Politechnika Śląska, Katedra Optoelektroniki (1), AMA Laboratories, Inc. 216 Congres Road (2), Technical University of Denmark, Afdelingen for Informatic, Center for Bachelor of Engineering Studies (3)

doi:10.15199/48.2018.08.14

# Metoda wyznaczania współczynników załamania na powierzchniach granicznych warstw dielektrycznych z obwiedni charakterystyk odbiciowych

**Streszczenie.** W pracy przedstawiana jest nowa metoda wyznaczania współczynników załamania na powierzchniach granicznych warstw dielektrycznych z obwiedni ich widm odbciowych. Podawane są proste wzory na współczynniki załamania na powierzchniach granicznych warstwy, które weryfikowane są teoretycznie i eksperymentalnie. Wyliczone prezentowaną metodą współczynniki załamania używane były w obliczeniach widm odbiciowych, które porównywane są z wyjściowymi widmami eksperymentalnymi.

Abstract. The presentation shows the new method allowing determination of refractive indices at interfaces of dielectric films. The method is basing on the analysis of envelopes of reflectance spectra. In the presentation there are shown theoretical foundations of simple mathematical formulas, describing refractive index values at film interfaces as well as experimental results that postively verified our method. In the first step, values of the refractive index at films interfaces were determined using our method. In the second step, reflectance spectra were calculated using the values of refractive indices obtained in the first step and compared with measured ones. (Method of refractive indices determination on the films interfaces based on reflectances envelopes).

Słowa kluczowe: spektrofotometria, współczynnik załamania, warstwa dielektryczna, cienka warstwa, widmo odbiciowe. Keywords: spectrophotometry, refractive index, dielectric film, thin film, reflectance spectra.

## Wprowadzenie

Cienkie warstwy dielektryczne są elementami składowymi wielu elementów i urządzeń optycznych i optoelektronicznych. Struktury antyrefleksyjne [1], zwierciadła dielektryczne [2], struktury fotowoltaiczne [3], detektory i półprzewodnikowe źródła światła wytwarzane są, jako układy wielowarstwowe. Cienkie warstwy dielektryczne o bardzo dobrych właściwościach optycznych są podstawą rozwoju optyki zintegrowanej [4, 5]. Parametry struktur optycznych są optymalizowane w celu osiągnięcia ich pożądanych właściwości. Naturalne zjawisko rozrzutów technologicznych, będące efektem ograniczonych możliwości kontroli procesów osadzania warstw lub niekiedy zbyt skromna wiedza na temat towarzyszących im zjawisk fizycznych, są przyczyną odchyleń parametrów wytwarzanych struktur od projektowanych. Znaczne różnice mogą się pojawić, gdy współczynnik załamania którejś z warstw będzie niejednorodny. Wówczas charakterystyki transmisyjne/odbiciowe mogą znacznie odbiegać od projektowanych a układy rezonansowe ulegną rozstrojeniu. Z drugiej strony, stosując warstwę o kontrolowanej niejednorodności współczynnika załamania można poprawiać charakterystyki transmisyjne/odbiciowe. Niezależnie od planowanych zastosowań cienkich warstw, koniecznym jest wyznaczanie ich parametrów optycznych. Obecnie rutynowymi metodami optycznej charakteryzacji cienkich warstw jest elipsometria [6, 7], spektrofotometria [8-11] a w przypadku warstw falowodowych metoda *m*-linii. wykorzystania widm Praca dotyczy odbiciowych dla cienkich warstw na podłożach zarejestrowanych wyznaczania dielektrycznych do charakterystyk współczynników dyspersyjnych załamania na ich powierzchniach granicznych. Przedstawiane są otrzymane przez nas proste wzory na współczynniki załamania na powierzchniach granicznych warstw. Jeden z podanych wzorów może być używany do rozstrzygania o jednorodności warstwy na podstawie położenia minimów interferencyjnych w widmie odbiciowym. Rozważane są warstwy dielektryczne o współczynnikach załamania wyższych od podłoża i o słabej absorpcji. Przedstawiana jest weryfikacja teoretyczna metody i jej zastosowanie do struktury rzeczywistej.

