



**Politechnika
Śląska**

WYDZIAŁ ELEKTRYCZNY
KATEDRA OPTOELEKTRONIKI

Magdalena Zięba

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Warstwy falowodowe wytwarzane metodą zol-żel aktywowane
jonami wybranych lantanowców – technologia
i charakteryzacja*

Promotor: dr hab. inż. Paweł Karasiński, prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr Katarzyna Wojtasik

Gliwice 2024

Praca doktorska została zrealizowana w ramach projektu *Hybrydowe platformy czujnikowe zintegrowanych układów fonicznych na bazie materiałów ceramicznych i polimerowych (HYPHa)*, finansowanego ze środków programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

nr projektu POIR.04.04.00-00-14D6/18.



Rzeczpospolita
Polska



Fundacja na rzecz
Nauki Polskiej

Unia Europejska
Europejski Fundusz
Rozwoju Regionalnego



Serdecznie dziękuję mojemu promotorowi, Panu dr hab. inż. Pawłowi Karasińskiemu, prof. PŚ za możliwość realizacji pracy doktorskiej, nieocenioną pomoc merytoryczną, poświęcony czas i cenne rady, nie tylko naukowe, ale również życiowe.

Słowa podziękowania składam również promotor pomocniczej, Pani dr Katarzynie Wojtasik za okazaną pomoc przy realizacji pracy doktorskiej, cenne wskazówki i życzliwość.

Pragnę również podziękować Panu dr hab. inż. Cumie Tyszkiewicz, prof. PŚ za okazaną życzliwość oraz nieocenioną pomoc w charakteryzacji wytwarzanych warstw falowodowych.

Kierownikowi Katedry Optoelektroniki, Panu dr hab. inż. Erwinowi Maciakowi, prof. PŚ oraz całemu Zespołowi Katedry Optoelektroniki dziękuję za ciepłe przyjęcie w Katedrze i okazywaną życzliwość.

Słowa podziękowania kieruję do wszystkich osób, z którymi miałam przyjemność współpracować w ramach projektu HYPHa.

Panu dr Andrzejowi Kaźmierczakowi i Pani dr Annie Juszy z Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej za pomoc w pomiarach czasów zaniku fotoluminescencji.

Pani dr hab. inż. Małgorzacie Guzik, Pani dr hab. inż. Joannie Cybińskiej i Pani mgr inż. Marii Zdończyk z Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii – Sieć Łukasiewicz (PORT) za wykonanie wstępnych badań fotoluminescencji. Osobne słowa podziękowania składam Panu dr Saaandep Gorantla za znakomite obrazy SEM/TEM.

A szczególne słowa podziękowania kieruję do Pani dr hab. inż. Alicji Bachmatiuk - Lidera w projekcie HYPHa za życzliwość i umożliwienie przeprowadzanie badań w PORT.

Dziękuję Pani dr hab. inż. Ewie Gondek, prof. PK z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej oraz Panu dr hab. inż. Jackowi Nizioł, prof. AGH z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej Akademii Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie za wykonanie badań elipsometrycznych spektroskopowych.

Szczególne podziękowania składam Panu prof. dr hab. inż. Dominikowi Doroszowi z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie za opiekę mentorską, umożliwienie badań fotoluminescencji, cenne uwagi oraz dyskusję wyników. Pani dr Glorii Lesly Jiménez Miranda dziękuję za pomoc w pomiarach fotoluminescencji.

Panu mgr inż. Krystianowi Pavlov z Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT Politechniki Warszawskiej dziękuję za wykonanie profilometrii optycznej.

Mojej Mamie

Spis oznaczeń i akronimów

AFM	–	<i>atomic force microscopy</i>	–	mikroskopia sił atomowych
BK7	–	<i>borosilicate-crown glass</i>	–	szkło borowo-krzemowe
CCD	–	<i>charge-coupled device</i>		
CMOS	–	<i>complementary metal-oxide-semiconductor</i>		
CR	–	<i>cross-relaxation</i>	–	relaksacja krzyżowa
CSU	–	<i>cooperative sensitization up-conversion</i>	–	kooperatywna upkonwersja
CVD	–	<i>chemical vapor deposition</i>	–	chemiczne osadzanie z fazy gazowej
DCL	–	<i>down-conversion luminescence</i>	–	konwersja promieniowania w dół
EDFA	–	<i>erbium doped fiber amplifier</i>	–	wzmacniacz światłowodowy domieszkowany erbem
EDS	–	<i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>	–	spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii
Er(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	–	<i>erbium(III) nitrate hexahydrate</i>	–	sześciowodny azotan (V) erbu
ESA	–	<i>excited state absorption</i>	–	absorpcja ze stanu wzbudzonego
EtOH	–	<i>ethanol</i>	–	etanol
ETU	–	<i>energy transfer up-conversion</i>	–	konwersja z transferem energii w górę
Eu(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	–	<i>europium(III) nitrate pentahydrate</i>	–	pięciowodny azotan (V) europu
FIB		<i>focused ion beam</i>		skupiona wiązka jonów
HCl	–	<i>hydrochloric acid</i>	–	kwas solny
HRTEM	–	<i>high resolution transmission electron microscopy</i>	–	wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa
InP	–	<i>indium phosphide</i>	–	fosforek indu
Ln ³⁺	–	<i>lanthanide</i>	–	lantanowce
LPCVD	–	<i>low pressure chemical vapor deposition</i>	–	chemiczne osadzanie z fazy gazowej pod niskim ciśnieniem
NIR	–	<i>near infrared</i>	–	bliska podczerwień
OLED	–	<i>organic light emitting diode</i>	–	organiczne diody elektroluminescencyjne
OZ	–	<i>integrated optics</i>	–	optyka zintegrowana
PA	–	<i>photon avalanche</i>	–	fotonowy efekt lawinowy
PTFE	–	<i>polytetrafluoroethylene</i>	–	politetrafluoroetylen
PVD	–	<i>physical vapor deposition</i>	–	fizyczne osadzanie z fazy gazowej
rms	–	<i>root mean square</i>	–	średnia kwadratowa
SEM	–	<i>scanning electron microscopy</i>	–	skaningowy mikroskop elektronowy
TBT	–	<i>titanium (IV) butoxide</i>	–	butanolan tytanu (IV)
TE	–	<i>transverse electric</i>	–	poprzeczny elektryczny
TEM	–	<i>transmission electron microscopy</i>	–	transmisyjna mikroskopia elektronowa
TEOS	–	<i>tetraethyl orthosilicate</i>	–	tetraetoksylian
TET	–	<i>titanium (IV) ethoxide</i>	–	etanolan tytanu (IV)

TIPT	– <i>titanium (IV) isopropoxide</i>	– izopropanolan tytanu (IV)
TM	– <i>transverse magnetic</i>	– poprzeczny magnetyczny
TMOS	– <i>tetramethyl orthosilicate</i>	– tetrametoksylan
TCSPC	– <i>Time-Correlated Single Photon Counting</i>	– skorelowane z czasem zliczanie pojedynczych fotonów
UCL	– <i>up-conversion luminescence</i>	– konwersja promieniowania w górę

Wykaz symboli

A	–	parametr zależny od napięcia powierzchniowego cieczy i pary oraz lepkości zolu
α	–	straty optyczne
α_I	–	kąt padania
$\alpha_{\gamma p}$	–	kąt graniczny
α_{Ri}	–	wewnętrzne straty rozproszeniowe Rayleigh'a
α_p	–	straty Rayleigh'a-Mie na porach
α_{n-k}	–	straty Rayleigh'a-Mie na nanokrystalitach
α_r	–	straty rozproszeniowe na szorstkich powierzchniach granicznych warstwy falowodowej
β	–	stała propagacji
β_T	–	izotermiczny współczynnik ściśliwości
$\vec{\beta}$	–	wektor propagacji
C	–	oznacza pokrycie warstwy falowodowej
c	–	prędkość światła w próżni
c_I	–	stała proporcjonalności
d	–	grubość warstwy falowodowej
D	–	średnica krystalitów
$D_{p, n-c}$	–	średnica porów/nanokrystalitów
Δ	–	kąt elipsometryczny
ΔE	–	przesunięcie szerokości przerwy energetycznej
d	–	grubość warstwy falowodowej
d_p	–	głębokość wnikania fali
$D_{p, n-c}$	–	średnica porów/nanokrystalitów
$\Delta \xi$	–	kontrast współczynnika załamania warstwy falowodowej
ε	–	stała dielektryczną anatazu TiO_2 ,
E_0	–	amplituda natężenia pola elektrycznego
ε_0	–	przenikalność w próżni
E_f	–	energia fotonu
E_g	–	szerokość przerwy energetycznej
\vec{E}	–	wektor natężenia pola elektrycznego
f	–	częstotliwość drgań wektora pola elektrycznego
F	–	oznacza warstwę falowodową
$\Phi(\psi)$	–	amplituda modowa
Φ_ξ	–	gęstość mocy na powierzchni granicznej warstwy falowodowej
$f_{p, n-c}$	–	część objętości materiału zajmowaną odpowiednio przez pory/ nanokrystality
G	–	rozkłady gęstości mocy
\vec{G}	–	wektorem falowym zaburzenia powierzchni warstwy
g	–	przyspieszenie ziemskie
\vec{H}	–	wektor natężenia pola magentycznego
h	–	stała Plancka
\hbar	–	zredukowaną stałą Plancka
η	–	dynamiczny współczynnik lepkości
K	–	stała Scherrera
\vec{k}	–	wektor falowy
k_B	–	stała Boltzmanna
k_z	–	długość składowej stycznej wektora falowego
λ	–	długość fali
L	–	ligand
Λ	–	okres sprzęgacza
$L_{c, \xi}$	–	długość autokorelacji
μ	–	
μ_B	–	współczynnik tłumienia
m	–	rzęd modu

m_e	– efektywna masa elektronu
m_h	– efektywna masa dziur
n	– współczynnik załamania
N	– efektywny współczynnik załamania
n_c	– współczynnik załamania pokrycia
n_f	– współczynnik załamania warstwy falowodowej
n_s	– współczynnika załamania podłoża
Pr	– pryzmat
P	– wektor Poytinga
θ	– kąt Bragga
θ_π	– kąt łamiącym
θ_ρ	– kąt rezonansowego sprzężenia
R	– rotator
r	– rzędzie dyfrakcyjnym
S	– oznacza podłoże
σ_ξ	– szorstkość powierzchni
T	– temperatura
t	– czas wirowania podłoża
ν	– częstość promieniowania
v	– szybkość wynurzania podłoża
ω	– częstość kołowa
Ψ	– kąt elipsometryczny
χ	– szerokość połówkowa piku (FWHM)
Φ_{12}	– skok fazy podczas odbicia na granicy ośrodków 1 i 2
$\sigma_{L,V}$	– napięcie powierzchniowe na granicy ciecz-otoczenie

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	7
2. Fizyczne podstawy światłowodów planarnych	13
2.1. Światło na granicy dwóch ośrodków	13
2.2. Światłowod planarny	19
2.3. Źródła strat optycznych w światłowodzie planarnym	24
2.4. Metody pobudzania światłowodów planarnych	28
3. Platformy materiałowe optyki zintegrowanej	30
4. Lantanowce w optyce zintegrowanej	32
4.1. Właściwości chemiczne lantanowców	32
4.2. Właściwości fotoluminescencyjne lantanowców	33
4.3. Warstwy domieszkowane lantanowcami	37
5. Wytwarzanie warstw z fazy ciekłej	40
5.1. Procesy chemiczne w metodzie zol-żel	40
5.2. Techniki nanoszenie warstw z fazy ciekłej	48
5.2.1. Technika powlekania z użyciem wałka	48
5.2.2. Technika natryskowa	49
5.2.3. Technika rozwirowania (spin-coating)	50
5.2.4. Technika powlekania zanurzeniowego (dip-coating)	51
6. Cel, zakres pracy i metodyka badawcza	54
7. Metody badawcze	57
7.1. Elipsometria monochromatyczne i spektroskopowa	57
7.2. Spektrofotometria transmisyjna i odbiciowa	59
7.3. Metoda <i>m</i> -linii	61
7.4. Straty optyczne	65
7.5. Morfologia powierzchni warstw	66
7.5.1. Mikroskopia sił atomowych (AFM)	66
7.5.2. Mikroskopia elektronowa (SEM, TEM)	67
7.5.2.1. Skaningowy mikroskop elektronowy SEM	67
7.5.2.2. Transmisyjny mikroskop elektronowy z EDS	67
7.5.3. Profilometria optyczna	68
7.6. Spektrofluorymetria	68

8. Badania technologiczne i wyniki	69
8.1. Materiały i procedury	69
8.1.1. Materiały i odczynniki	69
8.1.2. Przygotowanie podłoży do procesów technologicznych	69
8.1.3. Synteza hybrydowych zoli	69
8.1.4. Wytwarzanie warstw	70
8.2. Projektowanie aktywnych struktur falowodowych	71
8.2.1. Projektowanie warstw falowodowych	71
8.2.2. Projektowanie sprzęgacza siatkowego	75
8.3. Warstwy falowodowe	76
8.4. Warstwy domieszkowane jonami lantanowców	83
8.4.1. Czasowa stabilność zolu	84
8.4.2. Właściwości optyczne -jednorodność optyczna	85
8.4.3. Właściwości optyczne – optyczna przerwa zabroniona	85
8.4.4. Właściwości optyczne – zespolony współczynnik załamania	86
8.4.5. Morfologia powierzchni – wpływ domieszkowania	88
8.4.6. Morfologia powierzchni warstw domieszkowanych – wpływ wygrzewania	94
8.4.7. Straty optyczne	98
8.4.8. Właściwości luminescencyjne	99
9. Podsumowanie i wnioski	105
Bibliografia	107
Spis rysunków	116
Spis tabel	121
Wykaz dorobku naukowego	122
Działalność popularnonaukowa	128

1. Wstęp

Historia rozwoju światłowodów zapoczątkowana została w 1854 r., w którym Tyndall po raz pierwszy zademonstrował ukierunkowane prowadzenie światła w strumieniu wody wypływającej z naczynia [1]. Ukierunkowane prowadzenie światła na znaczne odległości jest cechą charakterystyczną elementów optycznych, które nazywane są światłowodami. Takie prowadzenie światła w światłowodach uwarunkowane jest zjawiskiem całkowitego wewnętrznego odbicia. Z całą pewnością Tyndall nie przypuszczał, że zademonstrowane przez niego zjawisko znajdzie w przyszłości praktyczne zastosowania w nowych elementach optycznych tj.: w światłowodach i w ten sposób po ponad 100 latach przyczyni się do powstania nowej dziedziny telekomunikacji. W 1910 roku D. Hondros i P. Debye przedstawili teorię propagacji fal elektromagnetycznych w cylindrycznych strukturach dielektrycznych [2,3]. Geometrię taką mają powszechnie stosowane dzisiaj światłowody włókniste. W 1966 roku Ch. Kao i G. Hockham w pracy *Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies* [4] wykazali, że w światłowodach włóknistych wykonanych z ultra czystej krzemionki można osiągnąć straty propagacyjne poniżej 20 dB/km. Informacja ta okazała się być przełomową dla telekomunikacji i zdecydowała o jej zainteresowaniu światłowodami. Już w roku 1970 wytworzony został pierwszy światłowod telekomunikacyjny, a kilka lat później zbudowano pierwsze eksperymentalne linie światłowodowe. Polska była czwartym krajem, w którym opanowano technologię wytwarzania światłowodów telekomunikacyjnych. Pierwszą eksperymentalną linię światłowodową ułożono w Lublinie w 1979 r. [5]. W bardzo krótkim czasie następowały kolejne przełomy w telekomunikacji światłowodowej, związane z wprowadzeniem kolejno światłowodów wielomodowych gradientowych a następnie światłowodów jednomodowych.

Znaczący przełom w telekomunikacji optycznej nastąpił w 1986 roku, w którym to zespół badawczy kierowany przez D. Payne'a opracował pierwszy wzmacniacz światłowodowy zbudowany na włóknach krzemionkowych domieszkowanych erbem (ang. *erbium doped fiber amplifier*, EDFA). Zastosowanie wzmacniaczy optycznych w telekomunikacji światłowodowej pozwala na budowanie sieci optycznie przezroczystych. Sukces zespołu badawczego Payne'a stał się inspiracją dla wielu grup badawczych na świecie do rozpoczęcia badań nad zastosowaniami pierwiastków ziem rzadkich w technologii wzmacniaczy i laserów światłowodowych. Aktualnie w realizowanych badaniach w tej tematyce można wyróżnić nurt materiałowy i aparaturowy. Wiele grup badawczych pracuje nad opracowaniem nowych materiałów optycznych domieszkowanych jonami lantanowców, których właściwości będą odpowiednie do zastosowań w konstrukcji nowych wzmacniaczy optycznych, a szczególnie w nowych laserach emitujących promieniowanie o pożądanych właściwościach (długość fali, moc). Badania, jakie prowadziłam realizując moją pracę doktorską wpisują się w nurt badań materiałowych, czyli w poszukiwania nowych materiałów aktywnych do zastosowań w optoelektronice. Przedmiotem moich badań były kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowane wybranymi jonami lantanowców.

W roku 1959 Ch. Could wprowadził termin „laser” jako nazwę nowego źródła światła. Rok później, T. H. Maiman [6,7] zademonstrował pierwszy prototyp działającego lasera, w którym ośrodkiem aktywnym był syntetyczny rubin. Laser ten emitował czerwone światło o długości fali 694,3 nm. Wkrótce po laserze rubinowym opracowano wiele innych rodzajów laserów, takich jak: laser uranowy opracowany przez firmę IBM Laboratories [8], czy laser helowo-neonowy opracowany przez firmę Bell Laboratories (1961 r.) [8]. Wszystkie te lasery były pompowane z zewnętrznych źródeł światła. Pierwszy półprzewodnikowy laser, bazujący na arsenku galu zaprezentowany został już w 1962 roku przez R.A. Halla z General Electric Laboratories [9]. Lasery półprzewodnikowe zarówno te pierwsze, jak i dzisiaj wytwarzane są optycznymi strukturami wielowarstwowymi [10]. Pierwsze lasery były strukturami z emisją krawędziową, w których warstwy aktywne miały właściwości światłowodowe. Były to pierwsze planarne struktury światłowodowe. W roku 1969 S. E. Miller z Bell

Laboratories [11] zauważył powstanie nowego obszaru aktywności inżynierów i naukowców w dziedzinie optyki, który nazwał optyką zintegrowaną (OZ). Dzisiaj zamiennie używa się terminu fotonika scalona. Niewątpliwie do pojawienia się optyki zintegrowanej przyczynił się rozwój laserów półprzewodnikowych w latach 60-tych ubiegłego wieku, a zwłaszcza ich optyki. Miller w swej definicji ograniczył się do możliwości wytwarzania pojedynczych elementów optycznych na płaskim podłożu. Tien [12] rozszerzył pojęcie optyki zintegrowanej, postulując możliwość wytwarzania wielu elementów optycznych na wspólnym podłożu, tworzących funkcjonalny układ optyczny. Możliwość uzyskania wysokiej skali integracji układów optyki zintegrowanej jest uwarunkowana wysokim współczynnikiem załamania warstwy falowodowej, stąd w technologiach optyki zintegrowanej pożądane są przede wszystkim warstwy falowodowe o wysokich współczynnikach załamania i grubościach na poziomie ułamka długości fali świetlnej. Fundamentem optyki zintegrowanej są:

- (i) technologie cienkowarstwowe i
- (ii) optyka światłowodów.

Brak warstw falowodowych o wysokich współczynnikach załamania i niskich stratach optycznych od chwili powstania optyki zintegrowanej stanowił istotną barierę w jej rozwoju. Jak zauważył Tien [12], próby wykorzystania dostępnych wówczas warstw falowodowych wiązały się z poważanymi trudnościami wynikającymi z bardzo wysokich strat optycznych, sięgających dziesiątek decybeli na centymetr. Problem dostępności niskostratnych warstw falowodowych o wysokich współczynnikach załamania jest nadal aktualny dla wielu grup badawczych na świecie.

W roku 1987 R. A. Soref [13] zauważył, że krzem mając doskonałe właściwości optyczne w bliskiej podczerwieni może być odpowiednim materiałem na warstwy falowodowe. Pierwsze, wielomodowe światłowodów krzemowe były wytwarzane w procesach trawienia jonowego. Jednakże dopiero opracowanie metody ion-cut w latach 90-tych ubiegłego wieku umożliwiło wytwarzanie monokrystalicznych, submikrometrowych warstw krzemowych na podłożach Si/SiO₂ [14]. Aktualnie krzemowe warstwy falowodowe wytwarzane metoda ion-cut są dominującą platformą materiałową wykorzystywaną w technologiach optyki zintegrowanej o wysokiej skali integracji, do zastosowań w przetwarzaniu sygnałów optycznych w centrach danych [15,16] i w telekomunikacji światłowodowej [17-19]. Z wykorzystaniem krzemowej platformy materiałowej wytwarzane są jedynie bierne elementy optyki zintegrowanej. Uzupełnienie krzemowej platformy materiałowej jest fosforek indu (InP). W ten sposób z użyciem obu platform materiałowych mogą być wytwarzane dowolne funkcjonalne układy optyki zintegrowanej [20-22]. Integracja obu tych platform materiałowych i osiągnięcie ich dojrzałości technologicznej, pomimo znacznych nakładów finansowych nastąpiło dopiero na początku bieżącego wieku [23]. Zatem kompleksowa platforma materiałowa optyki zintegrowanej, odpowiednia do realizacji układów o wysokiej skali integracji na zakres spektralny NIR powstała po ponad 30 latach od chwili jej narodzin. Tak długi okres czasu, jaki musiał upłynąć do opracowania dojrzałej platformy materiałowej wynikał z konieczności przewyciężenia poważnych problemów technologicznych, jakie pojawiają się przy próbach opracowania niskostratnych warstw falowodowych o wysokich współczynnikach załamania. Warunkiem osiągnięcia niskich strat w takich warstwach falowodowych jest zastosowanie warstw monokrystalicznych lub amorficznych. Jak już wspomniano, monokrystaliczne warstwy krzemowe opracowane zostały z użyciem metody ion-cut pod koniec lat 90-tych ubiegłego wieku. Natomiast próby wytwarzania amorficznych warstw falowodowych sprowadzały się przede wszystkim do zastosowania azotku krzemu [24,25] lub tlenków metali przejściowych [26-29]. Na bazie azotku krzemu firma LioniX [30] opracowała platformę materiałową, z użyciem której wytwarzane są układy optyki zintegrowanej na zakres Vis-NIR. Praktycznie od początku rozwoju optyki zintegrowanej wiele grup badawczych podejmowało próby wykorzystania tlenków metali przejściowych do wytwarzania warstw falowodowych. Jednakże próby te dla większości grup badawczych kończyły się niepowodzeniami ze względu na silne skłonności tlenków metali przejściowych do krystalizacji. Z tych powodów nawet prosty eksperyment polegający na próbie

wprowadzenia światła do warstw tlenkowych kończył się niepowodzeniem [12]. Powodem tego było silne rozpraszanie światła na nanokrystalitach, w objętościach warstwy i na nierównościach ich powierzchni granicznych. Dla osiągnięcia strat propagacyjnych mniejszych niż 1 dB/cm w warstwach falowodowych o wysokich współczynnikach załamania koniecznym jest osiągnięcie gładkości ich powierzchni na poziomie cząsteczkowym, co oznacza, że średniokwadratowa szorstkość *rms* (ang. *root mean square roughness*) powierzchni powinna być zdecydowanie poniżej 1 nm. Osiągnięcie takiego poziomu gładkości powierzchni warstw tlenkowych jest bardzo poważnym wyzwaniem technologicznym i jak dotychczas jedynie mój promotor w opracowanych przez siebie kompozytowych warstwach falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o wysokich współczynnikach załamania ($n \sim 1.8$) osiągnął zadawalający jej poziom gładkości ($rms < 0,2$ nm) co w efekcie przekłada się na niskie straty optyczne wytwarzanych warstw falowodowych [31-33]. Zagadnienia wpływu procesów technologicznych na straty optyczne w kompozytowych warstwach falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, a zwłaszcza domieszkowanych jonami wybranych lantanowców wypełniały znaczną część mojej aktywności badawczej związanej z realizacją pracy doktorskiej. Każda próba modyfikacji opracowanej procedury technologicznej, w tym również wprowadzanie domieszek, może prowadzić do wzrostu strat optycznych. Wpływ domieszkowania kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ jonami wybranych lantanowców na ich straty optyczne był przedmiotem moich badań.

Pierwsze zastosowania krzemowej platformy materiałowej (monokrystaliczne krzemowe warstwy falowodowe) w optyce zintegrowanej to początki bieżącego wieku [34]. Aktualnie dominującym jest pogląd, że najbardziej odpowiednimi do zastosowań w optyce zintegrowanej są heterogeniczne warstwy falowodowe o jednorodnym współczynniku załamania. Jednakże nie zawsze opinia ta była tak oczywista. Od chwili narodzin optyki zintegrowanej w licznych ośrodkach badawczych prowadzone były intensywne badania technologiczne w zakresie wytwarzania światłowodów planarnych, zarówno homogenicznych, jak i heterogenicznych. Cechą charakterystyczną światłowodów homogenicznych są gradientowe rozkłady ich współczynników załamania, podczas gdy cechą światłowodów heterogenicznych są jednorodne profile współczynników załamania. Światłowodów homogenicznych wytwarzane były w procesach wymiany jonowej w szklach i dyfuzji tytanu do niobianu litu (światłowodów $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$). Badania w zakresie wytwarzania homogenicznych struktur optyki zintegrowanej z użyciem wymiany jonowej w Polsce prowadzone były od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku w Politechnice Śląskiej [35-38], w Politechnice Warszawskiej [39,40] i w Politechnice Białostockiej [41-43]. Mankamentem światłowodów homogenicznych jest ich niekompatybilność z krzemionkowymi włóknami światłowodowymi oraz niskie kontrasty współczynnika załamania ($\Delta n < 0,1$). Jednakże w przypadku światłowodów $\text{Ti}:\text{LiNbO}_3$ wada ta jest kompensowana ich doskonałymi właściwościami piezoelektrycznymi i elektrooptycznymi [44]. Aktualnie w literaturze pojawiają się pierwsze doniesienia o zastosowaniu metody ion-cut do wytwarzania monokrystalicznych warstw falowodowych z niobianu litu [45]. Światłowodów homogenicznych dzięki ich relatywnie łatwej technologii wytwarzania odegrały bardzo ważną rolę w rozwoju optyki zintegrowanej, przyczyniając się do rozwoju technik pomiarowych i optyki światłowodów, przybliżonych metod analizy światłowodów i metod numerycznych i ich analizy.

W zakresie technologii światłowodów heterogenicznych znaczny wysiłek badaczy ukierunkowany był na wykorzystanie metod technologii CMOS (ang. *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*), tj. wytwarzania warstw falowodowych z fazy gazowej metodami PVD (ang. *Physical Vapor Deposition*) lub CVD (ang. *Chemical Vapor Deposition*). W obu przypadkach produktem były warstwy tlenków metali lub azotek krzemu. Warstwy tlenkowe wytwarzane metodami PVD cechują się zbyt wysoką szorstkością, jak na wymogi optyki zintegrowanej. Jest to główny powód, dla którego metody PVD praktycznie nie mają zastosowań w technologii optyki zintegrowanej. Metodami CVD wytwarzane są głównie amorficzne warstwy falowodowe SiON o niskich kontrastach współczynnika załamania [46-47] oraz warstwy azotku krzemu (Si_3N_4) o umiarkowanie wysokim współczynniku

załamania ($n \sim 2$). Na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku pojawiły się pierwsze doniesienia na temat zastosowania metody zol-żel do wytwarzania tlenkowych warstw falowodowych ($\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$) o umiarkowanych współczynnikach załamania ($n \sim 1,75$) [48-50]. Zalety metody zol-żel zdecydowały o rozpoczęciu przez mojego promotora pod koniec lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku badań nad jej zastosowaniem do wytwarzania warstw falowodowych. Dotychczasowym efektem tych badań jest opracowana dojrzała platforma materiałowa $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o umiarkowanie wysokim współczynniku załamania ($n \sim 1,8$) i skrajnie niskich stratach optycznych [32-33, 51-52]. Platforma ta spełnia wymogi dla uznania jej za czwartą dojrzałą platformę materiałową optyki zintegrowanej w skali globalnej. Aktualnie światłowody te, wytwarzane są w sposób rutynowy. W ramach badań nad poszerzeniem zakresu współczynnika załamania kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ opracowane zostały warstwy falowodowe o współczynnikach załamania z zakresu od $\sim 1,5$ do $\sim 1,95$ [32-33, 51-52]. W swojej pracy naukowej od czterech lat uczestniczę w realizacji tego wątku badawczego.

Chociaż nie dla wszystkich z rozwijanych dotychczas platform materiałowych optyki zintegrowanej osiągnięto odpowiednio wysoki potencjał aplikacyjny, to niewątpliwie przyczyniły się one do rozwoju metod pomiarowych oraz metod analizy i projektowania zintegrowanych układów optycznych. Wiele koncepcji elementów i układów optyki zintegrowanej znalazło już praktyczne zastosowania, dotyczy to zwłaszcza układów przetwarzania sygnałów (pasma C). Jednakże nadal wiele grup badawczych pracuje aktywnie nad opracowaniem nowych platform materiałowych, które pozwolą wytwarzać planarne elementy optyczne realizujące nowe funkcje, w tym również realizować układy na inne zakresy spektralne niż NIR. Jednym z zagadnień będących w obszarze zainteresowań licznych grup badawczych są aktywne warstwy falowodowe otrzymane poprzez domieszkowanie ich jonami lantanowców [53-68]. Tematyka mojej pracy doktorskiej wpisuje się w ten obszar poszukiwań.

Sukces, jakim była realizacja pierwszego wzmacniacza optycznego (EDFA), bazującego na krzemionkowym włóknie światłowodowym domieszkowanym erbem stał się impulsem, który spowodował zapoczątkowanie intensywnych badań nad wytwarzaniem szkieł aktywnych domieszkowanych lantanowcami, w tym również włókien światłowodowych [69-76]. Światłowody włókniste domieszkowane jonami lantanowców stanowią podstawę konstrukcji powszechnie używanych laserów światłowodowych [71] i wzmacniaczy [76].

Jednym z nurtów rozwoju materiałów aktywnych są warstwy aktywne do zastosowań w optyce zintegrowanej, które jednocześnie posiadają właściwości falowodowe. Moja aktywność naukowa związana z realizacją pracy doktorskiej jest osadzona w tym nurcie badań. Z punktu widzenia optyki zintegrowanej pożądanymi cechami warstw aktywnych są dobre właściwości fotoluminescencyjne, wysoki współczynnik załamania i niskie straty propagacyjne dla fali emitowanej w zjawisku fotoluminescencji. Opracowanie warstw falowodowych o takich cechach jest poważnym wyzwaniem technologicznym, zwłaszcza osiągnięcie niskich strat optycznych przy wysokim współczynniku załamania. Badania literaturowe wskazują, że falowodowe warstwy aktywne wytwarzane były przede wszystkim z użyciem metody zol-żel [53-68]. Prawdopodobnie z powodu trudności w otrzymaniu warstw o wysokich współczynnikach załamania, posiadających jednocześnie niskie straty optyczne, badacze dotychczas koncentrowali się przede wszystkim na warstwach falowodowych o umiarkowanych współczynnikach załamania [53-68]. W grupie badawczej D'Orazio [55] zaprojektowano domieszkowane jonami erbu warstwy $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ o grubości $1,8 \mu\text{m}$ i współczynniku załamania $n = 1,482$ ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Dla warstw o tych parametrach wyznaczyli straty optyczne wynoszące $0,4 \pm 0,1 \text{ dB/cm}$. Grupa badawcza Riginni'ego [56] przedstawiła warstwy $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ aktywne jonami erbu, wytworzone dwiema metodami; metodą magnetronowego rozpylenia jonowego (RF) i metody zol-żel. Dla porównania, wykonali także planarne, gradientowe struktury światłowodowe w podłożach ze szkła sodowo-wapniowego, domieszkowanych odpowiednio jonami erbu (0,3 mol%) i iterbu (0,8 mol%). Domieszki wprowadzone zostały do szkła sodowo-wapniowego na etapie jego wytwarzania. Następnie w podłożach wyciętych z przygotowanych w ten sposób szkieł

wytworzone zostały metodą wymiany jonowej $\text{Ag}^+:\text{Na}^+$ światłowody płaskie i paskowe. użytym źródłem jonów srebra był roztwór soli zawierający 0,5% AgNO_3 i 99,5% NaNO_3 . Warstwy wytworzone metodą rozpylania magnetronowego miały grubość 2,5 μm , współczynnik załamania 1,503 i straty optyczne 1,4 dB/cm ($\lambda=632,8$ nm). Natomiast metodą zol-żel i techniką dip-coating otrzymano warstwy o grubościach 0,45 μm , współczynniku załamania 1,58 ($\lambda=632,8$ nm) i stratach optycznych 0,5 dB/cm ($\lambda=632,8$ nm). Dla warstw tych zastosowano wygrzewanie w temperaturze 700°C przez 2 minuty. Światłowody wytworzone wymiany jonowej miały skrajnie niski kontrast współczynnika załamania $\Delta n=0,04$; a zmierzone straty wyniosły $\sim 0,4$ dB/cm ($\lambda=632,8$ nm). Nassar ze współpracownikami [61] wytworzyli metodą zol-żel i techniką dip-coating planarne światłowody kompozytowe $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ domieszkowane europem (1% mol) o grubości 1.6 μm , współczynniku załamania 1,5194 ($\lambda=632,8$ nm) i stratach optycznych wynoszących 1,88 dB/cm.

