnie optyka zintegrowana do zastosowań telekomunikacyjnych bazuje na krzemie [7] i fosforu indu  $\text{InP}$  [8]. Falowody krzemowe wykorzystywane są do wytwarzania biernych elementów optyki zintegrowanej a fosforek indu do wytwarzania elementów aktywnych. Połączenie obu technologii umożliwia wytwarzanie w pełni funkcjonalnych układów optyki zintegrowanej [8,9]. Pewnym uzupełnieniem platformy  $\text{Si}:\text{InP}$  mogą być światłowody

$\text{Si}_3\text{N}_4$ , posiadające dobre właściwości optyczne w zakresie spektralnym Vis-NIR, w oparciu o które opracowana została platforma TriPlex [10].

Do zastosowań sensorowych pożądane są odporne chemicznie warstwy falowodowe o wysokim kontraście współczynnika załamania i niskich stratach optycznych. Opracowane przez autora dwuskładnikowe warstwy falowodowe  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  o niskich stratach transmisyjnych i o bardzo wysokiej odporności chemicznej są przedstawiane w tym artykule. Uzyskane wyniki upoważniają do postawienia tezy, że opracowane warstwy falowodowe  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  są dojrzałą platformą technologiczną dla rozwoju układów optyki zintegrowanej na zakres spektralny Vis-NIR. Poprzez ustalenie odpowiednich proporcji  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  w materiale warstwy, kontrolowany jest jej współczynnik załamania (inżynieria współczynnika załamania) w szerokim zakresie. Warstwy te wytwarzane są metodą zol-żel i techniką dip-coating. Oprócz warstw falowodowych opracowane zostały metody wytwarzania mezoporowatych warstw z ditlenku krzemu o kontrolowanej porowatości i mezoporowatych warstw z ditlenku tytanu, również o kontrolowanej porowatości. Celem artykułu jest przedstawienie aktualnego stanu rozwoju w Politechnice Śląskiej technologii wytwarzania metodą zol-żel warstw falowodowych  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ , mezoporowatych warstw tlenkowych  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$ , oraz pokazanie niektórych ze zrealizowanych struktur.

### Technologia i metody charakteryzacji warstw

Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem wytwarzania materiałów z fazy ciekłej [11]. W metodzie tej można wyróżnić etapy: (i) wymieszanie składników, (ii) proces hydrolizy prowadzący do powstania zolu, (iii) proces polimeryzacji prowadzący do powstania żelu, (iv) proces suszenia i odparowania rozpuszczalników, prowadzący do powstania kserożelu lub aerożelu. Warstwy zolu nanoszone były na podłoża metodą dip-coating, po czym były wygrzewane. Grubość warstw kontrolowano poprzez szybkość wynurzania podłoża z zolu [12] a współczynniki załamania były pochodną składu zolu i temperatury wygrzewania.

Wykorzystywanymi odczynnikami chemicznymi w metodzie zol-żel są alkoholany metali, bądź niemetali,

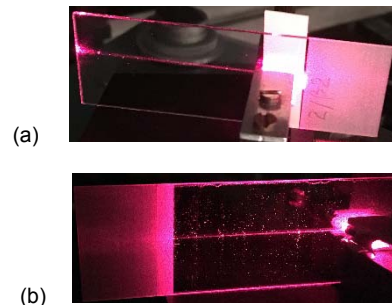
których tlenki są wytwarzane. Kolejne odczynniki to woda i alkohol, jako czynnik homogenizujący oraz katalizator, którym kontroluje się szybkości hydrolizy i kondensacji. W pewnych procesach, dla kontroli procesów hydrolizy stosuje się związki chelatowe a dla kontroli porowatości tzw. porogeny. W opracowanych procedurach technologicznych stosowanym prekursorem ditlenku krzemu był tetraetoksylan  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS), w technologii warstw falowodowych prekursorem ditlenku tytany był ortotytanian tetraetylu  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TET) [12-15] a w technologii warstw  $\text{TiO}_2$  używanym prekursorem był ortotytanian tetrabutylu  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  ( $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ) [13,16]. Jako katalizator stosowany był kwas solny HCl. Stosowanymi podłożami były mikroskopowe szkła sodowo-wapniowe, specjalnie przygotowywane szkła BK7 oraz podłoża krzemowe. Podłoża miały wymiary  $76 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ . Podstawowymi charakterystykami technologicznymi były zależności grubości i współczynnika załamania warstw od szybkości wynurzania podłoża z zolu.