## **Opis metody**

Przedmiotem badań była struktura optyczna składająca się z warstwy o niejednorodnym współczynniku załamania i osadzona na podłożu dielektrycznym, której pokryciem jest powietrze ( $n_c$ =1,000). W podłożu nie ma absorpcji, natomiast w warstwie jest słaba absorpcja ( $n_1 << \kappa_1$ ). Struktura jest oświetlana od strony pokrycia. Współczynniki załamania na granicach warstwy są oznaczane odpowiednio przez  $n_1^- = n_1(x = 0)$  j  $n_1^+ = n_1(x = d)$ .

$$0 \frac{pokrycie n_c}{warstwa n_w = n_f - i\kappa_1} n_f^{-1}$$

$$d \frac{n_b - n_b^{+1}}{podłoże n_b} n_f^{+1}$$

#### Rys.1. Schemat badanej struktury

W pracy [12] wykazaliśmy, że gdy współczynnik załamania warstwy jest wyższy od współczynnika załamania podłoża  $n_1 > n_b$ , to wówczas obwiednie ekstremów w widmie odbiciowym powiązane są z współczynnikami załamania struktury (Rys.1) wzorami:

(1) 
$$E_{max} = \left(\frac{n_{I}^{-}n_{I}^{+} - n_{b}}{n_{I}^{-}n_{I}^{+} + n_{b}}\right)^{2},$$
  
(2) 
$$E_{min} = \left(\frac{n_{I}^{-}n_{b} - n_{I}^{+}}{n_{I}^{-}n_{b} + n_{I}^{+}}\right)^{2},$$

gdzie  $E_{max}$ ,  $E_{min}$  są obwiedniami poprowadzonymi odpowiednio po górnych i dolnych ekstremach widma odbiciowego. Z równania (1) wynika, że położenie obwiedni  $E_{max}$  nie zależy od tego czy współczynnik załamania warstwy jest rosnący ( $n_1^- < n_1^+$ ) czy malejący ( $n_1^- > n_1^+$ ). Natomist z (2) wynika, że dla rosnącego profilu współczynnika załamania warstwy ( $n_1^- < n_1^+$ ) obwiednia  $E_{min}$  leży poniżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{pod} = [(n_b-1)/(n_b+1)]^2$ . Dla malejącego profilu współczynnika załamania warstwy obwiednia  $E_{min}$  leży powyżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{pod}$ . Równanie (2) może być zatem używane, jako kryterium pozwalające rozstrzygać na podstawie porównania widma odbiciowego warstwy i podłoża czy dana warstwa jest jednorodna. Jeśli mninima widma odbiciowego w zakresie słabej absorpcji nie leżą na charakterystyce odbiciowej podłoża, to oznacza, że warstwa jest niejednorodna. Do takiego rozstrzygnięcia wystarczające jest jedno minimum. O słabej absorpcji w warstwie świadczą wyraźne prążki interferencyjne i wysoki ich kontrast. Ze wzorów (1), (2) łatwo otrzymać wzory na współczynniki załamania na granicach warstwy:

(3) 
$$n_{1}^{-} = \left(\frac{1 + E_{min}^{1/2}}{1 - E_{min}^{1/2}} \cdot \frac{1 + E_{max}^{1/2}}{1 - E_{max}^{1/2}}\right)^{1/2}$$

(4) 
$$n_{1}^{+} = \left(\frac{1 - E_{min}^{1/2}}{1 + E_{min}^{1/2}} \cdot \frac{1 + E_{max}^{1/2}}{1 - E_{max}^{1/2}}\right)^{1/2} \cdot n_{1}^{1/2}$$

Wyznaczając obwiednie  $E_{min}$ ,  $E_{max}$  widma odbiciowego, ze wzorów tych można wyliczyć współczynniki załamania na granicach warstwy.

## Teoretyczna weryfikacja metody

Przedstawiana metoda pomiarowa została zweryfikowana teoretycznie. W tym celu wyliczone zostały charakterystyki odbiciowe struktur z warstwą niejednorodnym 0 Obliczenia współczynniku załamania. wykonano Z zastosowaniem formalizmu macierzy 2×2 [2]. Niejednorodne profile współczynnika załamania konstruowano z użyciem przedstawionego na rys.2 zespolonego współczynnika załamania, jaki zmierzono dla otrzymanych metodą zol-żel warstw SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> [7]. Na rys.3 pokazano uwzględnione w analizie teoretycznej rodzaje parabolicznych profili części rzeczywistych współczynnika załamania. Przyjęto, że w każdym przypadku grubość warstwy wynosi d=1200 nm. W każdym przypadku charakterystyka dyspersyjna minimalnego współczynnika załamania jest taka, jak pokazano na rys.2. Profil dyspersyjny maksymalnego współczynnika załamania jest w całym zakresie spektralnym przesunięty w górę o 0,1 w stosunku do profilu minimalnego. Ponadto przyjęto, że w każdej warstwie profil współczynnika ekstynkcji jest stały i taki, jak przedstawiony na rys.2 natomiast warstwa jest osadzona na podłożu ze szkła BK7 (Schott AG, Niemcy).