Z doniesień literaturowych wynika, że pomimo niskiego kontrastu współczynnika załamania prezentowanych aktywnych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, cechują się one relatywnie wysokimi stratami propagacyjnymi. Uznałam, że zasadnym jest podjęcie wysiłku badawczego nad opracowaniem aktywnych kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o wyższych współczynnikach załamania niż znane z literatury i jednocześnie o znacznie niższych stratach propagacyjnych. Na moją decyzję decydujący wpływ miały osiągnięcia mojego promotora w zakresie wytwarzania kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o wysokich współczynnikach załamania ($\sim 1,8$) i ultra niskich stratach optycznych. Jako cel mojej aktywności badawczej związanej z realizacją pracy doktorskiej założyłam przeprowadzenie badań technologicznych w zakresie wytwarzania kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$. Warstwy te wytwarzałam metodą zol-żel i techniką dip-coating. Na etapie sporządzania zoli wprowadzałam do nich europ lub erb. Grubości i współczynniki załamania wytworzonych warstw wyznaczałam elipsometrem monochromatycznym. Metodą spektrofotometryczną rejestrowałam charakterystyki odbiciowe i transmisyjne. Z charakterystyk odbiciowych określałam jednorodność optyczną warstw a z krawędzi absorpcji charakterystyk transmisyjnych wyznaczałam szerokości optycznych przerw zabronionych. Z kwantowego efektu rozmiarowego wyznaczałam rozmiary nanokrystalitów anatazu. Straty optyczne wyznaczałam metodą *m*-linii. Te metody pomiarowe były przeze mnie stosowane rutynowo, każda z wytworzonych struktur była badana elipsometrycznie, spektrofotometrycznie i metodą *m*-linii. Moją pracę doktorską realizowałam w ramach projektu HYPHa „Hybrydowe platformy czujnikowe zintegrowanych układów fotonicznych na bazie materiałów ceramicznych i polimerowych”, finansowanego ze środków programu TEAM-NET Fundacji na rzecz Nauki Polskiej w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój na lata 2014-2020 (POIR.04.04.00-00-14D6/18-00). Poprzez pracę w tym projekcie miałam dostęp do infrastruktury badawczej wszystkich konsorcjantów projektu, stąd badania SEM i TEM-EDS oraz wybrane badania właściwości fotoluminescencyjnych były wykonywane w Polskim Ośrodku Rozwoju Technologii we Wrocławiu (PORT). Badania morfologii powierzchni wytwarzanych warstw wykonane były w Katedrze Optoelektroniki Politechniki Śląskiej metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). Badania elipsometryczne spektroskopowe były wykonywane w Katedrze Fizyki Politechniki Krakowskiej. Pierwsze badania fotoluminescencji oraz czasów życia zostały wykonane w ramach konsorcjum HYPH'a w PORT oraz w Instytucie Mikroelektroniki i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej. Dzięki współpracy z Panem profesorem Dominikiem Doroszem niektóre z badań fotoluminescencyjnych zostały wykonane w Katedrze Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie.

W pracy doktorskiej prezentowana jest technologia wytwarzania aktywnych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych erbem lub europem. Przedstawione są zastosowane metody badawcze i uzyskane wyniki charakteryzacji struktury materiału warstw, morfologii ich powierzchni oraz właściwości optycznych.

Manuskrypt mojej pracy doktorskiej składa się z trzech zasadniczych części, obejmujących:

1. Rozdziały 1-5, będące efektem przeprowadzonych badań literaturowych,
2. Rozdział 6, przedstawiający cel, zakres pracy i metodykę badawczą,
3. Rozdziały 7-8, w których przedstawiam zastosowane metody pomiarowe i wyniki moich badań.

2. Fizyczne podstawy światłowodów planarnych

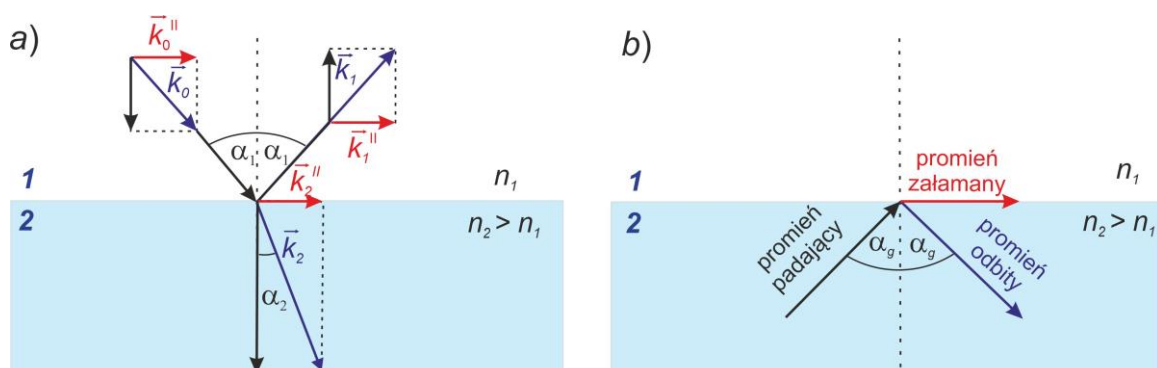
2.1 Światło na granicy dwóch ośrodków

Światło, są to widzialne fale elektromagnetyczne, których długości mieszczą się w przedziale od ~ 380 nm do ~ 780 nm. Jednakże w optoelektronice definicja światła została rozszerzenia na zakres spektralny, który jest przedmiotem jej zainteresowań tj. od kilku nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów [77]. Równanie fali elektromagnetycznej ma postać:

$$E = E_0 \sin(\omega t - \vec{k} \vec{r}) \quad (2.1)$$

gdzie: E_0 jest amplitudą natężenia pola elektrycznego, \vec{k} to wektor falowy o wartości $k=2\pi/\lambda$, gdzie λ jest długością fali w próżni, $\omega=2\pi f$ jest częstością kołową, natomiast f to częstość drgań wektora pola elektrycznego.

Światło w sposób niezaburzony propaguje się jedynie w próżni, w której jego szybkość jest największa. Natomiast każdy ośrodek materialny, który światło napotyka na swojej drodze wpływa na jego propagację, powodując jego rozpraszanie, odbicie bądź załamanie. W każdym ośrodku materialnym światło propaguje się n -krotnie wolniej niż w próżni, gdzie n jest ilorazem jego szybkości fazowych w próżni i w ośrodku materialnym i jest nazwane współczynnikiem załamania. Gdy światło napotka granicę dwóch ośrodków (różne współczynniki załamania, $n_1 \neq n_2$) to na tej granicy nastąpi jego załamanie oraz częściowe odbicie. Dla opisu rozchodzenia się światła wygodnie jest korzystać z optyki geometrycznej. W opisie tym korzysta się z promieni, których kierunki wyznaczone są przez wektory falowe. Zachowanie promienia światła na granicy ośrodków 1 i 2 o współczynnikach załamania, odpowiednio n_1 i $n_2 > n_1$ zilustrowano na rys. 2.1. Promień, z którym związany jest wektor falowy \vec{k}_0 pada na granicę dwóch ośrodków pod kątem α_1 (rys.1a). Pod takim samym kątem następuje jego odbicie, a z promieniem odbitym jest związany wektor falowy \vec{k}_1 . Do ośrodka 2 przechodzi promień załamany pod kątem α_2 , którego kierunek jest wyznaczany przez wektor falowym \vec{k}_2 .



Rys. 2.1 Odbicie i załamanie światła na granicy ośrodków (a), zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia (b).

Zjawisko załamania światła na granicy dwóch ośrodków opisywane jest prawem Snella:

$$n_1 \cdot \sin \alpha_1 = n_2 \cdot \sin \alpha_2 \quad (2.2)$$

Mnożąc obustronnie to równanie przez liczbę falową k_0 , otrzymuje się:

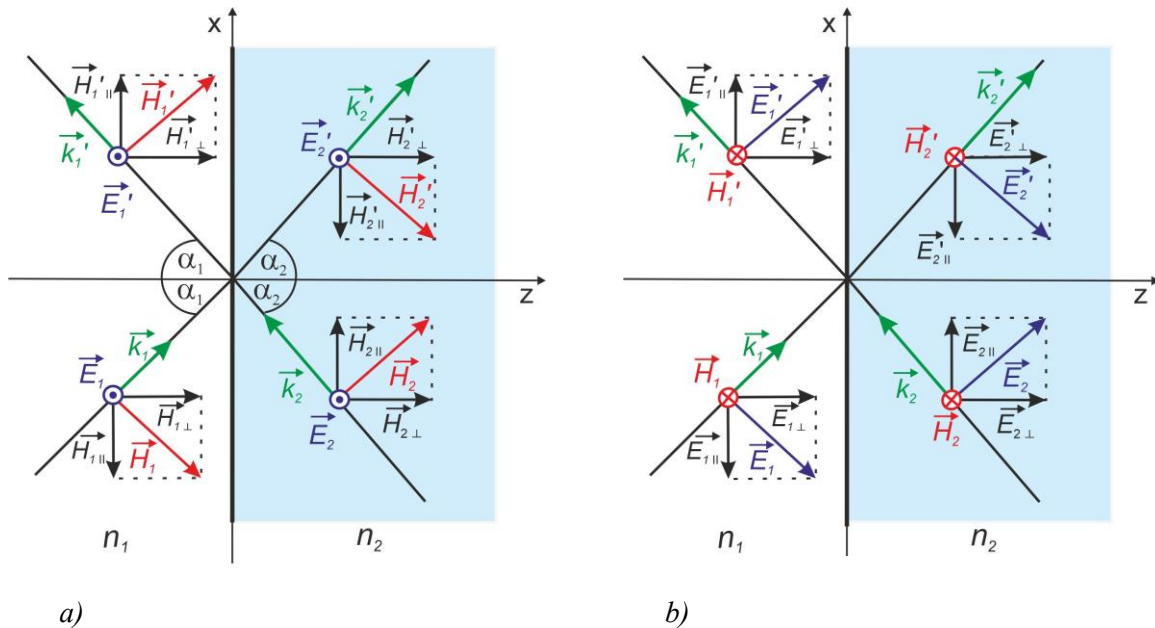
$$k_0 n_1 \cdot \sin \alpha_1 = k_0 n_2 \cdot \sin \alpha_2 \quad (2.3)$$

gdzie: $k_0 \cdot n_1 = k_1$ i $k_0 \cdot n_2 = k_2$ to liczby falowe odpowiednio w ośrodkach 1 i 2. Widać stąd, że lewa strona równania (2.3) jest równa długości składowej wektora falowego \vec{k}_1 , równoległej do granicy rozdziału ośrodków (rys. 2.1a), Natomiast prawa strona tego równania jest równa długości składowej wektora falowego \vec{k}_2 równoległej do granicy rozdziału ośrodków. Można zatem prawo Snella zapisać w postaci:

$$(\vec{k}_1)_{\parallel} = (\vec{k}_2)_{\parallel}. \quad (2.4)$$

Równanie to wyraża prawo zachowania składowej stycznej wektora falowego podczas załamania. Składowa styczna wektora falowego jest również zachowana podczas odbicia. Gdy światło pada na granicę dwóch ośrodków, od strony ośrodka o wyższym współczynniku załamania, to dla odpowiednio dużych kątów padania, powyżej kąta granicznego $\alpha_{gr} = \arcsin(n_2/n_1)$ zachodzi zjawisko *całkowitego wewnętrznego odbicia* (rys. 2.1b). Kąt graniczny α_{gr} to maksymalny kąt padania, dla którego zachodzi jeszcze załamanie, z tym, że promień załamany ślizga się po granicy rozdziału ośrodków.

Optyka geometryczna może być wykorzystywana jedynie do opisu propagacji wiązek światła. Dla opisu przepływu energii, a w szczególności śledzenia amplitud fal i ich faz konieczne jest posługiwanie się optyką falową, u podstaw której stoją równania Maxwella. Dla ogólnego przypadku, pola fal elektromagnetycznych na granicy dwóch ośrodków zilustrowano na rysunku 2.2, odpowiednio dla polaryzacji TE (rys.2.2a) i dla polaryzacji TM (rys. 2.2b) [78]. Związki pomiędzy fazami, amplitudami oraz natężeniami fal padającej (1), odbitej (1') i załamanej (2) wyznaczane są z równań Maxwella i z warunków granicznych. Rys. 2.2a przedstawia amplitudy pól elektromagnetycznych dla polaryzacji TE. Wektor natężenia pola elektrycznego \vec{E} jest prostopadły do płaszczyzny padania, natomiast wektor magnetyczny \vec{H} leży w tej płaszczyźnie. Z równań Maxwella wynika, że na granicy rozdziału ośrodków zachodzi ciągłość składowych stycznych pól elektrycznego i magnetycznego.



Rys. 2.2 Pola elektromagnetyczne fal na granicy ośrodków odpowiednio dla polaryzacji prostopadłej elektrycznej TE (a) i prostopadłej magnetycznej TM (b). Na podstawie [78].

Dla polaryzacji TE (rys. 2.2a) warunek ciągłości składowych stycznych pola elektrycznego \vec{E} ma postać:

$$E_1 + E'_1 = E_2 + E'_2. \quad (2.5)$$

Natomiast dla pola magnetycznego \vec{H} , przy uwzględnieniu związku:

$$\vec{E} = -\frac{i}{\omega \epsilon_0} \vec{k} \times \vec{H}, \quad (2.6)$$

z warunku ciągłości jego składowych stycznych otrzymuje się:

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} (E_1 + E'_1) \cos \alpha_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} (E_2 + E'_2) \cos \alpha_2. \quad (2.7)$$

Współczynniki transmisji (t_{TE}) przez granicę rozdziału ośrodków i odbicia (r_{TE}) od granicy rozdziału ośrodków są definiowane jako:

$$t_{TE} = \left(\frac{E_2}{E_1} \right) \quad r_{TE} = \left(\frac{E'_1}{E_1} \right) \quad (2.8)$$

Uwzględniając warunki ciągłości (2.5) (2.7) dla pola elektrycznego, ostatecznie otrzymuje się wyrażenia na współczynniki odbicia i transmisji dla fali o polaryzacji TE [79]:

$$r_{1,2}^{TE} = \frac{n_1 \cos \alpha_1 - n_2 \cos \alpha_2}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2}, \quad (2.9)$$

$$t_{1,2}^{TE} = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2}. \quad (2.10)$$

Wzory te nazwane są amplitudowymi wzorami Fresnela dla polaryzacji TE.

Rysunek 2.2b przedstawia odbicie i załamanie fali TM na granicy ośrodków. Wektor natężenia pola elektrycznego \vec{E} leży w płaszczyźnie padania, a wektor natężenia pola magnetycznego \vec{H} jest do niej prostopadły. Warunki ciągłości składowych stycznych pola elektrycznego i magnetycznego, tj.: wektorów \vec{E}_x i \vec{H}_x na powierzchni rozdziału są w postaci:

$$(E_1 + E'_1) \cos \alpha_1 = (E_2 + E'_2) \cos \alpha_2 \quad (2.11)$$

i

$$\sqrt{\frac{\epsilon_1}{\mu_1}} (E_1 - E'_1) = \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\mu_2}} (E_2 - E'_2), \quad (2.12)$$

gdzie wzór otrzymano uwzględniając związek (2.6). Tak samo jak w przypadku fali TE, jeśli światło pada na granicę rozdziału ośrodków 1 i 2 od strony ośrodka 1, to współczynniki transmisji i odbicia wynoszą:

$$t_{TM} = \left(\frac{E_2}{E_1} \right) \quad r_{TM} = \left(\frac{E_1'}{E_1} \right) \quad (2.13)$$

Natomiast po uwzględnieniu warunków ciągłości (2.11), (2.12) amplitudowe współczynniki odbicia i transmisji dla fali o polaryzacji TM są postaci [79]:

$$r_{1,2}^{TM} = \frac{n_2 \cos \alpha_1 - n_1 \cos \alpha_1}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_1}, \quad (2.14)$$

$$t_{1,2}^{TM} = \frac{2n_1 \cos \alpha_1}{n_2 \cos \alpha_1 + n_1 \cos \alpha_2}. \quad (2.15)$$

Z amplitudowych współczynników Fresnela wyznaczane są energetyczne współczynniki odbicia R i transmisji T :

$$R_{TE} = |r_{TE}|^2, \quad (2.16)$$

$$R_{TM} = |r_{TM}|^2. \quad (2.17)$$

Z zasady zachowania energii wynika, że w przypadku ośrodka pozbawionego absorpcji $T = 1 - R$.

Ponieważ współczynniki załamania mają charakter dyspersyjny, to jak wynika z powyższych wzorów, zarówno współczynniki transmisji T , jak i odbicia R zależą od długości fali świetlnej, jej polaryzacji oraz kąta padania na granicę ośrodków. Zależność współczynnika odbicia od polaryzacji światła oznacza w ogólnym przypadku, że w wyniku odbicia następuje zmiana stanu jego polaryzacji. W polaryzacji wiązki odbitej zawarta jest zatem informacja o właściwościach struktury, od której nastąpiło odbicie. Zjawisko zmiany polaryzacji światła w wyniku odbicia to stanowi podstawę elipsometrii, która jest powszechnie stosowaną techniką pomiarową w optycznej charakteryzacji cienkich warstw. Elipsometrię stosowałam rutynowo w badaniach wytwarzanych przeze mnie warstw.

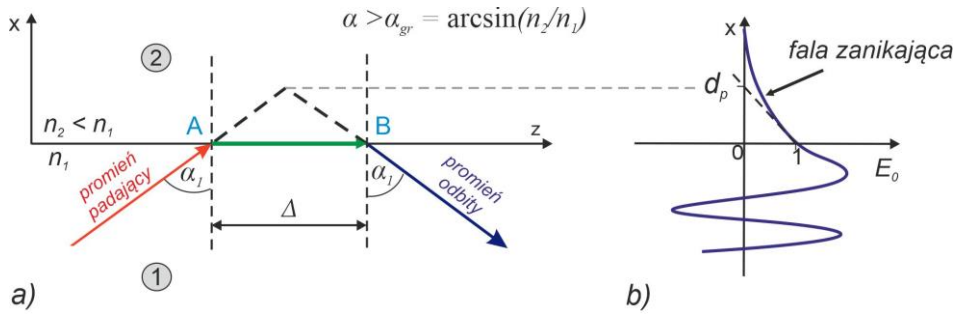
W szczególnym przypadku, gdy światło pada prostopadłe na granicę ośrodków ($\alpha_i=0$), jego polaryzacje nie są rozróżnialne i wówczas współczynniki odbicia i transmisji są odpowiednio równe:

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (2.18)$$

$$T = \frac{4n_1 n_2}{(n_1 + n_2)^2}. \quad (2.19)$$

Pomiary spektralne współczynników transmisji i odbicia (transmitancji i reflektancji) dla struktur warstwowych wykonywałam w sposób rutynowy w trakcie realizacji mojej pracy doktorskiej.

Jeżeli na granicę ośrodków pada wąska wiązka światła od strony ośrodka o większym współczynniku załamania, to podczas zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia, jej punkt odbicia jest przesunięty względem punktu padania, co zilustrowano na rys. 2.3a. Efekt ten jest obserwowalny eksperymentalnie i nosi nazwę efektu *Goosa-Hänchena* [80,81].



Rys.2.3 Efekt Goosa–Hänchena (a) i amplituda pola elektrycznego fali podczas całkowitego wewnętrznego odbicia (b).

Jednocześnie podczas całkowitego wewnętrznego odbicia, moc fali świetlnej rozchodzi się wzdłuż granicy rozdziałów (od punktu A do punktu B, rys.2.3a), a pole elektryczne fali wnika do ośrodka o niższym współczynniku załamania, tak jak pokazano to na rys. 2.3b. Fala wnikająca do ośrodka 2 nazwana jest falą zanikającą (zamiennie używa się pojęcia pole zanikające), a jej amplituda w ośrodku 2 zanika eksponentalnie ze stałą zaniku zależną od polaryzacji. Głębokość wnikania tej fali są odpowiednio równe:

dla polaryzacji TE:

$$d_p^{TE} = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha_1 - n_2^2}}, \quad (2.20)$$

dla polaryzacji TM:

$$d_p^{TM} = \frac{n_2^2}{n_1^2 \sin^2 \alpha_1 - n_2^2 \cos^2 \alpha_1} \cdot d_p^{TE}. \quad (2.21)$$

Głębokość d_p wnikania fali zanikającej definiowana jest jako głębokość, na której amplituda jest e -krotnie mniejsza od amplitudy na powierzchni rozdziału ośrodków. Gdy ośrodek 2 jest ośrodkiem absorpcyjnym, to w wyniku absorpcji podczas odbicia fali następuje również zmniejszenie jej amplitudy. Jeśli w pewnej odległości, mniejszej od głębokości d_p penetracji pola zanikającego, pewien obszar ośrodka „2” (rys.2.3a) zostanie wypełniony materiałem o współczynniku załamania $n_3 > n_2$, to wówczas podczas całkowitego wewnętrznego odbicia będzie zachodził przepływ mocy optycznej do ośrodka o współczynniku załamania n_3 . Efekt ten nosi nazwę efektu tunelowego i jest podstawą działania sprzęgaczy pryzmatycznych [79,85] oraz sprzęgaczy kierunkowych [79, 86, 87].

Z efektem Goosa- Hänchena związany jest skok fazy podczas całkowitego wewnętrznego odbicia. Gdy w ośrodku 2 zachodzą zmiany współczynnika załamania to wpływają one na skoki fazy podczas całkowitego wewnętrznego odbicia. Efekt ten stanowi podstawę techniki pomiarowej zwanej *Spektroskopią Pola Zanikającego*. Zjawisko to stanowi podstawę działania wielu sensorów chemicznych i biochemicznych. Podczas przemieszczenia Goosa- Hänchena następuje zmiana fazy fali Φ_{12} , która wyznaczana jest z równań Fresnela. Zmiany te określone są wzorem:

$$\Phi_{12} = -2 \arctg \left[\left(\frac{n_1}{n_2} \right)^\rho \frac{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha_1 - n_2^2}}{n_1 \cos \alpha_1} \right], \quad (2.22)$$

gdzie: $\rho = \begin{cases} 0 & \text{dla polaryzacji TE} \\ 2 & \text{dla polaryzacji TM} \end{cases}$

Wielkość przesunięcia Goosa- Hänchena wynosi [82]:

$$\Delta = 2 \frac{d\phi_{1,2}}{dk_z}, \quad (2.23)$$

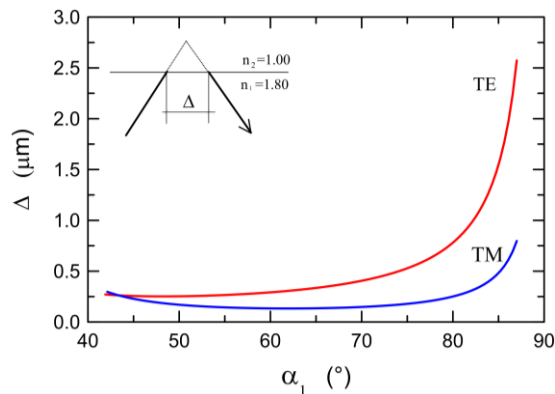
gdzie: $\phi_{1,2}$ jest skokiem fazy podczas odbicia na granicy ośrodków 1 i 2, natomiast k_z to długość składowej stycznej wektora falowego. Znając zmiany fazy fal podczas całkowitego wewnętrznego odbicia można wyznaczyć odpowiednie ich przestrzenne przemieszczenia. Dla wiązki światła o polaryzacji prostopadłej (*ang. transverse electric*, TE) przesunięcie Goosa- Hänchena wynosi:

$$\Delta^{TE} = \frac{2}{k_o} \frac{\operatorname{tg} \alpha_1}{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha_1 - n_2^2}}, \quad (2.24)$$

a dla polaryzacji równoległej (*ang. transverse magnetic*, TM):

$$\Delta^{TM} = \frac{2}{k_o} \frac{n_2^2 \operatorname{tg} \alpha_1}{\sqrt{n_1^2 \sin^2 \alpha_1 - n_2^2 (n_1^2 \sin^2 \alpha_1 - n_2^2 \cos^2 \alpha_1)}}. \quad (2.25)$$

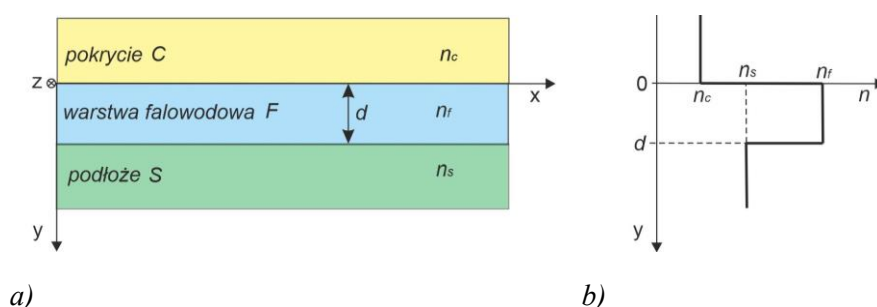
Przesunięcia Goosa- Hänchena wiązek światła dla obu polaryzacji TE i TM w funkcji kąta padania α są zilustrowane na rys.2.4. Jak widać, dla kątów α bliskich kąta granicznego α_{gr} przesunięcia Δ rosną do nieskończoności. Z prawa Snella wynika, że dla kąta granicznego $\alpha = \alpha_{gr}$ promień załamany ślizga się po granicy ośrodków, a to oznacza, że jego odbicie zachodzi w nieskończoności. Drugi przypadek tj. gdy $\alpha = 90$ oznacza, że promień padający rozchodził się w płaszczyźnie rozdzielającej ośrodki. Przesunięcie Goosa-Hänchena można wykorzystać do rozdzielania niespolaryzowanej wiązki światła na dwie wiązki o polaryzacjach prostopadłych.



Rys.2.4 Wpływ kąta padania wiązki na przesunięcie Goosa- Hänchena.

2.2 Światłowod planarny

Światłowod jest to element optyczny pozwalający prowadzić światło w sposób ukierunkowany na znaczne odległości dzięki zjawisku całkowitego wewnętrznego odbicia [77, 79]. Najprostszym światłowodem jest światłowod planarny płaski (ang. *slab waveguide*), który jest strukturą trójwarstwową, tak jak przedstawiono to na rys. 2.5a. Na podłożu S o współczynniku załamania n_s jest osadzona warstwa falowodowa F o współczynniku załamania n_f i grubości d , nad która znajduje się pokrycie C o współczynniku załamania n_c . Profil współczynnika załamania tej struktury jest przedstawiony na rys. 2.5b. Współczynniki załamania poszczególnych warstw spełniają warunki $n_s \leq n_f$.

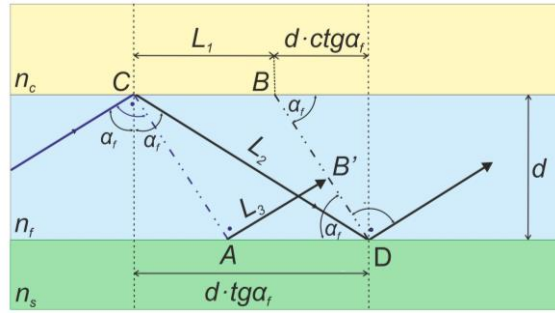


Rys. 2.5 Struktura trójwarstwowa światłowodu planarnego (a), profil współczynnika załamania struktury (b).

Propagację światła w takiej strukturze trójwarstwowej można opisać z wykorzystaniem optyki geometrycznej. W tym celu korzysta się z tzw. modelu *zyg-zak* (rys.2.6). Na rys. 2.6 zobrazowana jest idea modelu *zyg-zak* propagacji światła w strukturze trójwarstwowej. Na rysunku pokazany jest bieg promienia w strukturze trójwarstwowej. Z promieniem padającym na punkt C związana jest płaszczyzna fazowa, przechodząca przez punkty C i A. W punkcie C promień ten doznaje całkowitego wewnętrznego odbicia, po czym przechodząc przez warstwę ponownie ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu w punkcie D. Po odbiciu w punkcie D, z promieniem tym związana jest płaszczyzna fazowa przechodząca przez punkty D i B. Podczas całkowitego wewnętrznego odbicia w punktach C i D, fala której propagacja ilustrowana jest promieniem, doznaje w tych punktach skokowych zmian fazy ($2\phi_c$ i $2\phi_s$), związanych z efektem Goosa- Hänchena, (wzory 2.22). Fala o płaszczyźnie fazowej przechodzącej przez punkty A i C po pokonaniu odcinka L_3 będzie interferować z falą o płaszczyźnie fazowej przechodzącej przez punkty D i B, która dwukrotnie doznała całkowitego wewnętrznego odbicia i pokonała odcinek drogi L_3 . Jeśli różnica faz pomiędzy tymi falami będzie wielokrotnością 2π , co wyraża równanie:

$$k_0 n_f (L_2 - L_3) + 2\phi_{FC} + 2\phi_{FS} = 2m\pi \quad (2.26)$$

to fale te będą się wzmacniać. Tutaj $m=0, 1, 2, 3, \dots$ jest rzędem interferencji [77, 83, 84].

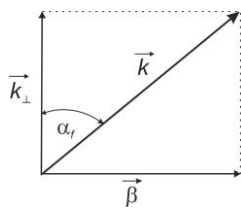


Rys.2.6 Model zyg-zak propagacji światła w światłowodzie planarnym [79].

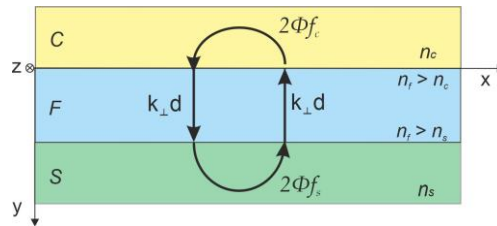
Uwzględniając związki trygonometryczne (rys.2.6) równanie (2.26) przyjmuje postać:

$$2k_0 d n_f \cos \alpha_f + 2\Phi_{fc} + 2\Phi_{fs} = 2m\pi. \quad (2.27)$$

Równanie to jest spełnione tylko dla dyskretnej wartości kąta α_f . Oznacza to, że promienie w warstwie falowodowej mogą propagować się na znaczne odległości jedynie pod ściśle określonymi kątami, dla których spełnione jest równanie (2.27).



a)



b)

Rys. 2.7 Składowe wektora falowego \vec{k} (a) i schemat powstawania fali stojącej w światłowodzie planarnym (b).

Rozkładając wektor falowy \vec{k} na składową prostopadłą \vec{k}_\perp i równoległą $\vec{\beta}$ (rys.2.7a) można zapisać:

$$2k_0 d n_f \cos \alpha_f = 2dk_\perp = 2d \sqrt{k_0^2 n_f^2 - \beta^2}, \quad (2.28)$$

gdzie: $d \sqrt{n_f^2 k_0^2 - \beta^2}$ jest zmianą fazy przy przejściu fali przez warstwę falowodową. W strukturze falowodowej, na kierunku poprzecznym tworzy się fala stojąca, co zilustrowano na rys.2.7b. Widać zatem, że w warstwie falowodowej mogą się rozchodzić jedynie takie promienie, dla których na kierunku poprzecznym powstają fale stojące. Promienie takie nazywane są modami prowadzonymi a odpowiadające im wartości m nazywane są rzędami modów. Jest to definicja modu prowadzonego w ujęciu optyki geometrycznej. Składowa podłużna wektora falowego $\vec{\beta}$ nazywana jest wektorem propagacji a jego wartość β jest to stała propagacji. Łatwo zauważyć, że stała propagacji jest równa:

$$\beta = n_f k_0 \cdot \sin \alpha_f, \quad (2.29)$$

co zapisuje się również jako:

$$\beta = N k_0, \quad (2.30)$$

gdzie N jest efektywnym współczynnikiem załamania. Obok stałej propagacji β jest to drugi podstawowy parametr charakteryzujący propagację światła w światłowodach planarnych. Parametrów tych można używać zamiennie. Jednakże w praktyce wygodniej jest posługiwać się efektywnym współczynnikiem załamania, gdyż dla modów prowadzonych jest on mniejszy od współczynnika załamania warstwy falowodowej n_f i jednocześnie większy od większego ze współczynników załamania podłoża n_s i pokrycia n_c .