Grubości i współczynniki załamania warstw wyznaczone były elipsometrem monochromatycznym SE400 SENTECH ( $\lambda=632,8 \text{ nm}$ ) [12,13]. Zespolone współczynniki załamania wyznaczano elipsometrem spektroskopowym Woollam M2000 [13,16]. Charakterystyki odbiciowe i transmisyjne warstw wyznaczano spektrofotometrem światłowodowym UV-Vis AvaSpec-ULS2048LTEC (Avantes). Z charakterystyk odbiciowych określano jednorodność współczynnika załamania [17] a z widm transmisyjnych określano optyczną przerwę zabronioną [13]. Gładkość powierzchni warstw badano metodą mikroskopii sił atomowych AFM [13-15] a jednorodność chemiczną metodą spektroskopii elektronów Auger [18]. Straty optyczne w warstwach falowodowych badano metodą smugową [14,15].

### Wyniki badań i dyskusja

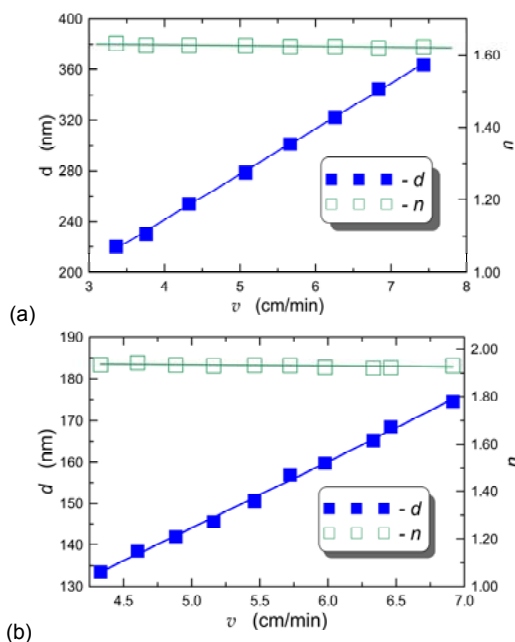
Opracowane warstwy dwuskładnikowe  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  posiadają doskonałe właściwości falowodowe dzięki odpowiednio wysokiemu współczynnikowi załamania, wysokiej jednorodności optycznej i bardzo wysokiej gładkości powierzchni [14,15]. Odporność chemiczna i wysoki współczynnik załamania czyni je szczególnie

atrakcyjnymi do zastosowań sensorowych [19]. Współczynnik załamania jest kształtowany poprzez proporcję składników ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) i dobór temperatury wygrzewania (inżynieria współczynnika załamania). Współczynnik załamania w niewielkim stopniu zależy również od szybkości wynurzania podłoża z zolu, która jest głównym parametrem kontroli grubości warstw. Przykładowe charakterystyki technologiczne dla warstw  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ , odpowiednio o niskim ( $n \sim 1,63$ ) i wysokim współczynniku załamania ( $n \sim 1,94$ ) są pokazane na rys.1. Jak widać w obu przypadkach współczynniki załamania praktycznie nie zależą od szybkości  $v$  wynurzania podłoża. Natomiast grubości  $d$  warstw rosną wraz ze wzrostem szybkości  $v$ . W obu przypadkach obserwowane są niewielkie rozrzuty punktów wokół linii aproksymujących odpowiednie zależności eksperymentalne.

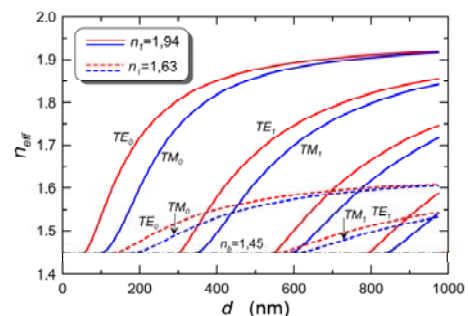


Rys. 2 Obrazy pobudzonych światłowodów płaskich z użyciem sprzęgacza pryzmatycznego. (a)  $n=1,63$ ;  $d=260 \text{ nm}$ . (b)  $n=1,94$ ;  $d=146 \text{ nm}$