Rys.2. Zespolony wspólczynnik załamania wytworzonej metodą zol-żel warstwy SiO\_2:TiO\_2 ( $\lambda$ =632.8nm) [7]



Rys.3. Rozważane profile współczynnika załamania warstwy ( $\lambda$ =632.8nm)

Na rys. 4 przedstawiono charakterystykę odbiciową, wyliczoną dla narastającego, wypukłego, parabolicznego profilu współczynnika załamania. Liniami przerywanymi wykreślono obwiednie charakterystyki odbiciowej  $E_{max}$ ,  $E_{min}$ , natomiast szarą linią wykreślono charakterystykę odbiciową podłoża R<sub>BK7</sub>. Dla długości fal wiekszych niż 400 nm minima charakterystyki odbiciowej, zgodnie z przewidywaniami dla tego profilu n, leżą poniżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{BK7}$ . Wyliczone współczynniki załamania  $n_1^-$ ,  $n_1^+$ z widma odbiciowego (rys.4) przedstawiono na rys.5. Liniami przerywanymi wykreślono przyjęte do obliczeń profile współczynnika załamania na granicznych powierzchniach warstwy, wykreślono również charakterystykę spektralna współczynnika ekstynkcji. Obseruje się, że w całym zakresie spektralnym wyznaczony współczynnik załamania dla czołowej powierzchni warstwy  $\mathcal{H}_1^-$  pokrywa się z przyjętym do obliczeń współczynnikiem załamania na tej powierzchni. W zakresie spektralnym powyżej 500 nm również wyliczony współczynnik załamania dla tylnej powierzchni warstwy  $\mathcal{H}_1^+$  pokrywa się z przyjętym do obliczeń. Poniżej 500 nm, wraz ze zmniejszaniem się długości fali wyliczony współczynnik załamania  $n_1^{-}$ zaczyna coraz silniej odbiegać od przyjętego do obliczeń, co niewątpliwie jest efektem wzrostu współczynnika ekstynkcji materiału warstwy. W zakresie spektralnym poniżej 400 nm przestaje być spełnione założenie, że *к*1<<n1.



Rys.4. Charakterystyka odbiciowa warstwy o parabolicznym, narastającym i wypukłym profilu refrakcyjnym



Rys.5. Wyznaczone współczynniki załamania na granicach warstwy wraz z profilami refrakcyjnymi przyjętymi do obliczeń

Na rys.6 przedstawiono widmo odbiciowe, wyliczone dla warstwy o parabolicznym, malejącym i wypukłym profilu współczynnika załamania. Liniami przerywanymi wykreślono obwiednie а szara linia wykreślono charakterystykę odbiciowa podłoża. Zaodnie 7 przewidywaniami minima widma odbiciowego leża powyżej charakterystyki odbiciowej podłoża R<sub>BK7</sub>. Wyliczone z obwiedni tego widma odbiciowego współczynniki załamania  $n_1^-$  i  $n_1^+$  wykreślone zostały na rys.7, gdzie liniami kropkowanymi-przerywanymi wykreślono charakterystyki dyspersyjne uwzględnionych w obliczeniach współczynników załamania na granicznych powierzchniach warstwy.







Rys.7. Wyznaczone współczynniki załamania na granicach warstwy wraz z profilami refrakcyjnymi przyjętymi do obliczeń

Ponadto widać, że również w tym przypadku współczynnik załamania na powierzchni czołowej  $n_1^-$  pokrywa się w całym zakresie spektralnym z przyjętym do obliczeń profilem refrakcyjnym. Natomiast wyliczony współczynnik załamania dla tylnej powierzchni  $n_1^+$  w zakresie spektralnym poniżej 450 nm wraz ze zmniejszaniem się długości fali coraz silniej odbiega od przyjętego do obliczeń. Z przedstawionych przykładowych wyników analizy teoretycznej wynika, że w zakresie spektralnym o niskim

teoretycznej wynika, że w zakresie spektralnym o niskim współczynniku ekstynkcji ( $\kappa_1 << n_1$ ) przedstawiana metoda pozwala wiernie odtwarzać przyjęte do obliczeń współczynniki załamania, przy czym w szerszym zakresie spektralnym wiernie odtwarzany jest współczynnik załamania na powierzchni czołowej. Z przedstawionych przykładów wynika ponadto, że wyznaczany współczynniki załamania dla powierzchni czołowej jest mniej czuły na wielkość współczynnika ekstynkcji.