Skoki fazy podczas całkowitego wewnętrznego odbicia, odpowiednio na granicach warstwa falowodowa - podłoże i warstwa falowodowa – pokrycie, mając na uwadze (2.22) można zapisać jako: dla polaryzacji TE:

$$2\phi_{fc}^{(TE)} = -2 \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{N^2 - n_c^2}{n_f^2 - N^2}}, \quad (2.31)$$

$$2\phi_{fs}^{(TE)} = -2 \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{N^2 - n_s^2}{n_f^2 - N^2}}, \quad (2.32)$$

dla polaryzacji TM:

$$2\phi_{fc}^{(TM)} = -2 \operatorname{arctg} \left[\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^2 \sqrt{\frac{N^2 - n_c^2}{n_f^2 - N^2}} \right], \quad (2.33)$$

$$2\phi_{fs}^{(TM)} = -2 \operatorname{arctg} \left[\left(\frac{n_f}{n_s} \right)^2 \sqrt{\frac{N^2 - n_s^2}{n_f^2 - N^2}} \right]. \quad (2.34)$$

Po uwzględnieniu tych wyrażeń na skoki fazy oraz związku (2.28), z równania (2.27) otrzymuje się:

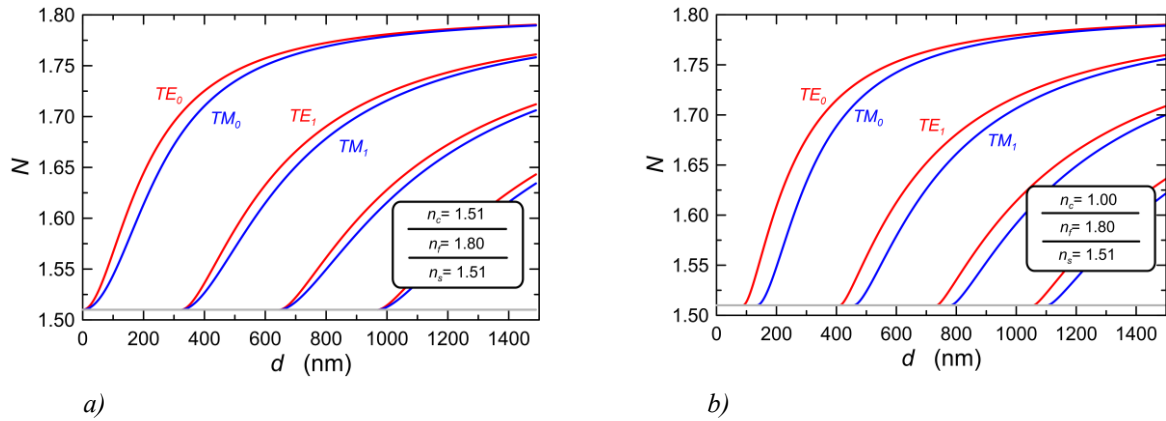
$$\operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{N^2 - n_s^2}{n_f^2 - N^2}} \right) + \operatorname{arctg} \left(\sqrt{\frac{N^2 - n_c^2}{n_f^2 - N^2}} \right) = dk_0 \sqrt{n_f^2 - N^2} + m\pi, \quad (2.35)$$

dla fali o polaryzacji TE.

$$\operatorname{arctg} \left[\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^2 \sqrt{\frac{N^2 - n_s^2}{n_f^2 - N^2}} \right] + \operatorname{arctg} \left[\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^2 \sqrt{\frac{N^2 - n_c^2}{n_f^2 - N^2}} \right] = dk_0 \sqrt{n_f^2 - N^2} + m\pi, \quad (2.36)$$

dla fali o polaryzacji TM.

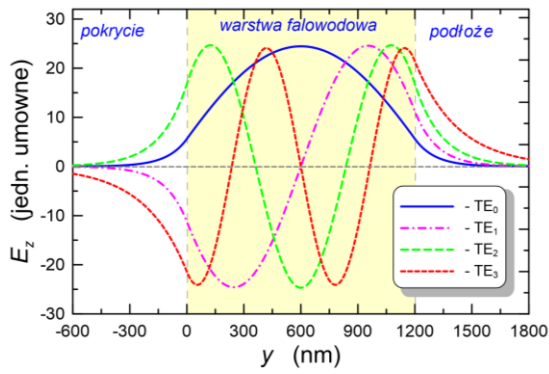
Równania te nazywają się równaniami charakterystycznymi światłowodu planarnego płaskiego o jednorodnych współczynnikach załamania (rys.2.5b). Nazywane są też równaniami synchronizmu fazowego. Z równań charakterystycznych wyliczane są charakterystyki modowe, tj. zależności efektywnych współczynników załamania N od grubości d warstwy falowodowej. Równania (2.35) i (2.36) są równaniami nieliniowymi i są one na ogół rozwiązywane metodami numerycznymi w sposób przybliżony, aczkolwiek z dowolnie wysoką dokładnością.



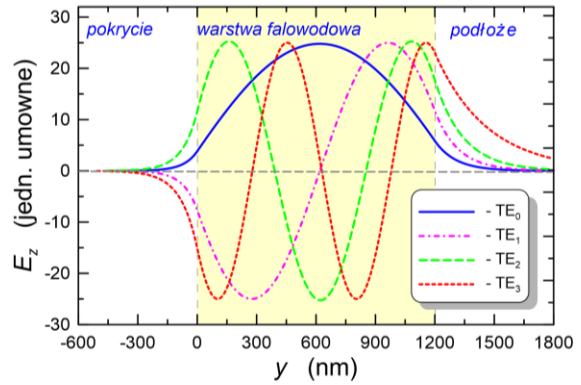
Rys. 2.8 Charakterystyki modowe światłowodu symetrycznego (a) i asymetrycznego (b). Długości fali $\lambda = 632.8$ nm, współczynniki załamania jak na rysunkach.

Przykładowe charakterystyki modowe, wyliczone dla planarnego światłowodu symetrycznego i asymetrycznego przedstawiono odpowiednio na rysunkach 2.8a i 2.8b. Obliczenia wykonano dla długości fali $\lambda = 632.8$ nm i współczynników załamania warstw takich, jak zapisano na rysunkach. Liniami czerwonymi wykreślono charakterystyki modowe dla polaryzacji TE , natomiast liniami niebieskimi wykreślono charakterystyki modowe dla polaryzacji TM . Widać, że dla światłowodu symetrycznego, dla każdego rzędu modu grubości odcięcia są takie same dla obu polaryzacji. Grubości odcięcia modów podstawowych TE_0 i TM_0 są zerowe, co oznacza, że mody te przestaną być prowadzone (zostaną odcięte), gdy warstwa falowodowa przestanie fizycznie istnieć. Grubości odcięcia modów pierwszego rzędu TE_1 i TM_1 wynoszą 323,25 nm. Natomiast w przypadku światłowodu asymetrycznego (rys.2.8b), grubości odcięcia modów podstawowych TE_0 i TM_0 są różne od zera, zależne od polaryzacji i wynoszą odpowiednio 88,5 nm i 135,0 nm. Poniżej tych grubości, światło w strukturze nie jest prowadzone. Grubości odcięcia modów pierwszego rzędu TE_1 i TM_1 wynoszą odpowiednio 411,75 nm i 458,25 nm. Dla większych grubości warstwy falowodowej światłowód jest wielomodowy, natomiast dla mniejszych grubości i jednocześnie większych od grubości odcięcia modów podstawowych TE_0 , TM_0 światłowód jest jednomodowy.

Z rozwiązania równania falowego dla struktury światłowodowej wyliczane są rozkłady pól elektromagnetycznych modów prowadzonych, tj. rozkłady pól modowych. Rozkłady takie, które mogą się rozchodzić w światłowodzie na znaczne odległości też nazywane są modami. Jest to definicja modu w ujęciu optyki falowej. Przykładowe rozkłady o pola elektrycznego E_z , wyliczone dla światłowodów; symetrycznego i asymetrycznego są przedstawione odpowiednio na rysunkach 2.9a i 2.9b. W światłowodzie symetrycznym rozkłady pól modów parzystego rzędu m mają kształty funkcji parzystych a rozkłady modów nieparzystych rzędów m mają kształty funkcji nieparzystych. Natomiast w przypadku światłowodu asymetrycznego kształty rozkładów pól modowych są inne niż w światłowodzie symetrycznym. Szczególnie jest to widoczne przy porównaniu pól zanikających w pokryciu. W światłowodzie symetrycznym pola głębiej wnikają niż w przypadku światłowodu asymetrycznego o współczynniku załamania pokrycia $n_c = 1,00$. Jak widać współczynnik załamania pokrycia ma wpływ na głębokość wnikania do niego pola zanikającego, zgodnie ze wzorami (2.20) i (2.21).



a)



b)

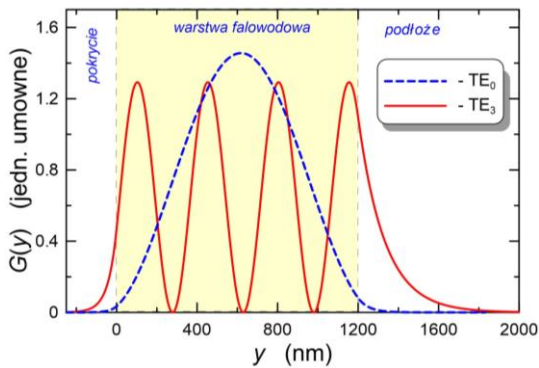
Rys. 2.9 Unormowane rozkłady amplitud pole elektrycznego E_y dla symetrycznej trójwarstwowej struktury światłowodowej $n_c/n_f/n_s=1,51/1,80/1,51$ (a) i dla struktury asymetrycznej $n_c/n_f/n_s=1,00/1,80/1,51$ (b). Obliczenia wykonane dla długości fali $\lambda=632,8$ nm.

Znając rozkłady pól modowych można wyliczyć moce prowadzone przez mody propagujące się na kierunku „x”. Wielkość przepływającej mocy na kierunku „x” określona jest x-ową składową wektora Poyntinga:

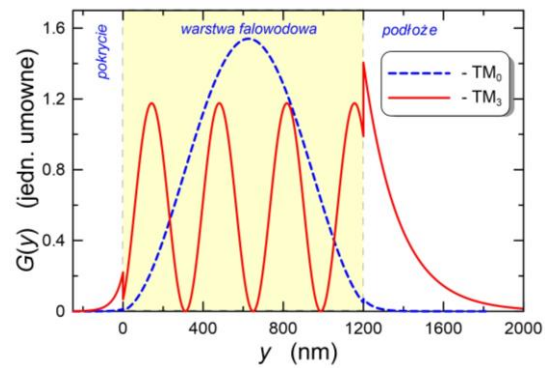
$$P = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (\vec{E} \times \vec{H}^*)_x dydz, \quad (2.37)$$

stąd po uwzględnieniu:

$$\vec{H} = \frac{1}{\omega\mu_0} \vec{k} \times \vec{E}, \quad (2.38)$$



(a)



(b)

Rys. 2.10 Rozkłady gęstości mocy modów zerowego i trzeciego rzędu w trójwarstwowej asymetrycznej strukturze światłowodowej dla polaryzacji TE (a) i TM (b). Obliczenia wykonane dla długości fali $\lambda=632,8$ nm.

otrzymuje się:

$$P_{TE} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\beta}{\omega\mu_0} \int_{-\infty}^{\infty} E_z^2 dy, \quad (2.39)$$

oraz

$$P_{TM} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\beta}{\omega\epsilon_0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{n^2} E_z^2 dy. \quad (2.40)$$

Są to wyrażenie na moce, jakie są transmitowane w modach prowadzonych na jednostkową długość warstwy falowodowej na kierunku „z”. Rozkłady gęstości mocy $G(y)$ modów podstawowych ($m=0$)

i modów 3-ciego rzędu, dla światłowodu symetrycznego i asymetrycznego pokazane są odpowiednio na rysunkach 2.10a i 2.10b. Gęstości mocy zdefiniowana jest wyrażeniem:

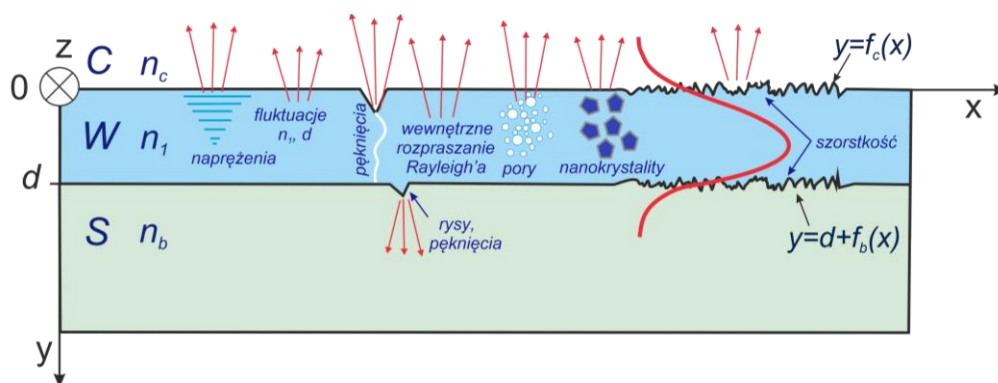
$$P_{TE, TM} = \int_{-\infty}^{\infty} G(y) dy. \quad (2.41)$$

Dla polaryzacji TE rozkłady gęstości mocy na granicach warstwa falowodowa – pokrycie, podłoże mają gładki przebieg, podczas gdy dla polaryzacji TM na granicach tych widoczne są skoki gęstości mocy, co jest efektem skoków współczynników załamania (2.40).

Wyniki obliczeń prezentowanych w tej sekcji zostały otrzymane z użyciem autorskich programów promotora.

2.3 Źródła strat optycznych w światłowodzie planarnym

Światło rozchodząc się w światłowodzie traci energię na skutek absorpcji i rozpraszania. Straty absorpcyjne w warstwach falowodowych niezawierających domieszek aktywnych występują przeważnie w sąsiedztwie krawędzi absorpcji, które położone są zazwyczaj w zakresie UV. Krawędzie absorpcji można wyznaczyć na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. Straty spowodowane absorpcją na jonach OH⁻ w przypadku światłowodów planarnych, w przeciwieństwie do światłowodów włóknistych, są na ogół bardzo małe, ze względu na krótkie odcinki propagacji światła. Potencjalne źródła strat sygnału optycznego, jakie mogą wystąpić w warstwach falowodowych powyżej krawędzi absorpcji przedstawiono na rys. 2.11 [31].



Rys. 2.11 Źródła strat w światłowodzie planarnym [31]. S – podłoże, W – warstwa falowodowa, C – pokrycie.

Źródła strat w światłowodzie planarnym mogą być umiejscowione w objętości materiału warstwy falowodowej lub na jej powierzchni a ich obecność może być niepożądanym efektem procesów technologicznych, bądź wynikać z właściwości samego materiału, które w pewnym stopniu też są kształtowane w procesach technologicznych. Niepożądanymi efektami mechanicznej obróbki podłoża S (szlifowanie i polerowanie) mogą być rysy, pęknięcia czy wylupania. Nawet najbardziej staranne polerowanie podłoża, np. polerowanie chemiczne nie eliminuje szorstkości jego powierzchni, może jedynie ją zmniejszyć. W procesach wygrzewania warstw może dojść do ich pęknięcia i mogą powstać naprężenia mechaniczne, będące następstwem skurczu materiału warstwy. Mogą wystąpić również niejednorodności grubości i współczynnika załamania. Niejednorodności materiału warstwy na poziomie cząsteczkowym są źródłem wewnętrznego rozpraszania Rayleigh'a. Rozpraszanie to wyznacza dolną granicę strat optycznych w warstwie falowodowej. Szczątkowe pory w materiałach mezoporowatych oraz nanokrystality, stanowiąc zaburzenia jednorodności materiału warstwy są również źródłami rozpraszania światła. Ze względu na nanometrowe rozmiary porów i nanokrystalitów

rozpraszanie światła na nich ma charakter rozpraszania Rayleigh'a. Szorstkie powierzchnie graniczne warstwy falowodowej również powodują rozpraszanie światła i również mają charakter rozpraszania Rayleigh'owskiego.

Rozpraszanie światła na rysach i wylupaniach podłoża oraz na pęknięciach warstwy falowodowej ze względu na ich rozmiary ($>\lambda$) mają na ogół charakter rozpraszania Mie. Obecność takich defektów można łatwo stwierdzić w wizualnej ocenie pobudzonej warstwy falowodowej. Takie defekty można wyeliminować poprzez poprawę procesów technologicznych. Jednakże wykonanie podłoża szklanego pozbawionego defektów powierzchniowych i o niskiej szorstkości jest bardzo trudną operacją techniczną.

Niejednorodności grubości i współczynnika załamania można zidentyfikować w ocenie wizualnej poprzez obserwację jednorodności barwy interferencyjnej warstwy. Zmiany grubości warstwy o pojedyncze nanometry mogą już być widziane jako zmiany odcienia barwy interferencyjnej. Niejednorodność optyczna warstwy może być łatwo wykryta na podstawie spektrofotometrycznych pomiarów odbiciowych [51, 88].

W warstwach falowodowych dobrej jakości, z dala od krawędzi absorpcji, jedynymi źródłami strat optycznych pozostają:

- ❖ wewnętrzne rozpraszanie Rayleigh'a,
- ❖ rozpraszanie Rayleigh'a-Mie na porach i nanokrystalitach,
- ❖ rozpraszanie na szorstkich powierzchniach granicznych warstwy falowodowej.

Zatem straty optyczne w warstwie falowodowej możemy zapisać jako:

$$\alpha = \alpha_{Ri} + \alpha_p + \alpha_{n-k} + \alpha_r, \quad (2.42)$$

gdzie: α_{Ri} – wewnętrzne straty rozproszeniowe Rayleigh'a, α_p – straty Rayleigh'a-Mie na porach, α_{n-k} – straty Rayleigh'a-Mie na nanokrystalitach oraz α_r – straty rozproszeniowe na szorstkich powierzchniach granicznych warstwy falowodowej.

Wewnętrzne straty rozproszeniowe Rayleigh'a wynoszą $\alpha_{Ri} = 4,343 \times \mu_B$ w dB/cm. Współczynnik tłumienia μ_B jest dany wyrażeniem [89, 90]:

$$\mu_B = \frac{8\pi^3}{3} k_B T n_1^8 p^2 \beta_T \cdot \frac{1}{\lambda^4}, \quad (2.43)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, T jest temperaturą w skali bezwzględnej, n_1 jest współczynnikiem załamania, β_T jest izotermicznym współczynnikiem ściśliwości a λ jest długością fali. Widać stąd, że wewnętrzne straty rozproszeniowe Rayleigh'a silnie zależą od współczynnika załamania warstwy falowodowej (w ósmej potędze), jak również i silnie zależą od długości fali λ (w czwartej potędze). Straty te silnie rosną wraz ze zmniejszaniem długości fali. Wszystkie straty, których źródłem są centra rozpraszające o kształcie kulistym i wymiarach znacznie mniejszych od długości fali są proporcjonalne do $1/\lambda^4$. O stratach takich mówi się, że mają charakter strat Rayleigh'owskich.

Straty rozpraszeniowe Rayleigh-Mie można wyliczyć korzystając z modelu zaproponowanego przez R. M. Almeida i współpracowników [91]. Model ten zakłada rozpraszanie światła na kulistych, nieabsorbujących cząstkach o tych samych wymiarach, których średnice są znacznie mniejsze od długości fali. Cząstkami tymi mogą być nanokrystality lub pory o nanometrowych rozmiarach. Zgodnie z tym modelem współczynnik strat rozproszeniowych jest postaci:

$$\mu_{p,n-c} = 389,6 \left(\frac{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 + 2} \right) f_{p,n-c} \frac{D_{p,n-c}^3}{\lambda^4}, \quad (2.43)$$

gdzie $D_{p,n-c}$ jest średnicą porów/nanokrystalitów, $f_{p,n-c}$ jest częścią objętości materiału zajmowaną odpowiednio przez pory lub nanokrystality, n_1 jest współczynnikiem załamania matrycy, w której osadzone są pory/nanokrystality. Straty optyczne są równe:

$$\alpha_{p,n-c} = 4,343 \mu_{p,n-c} \int_0^d G(y) dy, \quad (2.44)$$

gdzie $G(y)$ jest rozkładem gęstości mocy unormowanym do mocy jednostkowej.

Straty rozproszeniowe na szorstkich powierzchniach granicznych warstwy falowodowej są dobrze opisywane powszechnie stosowanym modelem Lacey'a i Payne'a [92], w którym dla polaryzacji TE współczynnik tłumienia wynikający ze strat rozproszeniowych wynosi [31]:

$$\mu_\xi = \frac{\sqrt{2}}{2} \Phi_\xi^2 \Delta_\xi^2 n_1^3 k_0^3 \sigma_\xi^2 L_{c,\xi} \Gamma(\beta, L_{c,\xi}) \quad , \quad (2.45)$$

gdzie amplituda modowa $\Phi(y)$ spełnia warunek:

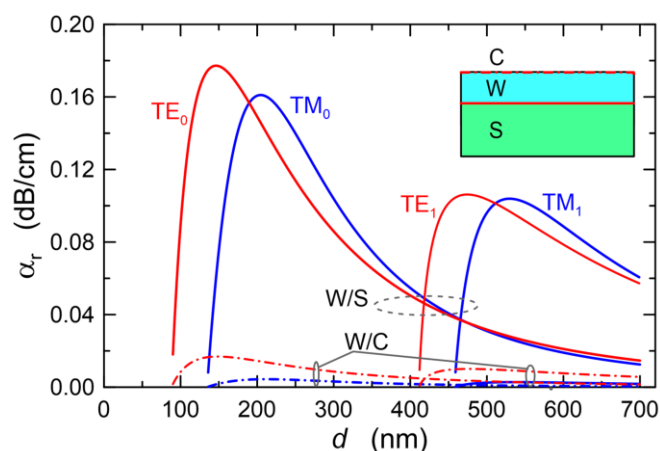
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi^2(y) dy = 1. \quad (2.46)$$

W (2.45) wielkość Φ_ξ^2 jest gęstością mocy na powierzchni granicznej warstwy falowodowej, odpowiednio z pokryciem (indeks $\xi=c$) lub z podłożem (indeks $\xi=b$). W równaniu tym $\Delta_\xi = \frac{(n_1^2 - n_\xi^2)}{(2n_1^2)}$ jest kontrastem współczynnika załamania warstwy falowodowej, $k_0 = 2\pi/\lambda$ jest liczbą falową a $\beta = Nk_0$ jest stałą propagacji. Ponadto [31]:

$$\Gamma(\beta, L_{c,\xi}) = \left[\frac{(4\beta^2 L_{c,\xi}^2 + Q_\xi^2)^{\frac{1}{2}} + Q_\xi}{4\beta^2 L_{c,\xi}^2 + Q_\xi^2} \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.47)$$

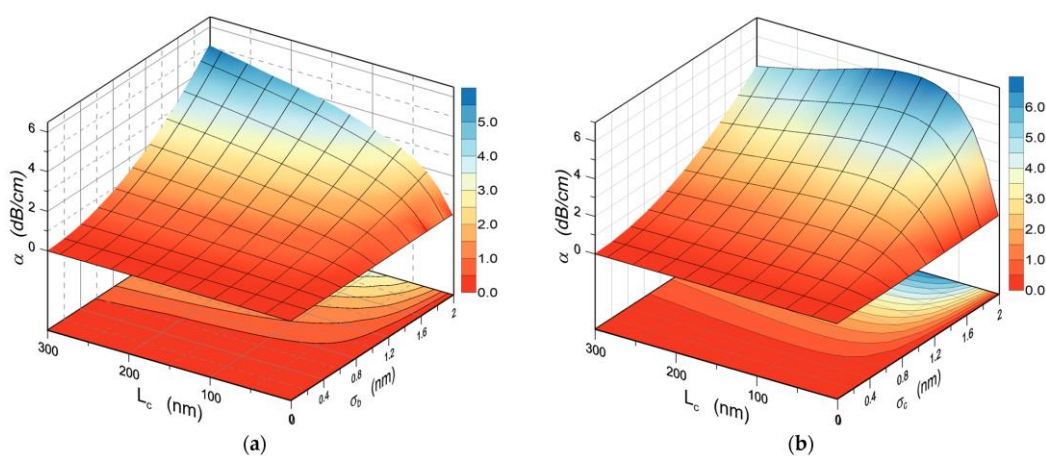
gdzie $Q_\xi = 1 - L_{c,\xi}^2 \gamma_\xi^2$, $\gamma_\xi^2 = \beta^2 - n_\xi^2 k_0^2$. Straty rozproszeniowe na szorstkiej powierzchni warstwy falowodowej (w dB/cm) wynoszą $\alpha_\xi = 4.343 \mu_\xi$. Z równania (2.45) widać, że straty rozproszeniowe na szorstkiej powierzchni warstwy falowodowej są proporcjonalne do gęstości mocy prowadzonej przez mod na tej powierzchni, do kwadratu współczynnika załamania warstwy falowodowej, do współczynnika załamania warstwy falowodowej n_1 w trzeciej potęgę, do szorstkości powierzchni warstwy falowodowej σ_ξ (ang. *root mean square roughness*) w kwadracie, do długości autokorelacyjnej $L_{c,\xi}$ oraz do wartości parametru $\Gamma(\beta, L_{c,\xi})$. Wartość parametru $\Gamma(\beta, L_{c,\xi})$ maleje od $\sqrt{2}$ do 0,6 wraz ze wzrostem długości autokorelacyjnej $L_{c,\xi}$. Jednocześnie funkcja ta bardzo słabo zależy od grubości warstwy falowodowej. Wpływ parametrów warstwy falowodowej na straty optyczne był szczegółowo dyskutowany w pracy [31], gdzie wykazano, że model Lacey'a i Payne'a może być również używany do obliczeń strat optycznych modów o polaryzacji TM . Przykładowe zależności strat rozproszeniowych od grubości warstwy falowodowej dla modów podstawowych TE_0 i TM_0 oraz modów pierwszego rzędu TE_1 i TM_1 przedstawiono na rys 2.12. Jak widać, straty rozproszeniowe na granicy warstwa falowodowa/podłoże (W/S) dla obu polaryzacji są o rząd wielkości większe niż straty rozproszenia na

granicy warstwa falowodowa/pokrycie (W/C). Dla każdego z modów jego straty rozproszeniowe osiągają maksymalną wartość przy grubości warstwy falowodowej nieco powyżej grubości jego odcięcia. Dla większych grubości warstwy falowodowej, straty rozproszeniowe maleją wraz ze wzrostem grubości warstwy falowodowej.



Rys. 2.12 Straty rozproszeniowe dla modów TE_0 i TE_1 oraz TM_0 i TM_1 od grubości warstwy falowodowej. $n_s/n_f/n_c = 1,51/1,80/1,00$ [31].

Wpływ długości autokorelacji L_c i szorstkością σ_z powierzchni granicznych interfaz W/S i W/C na straty rozproszeniowe przedstawiono odpowiednio na rysunkach 2.13a i 2.13b.

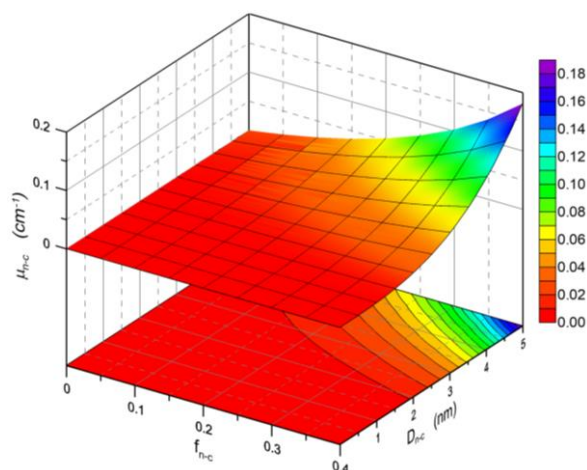


Rys. 2.13 Wpływ długości autokorelacji i szorstkości powierzchni na straty rozproszeniowe dla modu TE_0 . $n_s/n_f/n_c = 1,51/1,80/1,00$, $\lambda = 632,8$ nm. (a) interfejs warstwy falowodowa/podłoże (W/S), (b) interfejs warstwy falowodowa/pokrycie (W/C) [31].

Charakterystyki wyliczone zostały dla modu TE_0 . W pierwszym przypadku (rys. 2.13a) straty α rosną monotonicznie zarówno wraz ze wzrostem długości autokorelacji L_c , jak i szorstkości σ_b . W drugim przypadku (rys. 2.13b) straty rozproszeniowe α są również proporcjonalne do szorstkości powierzchni i są jednocześnie niemonotoniczną funkcją długości autokorelacji L_c .

Wpływ zawartości nanokryształów anatazu ($n = 2,52$) w kompozytowej warstwie $SiO_x:TiO_y$ oraz ich średnicy D_{n-c} na wykładniczy współczynnik strat rozproszeniowych ilustrują wyniki obliczeń przedstawione na rysunku 2.14 oraz w pracy [31]. Jak widać, wykładniczy współczynnik strat

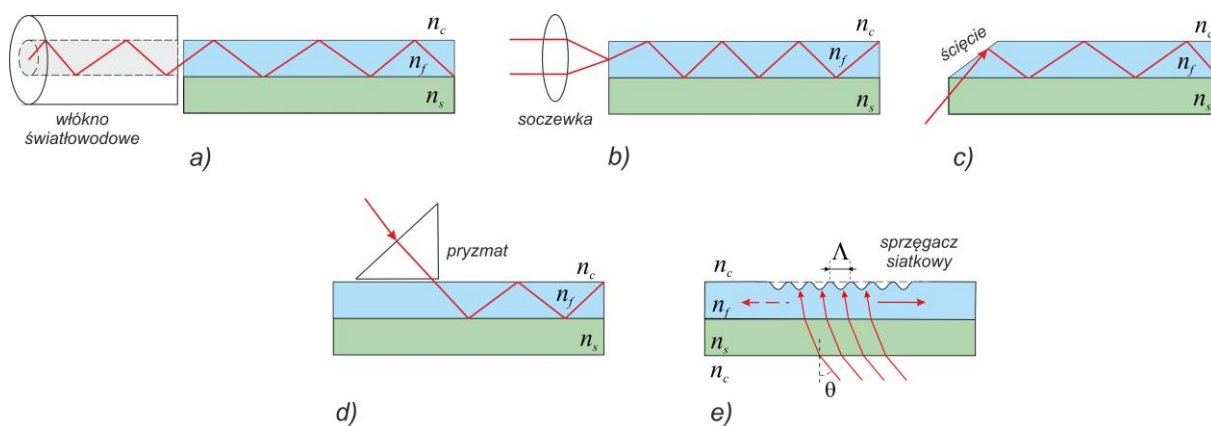
rozproszeniowych rośnie zarówno wraz ze wzrostem wielkości nanokryształów D_{n-c} , jak i ich udziału objętościowego f_{n-c} .



Rys. 2.14 Wpływ udziału objętościowego nanokryształów anatazu i ich średnicy na wykładniczy współczynnik strat optycznych. $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ [31].

2.4 Metody pobudzenia światłowodów planarnych

Światłowod, do którego zostało wprowadzone światło jest nazywany pobudzonym światłowodem. Pobudzenie światłowodu planarnego może się odbywać poprzez oświetlenie jego powierzchni czołowej (krawędzi), bądź poprzez jego powierzchnię boczną, z wykorzystaniem sprzęgaczy rezonansowych. Sposoby pobudzenia światłowodów planarnych zilustrowano na rys. 2.15.



Rys. 2.15 Metody wprowadzania światła do światłowodów planarnych.

Na rys. 2.15a przedstawiono zastosowanie włókna światłowodowego do wprowadzania światła do światłowodu planarnego. Jeden koniec włókna światłowodowego (niewidoczny na rysunku) jest sprzężony ze źródłem światła a jego drugi koniec jest zbliżony do czoła światłowodu planarnego. Taki sposób pobudzenia stosuje się najczęściej w przypadku światłowodów paskowych. Efektywność pobudzenia światłowodu paskowego tą metodą zależy od wartości całki przekrycia pól modowych w światłowodzie włóknistym i w światłowodzie paskowym. Dla zwiększenia tej efektywności w przypadku światłowodów jednomodowych stosuje się tzw. taperowanie końcówki włókna światłowodowego, które polega na przewężeniu końca światłowodu i jego zaokrągleniu na skutek nadtopienia w odpowiednio wysokiej temperaturze. Alternatywnym sposobem pobudzenia światłowodów paskowych jest zastosowanie soczewki (rys. 2.15b), która ogniskuje na powierzchni

czołowej światłowodu wiązkę światła z jego zewnętrznego źródła. W tym przypadku efektywność sprzężenia również zależy od wartości całki przekrycia pola wiązki światła z polem modowym w światłowodzie. Właściwy dobór soczewki pozwala na osiągnięcie wysokiej efektywności sprzężenia. Trzeci z możliwych sposobów wprowadzania do światłowodu planarnego (rys. 2.15c) polega na wytworzeniu ścięcia końcówki światłowodu i jego oświetlenia. Jednakże ten sposób, ze względu na konieczność mechanicznej obróbki światłowodu (szlifowanie i polerowanie) nie znajduje praktycznego zastosowania.

W metodach rezonansowego pobudzania wykorzystuje się sprzęgacz pryzmatyczny i sprzęgacz siatkowy. W praktyce laboratoryjnej, najbardziej popularną metodą wprowadzania światła do światłowodów planarnych jest wykorzystanie sprzęgacza pryzmatycznego (rys. 2.15d) [93, 94]. Jego zastosowanie nie wymaga wcześniejszego przygotowania struktury planarnej, a także może być wykorzystany do badania wielu struktur. Sprzęgacz pryzmatyczny cechuje się wysoką teoretyczną sprawnością sprzężenia, która wynosi $\sim 81\%$ [95]. Aby światło zostało wprowadzone do struktury, to współczynnik załamania sprzęgacza pryzmatycznego musi być odpowiednio wysoki. Na ogół stosuje się sprzęgacze pryzmatyczne wykonane ze szkła o wyższym współczynniku załamania niż warstwa falowodowa, jednakże nie jest to warunek konieczny. W przypadku warstw falowodowych o grubościach bliskich odcięcia, gdy efektywne współczynniki załamania są bliskie współczynnika załamania podłoża, to mogą być używane sprzęgacze pryzmatyczne o współczynnikach załamania niższych od współczynnika załamania warstwy falowodowej.