Na rys. 2 pokazane są obrazy światłowodów płaskich  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ , wytworzonych na podłożach sodowo-wapniowych i pobudzonych z zastosowaniem sprzęgacza pryzmatycznego. Widoczne są smugi rozpraszane światła, których natężenie nieznacznie maleje na kierunku rozchodzenia się światła, co świadczy o niskich stratach optycznych w tych warstwach falowodowych. Na szczególną uwagę zasługuje obraz pokazany na rys.2b, który odpowiada warstwie falowodowej o współczynniku załamania 1.94. Jest to po raz pierwszy publikowany wynik, który pokazuje, że metodą zol-żel można wytwarzać dobrej jakości warstwy falowodowe o tak wysokich współczynnikach załamania. Jednocześnie oznacza to, że warstwy falowodowe wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating mogą się stać konkurencyjne do warstw falowodowych  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $n \sim 2,0$ ) wytwarzanych metodami próżniowymi. Rys. 3 przedstawia wyliczone charakterystyki modowe warstw falowodowych o współczynnikach załamania odpowiednio  $n=1,63$  i  $n=1,94$ . Zakresy pracy jednomodowej wynoszą dla nich odpowiednio  $177 \div 555 \text{ nm}$  i  $99 \div 300 \text{ nm}$ .

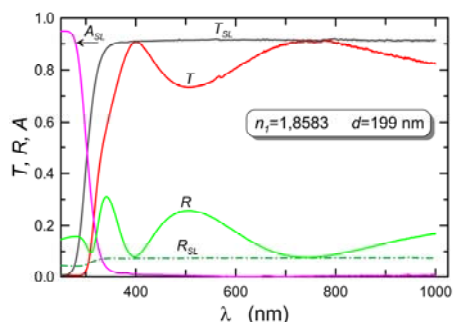


Rys.1. Wpływ szybkości wynurzania podłoża z zolu na grubość i współczynnik załamania warstw  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  o (a) niskim i (b) wysokim współczynniku załamania



Rys.3 Charakterystyki modowe warstw o współczynnikach załamania 1,63 i 1,94 na podłożu krzemionkowym.  $\lambda=632,8 \text{ nm}$

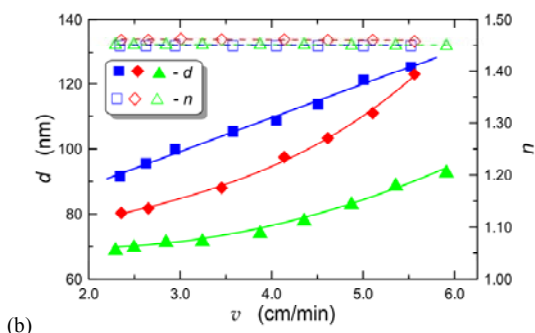
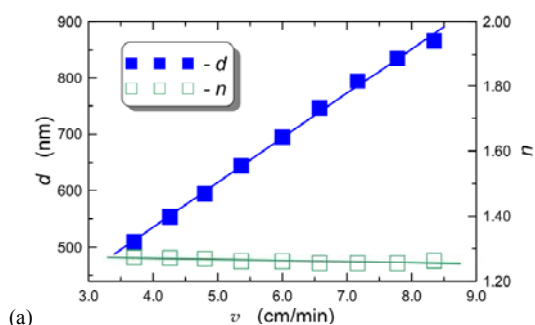
Opracowane warstwy falowodowe SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> charakteryzują się wysoką jednorodnością zarówno optyczną, jak i chemiczną. Ilustrują to odpowiednio: charakterystyka odbiciowa  $R$  i transmisyjna  $T$  wybranej warstwy o współczynniku załamania  $n=1,8583$  i grubości  $d=199$  nm, wytworzonej na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego, pokazane na rys.4. O jednorodności warstwy świadczy fakt, że maksima widma transmisyjnego  $T$  i minima widma odbiciowego  $R$  leżą na charakterystykach odpowiednio transmisyjnej  $T_{SL}$  i odbiciowej  $R_{SL}$  podłoża [17]. Na rysunku wykreślono również charakterystykę absorpcyjną podłoża. Opracowane warstwy falowodowe stosowane są do wytwarzania struktur sensorowych ze sprzęgaczami siatkowymi i struktur ze światłowodami paskowymi. Opracowane światłowody są platformą technologiczną dla rozwijanych układów optyki zintegrowanej. Uzupełnieniem technologii warstw dwuskładnikowych SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> są warstwy ditlenku krzemu SiO<sub>2</sub> i ditlenku tytanu TiO<sub>2</sub>.