## Zastosowanie metody do struktury rzeczywistej

Prezentowaną metodę zastosowano do wyznaczenia współczynników załamania w warstwie rzeczywistej. Metodą zol-żel i techniką dip-coating wytworzona została warstwa, której wyniki badań są przedstawiane w niniejszym artykule. Użyto podłoża ze szkła sodowowapniowego. Pięciokrotnie nakładano warstwy zolu i każdorazowo usuwano warstwę z tej samej strony podłoża. Po każdorazowym nałożeniu warstwy zolu struktura była wygrzewana. W ten sposób wytworzono strukturę z warstwą znajdującą się tylko na jednej stronie podłoża. Umożliwiło to wyznaczenie dla celów porównawczych parametrów warstwy również z widma transmisyjnego [8]. Zarejestrowane metoda Manifacier'a widma transmisyjne  $T_0$  i odbiciowe  $R_0$  przedstawiono na rys.8. Liniami przerywanymi wykreślono obwiednie widma transmisyjnego T<sub>min</sub> i T<sub>max</sub>, oraz widma odbiciowego E<sub>min</sub>, Emax. Wykreślono również charakterystykę transmisyjną sodowo-wapniowego szkła podłożowego  $T_{SL}$  i jego charakterystyki odbiciowej R<sub>SL</sub>. Już na podstawie przebiegów widma odbiciowego, jak i transmisyjnego można przypuszczać, że warstwa jest niejednorodna. Obwiednia Emin leży nieco powyżej charakterystyki odbiciowej podłoża R<sub>SL</sub> a obwiednia T<sub>max</sub> w górnym zakresie widma leży nieco powyżej charakterystyki transmisyjnej podłoża  $T_{SL}$ .



Rys.8. Charakterystyki odbiciowa  $R_o$  i transmisyjna  $T_o$  z zaznaczonymi obwiedniami oraz wyliczona charakterystyka odbiciowa  $R_c$ 

Wyliczone charakterystyki dyspersyjne współczynników załamania wykreślono liniami ciągłymi na rys.9. W całym zakresie spektralnym współczynnik załamania na powierzchni czołowej jest wyższy niż na tylnej powierzchni  $(n_1 > n_1^+)$ . Dla długości fal powyżej 400 nm różnice współczynników załamania  $n_1^-$  i  $n_1^+$  mieszczą się w przedziale od ~0.05 do ~0.1. Źródłem niejednorodności współczynnika załamania w przedstawianej strukturze niewątpliwie są naprężenia mechaniczne powstałe w procesach wielokrotnego nakładania warstw zolu i ich wygrzewania. Poprawiając te procesy można znacznie ograniczyć niejednorodność wytwarzanych warstw. Linią wykreślono charakterystykę dyspersyjną przervwana współczvnnika załamania. wvznaczona metoda Manifacier'a [8]. Charakterystyka ta mieści się pomiędzy wyznaczonymi z widma odbiciowego ( $n_1^-$ ,  $n_1^+$ ).



Rys.9. Współczynniki załamania na powierzchniach granicznych (linie ciągłe) oraz wyliczony z widma transmisyjnego (linia przerywana)

Należy jednakże pamiętać, że w metodzie Manifacier'a zakłada się, że warstwa jest jednorodna, co w tym przypadku nie jest spełnione. Niemniej występująca niejednorodność analizowanej warstwy nie spowodowała znacznych rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi naszą metodą i metodą Manifacier'a [8]. Bazując na wyznaczonych współczynnikach załamania  $n_1^-$  i  $n_1^+$ , z położenia maksimów w widmie odbiciowym wyliczono grubość warstwy wynoszącą d=966 nm. Zakładając następnie, że profil współczynnika załamania jest liniowy, z współczynnikami załamania na powierzchniach granicznych równymi odpowiednio  $n_1^-$  i  $n_1^+$ , wyliczone zostało widmo odbiciowe Rc, które na rys.8 wykreślone zostało czerwoną linią przerywaną. Jak widać pokrywa się ono z eksperymentalnym widmem odbiciowym Ro, co można uznać za potwierdzenie poprawności wyznaczonych współczynników załamania na powierzchniach granicznych warstwy. Identyczne wyniki z naszymi dała metoda

#### Wnioski

Martínez-Antón [9].