Bardzo wygodną metodą pobudzania światłowodów jest zastosowanie sprzęgacza siatkowego. Jednakże mankamentem tej metody pobudzania światłowodów jest konieczność jego wytworzenia, stąd najczęściej jest on stosowany w przypadku światłowodów wytwarzanych z użyciem metody zol-żel. Zarówno sprzęgacz pryzmatyczny, jak i sprzęgacz siatkowy wykorzystywałam w moich badaniach, stąd poświęcam im więcej miejsca w sekcjach 7.3 oraz 8.2.2.

3. Platformy materiałowe optyki zintegrowanej

W rozwoju optyki zintegrowanej, ze względu na jej potencjalne zastosowania zaznaczyły się dwa nurty: telekomunikacyjny i sensorowy. Zgłoszone zapotrzebowania ze strony telekomunikacji światłowodowej na optyczne metody przetwarzania sygnałów spowodowały intensyfikację poszukiwań odpowiednich materiałów na warstwy falowodowe do tych zastosowań. Poszukiwania te zaowocowały opracowaniem platform materiałowych na pasmo C. Dominującą aktualnie platformą materiałową dla technologii układów pasywnych są monokrystaliczne jednomodowe krzemowe warstwy falowodowe o grubościach 220 nm wytwarzane metodą ion-cut i bondingu anodowego a dla układów aktywnych warstwy falowodowe z fosforu indu (InP), wytwarzane w technologii CMOS. Azotek krzemu stał się materiałem, na którym bazuje platforma TriPlex, używana do wytwarzania układów fotoniki scalonej zarówno w zakresie NIR, jak i Vis. Platforma ta jest wytwarzana z użyciem metody LPCVD i używana w technologii struktur fotonicznych zarówno do przetwarzania sygnałów, jak również zastosowań sensorowych. Jak już zaznaczyłam wcześniej, promotor mojej pracy doktorskiej opracował kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ o doskonałych właściwościach optycznych w zakresie Vis-NIR, których właściwości upoważniają do uznania ich za czwartą dojrzałą platformę materiałową optyki zintegrowanej. Właściwości wymienionych platform są dla porównania zestawione w Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Dojrzałe platformy materiałowe fotoniki scalonej

Materiał rdzenia	InP	Si (SOI)	Si_3N_4	$\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$
	1	2	3	4
Technologia warstwy falowodowej	CMOS	Ion-cut, bonding anodowy	LPCVD	Zol-żel
Współczynnik załamania n	3,4	3,42	2,0	1,45 – 1,95
Poziom integracji układów fotonicznych	Bardzo wysoki	Bardzo wysoki	Średni	Średni
Możliwość skalowania współczynnika załamania	Nie	Nie	Nie	Tak
Zakres spektralny (μm)	NIR	1,1-6,5	Vis-NIR	Vis-NIR
Straty optyczne (dB/cm)	> 0,4 _{1550nm}	< 0,1 _{1550nm}	< 0,1 _{633nm}	< 0,1 _{633nm}
Odporność chemiczna	Niska, skłonność do utleniania	Niska, skłonność do utleniania	Średnia, skłonność do utleniania	Bardzo wysoka
Dostępność technologii w Polsce	Nie	Nie	Nie	Tak
Koszt wyposażenia technologicznego (koszty wdrożenia)	Bardzo wysoki	Bardzo wysoki	Wysoki	Niski
Dojrzałość technologii	Wysoka	Wysoka	Wysoka	Umiarkowana
Wydajność technologii	Wysoka	Ekstremalnie wysoka	Średnia	Bardzo wysoka
Zastosowania	Telekomunikacja, MEMS	Telekomunikacja, sensoryka	Telekomunikacja, sensoryka	Sensoryka, aplikacje specjalne

Współczynniki załamania krzemu i fosforu indu mają wysokie i zbliżone wartości (~ 3.4), przez co materiały te pozwalają na osiągnięcie wysokich poziomów integracji elementów optycznych w ramach wytwarzanych planarnych układów fotoniki scalonej. Umiarkowanie wysoki współczynnik załamania (~ 2.0) ma azotek krzemu, jednakże w platformie TriPlex duża część mocy optycznej jest prowadzona w warstwach krzemionkowych, stanowiących otoczenie dla warstwy Si_3N_4 . Warstwy falowodowe o zbliżonych współczynnikach załamania do azotku krzemu wytwarzane były w mojej grupie badawczej metodą zol-żel i techniką dip-coating. Zarówno platforma Si_3N_4 , jak i $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ ze względu na umiarkowanie wysokie współczynniki załamania oferują możliwości osiągnięcia średnich poziomów integracji elementów optycznych. Ważną zaletą platformy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, w przeciwieństwie do pozostałych jest możliwość skalowania współczynnika załamania w szerokim zakresie. Podane w tabeli straty optyczne dla wszystkich platform są na porównywalnym poziomie, z tym że dla platform krzemowej i z fosforu indu podane są dla pasma C, natomiast dla dwóch ostatnich dla zakresu Vis (633 nm). W każdym przypadku źródłem strat optycznych jest rozpraszanie Reyleigh'a, które silnie maleją wraz ze wzrostem długości fali ($\sim \lambda^{-4}$). Skrajnie odporną chemicznie jest platforma materiałowa $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, która przez to wydaje się najbardziej odpowiednią do zastosowań w czujnikach chemicznych i biochemicznych. Materiały nietlenkowe (InP, Si czy Si_3N_4) wykazują skłonności do utleniania, co może prowadzić do zmiany ich właściwości optycznych. Technologia InP jest aktualnie rozwijana w polskiej firmie VIGO Photonics. Natomiast technologie Si i Si_3N_4 nie są obecnie dostępne w Polsce, a potencjalne koszty ich wdrożenia są bardzo wysokie w porównaniu do metody zol-żel, która nie wymaga kosztownych instalacji technologicznych a jest jednocześnie bardzo wydajna. Istotną zaletą platformy materiałowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ w porównaniu z innymi jest możliwość jej domieszkowania.

4. Lantanowce w optyce zintegrowanej

Obserwowany obecnie bardzo intensywny rozwój Internetu i telekomunikacji możliwy jest dzięki osiągnięciom techniki światłowodowej a w szczególności fotoniki scalonej. Elementy i układy techniki światłowodowej są również elementami urządzeń diagnostyki medycznej, jak również i urządzeń używanych w terapii medycznej. Są również stosowane w urządzeniach pomiarowych oraz w urządzeniach do obróbki materiałów. W wielu specyficznych przypadkach konieczne jest używanie źródeł światła o ściśle określonej długości fali. Stąd obserwowane jest stale rosnące zapotrzebowanie na nowe materiały, w oparciu, o które będą mogły powstawać nowe źródła światła, głównie lasery o wymaganych długościach fal czy wzmacniacze optyczne. Z tej przyczyny aktualnie liczne grupy badawcze na świecie prowadzą badania nad opracowaniem takich materiałów, w których stosowane są jony lantanowców [96]. Szczególne zainteresowanie wzbudzają materiały o właściwościach odpowiednich do zastosowań w technologii laserów i wzmacniaczy optycznych, które jednocześnie mogą być użyte do wytwarzania struktur światłowodowych. Ogromne zainteresowania lantanowcami wynika również z możliwości ich zastosowań w bioobrazowaniu [97], w diagnostyce medycznej [98], czy przemyśle zbrojeniowym [99].

W tym rozdziale manuskryptu pracy doktorskie przedstawiane są właściwości fotoluminescencyjne lantanowców ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów ich wzbudzenia i emisji światła.

4.1. Właściwości chemiczne lantanowców

Pierwiastki ziem rzadkich to grupa 17 pierwiastków chemicznych, w skład której wchodzi dwa skandowce (skand i itr) oraz wszystkie lantanowce (rys. 4.1). Lantanowce (Ln^{3+}) tworzą grupę 15 pierwiastków, o liczbach atomowych od 57 do 71. Do tej grupy zalicza się cer (Ce), prazeodym (Pr), neodym (Nd), promet (Pr), samar (Sm), europ (Eu), gadolin (Gd), terb (Tb), dysproz (Dy), holm (Ho), erb (Er), tul (Tm), iterb (Yb) oraz lutet (Lu) [100, 101].

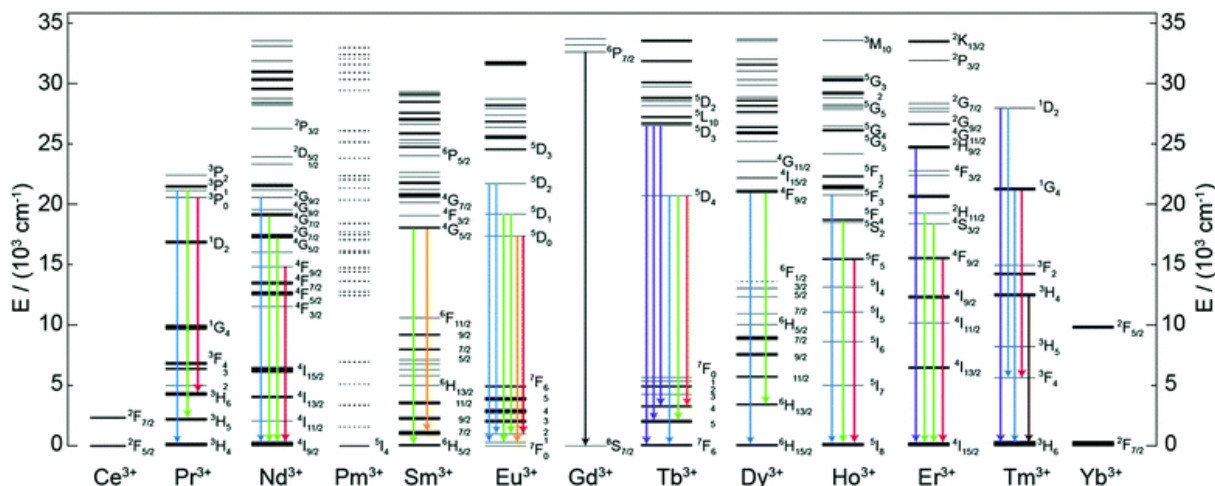
57 La LANTAN 138,91	58 Ce CER 140,12	59 Pr PRAZEODYM 140,91	60 Nd NEODYM 144,24	61 Pm PROMET (145)	62 Sm SAMAR 150,35	63 Eu EUROP 151,96	64 Gd GADOLIN 157,25	65 Tb TERB 158,93	66 Dy DYSPROZ 162,50	67 Ho HOLM 164,93	68 Er ERB 167,26	69 Tm TUL 168,93	70 Yb ITERB 173,04	71 Lu LUTET 174,97
------------------------------	---------------------------	---------------------------------	------------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-----------------------------	-------------------------------	----------------------------	-------------------------------	----------------------------	---------------------------	---------------------------	-----------------------------	-----------------------------

Rys. 4.1 Lantanowce w układzie okresowym pierwiastków.

Lantanowce mają ogólną konfigurację elektronową w postaci $[\text{Xe}]4f^n 6s^2$, z wyjątkiem czterech pierwiastków; lantanu, ceru, gadolinu i lutetu. Wszystkie lantanowce charakteryzują się taką samą konfiguracją powłoki $6s^2$ oraz częściowo wypełnioną powłoką $4f$, która jest ekranowana elektronami podpowłok $5s^2$ i $5p^6$. Elektrony w podpowłoce $4f$ słabo oddziałują z otoczeniem i nie uczestniczą w tworzeniu wiązań chemicznych. Z powodu ekranowania podpowłoki $4f$, elektrony walencyjne jonów Ln^{3+} są słabo wrażliwe na czynniki zewnętrzne (np.: pole matrycy) i z tego powodu czynniki te mają niewielki wpływ na ich właściwości spektroskopowe. Lantanowce mogą występować na II-gim (np. Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} , Nd^{2+}), III-cim lub IV-tym stopniu utleniania (np. Ce^{4+} , Pr^{4+} , Nd^{4+} , Tb^{4+}), jednakże III-ci stopień utlenienia jest najbardziej stabilny [101-103].

Rys. 4.2 przedstawia zestawienie struktur poziomów energetycznych konfiguracji $4f$ dla trójwartościowych lantanowców [101-103]. Zestawienie takie po raz pierwszy zostało przedstawione w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku przez Dieke i stąd często nazywane jest diagramem Dieke

[102]. Jak widać, struktura poziomów energetycznych jonów Ln^{3+} jest skomplikowana z powodu możliwości wystąpienia różnej ilości elektronów na powłoce $4f$ (od 0 do 14). Z tej przyczyny podstawowe poziomy energetyczne rozszczepione są na liczne podpoziomy, które tworzą nowe termy elektronowe. Na rozszczepienie poziomów energetycznych jonów Ln^{3+} wpływa oddziaływanie pola matrycy i elektronów oraz sprzężenie spinowo-orbitalne.



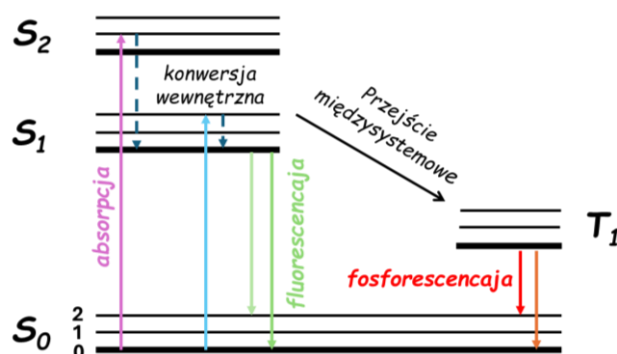
Rys. 4.2 Diagram poziomów energetycznych trójwartościowych lantanowców [103].

Charakterystyczną cechą lantanowców jest występowanie zjawiska kontrakcji, które w ich przypadku polega na zmniejszaniu promieni atomowych i jonowych wraz ze wzrostem liczby atomowej Z . Cecha ta jest efektem rosnącej liczby elektronów na podpowłoce $4f$.

4.2. Właściwości fotoluminescencyjne lantanowców

Fotoluminescencja jest zjawiskiem fizycznym polegającym na emisji światła przez cząsteczki, które jest efektem ich wzbudzenia na skutek absorpcji światła. Na ogół długość fali emitowanego promienia jest inna od długości fali wzbudzenia. Zjawisko fotoluminescencji polega na przejściu elektronów ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego a następnie na jego rekombinacji do stanu podstawowego. Zarówno wzbudzenie, jak i rekombinacja mogą się odbywać się z przejściami przez stany pośrednie. Cechą charakterystyczną lantanowców jest zawsze rekombinacja z tzw. poziomów metatrwałych, na których czas życia wzbudzonego elektronu jest znacznie dłuższy niż na poziomie o maksymalnej energii. Fotoluminescencja jest jednym z rodzajów luminescencji. W zależności od czynnika, który powoduje wzbudzenie elektronów zjawisko luminescencji ma różną nazwę, przykładowo; termoluminescencja - wzbudzenie termiczne, chemoluminescencja - wzbudzenie w trakcie reakcji chemicznej, elektroluminescencja – wzbudzenie prądem elektrycznym [101, 103-107].

Fotoluminescencja w zależności od multipletowości stanu wzbudzonego nazywana jest fluorescencją lub fosforescencją. Jak pokazano na diagramie Jabłońskiego (rys. 4.3) fluorescencja jest procesem dozwolonym, gdyż relaksacja promienista zachodzi bez zmiany multipletowości. Natomiast fosforescencja zachodzi ze zmianą multipletowości. Fluorescencja zanika natychmiast, gdy ustępuje czynnik wzbudzający, podczas gdy fosforescencja trwa przez dłuższy okres, a jej intensywność zanika eksponencjalnie z czasem, gdyż jest ona efektem rekombinacji elektronów ze stanu metatrwałego.



Rys.4.3 Diagram Jabłońskiego.

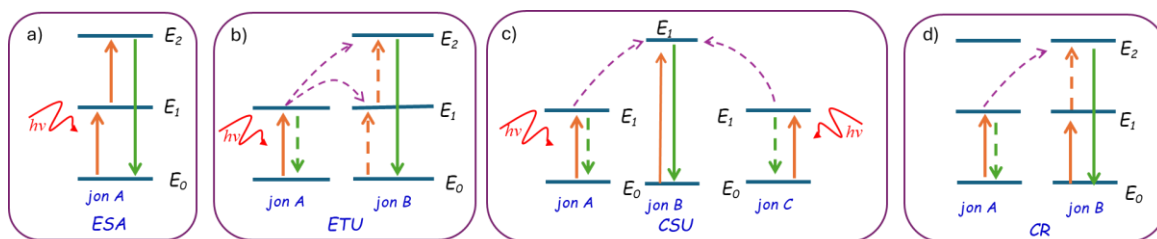
W zjawisku fotoluminescencji, ze względu na relacje pomiędzy częstotliwościami promieniowania emitowanego i wzbudzanego wyróżnia się dwa przypadki [101, 103, 106, 107].

- (i) Gdy energia fotonów promieniowania emitowanego $E_f = h\nu = hc/\lambda$ jest mniejsza od energii fotonów promieniowania wzbudzającego $E_f = h\nu = hc/\lambda$, to wówczas mówi się o konwersji promieniowania w dół (ang. *down-conversion luminescence, DCL*). W tym przypadku częstotliwość promieniowania emitowanego ν_E jest niższa od częstotliwości promieniowania wzbudzenia ν_A , natomiast długość fali emitowanej jest większa od długości fali promieniowania wzbudzającego ($\lambda_E > \lambda_A$).
- (ii) Gdy częstotliwość promieniowania emitowanego ν_E jest wyższa od częstotliwości promieniowania wzbudzenia ν_A ($\lambda_E < \lambda_A$), to jest to konwersja promieniowania w górę (ang. *up-conversion luminescence, UCL*). Z zasady zachowania energii wynika, że ten rodzaj konwersji musi się odbywać poprzez przynajmniej podwójne wzbudzenie elektronu z wykorzystaniem pośredniego poziomu energetycznego. UCL jest zatem nieliniowym procesem optycznym, który polega na absorpcji dwóch lub większej liczby fotonów z zakresu bliskiej podczerwieni (NIR) lub podczerwieni (IR), a następnie emisji promieniowania wysokoenergetycznego o wyższych częstotliwościach i niższych długościach fal (UV-Vis).

W dalszej części manuskryptu używane będą skrótowe nazwy, odpowiednio up-konwersja i down-konwersja. Luminescencja jonów lantanowców z konwersją energii w górę może zachodzić według kilka mechanizmów [103, 106, 107]:

- ❖ absorpcja ze stanu wzbudzonego (ang. *excited state absorption, ESA*),
- ❖ konwersja z transferem energii w górę (ang. *energy transfer up-conversion, ETU*),
- ❖ kooperatywna upkonwersja (ang. *cooperative sensitization up-conversion, CSU*),
- ❖ relaksacja krzyżowa (ang. *cross-relaxation, CR*),
- ❖ fotonowy efekt lawinowy (ang. *photon avalanche, PA*).

Mechanizmy te zilustrowano na rys. 4.4 [103, 106, 107].



Rys. 4.4 Mechanizmy up-konwersji, a) absorpcja ze stanu wzbudzonego, b) konwersja z transferem energii w górę, c) kooperatywna up-konwersja, d) relaksacja krzyżowa [106].

W zjawisku up-konwersji zachodzi zjawisko dwukrotnej absorpcji. Pierwszą jest absorpcja z poziomu podstawowego E_0 , która powoduje przejście elektronowe do poziomu wzbudzonego E_1 (rys 4.4a). Wzbudzony elektron do poziomu E_1 absorbuje kolejny foton, w wyniku czego zostaje wzbudzony do wyższego poziomu energetycznego E_2 . Rekombinacja elektronu z poziomu wzbudzenia E_2 do poziomu podstawowego E_0 odbywa się z emisją fotonu o większej energii niż energia każdego z zaabsorbowanych wcześniej fotonów.

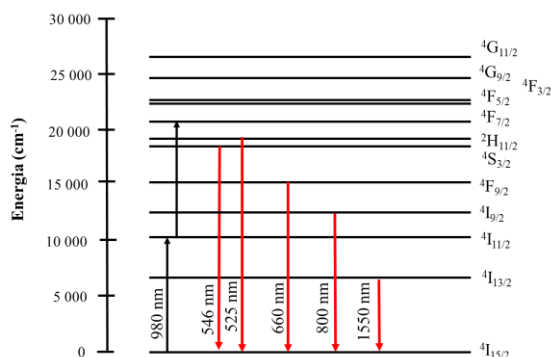
Kolejnym rodzajem mechanizmu up-konwersji, zilustrowanym na rys.4.4b jest tzw. „konwersja z transferem energii w górę”. W mechanizmie tym uczestniczą dwa różne jony lantanowców, z których jeden jest tzw. uczulaczem a drugi aktywatorem. Uczulaczem jest jon A, który szczególnie efektywnie absorbuje promieniowanie, natomiast aktywatorem jest jon B, którego rolą jest przede wszystkim emisja promieniowania. Aktywator decyduje o długości fali emitowanego promieniowania. Uczulacz do danego aktywatora dobiera się tak, aby różnice energii pomiędzy pierwszymi wzbudzonymi poziomami i poziomami podstawowymi były zbliżone. Na rysunku 4.4b dla obu jonów energie pierwszych poziomów wzbudzenia zaznaczono jako E_1 . W wyniku absorpcji fotonu przez jon A następuje wzbudzenie elektronu na poziom E_1 . Nawet jeśli energie pierwszych poziomów wzbudzenia w obu jonach nieznacznie się różnią, to to nie blokuje tego transferu, gdyż energia ruchów cieplnych jest w stanie wyrównać tę różnicę. Elektron znajdujący się na poziomie E_1 w jonie A może zrekombinować do poziomu podstawowego E_0 , bądź w wyniku absorpcji kwantu promieniowania przejść do poziomu E_1 w jonie B. Takie przejście nosi nazwę transferu energii typu Forstera. Dla elektronu na poziomie E_1 w jonie A możliwa jest również absorpcja przez niego kwantu promieniowania i jego wzbudzenie do poziomu E_2 w jonie B. Elektron na poziomie E_1 w jonie B może zrekombinować do poziomu podstawowego E_0 lub na skutek absorpcji kwantu promieniowania przejść do kolejnego poziomu wzbudzenia E_2 , skąd może zrekombinować do stanu podstawowego, emitując przy tym kwant promieniowania o częstotliwości wyższej od częstotliwości wzbudzenia ($\nu_2 > \nu_1$).

W zilustrowanej na rysunku 4.4c, kooperatywnej up-konwersji, biorą udział trzy jony, z których dwa spełniają role uczulaczy (jon A i jon B). Energie pierwszych poziomów wzbudzenia w tych jonach mają zbliżone wartości. W wyniku absorpcji fotonów przez elektrony w stanach podstawowych jonów A i B następuje ich wzbudzenie do poziomów E_1 , z których po absorpcji kolejnych fotonów następują wzbudzenia tych elektronów i ich transfer do pierwszego poziomu wzbudzenia aktywatora (jon B) o energii E_1 . Ostatecznie elektrony te rekombinują do poziomu podstawowego emitując kwanty promieniowania. Wydajność tego procesu (CSU) jest o rząd wielkości niższa niż w procesach ESA i ETU.

Natomiast relaksacja krzyżowa zilustrowana na rys. 4.4d jest procesem, w którym elektrony jonów A i B równocześnie absorbują promieniowanie, aby przejść z poziomów podstawowych E_0 do wzbudzonych E_1 . Następnie elektron w jonie A rekombinując do stanu podstawowego przekazuje swoją energię elektronowi w jonie B (krzyżowy transfer energii) znajdującemu się w stanie wzbudzonym E_1 . W efekcie elektron w jonie B zostaje wzbudzony do stanu E_2 a elektron w jonie A jest w stanie podstawowym E_0 . Na koniec elektrony jonu B ulegają rekombinacji do poziomu podstawowego emitując promieniowanie o wyższej częstotliwości niż absorbowane promieniowanie. Wydajność tego procesu (relaksacji krzyżowej) jest większa dla materiałów zawierających takie same jony Ln^{3+} o większej koncentracji. Jednakże zbyt wysoka koncentracja jonów Ln^{3+} może być przyczyną wygaszania up-konwersji. Efekt ten nosi nazwę stężeniowego wygaszenia luminescencji [108].

W badaniach realizowanych w ramach pracy doktorskiej skupiłam się na technologii i badaniach kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ aktywowanych erbem lub europem.

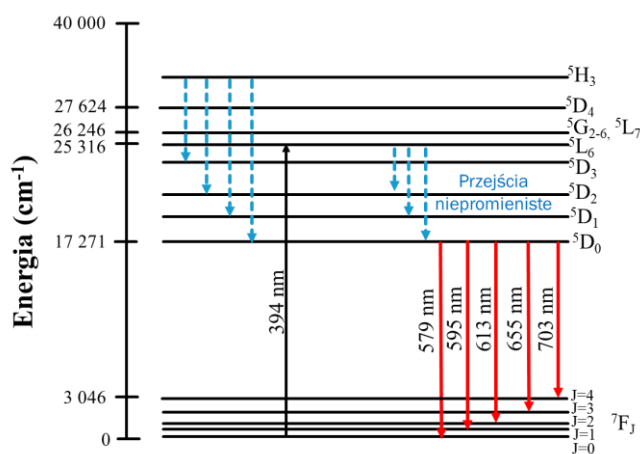
Erb (Er) jest lantanowcem o liczbie atomowej 68. Jak zaznaczono w Sekcji 4.1, występuje on na trzecim stopniu utlenienia (Er^{3+}). Schemat jego poziomów energetycznych przedstawiono na rys. 4.5. Poziomem podstawowym erbu jest $^4\text{I}_{15/2}$. Wzbudzenie materiałów domieszkowanych jonami erbu może nastąpić w wyniku naświetlania promieniowaniem o długościach fal $\lambda \sim 488 \text{ nm}$, $\sim 980 \text{ nm}$ lub $\sim 1550 \text{ nm}$. Typowymi przejściami emisyjnymi dla erbu na III stopniu utlenienia (Er^{3+}) są: $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 525 \text{ nm}$), $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 546 \text{ nm}$), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 660 \text{ nm}$), $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 1550 \text{ nm}$). Przejście emisyjne $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ jest przejściem nadczułym na warunki najbliższego otoczenia optycznie aktywnego jonu Er^{3+} [109, 110].



Rys. 4.5 Diagram poziomów energetycznych jonów Er^{3+} [109, 110].

Europ (Eu) jest lantanowcem o liczbie atomowej 63, który może występować na trzecim lub drugim stopniu utlenienia. Przy czym trzeci stopień jest bardziej stabilny [101, 111-114]. Trójwartościowe jony europu, pobudzone do świecenia emitują charakterystyczne czerwono-pomarańczowe światło w wyniku przejść wewnątrzkonfiguracyjnych ($4f^6 \rightarrow 4f^6$) oraz międzykonfiguracyjnych ($4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^6$). Schemat poziomów energetycznych dla trójwartościowego europu Eu^{3+} przedstawiono na rys. 4.6. Poziom podstawowy europu to $^7\text{F}_0$, z którego podczas wzbudzenia elektrony przechodzą na wyższe poziomy $^5\text{D}_J$ gdzie $J = 0 \div 4$. Wzbudzenie materiałów domieszkowanych jonami europu następuje w wyniku naświetlania promieniowaniem nadfioletowym o długości fali $\lambda = 393 \text{ nm}$. Typowymi przejściami emisyjnymi dla trójwartościowego europu Eu^{3+} są przejścia: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ($\sim 510 \text{ nm}$), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ($\sim 536 \text{ nm}$), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\sim 555 \text{ nm}$), $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$ / $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$

(~584 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~591 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~615 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ (~645 nm), oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (~696 nm). Najintensywniejsza fotoluminescencja jest związana z przejściami $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590 nm) oraz $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~615 nm). Pierwsze przejście odpowiada magnetycznemu przejściu dipolowemu. Pasma emisyjne związane z tym przejściem nie jest czułe na właściwości najbliższego otoczenia jonu, tj. matrycy w której jest on umieszczony. Podczas gdy pasmo związane z przejściem elektrycznym dipolowym $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ jest nadwrażliwa na najbliższe otoczenie jonów Eu^{3+} . Przejście $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ jest wykorzystywane w charakterze „sondy” spektroskopowej w badaniach symetrii struktury materiału matrycy. Na podstawie poszerzenia linii spektralnych związanych z absorpcją i emisją światła można wnioskować o budowie matrycy (amorficzne, krystaliczna). Domieszkowanie jonami europu stosuje się w celu określenia rodzaju wiązań, a także stopnia ich wzajemnego oddziaływania, jak również ich oddziaływania z otaczającymi ligandami [101, 111-114].



Rys. 4.6 Diagram poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} [111].

4.3. Warstwy domieszkowane lantanowcami

W Kalendarzu chemicznym [115] z roku 1954 na temat erbu, najczęściej obecnie używanego w optoelektronice lantanowca Ln^{3+} napisano: „Erb nie ma praktycznego zastosowania.” Natomiast dzisiaj już wiadomo, że lantanowce Ln^{3+} ze względu na swoje unikatowe właściwości fizyczne znajdują szerokie zastosowania w wielu dziedzinach nauki i techniki. Użycie ich jako domieszki w stosowanych wcześniej materiałach powoduje modyfikację ich właściwości optycznych. Liczne grupy badawcze na świecie pracują nad opracowaniem materiałów aktywnych do zastosowań we wzmacniaczach optycznych i w laserach [116]. Szczególnie pożądane są materiały, z których mogą być wytwarzane aktywne światłowody planarne bądź włókniste. Głównym problemem w technologii takich materiałów jest dobór matrycy, w której wiązane są jony lantanowców, jak również i sposób ich wprowadzania do matrycy, który może mieć wpływ na ich późniejsze właściwości. Wybór odpowiedniej matrycy ma kluczowe znaczenie dla osiągnięcia wysokiej wydajności luminescencji, ale nie powinno się to odbywać kosztem właściwości transmisyjnych (straty optyczne). Idealna matryca powinna być przezroczysta, stabilna chemicznie i temperaturowo. Pożądany jest wysoki współczynnik załamania światła n i niska energia fononów optycznych.

Warstwy domieszkowane jonami lantanowców można wytwarzać z użyciem metody fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD) albo z użyciem metod chemicznych, w tym chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) lub metody zol-żel [54-68]. W Tabeli 4.1 zestawiono prezentowane

w literaturze właściwości warstw falowodowych domieszkowanych odpowiednio europem i erbem. W zestawieniu uwzględniono zastosowane matryce, stężenia domieszek, temperatury wygrzewania, współczynniki załamania, grubości warstw i straty optyczne.

Naogół używanymi matrycami w aktywnych warstwach falowodowych jest krzemionka (SiO_2) lub tlenki metali (np.: TiO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 , SnO_2). Tlenki te charakteryzują się one dużą wytrzymałością mechaniczną i temperaturową, wysoką odpornością chemiczną i długookresową stabilnością parametrów. Zastosowanie binarnych układów tlenkowych w charakterze matryc pozwala kontrolować w szerokim zakresie współczynnik załamania, grubość warstw, wielkość krystalitów, szorstkość powierzchni. Ponadto rozpuszczalność jonów lantanowców w matrycy zależy od jej składu chemicznego. Jak wynika z zestawień przedstawionych w tabeli 4.1, współczynniki prezentowanych dotychczas w literaturze warstw aktywnych miały na ogół niskie wartości, mieszczące się w zakresie 1,3- 1.6. Jedynie tylko w przypadku tlenku cyrkonu przedstawiany współczynnik załamania wynosił $\sim 1,95$. Jak widać, straty optyczne dla matryc nieorganicznych mieszczą się w zakresie od ~ 0.3 dB/cm do ~ 2 dB/cm. W przypadku zastosowania matrycy z SU8 uzyskano straty na poziomie 4 dB/cm. Wyniki te są podawane dla różnych długości fal, różnych współczynników załamania i różnych grubości warstw falowodowych. Z uwagi na fakt, że każdy z tych parametrów ma istotny wpływ na straty optyczne, wyniki zamieszczone w tych tabelach należy traktować z rezerwą.

Tabela 4.1. Zestawienie warstw falowodowych aktywnych wybranymi jonami lantanowców Ln^{3+} .