Rys.4 Charakterystyki transmisyjne i odbiowe podłoża ( $T_{SL}$ ,  $R_{SL}$ ) i warstwy SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> na podłożu sodowo-wapniowym ( $T$ ,  $R$ ).

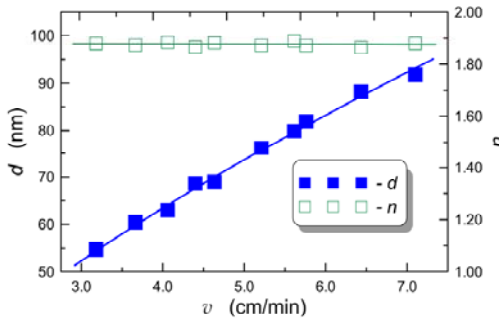
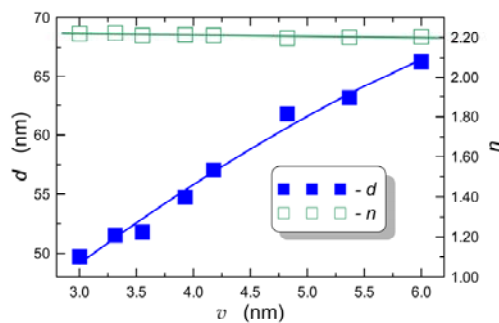
Porowate warstwy krzemionkowe mogą być stosowane do wytwarzania warstw sensorowych, w których spełniają rolę matrycy wiążącej indykator, jak również mogą być stosowane, jako warstwy antyrefleksyjne. Warstwy kompaktowej krzemionki stosowane były w charakterze masek dielektrycznych w procesach wymiany jonowej [20] oraz jako warstwy o niskich współczynnikach załamania w zwierciadłach dielektrycznych i w powłokach antyrefleksyjnych, które są prezentowane poniżej.

Warstwy ditlenku tytanu mają wiele różnorodnych zastosowań w optoelektronice, o których rozstrzygają ich właściwości optyczne i elektryczne. Wysoki współczynnik załamania sprawia, że są one stosowane, jako elementy składowe zwierciadeł dielektrycznych i pokryć antyrefleksyjnych, natomiast właściwości elektryczne czynią je atrakcyjnymi do zastosowań w fotowoltaice, jako warstwy blokujące dziury lub jako elektrody transparentne. Metoda zol-żel umożliwia wytwarzanie warstw ditlenku tytanu o projektowanym współczynniku załamania w szerokim zakresie wartości ( $\sim 1,6\div 2,5$ ). Umożliwia również wytwarzanie warstw ditlenku tytanu o projektowanej optycznej przerwie zabronionej, dzięki wykorzystaniu kwantowego efektu rozmiarowego [13]. Przykładowe charakterystyki technologiczne dla warstw ditlenku tytanu wytworzonych z różnych zoli na podłożach krzemowych i ze szkła sodowo-wapniowego są przedstawione na rys.6. Wyniki te ilustrują możliwość wytwarzania metodą zol-żel warstw ditlenku tytanu o różnych współczynnikach załamania. Współczynnik załamania warstw na podłożu krzemowym wynosi  $\sim 2,2$  natomiast na podłożu szklanym sodowo-wapniowym jest niższy i wynosi  $\sim 1,9$ . Na obu rysunkach widać niewielkie rozrzuty punktów eksperymentalnych względem krzywych aproksymujących.