W pracy przedstawiono nową metodę wyznaczania współczynników załamania na powierzchniach granicznych warstw dielektrycznych z widm odbiciowych. Wykorzystując wyniki obliczeń teoretycznych pokazano poprawność metody a przy tym zademonstrowano, że dla gładkich profili współczynnika załamania warstwy, o położeniu obwiedni charakterystyki odbiciowej decydują jedynie współczynniki

powierzchniach załamania iei granicznych. na Zaproponowana metoda może być stosowana do warstw dielektrycznych o słabej absorpcji. Poprawność otrzymanych wyników można weryfikować wyliczając widmo odbiciowe z użyciem wyznaczonych współczynników załamania i porównując go z widmem eksperymentalnym. Dla przedstawionego przypadku warstwy rzeczywistej doskonałą zgodność przebiegu otrzymano widma odbiciowego wyliczonego z eksperymentalnym.

Podziękowania: Praca finansowana ze środków Narodowe Centrum Nauki, grant DEC-2017/25/B/ST7/02232.

Autorzy: dr hab. inż. Paweł Karasiński, Politechnika Śląska, Katedra Optoelektroniki, ul. B. Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice; dr inż. Cuma Tyszkiewicz, Politechnika Śląska, Katedra Optoelektroniki, ul. B. Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice; mgr inż. Marcin Skolik, AMA Laboratories, Inc. 216 Congres Road, Building 1, New City, NY 10956, USA; mgr inż. Tomasz Błaszczyk, Technical University of Denmark, Afdelingen for Informatic, Center for Bachelor of Engineering Studies.

## LITERATURA

- P. Karasiński, M. Skolik, ,Sol-gel derived antireflective structures for applications in silicon solar cells, *Proc. SPIE*, 10175, pp.1017517, 2016
- [2] E. Gondek, P. Karasiński, ,High reflectance materials for photovoltaics applications: analysis and modelling, *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 24, pp. 2934–2943, 2013
- [3] T.D. Lee, A. U. Ebong, A review of thin film solar cell technologies and challenges, *Renew Sustain Energy Rev*, vol. 70, pp. 1286–1297, 2017
- [4] K. Wörhoff, R. G. Heideman, A. Leinse M. Hoekman, TriPleX: a versatile dielectric photonic platform, *Adv. Opt. Techn.* vol. 4(2) pp.189–207, 2015
- [5] P. Karasiński, C. Tyszkiewicz, A. Domanowska, A. Michalewicz, J. Mazur, ,Low loss, long time stable sol-gel derived silica-titania waveguide films, *Mat. Lett.* Vol. 143, pp.5-7, 2015
- [6] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara, Ellipsometry and polarized light, North-Holland, Amsterdam, 1987
- [7] P. Karasiński, C. Tyszkiewicz, R. Rogoziński, J. Jaglarz, J. Mazur, Optical rib waveguides based on sol-gel derived silicatitania films, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 5544–5551, 2011
- [8] J.C. Manifacier, J.Gasiot, J.P. Fillard, A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a wekly absorbing thin film, *J. Phys. E*, vol.9. pp. 1002-1004, 1976
- [9] J.C. Martínez-Antón, Determination of optical parameters in general film-substrate systems: a reformulation based on the concepts of envelop extremes and local magnitudes, *Appl. Opt.* vol. 39(25) pp.4557-4568, 2000
- [10] J. Szczyrbowski, A. Czapla, On the determination of optical constants of films, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 12, pp. 1737-1751, 1979
- [11] T. Pisarkiewicz, T. Stapinski, H. Czternastek, P. Rava, Inhomogeneity of amorphous-silicon thin-films from opticaltransmission and reflection measurements, *J. Non-Cryst. Solids* 137, pp.619–22, 1991
- [12] P. Karasiński, C. Tyszkiewicz, M. Skolik, T. Błaszczyk, A. Kaźmierczak, Determination of non-uniformity of the refractive index in thin films from the reflectance spectra, w przygotowaniu do Optics Express