T - temperatura wygrzewania, *n* – współczynnik załamania, *d*- grubość, α - straty optyczne

Matryca	Stężenie Ln^{3+}	<i>T</i> (°C)	<i>n</i> $\lambda = 632.8 \text{ nm}$	<i>d</i> (nm)	α (dB/cm) $\lambda = 632.8 \text{ nm}$	Lit.
SU8	3% Eu^{3+}	-	1.6 ($\lambda = 612 \text{ nm}$)	-	2.2 (z PMMA) ~ 4.0 (bez PMMA) $\lambda = 612 \text{ nm}$	[117]
ZrO_2	-	400	1.96	100	0.29±0.03	[61]
	5% Eu^{3+}		1.97	100	0.32±0.03	
75% SiO_2 - 25% SnO_2	1% Eu^{3+}	800	1.541 $\lambda = 543.5 \text{ nm}$	900	0.5±0.2	[62] [67]
		1100	1.579 $\lambda = 543.5 \text{ nm}$	800		
	1 mol% Eu^{3+}	1.5578	1040	0.5±0.2	[63]	
70% SiO_2 – 30% HfO_2	-		1.503±0.005 $\lambda = 532 \text{ nm}$	990	0.4±0.2	[64]
70% SiO_2 – 30% HfO_2			1.503±0.005 $\lambda = 532 \text{ nm}$	990	0.4±0.2	
70% SiO_2 – 28% HfO_2 - 2% ZnO	1 mol% Eu^{3+}	900	1.502±0.005 $\lambda = 532 \text{ nm}$	970	0.6±0.2	
70% SiO_2 – 25% HfO_2 - 5% ZnO			1.506±0.005 $\lambda = 532 \text{ nm}$	960	0.3±0.2	

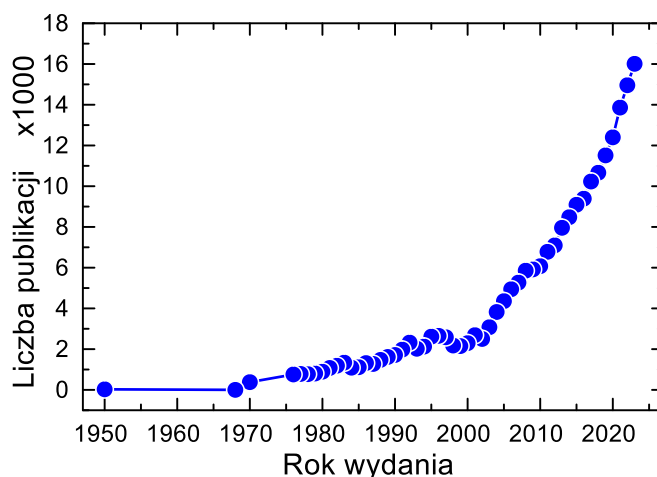
Tabela 4.1. ciąg dalszy.

70%SiO ₂ – 23%HfO ₂ - 7% ZnO	1 mol% Eu ³⁺	900	1.499±0.005 λ=532 nm	970	0.5±0.2	[118]	
70%SiO ₂ – 20%HfO ₂ - 10% ZnO			1.468±0.005 λ= 532 nm	1620	-		
70% TiO ₂ – 30% SiO ₂	1 mol% Eu ³⁺	rt	1.6154	1600	1.88 1.23 λ= 1550 nm	[6]	
70%SiO ₂ - 30% HfO ₂	0.3 mol% Eu ³⁺	900	1.6000	1100	<0.3±0.3 λ= 1542 nm	[7]	
		1000			1±0.3 λ= 1542 nm		
		1100			~2±0.3 λ=1542 nm		
Al ₂ O ₃	1% Eu/Al	700	1.582±0.001	~880	~2	[66]	
90% SiO ₂ – 10%LaF ₃	0.5 mol% Eu ³⁺	300	1.477	600	1.8	[119]	
		500	1.489	600	1.8		
		800	1.550	700	2.8		
80 % SiO ₂ –20% HfO ₂	Er/ Si+Hf=1	r.t.			0.3 λ= 1542 nm	[54]	
93 SiO ₂ -7 TiO ₂	1 mol% Er/Si+Ti			2500	1.4	[55]	
				2500	0.7		
			1.58	500	0.5		
60 MAPTMS– 40 TEOS– 0.5 {Zr (OPrn) ₄ : MAA (1:1)} – 100 H ₂ O	-	120	1.502 ± 0.001		0.74	[56]	
	0.2 mol % Er ³⁺		1.502 ± 0.001		1.09		
	0.5 mol % Er ³⁺		1.503 ± 0.001		1.06		
Utleniony porowaty krzem	-		1.31		0.95±0.25 λ= 908 nm	[57]	
					0.7±0.3 λ=1550 nm		
					0.95±0.25 λ= 908 nm 0.7±0.3 λ=1550 nm		
ZrO ₂	1 mol% Er ³⁺	300	1.829	607	1.1±0.1 λ=676.4 nm	[58]	
		600	1.948	465	5.1±0.2 λ= 676.4 nm		
		800	1.924	440	19±0.5 λ= 676.4 nm		
70 SiO ₂ - 30HfO ₂	0.3 mol % Er ³⁺	900	1.627		600	1.0±0.3	[60]
	0.5 mol % Er ³⁺				620	1.2±0.3	
	1.0 mol % Er ³⁺				680	1.4±0.3	

5. Wytwarzanie warstw z fazy ciekłej

5.1. Procesy chemiczne w metodzie zol-żel

Metoda zol-żel jest chemicznym sposobem syntezy materiałów z fazy ciekłej. Jej nazwa pochodzi od nazw produktów odpowiednio na początkowym i końcowym etapie syntezy. Szczegółowo zostanie to przedstawione w dalszej części pracy. Początki metody zol-żel sięgają pierwszej połowy XIX wieku. Ebelman zauważył, że estry oraz alkoholany krzemu ulegają powolnej reakcji hydrolizy w obecności pary wodnej, co prowadzi do powstania uwodnionej krzemionki. W ten sposób po raz pierwszy wytworzona została krzemionka z fazy ciekłej. Było to pierwsze praktyczne zastosowanie metody zol-żel w syntezy materiału. Jednakże, metoda ta wówczas nie znalazła szerszego zastosowania. Dopiero po około stu latach, w 1930 roku firma Schott przedstawiła przemysłowe zastosowanie metody zol-żel. Metodą tą zsyntezowano zole tlenków metali użytych do powlekania szkła przemysłowego, w celu nadania im nowych właściwości. Jednakże dopiero w drugiej połowie ubiegłego wieku metoda zol-żel stała się przedmiotem szerszego zainteresowania naukowców. Rys. 5.1 ilustruje dynamikę wzrostu liczby prac naukowych, jakie ukazały się na świecie, poświęconych metodzie zol-żel i indeksowanych w bazie Scopus. Pierwsze artykuły naukowe z metody zol-żel są z roku 1950 a następne pojawiły się dopiero pod koniec lat sześćdziesiątych. Dopiero od drugiej połowy lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku obserwowane jest ciągle zainteresowanie metodą zol-żel, owocujące dynamicznym wzrostem publikacji w kolejnych latach. Do rozwoju metody zol-żel przyczyniło się opracowanie metod syntezy alkoholanych i zbadanie ich właściwości chemicznych [120-124]. Obecnie metoda zol-żel jest uważana za jedną z najbardziej wszechstronnych metod syntezy materiałów o ogromnym potencjale aplikacyjnym. Metodą zol-żel można syntezować materiały, które finalnie mogą być w postaci proszków, bądź materiałów objętościowych. Stosując odpowiednie techniki nakładania, mogą być z zoli wytwarzane warstwy.



Rys. 5.1 Rozwój metody zol-żel zilustrowany liczbą publikacji, na podstawie bazy Scopus (słowo klucz „sol gel”).

Metoda zol-żel oferuje wiele zalet, które są niedostępne w przypadku innych metod wytwarzania materiałów [121, 124]. Są to:

- ❖ możliwość kontroli w szerokim zakresie struktury wytwarzanego materiału,
- ❖ niskie temperatury procesów,
- ❖ nie wymaga kosztownych instalacji technologicznych,

- ❖ ogromna wydajność,
- ❖ możliwość wytwarzania materiałów wieloskładnikowych o wysokiej czystości (99.99%),
- ❖ możliwość wytwarzania materiałów o jednorodności na poziomie cząsteczkowym,
- ❖ przynależność tej metody do technologii *green* z uwagi na niski ślad węglowy,
- ❖ możliwość kształtowania właściwości fizykochemicznych poprzez wprowadzanie domieszek.

Układy koloidalne występują powszechnie w przyrodzie i są również wykorzystywane w procesach technologicznych. Koloid jest to układ, w którym faza jednego materiału jest zdyspergowana w fazie innego materiału. Układami koloidalnymi są emulsje (zawiesina jednej cieczy w drugiej), piany (zawiesina cząstek gazu w cieczy), dymy (zawiesina cząstek stałych w gazie) i zole (zawiesina cząstek stałych w cieczy).

Metoda zol-żel polega na wytwarzaniu układu koloidalnego, którym jest zol. Cząstki ciała stałego powstają w wyniku reakcji hydrolizy i kondensacji zastosowanych prekursorów. Zole tlenków metali bądź niemetalu mogą być otrzymywane z prekursorów: (i) nieorganicznych lub (ii) metaloorganicznych [121, 122]. W pierwszym przypadku, prekursorami są wodne roztwory soli metali, najczęściej octany, siarczany bądź chlorki. Przykładami takich prekursorów są octan cynku (II), siarczan cyrkonu (IV) czy chlorek tytanu (IV). Natomiast prekursorami metaloorganicznymi są alkoholany metali lub niemetalu o wzorze ogólnym:



gdzie M oznacza atom metalu (np.:Ti, Zr, Al, Sn czy Ce) lub niemetalu (Si), a OR to grupa alkoksylowa, gdzie R to dowolna grupa alkilowa (C_xH_{2x+1}). W tabeli 5.1 przedstawiono najczęściej stosowane w metodzie zol-żel prekursorzy tlenków metali i krzemu.

Tabela 5.1. Wykaz najczęściej stosowanych prekursorów tlenków metali i krzemionki.

<i>Metal/niemetal M</i>	<i>Nazwa</i>	<i>Akronimy</i>	<i>Wzór sumaryczny</i>	<i>Grupa alkoksylowa (OR)</i>
<i>Ti</i>	etanolan tytanu (IV)	TET	Ti (OCH ₂ CH ₃) ₄	OCH ₂ CH ₃
	Izopropanolan tytanu (IV)	TIPT	Ti (OCH ₂ (CH ₃) ₂) ₄	OCH ₂ (CH ₃) ₂
	butanolan tytanu (IV)	TBT	Ti(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
<i>Si</i>	tetrametoksylian	TMOS	Si (OCH ₃) ₄	OCH ₃
	tetraetoksylian	TEOS	Si (OCH ₂ CH ₃) ₄	OCH ₂ CH ₃
<i>Zr</i>	etanolan cyrkonu (IV)		Zr(OCH ₂ CH ₃) ₄	OCH ₂ CH ₃
	izopropanolan cyrkonu (IV)		Zr(OCH ₂ (CH ₃) ₂) ₄	OCH ₂ (CH ₃) ₂
	butanolan cyrkonu (IV)		Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	OCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
<i>Al</i>	etanolanu glinu (III)		Al(OCH ₂ CH ₃) ₃	OCH ₂ CH ₃
	izopropanolan glinu (III)		Al(OCH ₂ (CH ₃) ₂) ₃	OCH ₂ (CH ₃) ₂

Dla niektórych z nich wprowadzono powszechnie dzisiaj stosowane akronimy, które zamieszczono w trzeciej kolumnie tabeli. Wśród prekursorów krzemionkowych najczęściej stosowanym w metodzie zol-żel jest tetraetoksylian. Używany jest również tetrametoksylian, jednakże ze względu na jego toksyczność są to rzadkie przypadki. Prekursorami tlenków metali najczęściej są etanolany bądź izopropanolany. Według teorii Brontseda- Lowry'ego, alkoholany są sprzężonymi zasadami, czyli związkami, które powstają na skutek odłączenia wodoru i zastąpieniem go jonem metalu/niemetalu. Metodą zol-żel mogą być wytwarzane materiały jedno- lub wieloskładnikowe. Wytwarzanie materiałów wieloskładnikowych sprawia znacznie większe trudności niż materiałów jednoskładnikowych. W pierwszym przypadku, ze względu na różną reaktywność prekursorów trudnym wyznaniem technologicznym jest uzyskanie układu homogenicznego. W obu przypadkach źródłem istotnych problemów jest także znaczny skurcz materiału podczas suszenia (synereza) i wypalania, co może prowadzić do jego pęknięcia. Homogeniczne zole dla układów wieloskładnikowych można wytwarzać stosując jeden z dwóch sposobów:

- ❖ obniżając reaktywność bardziej reaktywnego prekursora stosując związki chelatujące,
- ❖ prowadząc reakcje w sposób zaproponowany przez Yoldas'a.

Związki chelatujące wchodząc w reakcje z prekursorem (alkoholanem metalu) zastępują grupy alkoksylowe alkoholany zgodnie z reakcją [121]:



gdzie: L – ligand, x , y - współczynniki stechiometryczne.

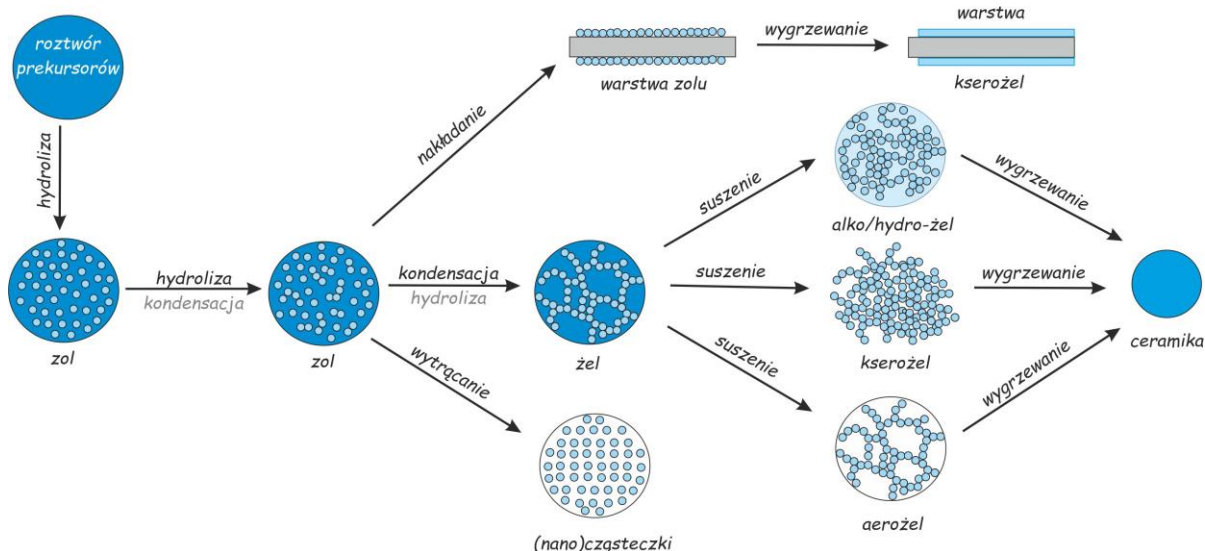
Powstały związek wykazuje niższą reaktywność od prekursora, co skutkuje zmniejszeniem szybkości reakcji hydrolizy. W ten sposób można dopasować szybkość hydrolizy bardziej reaktywnego prekursora do szybkości mniej reaktywnego prekursora. Chelatacja wpływa na proces żelowania, co przekłada się na strukturę i właściwości finalnego zolu. Najczęściej wykorzystywanymi związkami chelatującymi są: kwasy karboksylowe, aminy, kwasy aminopolikarboksylowe, diestry, β -diketony i β -diketoestry [121].

Metoda Yoldas'a polega na tym, że w pierwszym etapie prowadzi się osobno hydrolizę używanych prekursorów w celu uzyskania ich częściowo zhydrolizowanych form. Następnie do roztworu mniej reaktywnego, częściowo zhydrolizowanego prekursora dodaje się roztwór częściowo zhydrolizowanego prekursora o wyższej reaktywności [121, 124-125].

Podstawy metody zol-żel

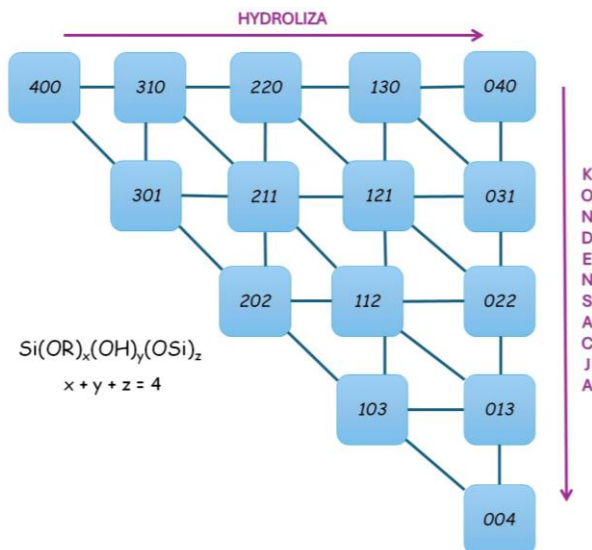
Proces syntezy materiałów w metodzie zol – żel jest wieloetapowy, co poglądowo zilustrowano na rys. 5.2 [121, 125]. Po wymieszaniu prekursorów z pozostałymi reagentami zachodzi reakcja hydrolizy, która prowadzi do powstania zolu. Praktycznie jednocześnie z procesem hydrolizy rozpoczyna się reakcja kondensacji, której końcowym produktem jest żel, tj. cząstka wypełniająca całą objętość naczynia. Od nazwy tych dwóch produktów reakcji, tj. zolu i żelu pochodzi nazwa metody.

Pomimo pozornej prostoty, to jednak przebieg reakcji hydrolizy i kondensacji jest bardzo złożony, co pokazano na rys.5.3, na którym zilustrowano możliwe kombinacje reakcji chemicznych alkoksylanu $Si(OR)_x(OH)_y(OSi)_z$ dla pierwszych grup funkcyjnych [121, 125].



Rys. 5.2 Etapy wytwarzania materiałów metodą zól-żel. Na podstawie [121, 125].

Reakcjom hydrolizy i kondensacji towarzyszą odpowiednio reakcje ponownej estryfikacji i depolimeryzacji. Wszystkie te reakcje zachodzą zarówno równocześnie, jak i kolejno po sobie, a każdą z nich cechuje inna szybkość reakcji. Na tym poziomie ($x+y+z=4$) można wyróżnić 165 stałych szybkości reakcji a ich ilość rośnie w postępie geometrycznym przy przejściu na kolejne poziomy. W przypadku układów wieloskładnikowych (więcej niż jeden prekursor) ilość kombinacji reakcji chemicznych radykalnie wzrasta.



Rys.5.3 Kombinacje reakcji chemicznych alkoksylanu $Si(OR)_x(OH)_y(OSi)_z$ dla pierwszych grup funkcyjnych [121, 125].

Kinetyka reakcji syntezy materiałów w metodzie zól-żel zależy od rodzaju i ilości czynnika homogenizującego, ilości wody, rodzaju i ilości katalizatora (odczyn pH), temperatury i czasu reakcji, zawartości modyfikatorów w postaci chelatów i środków powierzchniowoczących oraz domieszek, np.: jonów metali ziem rzadkich.

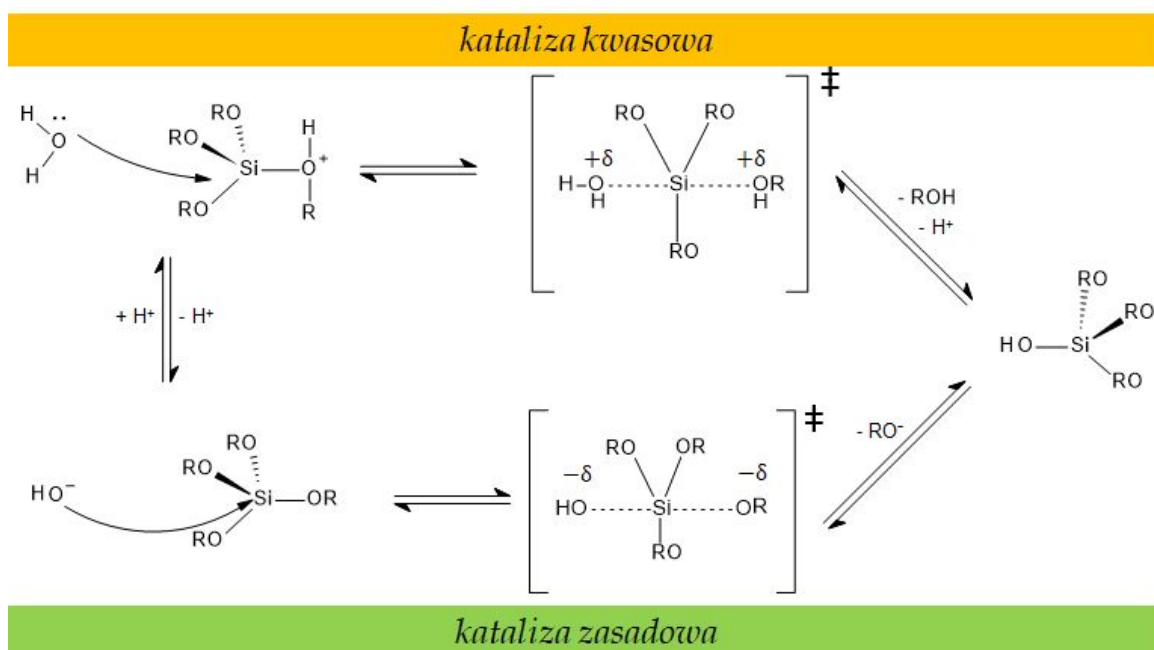
Aktywność chemiczna (reaktywność) alkoholianów metali w reakcji hydrolizy oraz kondensacji zależy od wielkości ładunku, zdolności do podwyższania liczby koordynacyjnej atomu metalu oraz od długości łańcucha grupy alkilowej R. W związku z tym reaktywność prekursorów metali wzrasta z obniżeniem elektroujemności i zwiększeniem promienia jonowego metalu oraz maleje ze wzrostem liczby atomów węgla w grupie alkilowej. Alkoholany metali przejściowych są bardziej reaktywne od alkoholianów krzemu ze względu na obecność wysoko elektroujemnych grup alkoksylowych, które stabilizują atom metalu na wyższym stopniu utlenienia, przez co jest on bardziej podatny na atak nukleofilowy. Alkoholany te mają również zdolność do tworzenia kilku stabilnych stanów koordynacyjnych [126, 127].

Reakcja hydrolizy jest pierwszym etapem procesu zol-żel, w którym dochodzi do zastąpienia grup alkoksylowych grupami hydroksyloowymi, w wyniku czego uwalniana zostaje cząsteczka alkoholu. Etap ten może być katalizowany kwasem lub zasadą. Najczęściej stosowanymi kwaśnymi katalizatorami są kwas solny, kwas octowy lub kwas azotowy. Natomiast najczęściej stosowanym katalizatorem zasadowym jest amoniak. Reakcję hydrolizy można przedstawić jako [126, 127]:



Użycie małej ilości wody prowadzi do tworzenia się oligomerów o małej masie cząsteczkowej (tj. produktów o niskim stopniu usieciowania). Natomiast użycie wody w większej ilości, prowadzi do powstania produktów o wysokim stopniu usieciowania. Stosunek molowy woda/alkoholan wpływa nie tylko na kinetykę hydrolizy, ale również na strukturę i masę cząsteczkową powstałego oligomeru. Przy niewielkiej ilości wody zwiększanie jej zawartości może początkowo prowadzić do zwiększenia szybkości reakcję hydrolizy, jednakże zbyt duża ilość wody może spowodować jej zahamowanie.

Mechanizm reakcji hydrolizy katalizowanej kwasem lub zasadą przedstawiono na rys. 5.4 [121, 125-127].

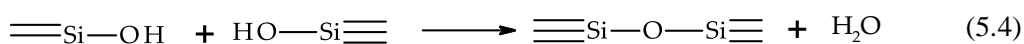


Rys.5.4 Mechanizm reakcji hydrolizy katalizowany kwasem i zasadą [126].

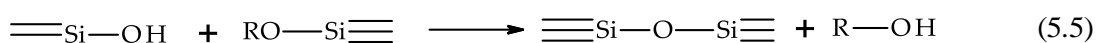
W trakcie hydrolizy katalizowanej kwasem następuje szybkie przyłączenie protonu do grupy alkoksylowej, co czyni ją dobrą grupą opuszczającą. Atak nukleofilowy wody następuje po przeciwnej stronie niż znajduje się grupa opuszczająca, co prowadzi do inwersji konfiguracji tetraedru oraz powstania pięciokoordynacyjnego stanu przejściowego. Uwolnienie cząsteczki alkoholu kończy reakcję hydrolizy. Natomiast w warunkach zasadowych reakcja hydrolizy rozpoczyna się od przyłączenia grupy hydroksylowej do atomu krzemu, co prowadzi do zwiększenia jego liczby koordynacyjnej i utworzenia również pięciokoordynacyjnego stanu przejściowego. Na koniec odłącza się anion alkoksylanowy.

Reakcja kondensacji jest drugim etapem, w którym zachodzą reakcje pomiędzy dwiema grupami hydroksylowymi lub jedną grupą hydroksylową i alkoksylową. Kondensacja polega na powstawaniu wiązań pomiędzy atomem metalu lub niemetalu, a tlenem. Produktami ubocznymi o niskiej masie cząsteczkowej powstającymi w reakcji kondensacji jest alkohol i woda. Uwolniona cząsteczka wody może ponownie uczestniczyć w reakcji hydrolizy. Stąd wynika, że minimalna molowa ilość wody potrzebna do reakcji hydrolizy powinna być dwukrotnie wyższa od ilości prekursora. Jednakże nawet przy znacznym nadmiarze wody reakcja hydrolizy nie zachodzi do końca.

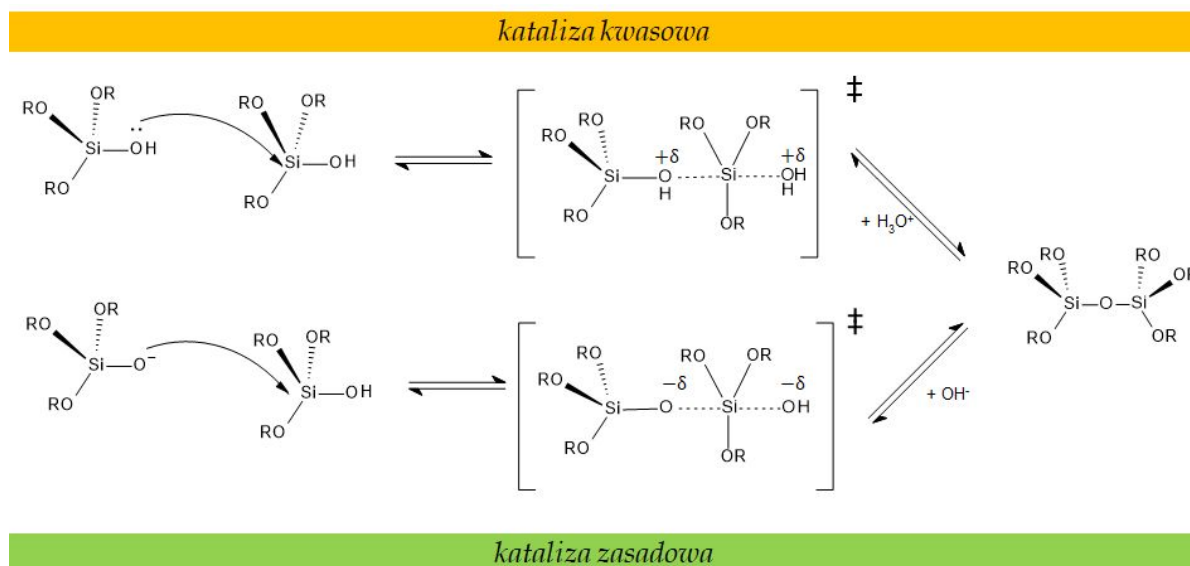
1. Kondensacja z wydzieleniem wody



2. Kondensacja z wydzieleniem alkoholu



Podobnie jak w reakcji hydrolizy, przebieg kondensacji zależy od wartości pH zoli. Mechanizmy reakcji kondensacji katalizowanej odpowiednio kwasem i zasadą zilustrowano na rys. 5.5 [121, 125-127].

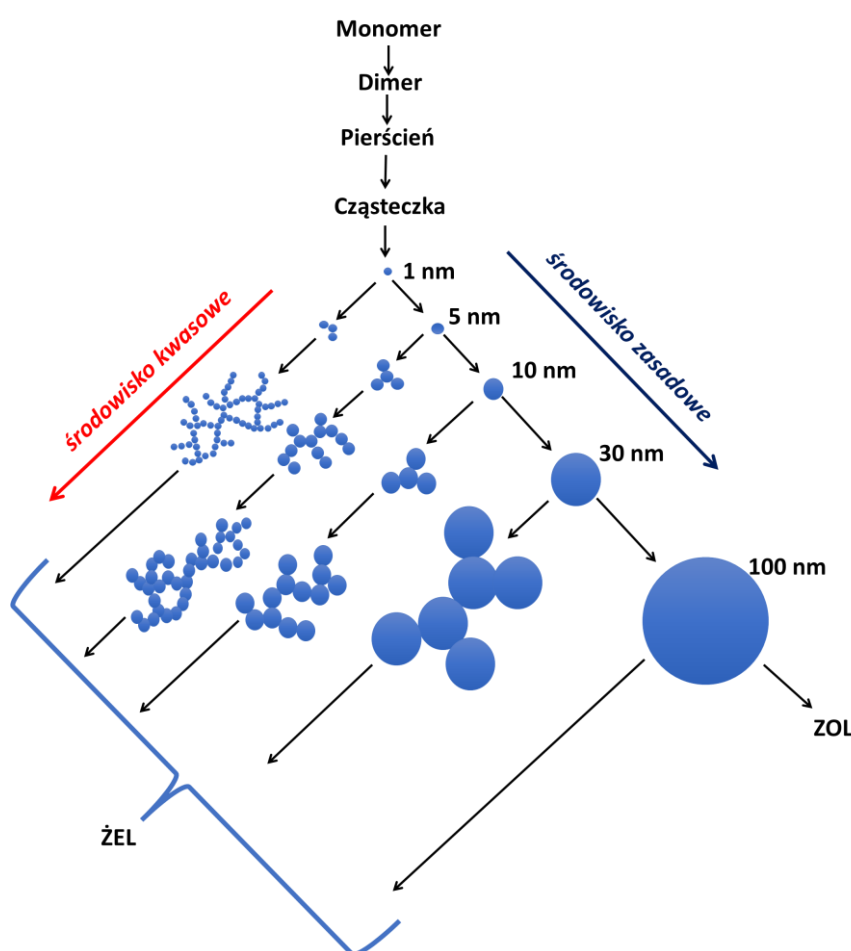


Rys. 5.5 Mechanizm reakcji kondensacji katalizowany kwasem i zasadą [126].

W warunkach katalizy kwasowej reakcja przebiega w trzech etapach. W pierwszym etapie, następuje protonacja grupy silanolowej, skutkująca zwiększeniem podatności krzemu na atak nukleofilowy. Następnie sprotonowana cząsteczka zostaje zaatakowana przez obojętną cząsteczkę silanolu. Odłączenie jonu hydroniowego H_3O^+ kończy reakcję. Natomiast reakcja kondensacji katalizowana zasadą rozpoczyna się od ataku nukleofilowego cząsteczki SiO^- na obojętną cząsteczkę silanolu.

Cząsteczka SiO^- powstała w wyniku deprotonacji grupy silanolowej. Uwolnienie jonów wodorotlenkowych kończy sekwencję reakcji kondensacji.

Dobierając rodzaj katalizatora można kontrolować wielkości cząstek i strukturę tworzącej się sieci polimerowej, co zostało zilustrowane na rys. 5.6 [128]. W reakcji katalizowanej zasadą, hydroliza na ogół przebiega znacznie wolniej niż kondensacja, co prowadzi do utworzenia struktury polimerowej, która jest silnie rozgałęziona i zawiera stosunkowo duże cząstki, których średnice mogą być nawet rzędu 100 nm. Natomiast w środowisku kwaśnym szybkość reakcji hydrolizy jest znacznie większa niż kondensacji, co sprzyja tworzeniu się polimerów liniowych o niewielkich rozmiarach cząstek. Stąd użycie kwasowych katalizatorów pozwala wytwarzać materiały o bardziej kompaktowej strukturze niż w przypadku użycia katalizatorów zasadowych. Ponadto stosując katalizatory kwasowe można wytwarzać stabilne zole, które zachowują przydatność nawet w przeciągu wielu miesięcy. Zaletę tą wykorzystuję w prowadzonych badaniach nad wytwarzaniem warstw falowodowych.



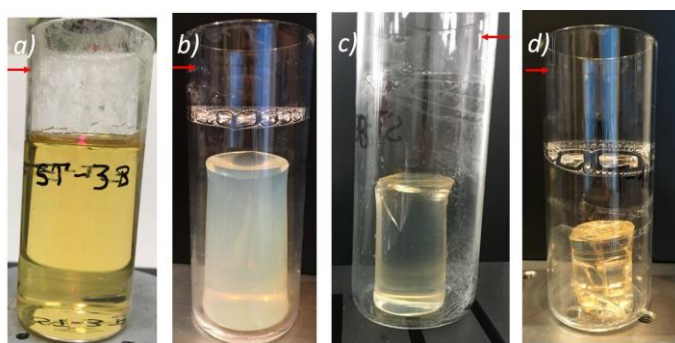
Rys. 5.6 Wpływ rodzaju katalizatora na strukturę żeli krzemionkowych [121, 125, 128].