Rys.5 Przykładowe charakterystyki technologiczne warstw ditlenku krzemu: (a) porowatych i (b) kompaktowych

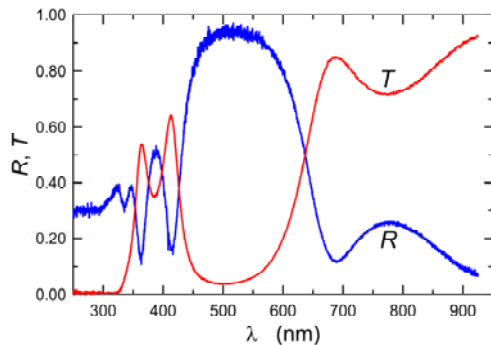
Na rys.5 pokazane są charakterystyki technologiczne dla warstw ditlenku krzemu, odpowiednio dla warstw porowatych (rys.5a) i dla warstw kompaktowych (rys.5b). Współczynnik załamania warstw porowatych jest poniżej 1,3 a wyliczona ze wzoru Lorentza-Lorenza porowatość wynosi  $\sim 38$  %. Natomiast, jak widać, warstwy kompaktowe mają współczynniki załamania nawet powyżej 1,45.



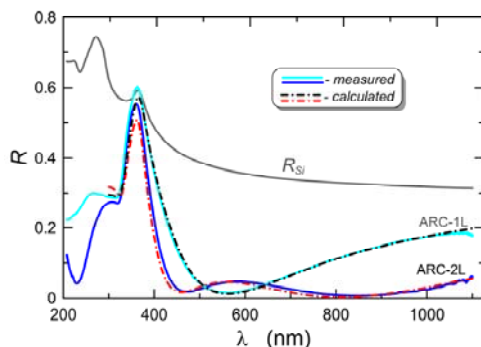
Rys.6 Przykładowe charakterystyki technologiczne dla warstw ditlenku tytanu na podłożach: (a) krzemowych i (b) szklanych sodowo-wapniowych

Opanowanie technologii wytwarzania warstw krzemionkowych i warstw ditlenku tytanu o kontrolowanych parametrach jest niezbędnym warunkiem wytwarzania optycznych struktur wielowarstwowych o parametrach zgodnych z projektowanymi. Przykładowe charakterystyki transmisyjne i odbiowe zwierciadła dielektrycznego

(kryształu fotonicznego 1D) są przedstawione na rys.7. Na podłożu szklanym (na obu powierzchniach) metodą zol-żel i techniką dip-coating naniesiono cztery dwuwarstwy  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ . Struktura zaprojektowana została na rezonansową długość fali  $\lambda_r=500$  nm. Aby to osiągnąć, grubość optyczna każdej z warstw wynosiła  $\lambda_r/4$ . Maksymalna wartość współczynnika odbicia wynosi 0,94 a szerokość połówkowa głównego pikę odbiciowego FWHM=208 nm.



Rys.7 Charakterystyka transmisyjna  $T$  i odbiciowa  $R$  zwierciadła dielektrycznego



Rys.8 Charakterystyki odbiciowe krzemu i krzemu z jedno- i dwuwarstwowym pokryciem antyrefleksyjnym

Charakterystyki odbiciowe krzemu  $R_{Si}$  i krzemu pokrytego odpowiednio warstwą ditlenku tytanu ARC-1L oraz krzemu z dwuwarstwowym pokryciem antyrefleksyjnym ARC-2L są pokazane na rys.8. Liniami ciągłymi ARC-1L i ARC-2L wykreślono charakterystyki eksperymentalne a liniami przerywanymi wykreślono charakterystyki teoretyczne - projektowane. Widoczna jest doskonała zgodność charakterystyk eksperymentalnych z projektowanymi, co oznacza, że metodą zol-żel i techniką dip-coating można wytwarzać warstwy, jak i układy wielowarstwowe o parametrach bardzo zbliżonych do projektowanych.

### Podsumowanie

W pracy przedstawiono zastosowanie metody zol-żel i techniki dip-coating do wytwarzania warstw dielektrycznych, przedstawiono aktualny stan badań w tej tematyce w Politechnice Śląskiej. Najważniejszym dotychczasowym osiągnięciem jest opracowanie technologii wytwarzania dwuskładnikowych warstw falowodowych, które spełniają wymagania dla uznania ich za dojrzałą platformę technologiczną dla rozwoju optyki zintegrowanej w Polsce. Dodatkowym, pierwotnie niezamierzonym efektem zrealizowanych badań są opracowane technologie warstw ditlenku krzemu i ditlenku tytanu oraz struktur wielowarstwowych. Pokazano, że zarówno warstwy, jak i struktury wielowarstwowe mogą być wytwarzane

przedstawioną metodą z bardzo wysoką precyzją. Przedstawiona technologia jest nadal rozwijana, zwłaszcza w zakresie układów optyki zintegrowanej do zastosowań sensorowych.