Chociaż mechanizmy reakcji hydrolizy i kondensacji zostały już dobrze poznane, to jednak pełny proces syntezy materiału metodą zol-żel jest praktycznie niemożliwy do dokładnego zaprojektowania. Zatem opracowanie procedury wytwarzania materiału metodą zol-żel wymaga żmudnych badań eksperymentalnych. Wynika to z dużej ilości czynników, które mają wpływ na przebieg poszczególnych reakcji. Przykładowo; dla układów jednoskładnikowych, zmiana parametrów syntezy nie wpływa istotnie na jednorodność zolu. Natomiast w przypadku układów wieloskładnikowych, zmiana jednego

z parametrów może istotnie wpłynąć na inne i w efekcie na właściwości końcowego produktu. Opracowanie syntezy materiałów wieloskładnikowych wytwarzanych metodą zol-żel wymaga opracowania sposobu otrzymywania homogenicznych zoli wieloskładnikowych i utrzymania tej homogeniczności aż do chwili wytworzenia materiału finalnego.

Materiały objętościowe w metodzie zol-żel otrzymywane są poprzez odpowiednie przetwarzanie zolu w postaci objętościowej (rys. 5.2), natomiast warstwy są wytwarzane z zolu na odpowiednim etapie hydrolizy i kondensacji (formowania zolu). Warstwy wytwarzane są z użyciem odpowiednich technik nakładania, takich jak: powlekanie zanurzeniowe (*ang.* dip-coating), powlekanie poprzez rozwirowanie (*ang.* spin-coating), powlekanie natryskowe (*ang.* spray-coating), czy powlekanie z użyciem wałka. Techniki te zostaną omówione w dalszej części dysertacji.

Aż do chwili powstania żelu, w zolu zachodzą reakcje hydrolizy i kondensacji skutkujące wzrostem jego lepkości zolu. Warstwy wytwarzane są z zolu, gdy jest on na odpowiednim etapie jego formowania, są to warstwy kserożelu. Zarówno podczas suszenia warstw kserożelu, jak i żelu w postaci objętościowej, zachodzi odparowanie rozpuszczalników i kurczenie się materiału, co skutkuje pojawieniem się naprężeń. Stan układu, w którym naprężenia osiągają poziom wytrzymałości materiału i pojawiają się jego pęknięcia nazywany jest punktem krytycznym. Uzyskanie jednorodnego monolitu z danego zolu wymaga kontroli usuwania z niego rozpuszczalników a następnie wygrzewania w odpowiednio wysokiej temperaturze. Gdy pory żelu wypełnione są wodą i/lub alkoholem, to takie żele nazywane są odpowiednio hydrożelami lub alkożelami (rys. 5.2) [129]. Rozpuszczalniki z żelu można usuwać bez zburzenia struktury materiału stosując suszenie nadkrytyczne [130] lub liofilizację [131]. Dzięki bardzo powolnemu procesowi usuwaniu rozpuszczalników zapobiega się zapadaniu struktury materiału. Te metody suszenia żeli umożliwiają zachowanie ich trójwymiarowej struktury [129-131].



Rys. 5.7 Zjawisko synerезy.

Suszenie w warunkach otoczenia rzadko prowadzi do kompaktowej struktury materiału. W przypadku materiałów tlenkowych masa sucha stanowi na ogół nie więcej niż 10 % masy zolu. Zatem podczas suszenia zachodzi znaczny skurcz materiału. Efekt ten nazywany jest synerезą i został zilustrowany na rysunku 5.7, gdzie pokazano zlewki, w których zol przechowywany był w warunkach pokojowych [121, 125]. Strzałkami zaznaczono początkowy poziom powierzchni zolu. Na rys. 5.7a przedstawiona jest zlewka z zolem, z którego częściowo odparowały rozpuszczalniki. Zol ten był w postaci półpłynnej, którego lepkość była na tyle duża, że nie nadawał się on już do wytwarzania warstw. Rysunki 5.7b i 5.7c przedstawiają żele w postaci częściowo elastycznej. Żel pokazany na rysunku 5.7c osiągnął punkt krytyczny, widoczne są już jego pęknięcia. Natomiast żel pokazany na rysunku 5.7d jest już w postaci niemal kompaktowej.

Ostatnim etapem w procesach wytwarzania większości materiałów metodą zol-żel jest wypalenie w celu zagęszczenia ich struktury. Wypalanie ma na celu usunięcie resztek grup hydroksylowych i alkoksylowych, nieprzereagowanych substancji organicznych oraz pozostałości rozpuszczalników, któremu towarzyszy stopniowe zapadanie się struktury materiału. Wypalanie sprawia, że finalne materiały mają strukturę kompaktową a ich właściwości fizykochemiczne są utrwalone.

5.2. Techniki nanoszenia warstw z fazy ciekłej

Cienkie warstwy i powłoki odgrywają ważną rolę w wielu dziedzinach życia, gdzie ich obecność modyfikuje właściwości fizyczne, chemiczne bądź estetyczne powierzchni przedmiotów. Elementy elektroniczne i optoelektroniczne są na ogół strukturami wielowarstwowymi, z których zbudowana jest elektronika powszechnego użytku oraz specjalistyczna aparatura pomiarowa. Cienkie warstwy i struktury cienkowarstwowe odgrywają ważną rolę w optoelektronice. Podstawą optyki zintegrowanej są warstwy falowodowe [31, 51, 132], a komórki fotowoltaiczne [133, 134], organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED) [135], struktury antyrefleksyjne [136, 137] i zwierciadła dielektryczne [138, 139] są strukturami wielowarstwowymi o submikronowych grubościach warstw składowych. Przegląd metod wytwarzania cienkich warstw został przedstawiony w pracach [140, 141]. W technologiach cienkowarstwowych stosowane są techniki PVD (ang. *physical vapour deposition*), CVD (ang. *chemical vapour deposition*) oraz techniki wytwarzania warstw z fazy ciekłej. Ze względu na fakt, że w badaniach zrealizowanych w ramach mojej pracy doktorskiej wytwarzałam warstwy z fazy ciekłej, to tutaj ograniczę się jedynie do omówienia technik wytwarzania warstw z takiej fazy, które potencjalnie mogą być użyte do wytwarzania warstw falowodowych. Są to [140, 141]:

- ❖ technika powlekania z użyciem wałka (*meniscuse*),
- ❖ technika natryskowa (ang. *spray-coating*),
- ❖ technika rozwirowania (ang. *spin-coating*),
- ❖ technika powlekania zanurzeniowego (ang. *dip-coating*).

Techniki te dają możliwość wytwarzania powłok o grubościach od kilku nanometrów do kilkudziesięciu mikrometrów. Różnice pomiędzy nimi polegają na zastosowaniu różnych metod naniesienia ciekłego roztworu na powierzchnię podłoża i sposobach jego rozprowadzenia, w celu uzyskania warstwy o jednorodnej grubości. Dla każdej z wymienionych technik wytwarzania warstw i powłok z fazy ciekłej można wskazać jej zalety i wady, związane z możliwością zapewnienia powtarzalności ich parametrów, głównie jednorodności grubości i współczynnika załamania, a w przypadku warstw falowodowych również niskiej szorstkości powierzchni. Wybór techniki wytwarzania warstw zależy od postawionych wymagań, głównie rozmiar podłoża i skala produkcji. W warunkach laboratoryjnych najbardziej odpowiednimi do wytwarzania cienkich warstw z fazy ciekłej są techniki *spin-coating* i *dip-coating*.

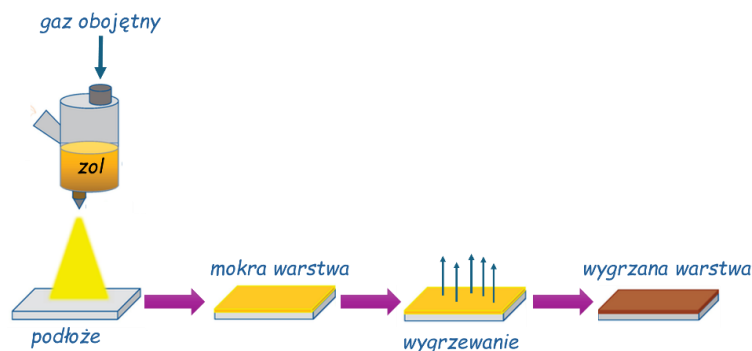
5.2.1. Technika powlekania z użyciem wałka

Technika ta polega na nakładaniu warstw na płaskie podłoża poprzez przepuszczenie go pomiędzy min. dwoma wałkami (rolakami) [142]. Ciecz (np. zol), z którego ma powstać warstwa nakładany jest na ogół z użyciem dwóch wałków. Pierwszy jest zanurzony w zolu i służy do jego przemieszczania na drugi wałek, który ma kontakt z podłożem, na które osadzana jest warstwa. Pomiędzy wałkami musi być odpowiednio dobrana szczelina, którą można kontrolować grubość uzyskanej warstwy. W najprostszej wersji tej techniki wykorzystuje się pojedynczy wałek. Technika ta wykorzystywana jest w wielu sektorach produkcyjnych i przemysłowych, ze względu na dużą wydajność jest przyjazna

środowisku poprzez brak produkcji toksycznych odpadów, krótki czas osadzania w porównaniu z techniką natryskową czy sitodrukiem.

5.2.2. Technika natryskowa

Technika natryskowa (ang. *spray-coating*) polega na rozpyleniu cieczy w strumienia gazu i skierowaniu go w kierunku podłoża [143, 144]. Powlekanie natryskowe składa się z kilku etapów przedstawionych na rys. 5.8, obejmujących: (i) atomizację ciekłego prekursora, (ii) transport drobnych kropli cieczy do podłoża, (iii) osadzanie kropli cieczy na podłożu i ostatecznie (iv) konsolidacja osadzonych kropli i utworzenie jednorodnej warstwy.



Rys. 5.8 Etapy procesu wytwarzania warstwy techniką natryskową [143, 144].

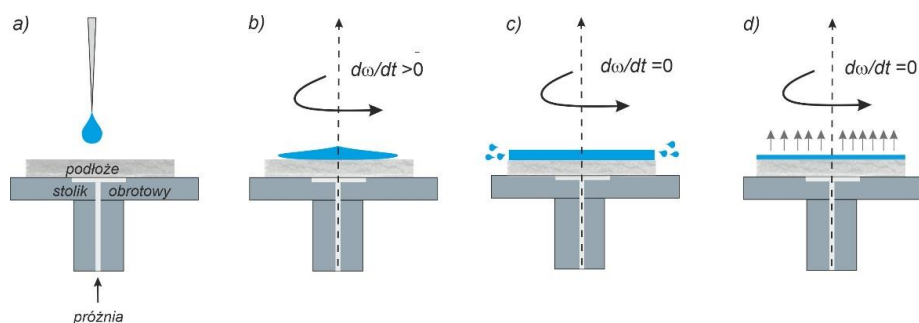
W technice natryskowej, roztwory prekursorów powinny być rozcieńczone w niskowrzących rozpuszczalnikach, stąd najczęściej używany jest metanol lub etanol. Rozpylanie kropelek cieczy jest przeprowadzane z wykorzystaniem pneumatycznych lub ultradźwiękowych urządzeń.

Atomizację ciekłego prekursora realizuje atomizer, przez który przetłaczany jest roztwór za pomocą sprężonego gazu nośnego. Odpowiednio wysokie ciśnienie gazu, wytworzone nad roztworem prowadzi do pokonania napięcia powierzchniowego cieczy u wylotu dyszy, co skutkuje powstaniem kropelek, które unoszone w strumieniu gazu kierowane są na podłoże [145, 146]. Natomiast natryskiwanie za pomocą ultradźwięków opiera się na efektach wibracji i kawitacji (zwykle o częstotliwości od kilkudziesięciu kHz do około 1 MHz). Ciecz, znajduje się w naczyniu ceramicznym z wbudowanym przetwornikiem ultradźwiękowym lub jest przepuszczana przez wibrującą dyszę wzbudzaną ultradźwiękami, a następnie tak powstały areozol przenoszony jest z gazem nośnym na powierzchnię podłoża. Ważnym etapem w tej technice jest szybkość osadzania kropli na powierzchni podłoża, tak aby zdążyły one utworzyć jednorodną warstwę, zanim na skutek odparowania rozpuszczalników nastąpi znaczący wzrost lepkości ich materiału. Mechanizmy towarzyszące wytwarzaniu warstw metodą natryskową zostały szeroko opisane przez Langlet'a [147-149]. Jakość i właściwości otrzymanych warstw zależą od parametrów procesu natryskiwania. Grubość warstwy można kontrolować poprzez zmianę stężenia roztworu, mocy ultradźwięków (która limituje średnice kropelek), wielkości strumienia gazu nośnego, odległości dyszy natryskującej od podłoża, a także czasu osadzania. Właściwości warstwy mogą być również kształtowane poprzez kontrolę temperatury podłoża. Im temperatura podłoża będzie wyższa, tym szybciej będą odparowywać rozpuszczalniki, struktura materiału będzie wówczas bardziej porowata i tym samym szorstkość powierzchni warstwy będzie wyższa. Powlekanie natryskowe nadaje się do zastosowań przemysłowych ze względu na wysoką wydajność oraz relatywnie niskie koszty infrastruktury w porównaniu z innymi metodami.

Jednakże metoda natryskowa jest bardzo rzadko stosowana do wytwarzania warstw optycznych z zoli, głównie ze względu na trudności w wytwarzaniu kropelek zolu o odpowiednio małych średnicach, co ma istotny wpływ na możliwość kontroli grubości warstw i ich jednorodności.

5.2.3 Technika rozwirowania

Wytwarzanie warstw z użyciem techniki rozwirowania jest zilustrowane na rys.5.9 [150].



Rys. 5.9 Etapy procesu wytwarzania warstwy w technice rozwirowania (spin-coating) [150].

W technice tej można wyróżnić cztery etapy. Pierwszy etap polega na naniesieniu małej ilości cieczy na środek płaskiego podłoża (rys. 5.9a) [150-151] umieszczonego jest na stoliku obrotowym, na którym utrzymywane jest z użyciem podciśnienia. Następnie stolik obrotowy zostaje wprowadzony w ruch z określonym przyspieszeniem kątowym, aż do momentu uzyskania wymaganej szybkości obrotowej (rys. 5.9b). Pojawiająca się podczas wirowania siła odśrodkowa rozprowadza ciecz na powierzchni podłoża i w efekcie tworzy się niemal równomierna warstwa (rys. 5.9c). Nadmiar cieczy przepływa w kierunku krawędzi podłoża i opuszcza powierzchnię w postaci kropelek. Odparowanie rozpuszczalników z warstwy prowadzi do jej konsolidacji i utworzenia cienkiej warstwy (rys. 5.9d). W 1958 roku Emslie, Bronner i Peck opisali hydrodynamikę cieczy newtonowskiej na obracającym się dysku. Zaproponowali oni model, który pozwala oszacować grubość d warstwy jako funkcję wybranych parametrów fizycznych [152]:

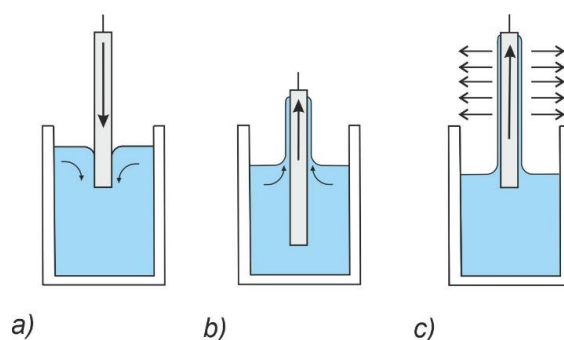
$$d = \frac{d_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2}{3\eta} d_0^2 t\right)^{1/2}} \quad (5.6)$$

gdzie: d_0 to grubość początkowa cieczy, t - czas wirowania podłoża, η - lepkość roztworu, ρ - gęstość roztworu.

Grubość wytworzonej warstwy techniką spin-coating jest wypadkową wielu parametrów takich, jak stężenie roztworu, szybkość parowania rozpuszczalnika (która zależy od jego lepkości, prężności jego par w otoczeniu, temperatury i wilgotności). Stąd zależność grubości warstwy od szybkości wirowania zazwyczaj wyznacza się dla danego roztworu eksperymentalnie. Przykładowe charakterystyki zamieszczone w kartach katalogowych fotorezystów [153]. Niezależnie od przyjętego modelu teoretycznego, obliczenia mogą posłużyć do pokazania tendencji zmiany grubości warstwy od szybkości wirowania. Wadą powlekania wirowego jest niska wydajność procesu. Zazwyczaj tylko 2–5% roztworu pozostaje na podłożu, a pozostałe 95–98% jest tracone. Efektywność wykorzystania roztworu źródłowego w technice powlekania metodą rozwirowania maleje także w miarę zwiększania rozmiaru podłoża. Mankamentem tej techniki są ograniczenia w pokrywaniu podłoży o niestandardowych wymiarach, co utrudnia otrzymywanie warstw o jednakowych grubościach.

5.2.4. Technika powlekania zanurzeniowego

Technika powlekania zanurzeniowego (ang. *dip-coating*) może być zastosowana do osadzenia warstw o wysokiej jednorodności na podłożach o dowolnych kształtach, jednakże niezmiennych na kierunku wyciągania [154-156]. W dalszej części pracy używana będzie angielska nazwa tej techniki, tj. technika dip-coating. Technika dip-coating polega na zanurzeniu podłoża w cieczy, a następnie jego wynurzeniu z kontrolowaną szybkością, co zilustrowano na rys. 5.10. Szybkość wynurzania podłoża z cieczy jest podstawowym parametrem, poprzez który kontrolowana jest grubość wytwarzanej warstwy. W praktyce cieczami tymi są ciecze koloidalne w postaci emulsji, roztworów polimerów bądź zoli. W moich badaniach cieczami koloidalnymi, z których wytwarzałam warstwy były hybrydowe zole $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ w stanie czystym i domieszkowanym tlenkami lantanowców, stąd w dalszej części pracy ograniczę się tylko do zoli. Technika dip-coating jest jedną z najstarszych technik powlekania. Pierwszy patent związany z tą techniką został przyznany w 1939 roku firmie Jenaer Glaswerk Schott & Gen. [157].



Rys. 5.10 Etapy procesu nakładania warstwy w technice zanurzeniowej.

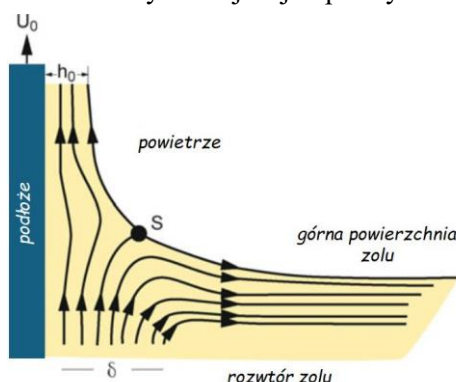
Warstwy w technice dip-coating wytwarzane są w trzech etapach (rys. 5.10), obejmujących:

- ❖ zanurzenie podłoża w zolu (a),
- ❖ wynurzenie podłoża z zolu z kontrolowaną szybkością i formowanie warstwy (b),
- ❖ odparowywanie rozpuszczalników i pierwsza kontrakcja grubości warstwy (c).

Po pierwszej kontrakcji grubości warstwy zolu, która zachodzi już na etapie wynurzania podłoża (rys.10c), warstwa nadal pozostaje względnie miękką i podatną na deformacje, a jej składnikami nadal są rozpuszczalniki i pozostałości prekursorów. Dla ostatecznego ukształtowania właściwości warstwy należy pozbyć się tych pozostałości. W tym celu stosuje się na ogół wygrzewanie warstw, podczas którego oprócz usuwania pozostałości rozpuszczalników i prekursorów zachodzi druga kontrakcja grubości warstwy.

Głównymi parametrami mającymi wpływ na grubość warstwy jest szybkość wynurzania podłoża z zolu, lepkość zolu i jego napięcie powierzchniowe. Zachowanie się zolu w pobliżu wynurzającego się podłoża zilustrowano na rysunku 5.11. Poruszające się z kontrolowaną szybkością ku górze podłoże unosi przylegającą do niego warstwę zolu, która rozdziela się na dwie części w punkcie stagnacji (S). W punkcie tym równoważą się siły napięcia powierzchniowego, tarcia wewnętrznego i przyciągania grawitacyjnego. Powyżej punktu S zol jest unoszony przez podłoże, podczas gdy znajdujący się poniżej tego punktu jest zawracany do jego źródła. Za unoszenie zolu przez wynurzające się podłoże odpowiedzialne są siły tarcia wewnętrznego, które w przypadku cieczy newtonowskiej maleją wraz z odległością od podłoża. Siły te rosną wraz ze wzrostem szybkości podłoża i stąd grubość unoszonej przez podłoże warstwy zależy od jego szybkości [158]. Parowanie rozpuszczalników powoduje

gwałtowny wzrost lepkości zolu powyżej punktu S, czego efektem jest wzrost sił tarcia wewnętrznego w formowanej warstwie zolu. W obszarze tym zol jest już praktycznie na trwałe związany z podłożem.



Rys. 5.11 Przepływ zolu w obszarze menisku podczas wynurzania podłoża [121, 125].

O grubości wytworzonych metodą dip-coating warstwy decydują przede wszystkim dwa podstawowe parametry tj.: dynamiczny współczynnik lepkości η oraz szybkość v wynurzania podłoża z zolu, zgodnie ze wzorem [121, 159]:

$$d = c_1 \left(\frac{\eta v}{\rho g} \right)^{1/2}, \quad (5.7)$$

gdzie: η - dynamiczny współczynnik lepkości, v - szybkość wynurzania podłoża, ρ - gęstość roztworu, g - przyspieszenie ziemskie, c_1 - stała proporcjonalności wynosząca około 0,8 dla cieczy newtonowskich.

Wzór ten dla danego zolu ma zastosowanie wtedy, gdy szybkość wynurzania podłoża jest na tyle duża, że powoduje zmniejszanie promienia krzywizny menisku. Natomiast jeśli szybkość v wynurzania podłoża z zolu jest na tyle mała, że nie powoduje zmiany promienia krzywizny menisku, to zależność grubości d warstwy od szybkości v jest określona wyrażeniem podanym przez Landau'a - Levich'a [159-161]:

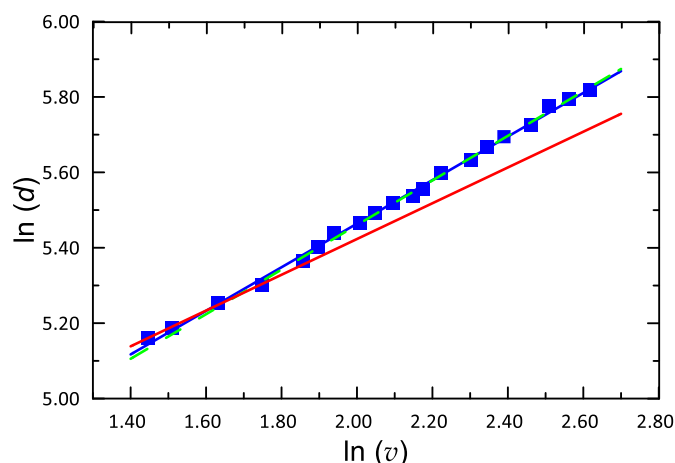
$$d = 0,94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\sigma_{L,V}^{1/6} (\rho g)^{1/2}}, \quad (5.8)$$

gdzie: $\sigma_{L,V}$ jest napięciem powierzchniowym na granicy ciecz-otoczenie. W pierwszym przypadku (5.7) punkt S leży dalej od podłoża niż w drugim przypadku (5.8). W praktyce stosuje się zależność pomiędzy grubością warstwy, a szybkością wyciągania podłoża można zapisać [31]:

$$d(v) = A(\xi v)^\alpha, \quad (5.9)$$

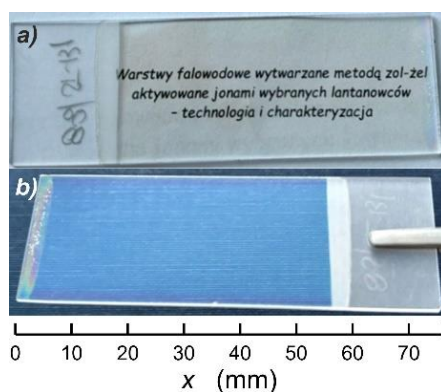
gdzie: A jest parametrem zależnym od napięcia powierzchniowego cieczy i pary oraz lepkości zolu, $\xi = 1 \text{ (cm/min)}^{-\alpha}$, jest współczynnikiem skalującym, a wykładnik α jest współczynnikiem nachyleniem prostej. Gdy v jest małe to ruch podłoża nie zmienia promienia krzywizny menisku i wtedy $\alpha = 2/3$. Natomiast, gdy v jest na tyle duże, aby zmienić promień krzywizny menisku, $\alpha = 1/2$. Na rys. 5.12 zaprezentowano wpływ szybkości wynurzania podłoża z zolu na końcową grubość hybrydowej warstwy $\text{SiO}_x : \text{TiO}_y$. Warstwy te wygrzewane były w temperaturze 500°C przez 60 min. Zależności $\ln(d)$ od $\ln(v)$

przybliżono funkcją liniową i wykreślono niebieską linią ciągłą. Jak widać można zauważyć na tym rys 5.12, dwa zakresy prędkości o różnych nachyleniach charakterystyki doświadczalnej $d(v)$, aproksymowano prostymi i wykreślono odpowiednio kolorem czerwonym i zielonym. W zakresie prędkości poniżej 5,5 cm/min (czerwona krzywa) ruch podłoża nie powoduje zmiany promienia krzywizny menisku na granicy zol-podłoże. Natomiast powyżej tej prędkości ruch podłoża zmniejsza promień krzywizny menisku na granicy faz zol-podłoże.



Rys. 5.12 Grubość warstwy w funkcji szybkości wynurzania podłoża w skali logarytmicznej.

Zaletą techniki dip-coating jest jej ogromna wydajność, polegająca również na efektywnym wykorzystaniu źródłowego zolu a co za tym idzie ograniczeniu ilości niewykorzystanego zolu, który w przypadku tlenków tytanu i krzemu jest neutralny dla środowiska naturalnego. Technika dip-coating pozwala na wytwarzanie jednorodnych warstw o projektowanych właściwościach. Poprzez ustalanie określonych parametrów technologicznych można sterować końcowymi właściwościami warstw. Technika ta ma wiele zalet takich jak: nie wymaga drogiej aparatury, a otrzymane powłoki/warstwy są wysokiej jakości. Technika dip-coating może być stosowana zarówno na skalę przemysłową, jak i laboratoryjną. Pozwala ona na wysoką powtarzalność parametrów wytwarzanych warstw. Z wykorzystaniem techniki dip-coating można wytwarzać warstwy o wysokiej transparentności i jednorodności na całej długości podłoża, co zaprezentowano odpowiednio na rys 5.13a i 5.13b.



Rys. 5.13 Przykładowe zdjęcie warstwy $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ na podłożu sodowo-wapniowym.

6. Cel, zakres pracy i metodyka badawcza

Założonym celem pracy doktorskiej było opracowanie metody wytwarzania aktywnych warstw falowodowych, otrzymywanych poprzez domieszkowanie kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ jonami wybranych lantanowców.

W założeniach pracy doktorskiej uwzględniono, że warstwy aktywne wytwarzane będą metodą zol-żel i techniką dip-coating. Technologia ta była rozwijana przez promotora mojej pracy doktorskiej od ponad dwudziestu lat a efektem tego są opracowane kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o skrajnie niskich stratach optycznych i długookresowej stabilności parametrów, których współczynnik załamania może być skalowany w szerokim zakresie, od ~ 1.45 do ~ 1.95 . Opracowane warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ są platformą materiałową, z użyciem której rozwijane są bierne układy optyki scalonej, zwłaszcza do zastosowań sensorowych. Tematyka pracy doktorskiej jest próbą poszerzenia dotychczasowej platformy biernych światłowodów kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o światłowody aktywne.

Osiągnięcie założonego celu pracy doktorskiej wymagało weryfikacji następujących szczegółowych tez:

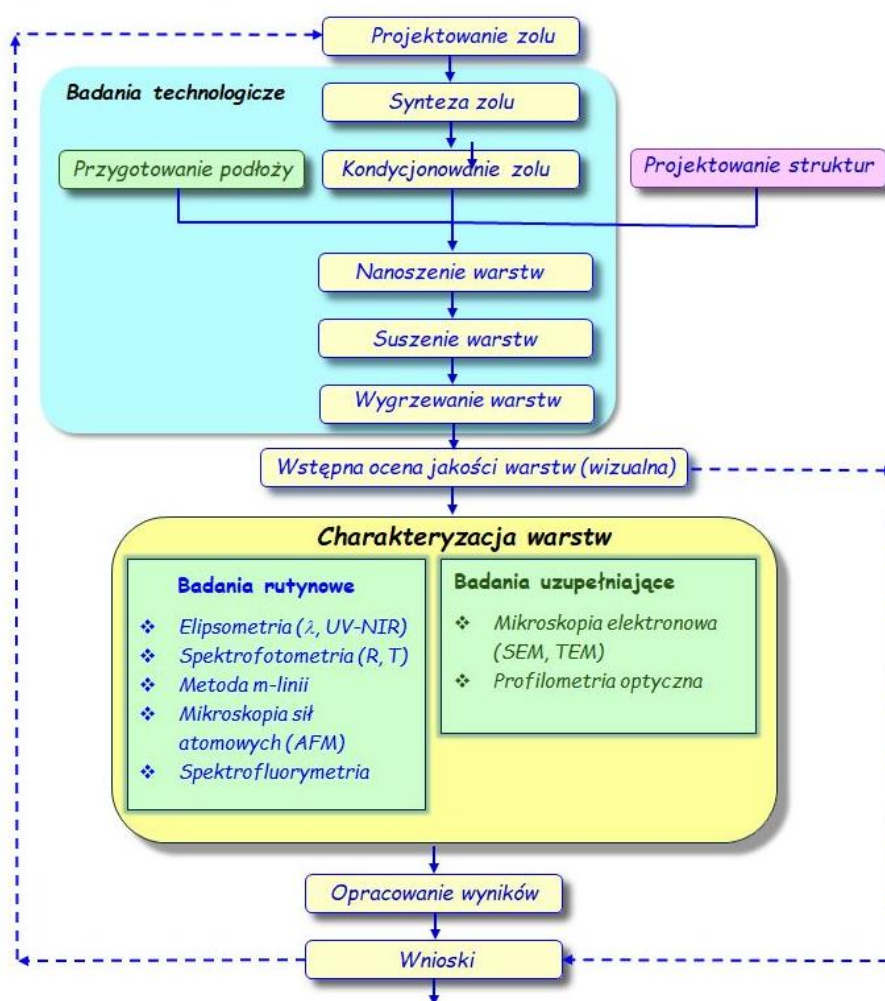
- ❖ Domieszkowanie kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ jonami wybranych lantanowców nie wpływa destrukcyjnie na strukturę materiału matrycy.
- ❖ Domieszkowanie kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ jonami wybranych lantanowców nie powoduje istotnego wzrostu strat optycznych.
- ❖ Aktywne warstwy falowodowe mogą być skutecznie pobudzane z użyciem sprzęgacza siatkowego.
- ❖ W warstwach falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych jonami lantanowców może wystąpić efekt fotoluminescencji.
- ❖ Metoda zol-żel i technika dip-coating są odpowiednie do wytwarzania aktywnych warstw falowodowych o wysokiej jednorodności parametrów.

Realizacja założonego celu pracy doktorskiej wymagała:

- ❖ przeprowadzenia gruntownych badań literaturowych w tematyce optycznych właściwości lantanowców i aktualnego stanu badań nad warstwami aktywnymi,
- ❖ zapoznania się z aktualnym stanem badań nad rozwojem platformy materiałowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$,
- ❖ zapoznania się z technologią zol-żel i techniką dip-coating,
- ❖ praktycznego opanowania preparatyki zoli hybrydowych i wytwarzania z ich użyciem warstw na podłożach optycznych,
- ❖ zapoznania się z metodami charakteryzacji warstw tlenkowych,
- ❖ praktycznego opanowania pomiarów elipsometrycznych (monochromatycznych), spektrofotometrycznych i metody *m*-linii,
- ❖ przeprowadzenia badań technologicznych obejmujących syntezy zoli i wytwarzanie warstw,
- ❖ charakteryzacji warstw.

Wypracowana w trakcie realizacji doktoratu metodyka badawcza została przedstawiona schematycznie na rysunku 6.1. Realizowane badania obejmowały przede wszystkim dwa główne wątki; (i) badania technologiczne i (ii) charakteryzację wytworzonych struktur. Realizacja procedur technologicznych poprzedzana była zaprojektowaniem zoli a właściwy wątek technologiczny obejmował kolejno: syntezy zoli, ich kondycjonowanie, nanoszenie warstw, ich suszenie i wygrzewanie. Technologicznym działaniem, mającym istotny wpływ na jakość otrzymywanych warstw było przygotowanie podłoży szklanych i krzemowych. Rutynowo stosowane były podłoża szklane, natomiast dla potrzeb niektórych metod badawczych (SEM, TEM), aby uniknąć ładowania elektrycznego próbki używano podłoży krzemowych. Szczegółowo stosowane procedury technologiczne zostały opisane w Rozdziale 8, a stosowane metody badawcze i używana aparatura w Rozdziale 7. Aby wytwarzane warstwy wykazywały właściwości falowodowe w żądanym zakresie spektralnym wyznaczano ich charakterystyki modowe, na podstawie których projektowano wymagane grubości warstw.

Podsumowaniem działań technologicznych była wstępna, wizualna ocena jakości wytworzonych warstw. W przypadku ich niezadawalającej jakości (pęknięcia) analizowane były możliwe przyczyny a wyciągnięte wnioski były uwzględniane przy projektowaniu procedury przygotowania kolejnego zolu. Problemy tej natury występowały głównie w początkowym okresie realizacji doktoratu.



Rys. 6.1 Metodyka badawcza.

Warstwy, które pozytywnie przeszły wstępną ocenę poddawałam charakteryzacji optycznej. Grubości d i współczynniki załamania n wyznaczałam z użyciem elipsometru monochromatycznego, w którym źródłem światła jest laser He-Ne ($\lambda=632,8$ nm). W celu wyznaczenia spektralnych charakterystyk współczynników załamania i współczynników ekstynkcji wykonywane były badania elipsometrem spektroskopowym. Właściwości transmisyjne i odbiciowe badałam metodą spektrofotometrii. Z krawędzi absorpcji w widmach transmisyjnych wyznaczane były szerokości optycznych przerw zabronionych a z widm odbiciowych określana była jednorodność optyczna warstw. Właściwości falowodowe, w tym straty optyczne warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wyznaczałam metodą m -linii. Badania te miały charakter badań rutynowych.

Warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o najlepszych właściwościach kierowane były do dalszych badań, które realizowane były w ośrodkach zewnętrznych a ich celem było zdobycie szczegółowej wiedzy w zakresie morfologii powierzchni warstw, struktury ich materiału, właściwości chemicznych i luminescencyjnych. Badania te, realizowane na wysokospecjalistycznej aparaturze badawczej miały charakter uzupełniający. Realizacja tych badań możliwa była dzięki współpracy zespołów z Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii PORT – sieć Łukasiewicz i Politechniki Warszawskiej. Istotna część badań fotoluminescencyjnych wykonana była w Katedrze Chemii Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie, dzięki współpracy z moim mentorem, z Panem profesorem Dominikiem Doroszem. Badania elipsometryczne spektroskopowe wykonane były w Katedrze Fizyki Politechniki Krakowskiej.

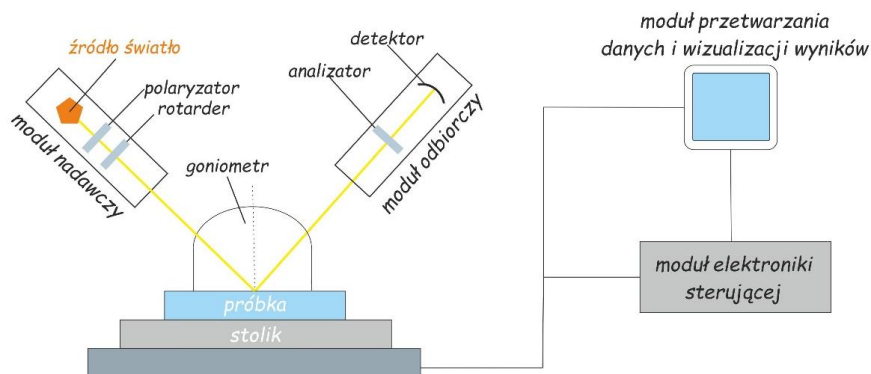
7. Metody pomiarowe i aparatura

W Rozdziale 6, opisując metodykę pomiarową wymieniłam metody pomiarowe, które używane były do charakteryzacji wytwarzanych warstw. Metody te podzieliłam na dwie grupy: rutynowe i uzupełniające. Do metod pomiarowych wykazanych w grupie metod uzupełniających miałam dostęp dzięki współpracy w ramach projektu HYPHa. Metody pomiarowe zakwalifikowane do drugiej grupy używałam w sposób rutynowy. Z tej przyczyny metody zakwalifikowane są do metod rutynowych i są szerzej przedstawiane w tym rozdziale.

7.1. Elipsometria monochromatyczne i spektroskopowa

Współczynniki załamania n i grubości d warstw dielektrycznych wyznaczałam metodą elipsometryczną. Zjawiskiem fizycznym, które stanowi podstawę tej metody pomiarowej jest zmiana stanu polaryzacji światła w wyniku odbicia od badanej próbki. Na ogół przedmiotem badań elipsometrycznych są cienkie warstwy bądź struktury wielowarstwowe. Przedmiotem moich badań były struktury zbudowane z pojedynczych warstw osadzonych na podłożach szklanych bądź krzemowych. Strukturami takie nazwane są strukturami trójwarstwowymi.

Jeśli badana struktura zostanie oświetlona światłem spolaryzowanym liniowo, to w ogólnym przypadku światło odbite będzie miało polaryzację eliptyczną, jak zaznaczono to wcześniej w Rozdziale 2.1. Stąd wynika, że w wiązce światła odbitego zapisane są właściwości struktury, od której nastąpiło odbicie. Znając parametry podłoża i analizując stan polaryzacji światła odbitego można wyznaczyć grubość i współczynnik załamania warstwy.

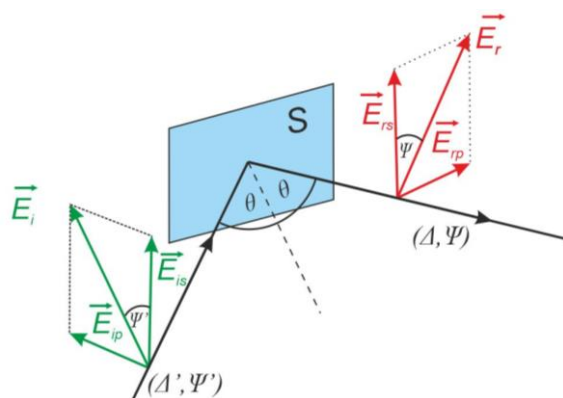


Rys. 7.1 Schemat elipsometru.

Budowa elipsometru jest schematycznie przedstawiona na rys. 7.1. Elipsometr zbudowany jest z pięciu zasadniczych elementów, którymi są: moduł nadawczy, moduł odbiorczy i sprzężone z goniometrem; moduł elektroniczny sterujący oraz moduł przetwarzania danych i wizualizacji wyników. Integralną częścią ostatniego z wymienionych modułów jest komputer ze specjalistycznym oprogramowaniem sterującym pracą elipsometru, przetwarzającym dane pomiarowe i wizualizującym wyniki końcowe. Moduł nadawczy zawiera monochromatyczne źródło światła (laser) w przypadku elipsometru monochromatycznego lub szerokopasmowe źródło światła (UV-Vis-NIR) w przypadku elipsometru spektroskopowego. Ponadto moduł ten zawiera układ formowania wiązki światła, polaryzator i rotarder. Moduł odbiorczy zawiera analizator stanu polaryzacji wiązki i detektor. W przypadku elipsometrów spektroskopowych szerokopasmowych, dla analizy widma stosowane są

dwie linijki wielosegmentowych fotodetektorów. Badana próbka umieszczana jest na stoliku sprzężonym z precyzyjnym goniometrem, w którym ustawiany jest kąt θ_0 oświetlenia próbki. W elipsometrach stosowane są goniometry ręczne, głównie w elipsometrach monochromatycznych lub automatyczne, w elipsometrach spektroskopowych. Praca modułów nadawczego i odbiorczego sterowana jest przez moduł elektroniki sterującej, który jest nadzorowany przez specjalistyczne oprogramowanie w module przetwarzania danych i wizualizacji wyników (komputer).

Zasada pomiarów elipsometrycznych jest zilustrowana na rysunku 7.2. W wyniku odbicia światła dla polaryzacji poprzecznej magnetycznej TM (p) następuje zmiana fazy o kąt δ_p a dla polaryzacji poprzecznej elektrycznej TE (s) następuje zmiana fazy o δ_s .



Rys. 7.2 Odbicie wiązki światła od powierzchni próbki.

Podstawowe równanie elipsometryczne ma postać [31]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}, \quad (7.1)$$

gdzie r_p i r_s są zespolonymi amplitudowymi współczynnikami odbicia światła, odpowiednio o polaryzacji równoległej TM (p) i TE (s) (Rozdział 2.1). Gdy wiązka światła oświetlająca próbkę S jest spolaryzowana liniowo i amplitudy pola elektrycznego dla obu polaryzacji są sobie równe, to można zapisać:

$$\rho = \frac{E_{rp}}{E_{rs}} = \frac{|E_{rp}| \cdot \exp[i\delta_p]}{|E_{rs}| \cdot \exp[i\delta_s]} = \frac{|E_{rp}|}{|E_{rs}|} \cdot \exp \left[i \frac{(\delta_p - \delta_s)}{\Delta} \right]. \quad (7.2)$$

Stąd:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta). \quad (7.3)$$

Kąty Ψ i Δ nazywają się kątami elipsometrycznymi i zależą od parametrów badanej warstwy, podłoża i otoczenia oraz od długości fali świetlnej. Kąty elipsometryczne mierzone są dla danego kąta θ oświetlenia próbki w szerokim zakresie spektralnym. Następnie, dla założonego teoretycznego modelu badanej struktury wyliczane są numerycznie kąty elipsometryczne Ψ_{obl} i Δ_{obl} dla zakładanych parametrów struktury a wyniki obliczeń porównywane są z wynikami eksperymentalnymi Ψ_{pom} i Δ_{pom} . Działania te sprowadzają się do minimalizacji funkcjonału:

$$MSE = \left[\frac{1}{2K - M} \sum_{i=1}^K \left\{ \left(\frac{\Psi_i^{obl} - \Psi_i^{pom}}{\sigma_{\Psi,i}^{pom}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{obl} - \Delta_i^{pom}}{\sigma_{\Delta,i}^{pom}} \right)^2 \right\} \right]^{1/2}, \quad (7.4)$$

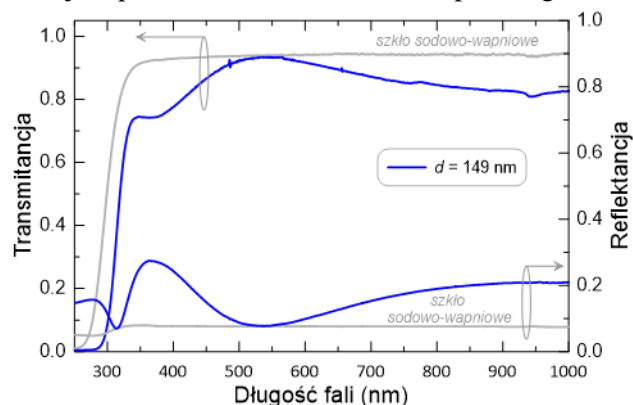
gdzie: K jest liczbą par Ψ i Δ , M to ilość wolnych zmiennych w modelu, a σ jest odchyleniem standardowym punktów eksperymentalnych.

Parametry warstwy, dla których wartość minimalizowanego funkcjonału stanie się niższa od założonej, przyjmowane są za rzeczywiste (zmierzone) parametry badanej warstwy. W badaniach wytwarzanych warstw rutynowo korzystałam z monochromatycznego elipsometru SENTECH SE400 (Sentech, model 2021, $\lambda = 632,8$ nm, Berlin, Niemcy). Natomiast badania na elipsometrze spektroskopowym wykonywane były we współpracy z Panią dr hab. inż. Ewą Gondek, prof. PK z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Politechniki Krakowskiej i Panem dr hab. inż. Jackiem Niziołem, prof. AGH z Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej. Badania te wykonywane były na elipsometrze spektroskopowym Woollam M2000 (J. A. Woollam Company, $\lambda = 190-1700$ nm). Elipsometr ten wyposażony jest w kompensator rotacyjny i szybką kamerę detekcyjną CCD zbierającą całe widmo z szerokopasmowego źródła światła dla 709 długości fal. Źródło światła elipsometru zapewniało oświetlenie próbki w zakresie od 190 nm do 1688 nm, co odpowiada zakresowi energii fotonów od 6,5 eV do 0,73 eV. Wyniki pomiarów opracowywane były z użyciem firmowego oprogramowania CompleteEASE (J. A. Woollam Company).

7.2. Spektrofotometria transmisyjna i odbiciowa

Spektrofotometria, tak jak elipsometria należy do optycznych i nieniszczących technik badawczych. Z jej wykorzystaniem można wykonać optyczną charakteryzację materiałów w stanie stałym i ciekłym. Pomiar spektrofotometryczne wykonywałam w zakresie długości fal 200-1100 nm z wykorzystaniem światłowodowych spektrofotometrów Avantes SensLine AvaSpec-ULS-TEC z chłodzoną liniijką 2048 fotodetektorów oraz NIR 512 (OceanOptics). Jako źródła światła używałam AvaLight-DH-S-BAL (Avantes).

Na rys. 7.3. przedstawione są przykładowe charakterystyki transmisji i refleksji zarejestrowane dla wybranej warstwy kompozytowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o współczynniku załamania $n \sim 1.8$ i grubości $d=149$ nm naniesionej na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego.

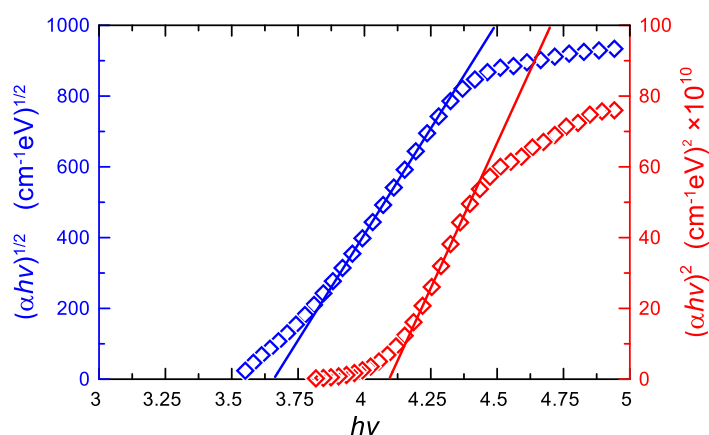


Rys.7.3 Przykładowe charakterystyki transmisji i odbicia dla wybranej warstwy kompozytowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego.

Szarą linią wykreślono odpowiednio charakterystykę transmisyjną i odbiciową szkła podłożowego. Szczegółowe analizy widm transmisyjnych i odbiciowych wytwarzanych warstw są przedstawiane w Rozdziale 8. Z analizy transmitancji w obszarze pasma absorpcyjnego można wyznaczyć szerokości optycznych przerw zabronionych. W tym celu powszechnie stosowana jest metoda Tauc'a [162], która bazuje na zależnościach:

$$(\alpha hv)^\gamma = B(hv - E_g), \quad (7.5)$$

gdzie $\gamma = 2$ dla prostych optycznych przejść dozwolonych, natomiast $\gamma = 1/2$ dla skośnych optycznych dozwolonych przejść. Szerokość przerwy energetycznej wyznacza punkt przecięcia prostej ekstrapolującej liniowy fragment charakterystyki $(\alpha hv)^\gamma$ z osią energii fotonów. Przykładowe wykresy Tauc'a przedstawiono na rys.7.4.

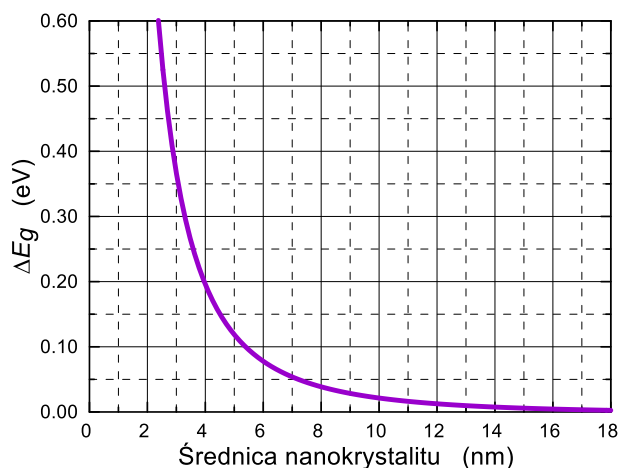


Rys. 7.4 Wykresy Tauc'a dla przejść skośnych i prostych.

Znając szerokość optycznej przerwy zabronionej dla przejść skośnych, z kwantowego efektu rozmiarowego mogą być wyznaczone rozmiary nanokrystalitów anatazu [163]. Dla parabolicznych kształtów pasm energetycznych, średnice krystalitów $2R$ można wyznaczyć ze wzoru [165-167]:

$$\Delta E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - 1.786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (7.6)$$

gdzie: $\hbar = 1.0545 \times 10^{-34}$ Js jest zredukowaną stałą Plancka m_e jest efektywną masą elektronu, m_h jest efektywną masą dziur, ϵ_0 jest przenikalnością w próżni, ϵ jest stałą dielektryczną anatazu TiO_2 , $E_{Ry}^* = e^4 / (2\epsilon^2 \hbar^2 (m_e^{-1} + m_h^{-1}))$ jest efektywną energią Rydberga. ΔE jest przesunięciem szerokości przerwy energetycznej w kierunku nadfioletu. Efekt ten nosi nazwę kwantowego efektu rozmiarowego. Przesunięcie to jest efektem dwóch konkurujących ze sobą mechanizmów: poszerzenia spowodowanego efektem Bursteina-Mossa oraz zwężenia spowodowanego rozpraszaniem elektron-elektron i elektron-jon. Na rys. 7.5 przedstawiono zależność ΔE od wielkości nanokrystalitu ($2R$) wyliczoną na podstawie równania (7.6). W obliczeniach przyjęto efektywną masę elektronu $m_e = m_0 = 9.11 \times 10^{-31}$ kg, dziur $m_h = 0.65 m_0$ i stała dielektryczna anatazu $\epsilon = 31$ [163].



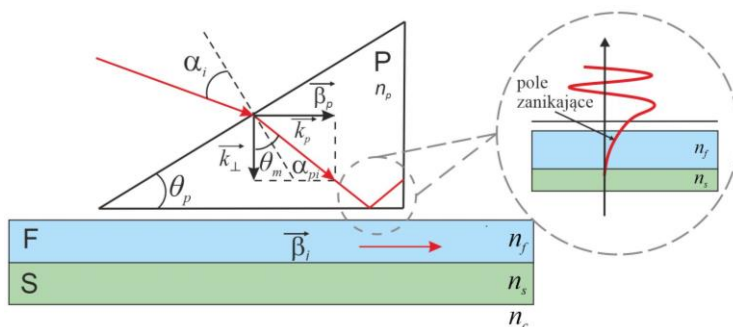
Rys. 7.5 Przesunięcie szerokości przerwy energetycznej w funkcji średnicy nanokrystalitu.

Również na podstawie widm odbiciowych mogą być wyznaczone optyczne przerwy zabronione [164]. W moich badaniach na podstawie charakterystyk odbiciowych określiłam jednorodność optyczną wytwarzanych warstw. Podstawy fizyczne tej metody zostały przedstawione w pracy [163]. Dla określenia jednorodności warstw porównuje się widmo odbiciowe podłoża z widmem odbiciowym warstwy nałożonej na takim samym podłożu. Jeśli w zakresie widmowym z dala od krawędzi absorpcji minima interferencyjne widma odbiciowego warstwy leżą na charakterystyce odbiciowej podłoża, to świadczy to jednoznacznie o optycznej jednorodności warstwy.

7.3. Metody *m*-linii

Metody *m*-linii bazują na wykorzystaniu rezonansowych sprzęgaczy do wprowadzania światła do światłowodu. Na ogół wykorzystuje się w tym celu sprzęgacz pryzmatyczny, ale również można użyć do tego celu sprzęgacza siatkowego. Znając parametry sprzęgacza, długość fali świetlnej i jej polaryzację oraz kąty oświetlenia sprzęgacza, przy których pobudzone są mody prowadzone, można wyliczyć stałe propagacji i efektywne współczynniki załamania. Ponieważ sprzęgacz pryzmatyczny nie wymaga przygotowania światłowodu, stąd jest on bardzo wygodnym narzędziem do pobudzenia światłowodu w pomiarach strat optycznych metodą smugową oraz w wyznaczeniu stałych propagacji. Poniżej przedstawiane są podstawy fizyczne sprzęgaczy rezonansowych i ich zastosowania w badaniach światłowodów planarnych.

Zastosowanie sprzęgacza pryzmatycznego do wprowadzania światła do światłowodu planarnego jest zilustrowane na rysunku 7.6.



Rys. 7.6 Sprzęgacz pryzmatyczny.

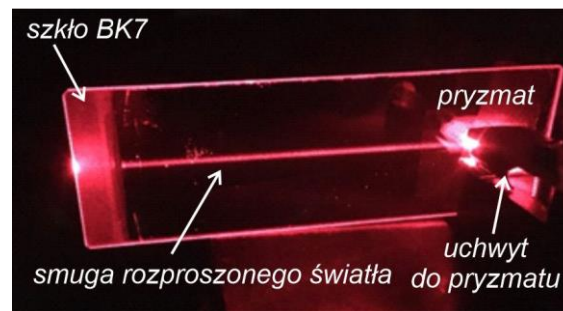
W pobliżu warstwy falowodowej F znajduje się pryzmat Pr o kącie łamiącym θ_p i współczynniku załamania n_p , który jest oświetlony pod kątem α_i wiązką światła o długości fali λ . Pomiędzy pryzmatem P a warstwą falowodową F znajduje się szczelina powietrzna o grubości na poziomie ułamka długości fali λ . Wiązka światła w pryzmacie pada na jego podstawę i doznaje całkowitego wewnętrznego odbicia, podczas którego pole zanikające wnika do warstwy falowodowej F . Podczas zmiany kąta oświetlenia pryzmatu α zmienia się również długość wektora falowego w pryzmacie i długości jego składowych. Gdy składowa podłużna wektora falowego w pryzmacie $\vec{\beta}_p$ równa się z długością wektora propagacji $\vec{\beta}_i$ w warstwie falowodowej, to wówczas zajdzie rezonansowe sprzężenie pomiędzy falą świetlną w pryzmacie i modem falowodu F o stałej propagacji β_i . Kąt oświetlenia α_i , dla którego zachodzi to sprzężenie jest nazywany kątem rezonansowego sprzężenia lub kątem synchronicznym. Warunek równości wektorów falowych:

$$\vec{\beta}_p = \vec{\beta}_i \quad (7.8)$$

jest warunkiem dopasowania fazowego. Wychodząc z tego warunku, uwzględniając zależności trygonometryczne (rys.7.5) otrzymuje się:

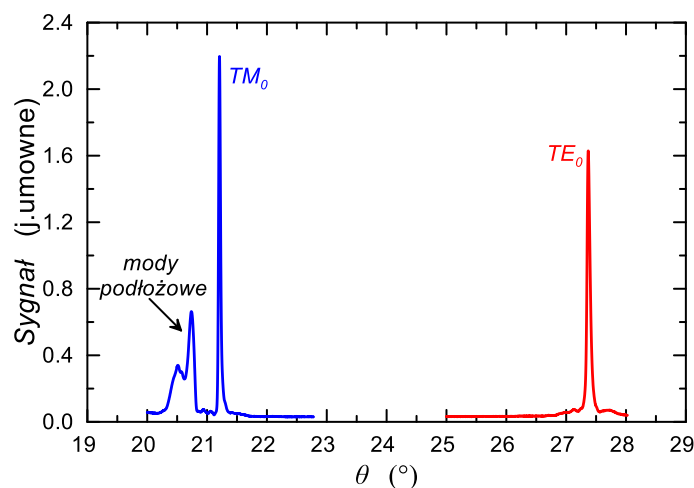
$$N^{(i)} = \sin \alpha_i \cos \theta_p + \sqrt{n_p^2 - \sin^2 \alpha_i} \sin \theta_p, \quad (7.9)$$

gdzie $N^{(i)} = \beta_i / k_0$ jest efektywnym współczynnikiem załamania i -tego modu. Wzór ten wiąże efektywny współczynnik załamania i -tego modu z kątem synchronicznym α_i i parametrami pryzmatu tj.: jego współczynnikiem załamania i kątem łamiącym. Efektywne współczynniki załamania wyznaczone są zatem z pomiarów kątów synchronicznych α_i przy których pobudzane są poszczególne mody. Obraz przykładowej struktury pobudzonej za pomocą sprzęgacza pryzmatycznego pokazano na rys. 7.7.



Rys.7.7 Wprowadzanie światła do warstwy falowodowej za pomocą sprzęgacza pryzmatycznego.

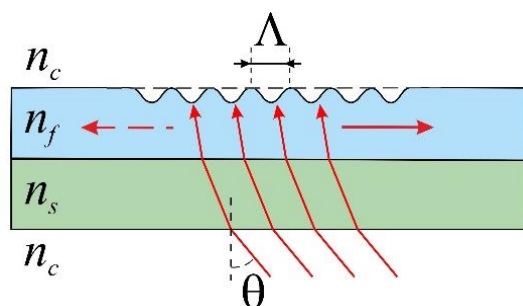
Na rysunku 7.8 pokazane jest przykładowe widmo modowe zarejestrowane dla światłowodu kompozytowego $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ z użyciem sprzęgacza pryzmatycznego. Znając efektywne współczynniki załamania modów podstawowych jednorodnego światłowodu planarnego, podstawiając je do równań charakterystycznych (2.35) i (2.36) z rozwiązania otrzymanego układu równań można wyliczyć grubość i współczynnik załamania warstwy falowodowej. W ten sposób, używając sprzęgacza pryzmatycznego można wyznaczać parametry warstwy falowodowej. W przypadku światłowodów wielomodowych można bazować na efektywnych współczynnikach załamania modów różnych rzędów, o tej samej polaryzacji.



Rys. 7.8 Widmo modowe zarejestrowane dla kompozytowej warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, zarejestrowane z użyciem sprzęgacza pryzmatycznego.

Bardzo wygodnym sposobem wprowadzania światła do światłowodu jest użycie sprzęgacza siatkowego, a mankamentem tego rozwiązania jest konieczność jego wytworzenia w warstwie falowodowej. Jednakże w przypadku warstw falowodowych wytwarzanych metodą zol-żel i techniką dip-coating nie stanowi to większego problemu. W badaniach realizowanych w ramach doktoratu sprzęgacz siatkowy był wykorzystywany do wprowadzania światła pompy do światłowodów.

Sprzęgacz siatkowy to układ okresycznych zaburzeń o okresie Λ (rys. 7.9), który może być wytworzony metodą nanoimpruntu w światłowodzie planarnym.

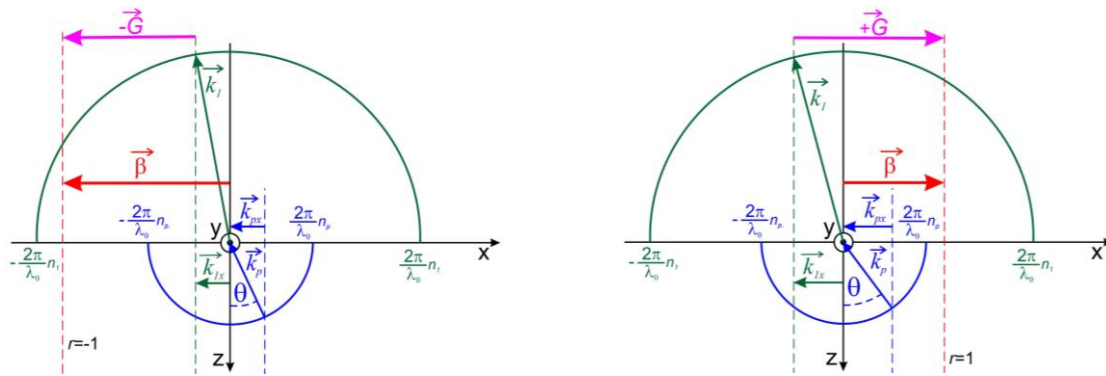


Rys. 7.9 Sprzęgacz siatkowy.

Sprzęgacz siatkowy oświetlany jest monochromatycznym światłem pod kątem θ . Rezonansowe sprzężenie wiązki światła monochromatycznego z modem prowadzonym w światłowodzie jest możliwe wtedy, gdy spełniony jest warunek dopasowania fazowego [51]:

$$\vec{\beta} = \vec{k}_{px} \pm r\vec{G}, \quad (7.10)$$

gdzie: $\vec{\beta}$ jest wektorem propagacji modu prowadzonego, \vec{k}_{px} jest składową podłużną wektora falowego wiązki światła padającej na sprzęgacz, \vec{G} jest wektorem falowym zaburzenia powierzchni warstwy, a $r=1, 2, 3, \dots$ jest rzędem dyfrakcyjnym. Warunki dopasowania fazowego dla sprzęgacza siatkowego są zilustrowane na rysunku 7.10.

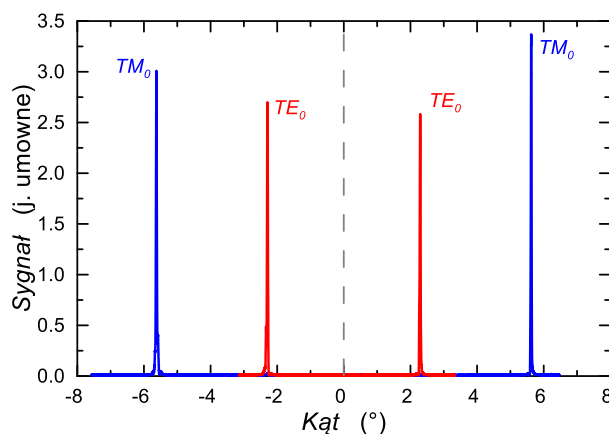


(a)

(b)

Rys. 7.10 Sprzężenia wektora falowego padającej wiązki światła z wektorem propagacji modu prowadzonego w warstwie falowodowej, odpowiednio dla sprzężenia współbieżnego (a) i sprzężenia przeciwbieżnego (b) [51].

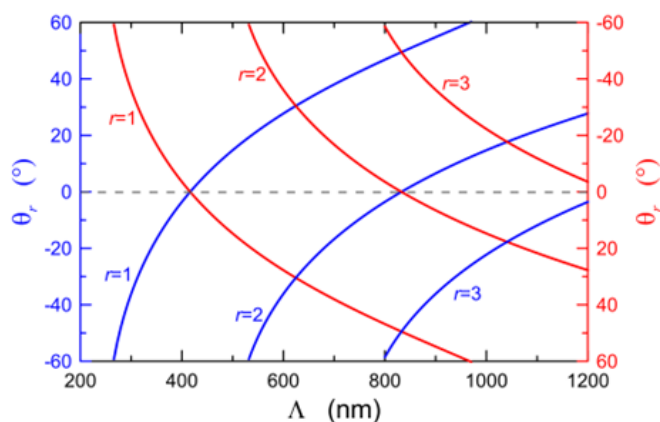
Gdy sprzęgacz siatkowy oświetlany jest z prawej strony (pod kątem θ), to mogą wystąpić dwa przypadki: (i) mod wzbudzony w warstwie falowodowej będzie propagował się w lewo ($r = -1$, rys. 7.10a), (ii) mod wzbudzony w warstwie falowodowej będzie się propagował w prawo ($r = +1$, rys. 7.10b). Pamiętając, że prawo Snella wyraża ciągłość składowej stycznej wektora falowego (Rozdział 2.1), czyli tutaj $\vec{k}_{px} = \vec{k}_{lx}$ dla przypadku pierwszego (rys. 7.10a) można zapisać: $\vec{\beta} = \vec{k}_{px} + \vec{G}$. Natomiast w drugim przypadku $\vec{\beta} = \vec{k}_{px} - \vec{G}$ (rys. 7.10b). Przykładowe widma modowe światłowodu planarnego, pobudzonego z użyciem sprzęgacza siatkowego o okresie $\Lambda = 417$ nm przedstawiono na rys. 7.11. Pionową przerywaną linią zaznaczono położenie normalnej. Jak widać, położenia pików sprzężenia są symetryczne względem normalnej, a kąty sprzężenia są kilkustopniowe.



Rys. 7.11 Widmo modowe światłowodu kompozytowego $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, zarejestrowane z użyciem sprzęgacza siatkowego o okresie $\Lambda = 417$ nm.

Wpływ okresu sprzęgacza siatkowego Λ na kąt θ rezonansowego sprzężenia przedstawiono na rys. 7.12. Dla efektywnego współczynnika załamania $N = 1,52$, długości fali $\lambda = 632,8$ nm oraz okresu sprzęgacza Λ poniżej 500 nm, pobudzenie modu prowadzonego w światłowodzie może zajść tylko w pierwszym rzędzie dyfrakcyjnym ($r = 1$). Zwiększając okres sprzęgacza siatkowego do $\Lambda > 500$ nm,

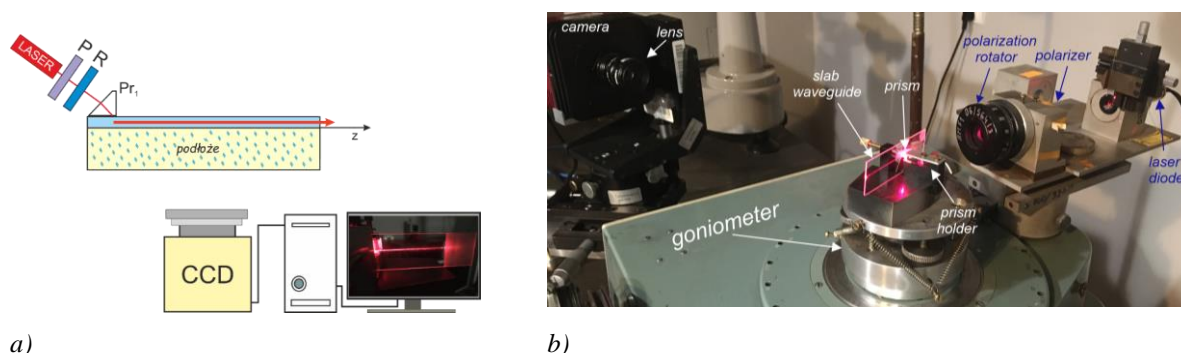
mody mogą być pobudzone również w wyższych rzędach dyfrakcyjnych. Sprężenia na wyższych rzędach dyfrakcyjnych oznacza sprężenie na kolejnych harmonicznych sprzęgacza siatkowego. Stąd efektywności sprężenia spadają wraz ze wzrostem rzędu dyfrakcyjnego.