**Podziękowania:** Praca sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant Dec-2017/25/B/ST7/02232.

**Autor:** dr hab. inż. Paweł Karasiński, prof. Pol. Śl., Politechnika Śląska, Katedra Optoelektroniki, ul. B. Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice, E-mail: pawel.karasiniski@polsl.pl.

### LITERATURA

- [1] Miller S.E., Integrated optics: an introduction, *Bell Syst. Techn. J.*, 48 (1969) 2059-69
- [2] Tien P.K., Integrated Optics and new wave phenomena in optical waveguide, *Rev. Mod. Phys.*, 49 (1977) 361-420
- [3] Anderson D.B., *Application of semiconductor technology to coherent optical transducers and special filters in „Optical and Electro-optical information processing*, ed. by Tippet (M.I.T. Press, Cambridge, Mass, 1965) 221-234
- [4] *Integrated optics*, ed. by T.Tamir, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1979
- [5] Sohler W., Hu H., Ricken R., Quiring V., Vannahme C., Herrmann H., Büchter D., Reza S., Grundkötter W., Orlov S., Suche H., Nouroozi R., Min Y., Integrated optical devices in lithium niobate, *Optics and Photonics News*, 19(1) (2008) 24-31.
- [6] Tervonen A., West B.R., Honkanen S., Ion-exchanged glass waveguide technology: a review, *Optical Engineering* 50(7), (2011) 071107
- [7] Daldosso N., Pavesi L., Nanosilicon photonics, *Laser & Photon. Rev.* 3(6) (2009) 508-534
- [8] Doerr C.R., Integrated photonic platforms for telecommunications: InP and Si, *IEICE Trans. Electron*, E96-C(7) (2013) 950-957
- [9] Smit M. et al. An introduction to InP-based generic integration technology, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014) 083001 (41pp)
- [10] Wörhoff K., Heideman R.G., Leinse A., Hoekman M., TriPLeX: a versatile dielectric photonic platform, *Adv. Opt. Techn.* 4 (2015) 189-207.
- [11] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, Boston, 1990
- [12] Karasiński P., Sol-gel derived optical waveguide films for planar sensors with phase modulation, *Opt. Appl.* 34 (2004) 467-475
- [13] Karasiński P., Gondek E., Drewniak S., Kityk I.V., Nano-sized spectral shift in sol-gel derived mesoporous titania films, *J. Sol Gel: Sci. Technol.*, 61 (2012) 355-361
- [14] Karasiński P., Tyszkiewicz C., Rogoziński R., Jaglarz J., Mazur J., Optical rib waveguides based on sol-gel derived silica-titania films, *Thin Solid Films* 519 (2011) 5544-5551
- [15] Karasiński P., Tyszkiewicz C., Domanowska A., Michalewicz A., Mazur J., Low loss, long time stable sol-gel derived silica-titania waveguide films, *Mat. Lett.*, 143 (2015) 5-7
- [16] Gondek E., Karasiński P., High reflectance materials for photovoltaics applications: analysis and modelling, *J Mater Sci: Mater Electron*, 24 (2013) 2934-2943
- [17] Karasiński P., Tyszkiewicz C., Skolik M., Błaszczuk T.. Metoda wyznaczania współczynników załamania na powierzchniach granicznych warstw dielektrycznych z obwiedni charakterystyk odbiciowych, *Przegląd Elektrotechniczny*, R. 94 (8) (2018) 51-54.
- [18] Domanowska A. Chemical characterization of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  waveguide films using Auger electron spectroscopy, *Proc. SPIE* 11045 (2019) 1104507-1 - 1104507-5
- [19] Tyszkiewicz C. Single mode condition for shallow silica-titania rib waveguides, *Opt. Quant. Electron.* 50(10), (2018) art. 360 s. 1-11
- [20] Rogoziński R., Tyszkiewicz C., Karasiński P., Żelechower M., Szala J., Silica layers as masks in  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  ion exchange processes, *Thin Solid Films* 615 (2016) 122-127