Rys. 7.12 Zależności kątów sprężenia od okresu sprzęgacza siatki dla efektywnego współczynnika załamania $N=1,52$ i długości fali $\lambda=632,8$ nm [51].

7.4. Straty optyczne

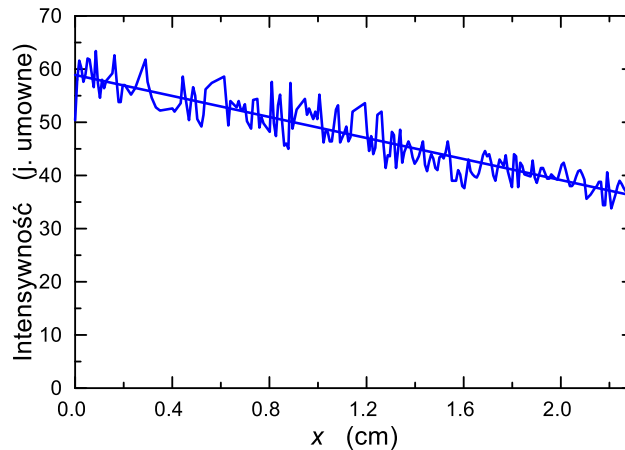
Z literatury naukowej znanych jest wiele metod pomiaru strat optycznych w światłowodach planarnych [93-95, 168, 169]. Jednakże najwygodniejszą wydaje się być metoda smugowa, która polega na pobudzeniu modu w światłowodzie planarnym i rejestracji smugi rozpraszanego światła. Metoda smugowa bazuje na założeniu, że w każdym punkcie światłowodu natężenie światła rozpraszane jest wprost proporcjonalne do natężenia światła propagującego się w warstwie falowodowej w tym punkcie. Do wprowadzania światła do światłowodu można użyć każdej z metod przedstawionych na rysunku 2.13, jednakże, jak już zaznaczono wcześniej, najwygodniejszym sposobem jest użycie sprzęgacza pryzmatycznego, który gwarantuje wysoką sprawność sprężenia i nie wymaga specjalnego przygotowania światłowodu. Schemat układu do pomiaru strat optycznych metodą smugową jest przedstawiony na rysunku 7.13.



Rys. 7.13 Stanowisko pomiarowe do wyznaczania strat optycznych metodą smugową. P – polaryzator, R – rotator, Pr_1 – pryzmat, CCD – kamera CCD.

Światło z diody laserowej po przejściu przez polaryzator i rotator, które ustalają stan jego polaryzacji, pada na sprzęgacz pryzmatyczny, z którego jest sprężane do prowadzonego modu światłowodu planarnego. Badany światłowod z sprzęgaczem pryzmatycznym umieszczone są na goniometrze, który

na schemacie (rys. 7.13a) nie został przedstawiony. Obraz smugi rozproszonego światła jest rejestrowany za pomocą kamery CCD (1501M-USB-TE—1.4 Megapixel Monochrome Scientific CCD Camera, Thorlabs) i zapisywany w pamięci komputera. Obraz stanowiska pomiarowego używanego do wyznaczania strat optycznych wytwarzanych światłowodów planarnych jest przedstawiony na rys.7.13b, na którym widoczny jest również goniometr. Przykładowy rozkład natężenia światła w smudze rozpraszane go światła na kierunku propagacji (x) jest pokazany na rys.7.14.



Rys.7.14. Rozkład intensywności światła w smudze rozpraszane go światła.

Rozkład ten jest aproksymowany funkcją wykładniczą $S(x) = S(0) \cdot \exp(-\mu x)$, gdzie x jest współrzędną punktu a μ jest współczynnikiem tłumienia, wyznaczanym z aproksymacji zarejestrowanych rozkładów mocy w smugach (rys.7.14). Straty optyczne wynoszą: $\alpha = 4,343 \cdot \mu$ [dB/cm].

7.5. Morfologia powierzchni warstw

7.5.1. Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*, AFM) to metoda skaningowa umożliwiająca analizę topografii powierzchni materiałów z bardzo wysoką rozdzielczością na kierunku prostopadłym do powierzchni. Obraz powierzchni uzyskuje się poprzez analizę oddziaływań bliskiego i dalekiego zasięgu pomiędzy powierzchnią próbki a sondą skanującą. AFM umożliwia obrazowanie powierzchni materiałów dielektrycznych bez konieczności wcześniejszego jej przygotowania, co jest zaletą tej metody. Badania morfologii powierzchni kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, zarówno domieszkowanych, jak i referencyjnych wykonywano z użyciem mikroskopu sił atomowych AFM N_TEGRA (NT-MDT, Moskwa, Rosja). Rejestracje obrazów AFM badanych powierzchni odbywały się w trybie semikontaktowym (kontaktu przerywanego). W trybie tym sonda wprawiana jest w drgania o częstotliwości zbliżonej do jej częstotliwości rezonansowej ($\sim 136,281$ kHz). Pomiar w tym trybie umożliwia analizę oddziaływań bliskiego i dalekiego zasięgu. Z analizy zarejestrowanych obrazów wyznaczano średniokwadratową szorstkość (ang. *root mean square roughness*, σ_{rms}) powierzchni. Z jednowymiarowych profili powierzchni wyznaczana była długość autokorelacyjna L_c . Parametry morfologii powierzchni σ_{rms} i L_c mają decydujący wpływ na straty rozpraszeniowe. Straty te są proporcjonalne do σ_{rms} w kwadracie. Wyniki z pomiarów AFM wykorzystywane były do oceny wpływu domieszkowania lantanowcami na krystalizację tlenku tytanu.

7.5.2. Mikroskopia elektronowa

7.5.2.1. Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM)

Skaningowy mikroskop elektronowy (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) to technika pomiarowa umożliwiającą badanie mikrostruktury, składu i morfologii materiałów za pomocą wiązki elektronów rozpraszanych od powierzchni badanej próbki. Wiązka skanująca jest generowana przez działło elektronowe i kształtowana przez optykę elektronową. Pomiary SEM polegają na skanowaniu wiązką elektronową powierzchni badanej próbki. Część elektronów z wiązki skanującej jest rozpraszana od powierzchni próbki a pozostała część elektronów wnika do materiału próbki powodując emisję elektronów wtórnych, światła widzialnego i promieniowania rentgenowskiego. Układ detekcyjny przetwarza sygnał zarejestrowanych elektronów i dokonuje jego konwersji na obraz. Pomiary SEM wykonywane są w warunkach wysokiej próżni. Badania morfologii powierzchni wytwarzanych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wykonywane były z użyciem aparatu SEM Supra 35 (Zeiss, Oberkochen, Niemcy) w trybie in-lens przy napięciach przyspieszających w zakresie od 2 do 10 kV. Badania były wykonywane we współpracy z Panem dr Sandeep'em Gorantl'a z Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii – Sieć Łukasiewicz w ramach projektu HYPHa oraz z Panem mgr inż. Krystianem Pavlovem z Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii Cezamat Politechnika Warszawska.

7.5.2.2. Transmisyjny mikroskop elektronowy z EDS

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *Transmission Electron Microscopy*, TEM) to technika obrazowania struktury materiału na poziomie atomowym. Technika TEM o wysokiej rozdzielczości (HRTEM) z kontrastem fazowym stosowana jest do obrazowania pojedynczych atomów i nanokrystalitów. Jest używana do obrazowania struktury amorficznej i krystalicznej, pozwala wyznaczyć rozmiary nanokrystalitów i ich ziaren (agregatów). Z obrazów dyfrakcyjnych pozyskanych w ramach metody TEM można wyznaczyć stałe sieciowe nanokrystalitów. Technika HRTEM była używana w badaniach wytwarzanych warstw domieszkowanych i referencyjnych. Dla badań tych kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wytworzone były na podłożach krzemowych. Badania wykonywane były z użyciem systemu pomiarowego HR-S/TEM Thermo Fisher Scientific Titan 60–300 cubed. System ten wyposażony był w działło elektronowe o wysokiej spójności i intensywności, pole emisyjne (X-FEG) i monochromator z filtrem Wiena, sondę DCOR, korektor obrazu Cs, 4-detektory Super-X, system ChemiSTEM do spektroskopii elektronowo-dyspersyjnej (EDS) oraz spektrometr do spektroskopii strat energii elektronów (kontinuum Gatana). Powierzchnie próbek pokrywano napyłoną warstwą amorficznego węgla o grubości około 60 nm, która spełniała rolę warstwy ochronnej. Następnie z próbek tych przygotowywano techniką SEM/FIB (ang. *Focused Ion Beam*) lamele o przekroju poprzecznym. W tym celu używano mikroskopu ThermoFisher Scientific Helios NanoLab 450HP SEM/FIB, wyposażonego w źródło wiązki jonów Ga^+ . Pocienianie lameli wykonywano obniżając energię i natężenia wiązki z poziomu 5 kV i 48 pA do poziomu 1 kV i 29 pA. W ten sposób wytwarzano lamele o grubościach mniejszych niż 100 nm. W badaniach próbek stosowano napięcia przyspieszające 300 kV. Obrazowanie HR S/TEM z użyciem pierścieniowego ciemnego pola o wysokim kącie (HAADF) przeprowadzano przy prądzie wiązki 80 pA, przy kątach zbierania detektora HAADF w zakresie 50,5–200,0 mrad i kącie zbieżności wiązek 21,4 mrad.

W pomiarach EDS (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) wykorzystywane jest oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materiałem badanej próbki, co umożliwia lokalną analizę składu chemicznego oraz rozmieszczenia pierwiastków. Niewielkim ograniczeniem metody EDS jest możliwość identyfikację pierwiastków o liczbie atomowej $Z > 3$.

Badania TEM dla potrzeb doktoratu wykonywane zostały przez Pana dr Sandeep'a Gorantl'a z Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii – Sieć Łukasiewicz w ramach projektu HYPHa, dzięki uprzejmości lidera projektu, Pani Dyrektor PORT, dr hab. inż. Alicji Bachmatiuk.

7.5.3. Profilometria optyczna

Profilometria optyczna to bezkontaktowa i nieniszcząca technika odwzorowanie powierzchni badanej próbki w trzech wymiarach. Technikę tę stosuje się w celu uzyskania informacji na temat morfologii powierzchni, w tym chropowatości. Pomiarzy wykonano przy użyciu profilometru optycznego Rtec Lambda-2 w trybie pracy: interferometria światła białego (WLI) z pionowym skanowaniem (Vertical Scan Interferometry) oraz z przesunięciem fazy (Phase Shift Interferometry) z użyciem obiektywu o powiększeniu 10x z wbudowanym interferometrem Mirau. Badania były wykonywane we współpracy z Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT przez Pana mgr inż. Krystiana Pavłova.

7.6. Spektrofluorymetria

Spektrofluorymetria polega na pomiarze fluorescencji emitowanej przez badany materiał pod wpływem promieniowania wzbudzającego. Metodę tę użyto w celu określenia właściwości spektroskopowych badanych materiałów. Pomiar polega na rejestracji widm wzbudzenia i emisji, oraz krzywe zaniku luminescencji. Właściwości luminescencyjne mierzono za pomocą spektrometru WITec wyposażonego w diodę laserową 488 nm (50 mW, 6,7 mW/μm²) i detektora CCD UV-NIR (WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH, Ulm, Niemcy) oraz Horiba QuantaMaster-80450-22 fluorometr (Horiba Canada Inc., Ontario, Kanada) wyposażony w podwójny monochromator 350 mm, oraz chłodzony fotopowielacz PMT R928 (Hamamatsu Photonics, Hamamatsu, Japonia) w połączeniu z chłodzonymi ciekłym azotem N₂ stałymi detektorami InGaAs dla widma poniżej 980 nm. Badania były wykonywane we współpracy z mentorem Panem prof. dr hab. inż. Dominikiem Doroszem oraz Panią dr Gloria Lesly Jiménez Miranda oraz z Panią dr hab. Małgorzatą Guzik i Panią mgr inż. Marią Zdończyk z Polskiego Ośrodka Rozwoju Technologii – Sieć Łukasiewicz w ramach projektu HYPHa.

8. Badania technologiczne i wyniki

8.1. Materiały i procedury

8.1.1. Materiały i odczynniki

W badaniach technologicznych używałam ortokrzemianu tetraetylu ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; TEOS) jako prekursora krzemionki, natomiast etanolanu tytanu (IV) ($\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; TET) jako prekursora tlenku tytanu. Stosowanymi przeze mnie prekursorami jonów lantanowców były ich uwodnione sole: sześciowodny azotan (V) erbu ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oraz pięciowodny azotan (V) europu ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Wszystkie użyte prekursory zostały zakupione w Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy). Jako rozpuszczalnika używałam bezwodnego etanolu 99,8% ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, EtOH). Rekcje hydrolizy i kondensacji katalizowałam kwasem solnym (35%, HCl). Zarówno rozpuszczalnik, jak i katalizator zostały zakupiony w Avantor Performance Materials (Gliwice, Poland). Wszystkie użyte odczynniki były czystości analitycznej i były używane bez oczyszczania. Każdorazowo zsyntetyzowany zol $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ przed jego użyciem był filtrowany przez filtr strzykawkowy $0,1 \mu\text{m}$ z PTFE (Puradisc 25 TF, Whatman, Maidstone, UK). Jako podłoża, na których wytwarzałam warstwy, używałam głównie sodowo-wapniowych szkieł mikroskopowych (Menzel Gläser, Thermo Scientific, $n = 1,513$ przy $632,8 \text{ nm}$) o wymiarach $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$. Gdy wytworzone warstwy miały być przeznaczone do szerszych badań, to używałam także podłoża ze szkła BK7 ($76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$), podłoża ze szkła krzemionkowego ($76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$), jak i podłoża krzemowych, w zależności od rodzaju badań. Podłoża ze szkła BK7 oraz podłoża ze szkła krzemionkowego było przygotowane na zamówienie. Podłoża te były wycinane z bloku szkła, szlifowane i polerowane.

8.1.2. Przygotowanie podłoży do procesów technologicznych

Pierwszą czynnością, którą należy wykonać przed wytwarzaniem warstw falowodowych jest przygotowanie podłoża. Od czystości podłoża zależy późniejsza jakość uzyskanych warstwy, zatem jest to bardzo ważna czynność, którą należy wykonać z należytą starannością. Podłoża przygotowywano zgodnie z rutynową procedurą opracowaną przez promotora pracy i obejmującą kolejno:

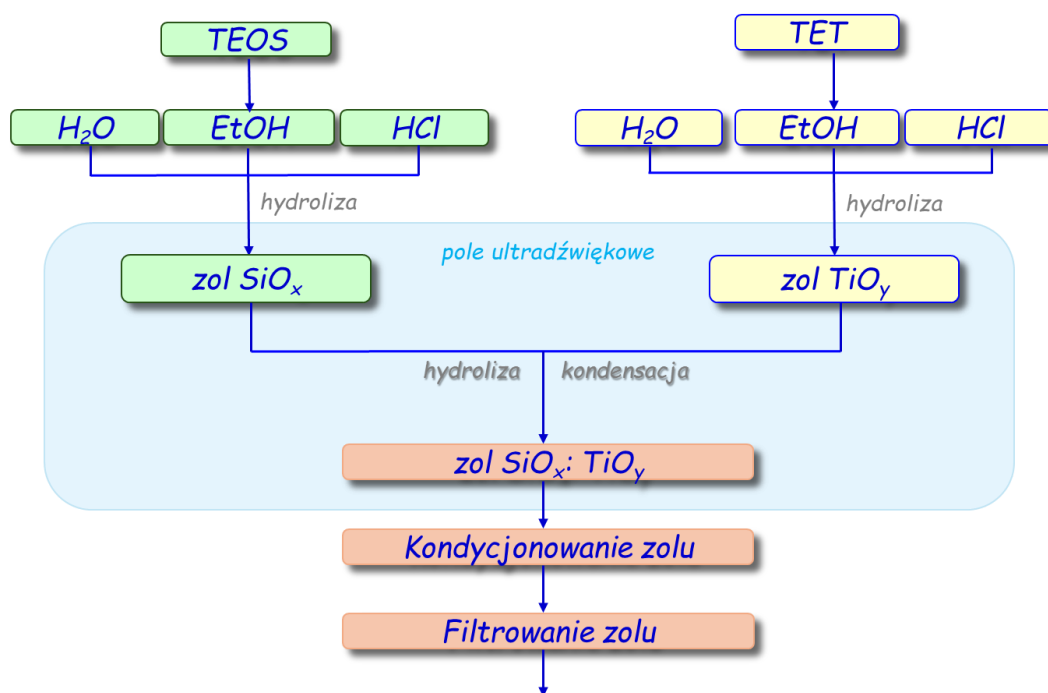
1. mechaniczne czyszczenie podłoży w wodnym roztworze detergentu,
2. trzykrotne płukanie w wodzie dejonizowanej,
3. umieszczenie podłoży na 5 min. w roztworze kwasu octowego
4. trzykrotne płukanie w wodzie dejonizowanej,
5. umieszczenie podłoży na 5 min. w izopropanolu,
6. trzykrotne płukanie w wodzie dejonizowanej,
7. moczenie podłoży w acetonie,
8. suszenie podłoży.

Tak przygotowane podłoża przechowywano w pojemnikach szklanych (barwiaczach) składowanych w ekcykatorze.

8.1.3. Synteza hybrydowych zoli

Schemat procedury przygotowania zolu referencyjnego kompozytu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ jest zilustrowany na rysunku 8.1. Syntezę zolu przeprowadzono w dwóch etapach.

W pierwszym etapie, zgodnie z procedurą Yoldas'a przygotowano oddzielnie dwa zole, odpowiednio SiO_x i TiO_y . Dla przygotowania zolu SiO_x wprowadzono do reaktora w odpowiednich ilościach jego prekursor (TEOS), alkohol etylowy (EtOH), kwas solny (HCl) i wodę. Wprowadzając do drugiego reaktora TETu, dodano do niego odpowiednie ilości alkoholu etylowego (EtOH), kwasu solnego (HCl) i wody dejonizowanej, przygotowano roztwór wyjściowy dla zolu TiO_y . Następnie w obu reaktorach prowadzono reakcje hydrolizy, dla wytworzenia częściowo zhydrolizowanych zoli. Reakcje prowadzono w temperaturze 50°C w polach ultradźwiękowych (~ 40 kHz, 120 W).



Rys.8.1 Schemat syntezy zoli.

W drugim etapie do częściowo zhydrolizowanego roztworu krzemionki dodano częściowo zhydrolizowany roztwór tlenku tytanu i kontynuowano proces tworzenia zolu w stabilizowanej temperaturze 50°C , w polu ultradźwiękowym (~ 40 kHz, 120 W). W ten sposób wytworzono zol kompozytu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, dla którego stosunek molowy użytych substratów (TEOS+TET): EtOH: H_2O : HCl wynosił 1:5,1:0,46:0,15, przy czym stosunek molowy TEOS do TET wynosił 0,3. Po zakończeniu reakcji i schłodzeniu kompozytowego zolu przefiltrowano go przez filtr strzykawkowy.

Syntezy roztworów zoli hybrydowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych jonami europu lub erbu przeprowadzono w analogiczny sposób do opisanego wyżej. Z tym, że do mieszaniny zoli SiO_x i TiO_y wprowadzono prekursor odpowiedniego lantanowca. Pięciowodny azotan erbu ($\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) użyto jako źródła jonów erbu Er^{3+} i wprowadzono do zolu w ilościach dających ostatecznie odpowiednio stężenia 2, 4 i 6%. Natomiast pięciowodny azotan europu ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) wprowadzany był do zoli w ilościach dających ostatecznie stężenia jonów europu Eu^{3+} wynoszące odpowiednio 1, 3 i 5%.

8.1.4. Wytwarzanie warstw

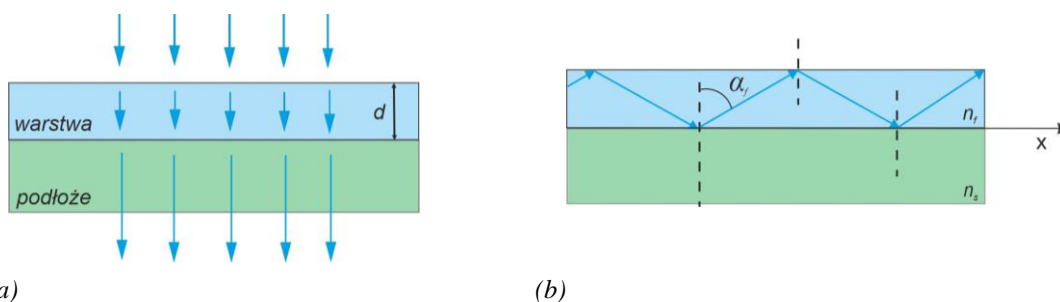
W badaniach używane były głównie szkła sodowo-wapniowe (Menzel Gläser), zwłaszcza na etapach opracowywania receptur zoli. Warstwy przeznaczone do badań strat optycznych wytwarzane były na

specjalnie przygotowanych podłożach ze szkła BK7 i ze szkła krzemionkowego, Dla potrzeb badań strukturalnych (SEM, TEM) oraz do wyznaczania charakterystyk spektralnych zespolonego współczynnika załamania warstwy wytwarzane były na podłożach krzemowych Si <111> typu n .

Z każdego z zsyntezowanych zoli wytworzono partię co najmniej 10 warstw na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego. Wszystkie warstwy wytwarzane w ramach pracy doktorskiej były nanoszone z użyciem techniki dip-coating, która opisana jest w Sekcji 5.2.4. Na ogół prędkości wynurzania podłoży z zoli mieściły się w zakresie od ~ 3 cm/min do ~ 7 cm/min.

8.2. Projektowanie aktywnych struktur falowodowych

Uzyskanie wysokiej intensywności światła pochodzącego z fotoluminescencji na wyjściu światłowodu wymaga efektywnego pobudzenia warstwy aktywnej promieniowaniem pompy optycznej. Pobudzenie aktywnej warstwy falowodowej można uzyskać oświetlając ją z zewnątrz, tak jak pokazano to na rys.8.2a, bądź pobudzając światłem pompy mody prowadzone w warstwie falowodowej (rys.8.2b). W pierwszym przypadku absorpcja promieniowania pompy zachodzi na odcinku równym grubości d warstwy, która w praktyce nie przekracza długości fali (mniej niż 1 mikrometr). Stąd, aby znacząca część promieniowania pompy została zaabsorbowana przez jony domieszki aktywnej, to współczynnik absorpcji powinien być na poziomie tysięcy cm^{-1} . Jednakże tak wysoki współczynnik absorpcji oznaczałby nieakceptowalny poziom zjawiska reabsorpcji, skutkujący brakiem promieniowania fotoluminescencji na wyjściu światłowodu. Z tego powodu pobudzanie warstwy aktywnej poprzez jej oświetlenie z zewnątrz należy uznać za skrajnie nieefektywne. Jeśli światło pompy propaguje się w warstwie aktywnej, to efektywna droga jego oddziaływania z domieszkami na odcinku jednego centymetra jest co najmniej 5 rzędów wielkości większa niż w pierwszym przypadku (rys.8.2a). Zatem, dla uzyskania w drugim przypadku (rys.8.2b) podobnego poziomu absorpcji jak w pierwszym (rys.8.2a), wystarczająca jest koncentracja centów aktywnych o 5 rzędów niższa. Dla wprowadzania światła pompy do warstwy falowodowej można wykorzystać jedną z metod przedstawionych w Sekcji 2.4. Efektywne pobudzanie warstwy aktywnej światłem propagującym się w warstwie falowodowej wymaga zaprojektowania warstwy. Zagadnieniu temu i efektywnemu sposobowi pobudzenia warstwy aktywnej jest poświęcona dalsza część tej Sekcji.

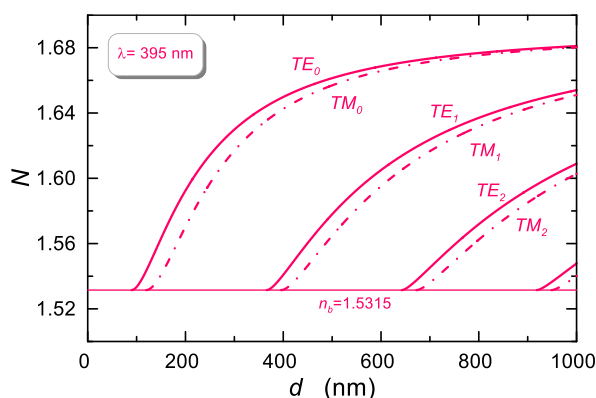


Rys. 8.2 Sposoby wprowadzania światła pompy do warstwy falowodowej. (a) poprzez oświetlenie warstwy aktywnej z zewnątrz (b) poprzez pobudzenie modów prowadzonych w warstwie falowodowej.

8.2.1 Projektowanie warstw falowodowych

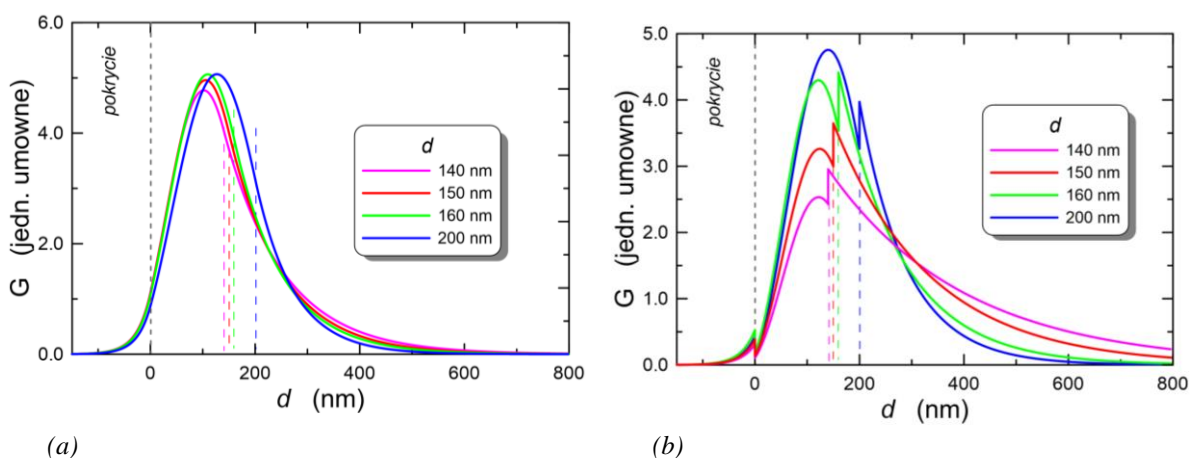
Z równań charakterystycznych (2.35) i (2.36) wyznaczane są charakterystyki modowe, tj. zależności efektywnych współczynników załamania N od grubości d warstwy falowodowej. Na rys 8.3

przedstawiono charakterystyki modowe warstwy falowodowej o współczynniku załamania $n_f=1.69$, gdy współczynnik załamania podłoża $n_s=1.5315$, a współczynnik załamania podłoża $n_c=1.00$, wyliczenia dla długości fali $\lambda=395$ nm. Grubości odcięcia modów podstawowych TE_0 i TM_0 wynoszą odpowiednio 90 nm i 120 nm, a grubości odcięcia modów pierwszego rzędu TE_1 i TM_1 wynoszą 366,5 nm i 396 nm. Jak widać, wraz ze wzrostem grubości d warstwy rosną efektywne współczynniki załamania. Ze względu na właściwości falowodowe, na przedstawionym rysunku możemy wyróżnić trzy zakresy. Pierwszy, obejmuje grubości warstwy falowodowej mniejsze od grubości odcięcia modu TE_0 , w którym warstwa nie ma właściwości falowodowych. Drugi zakres grubości, pomiędzy grubościami odcięcia modów TE_0 i TM_1 , to zakres pracy jednomodowej, który jest najbardziej pożądanym z punktu widzenia optyki zintegrowanej. Powyżej grubości odcięcia modu TE_1 warstwa jest warstwą falowodową wielomodową. Grubości odcięcia modów rosną wraz ze wzrostem długości fali. Charakterystyki modowe wykorzystywane są do projektowania grubości warstw falowodowych, odpowiadających pracy jedno- lub wielomodowej.



Rys. 8.3 Charakterystyki modowe światłowodu planarnego. $n_s/n_f/n_c = 1.5315/1.69/1.0$; $\lambda=395$ nm.

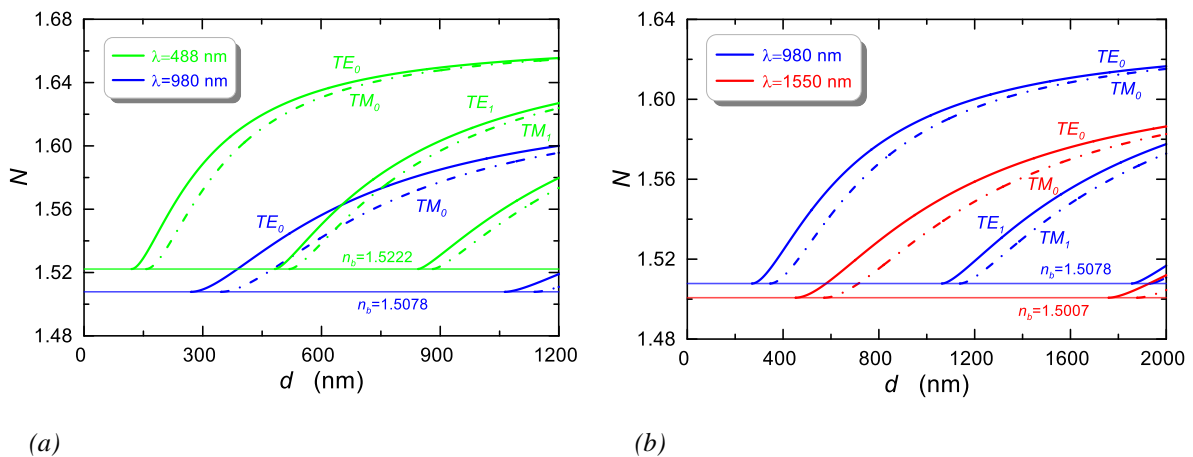
Wraz ze wzrostem grubości warstwy falowodowej zmieniają się rozkłady pól modowych i odpowiadające im rozkłady gęstości mocy, co dla modów podstawowych TE_0 i TM_0 zilustrowano na rysunku 8.4.



Rys. 8.4 Rozkłady gęstości mocy w światłowodzie planarnym o współczynnikach załamania $n_s/n_f/n_c = 1.5315/1.96/1.00$, $\lambda=395$ nm, dla modu TE_0 (a) i dla modu TM_0 (b).

Jak widać, wraz ze wzrostem grubości warstwy i wzrostem efektywnego współczynnika załamania moce prowadzone w modach w coraz większym stopniu są skupione w warstwie falowodowej. Natomiast, gdy grubość warstwy falowodowej jest zbliżona do grubości odcięcia modu, to wówczas znaczna część mocy jest prowadzona w podłożu, tym większe im światłowód jest bliższy odcięcia.

Na rys. 8.5 przedstawiono charakterystyki modowe wyliczone dla trójwarstwowej struktury falowodowej dla trzech długości fal, które odpowiadają długościom fal promieniowania pomp optycznych użytych w badaniach eksperymentalnych, tj. $\lambda=488\text{nm}$ ($n_b/n_f/n_c=1.5315/1.6900/1.000$), $\lambda=980\text{nm}$ ($n_b/n_f/n_c=1.5078/1.6296/1.000$) i $\lambda=1550\text{ nm}$ ($n_b/n_f/n_c=1.5007/1.6135/1.000$). W obliczeniach uwzględniono dyspersję współczynnika załamania zarówno warstwy falowodowej, jak i podłoża.



Rys. 8.5 Charakterystyki modowe światłowodu planarnego dla wybranych długości fal. $\lambda=488\text{nm}$ ($n_b/n_f/n_c=1.5315/1.6900/1.000$), $\lambda=980\text{nm}$ ($n_b/n_f/n_c=1.5078/1.6296/1.000$) i $\lambda=1550\text{ nm}$ ($n_b/n_f/n_c=1.5007/1.6135/1.000$).

Charakterystyki dyspersyjne dla rozważanych warstw falowodowych, tj. referencyjnej i domieszkowanych są przedstawiana w Sekcji 8.3 i 8.4. W tabeli 8.1 w kolumnach 2 i 3 zestawiono współczynniki załamania podłoża i warstwy falowodowej dla poszczególnych długości fal (kolumna 1). W pozostałych kolumnach zamieszczono grubości odcięcia odpowiednio modów podstawowych TE_0 i TM_0 (kolumny 4 i 5) oraz modów pierwszego rzędu TE_1 i TM_1 (kolumny 6 i 7).

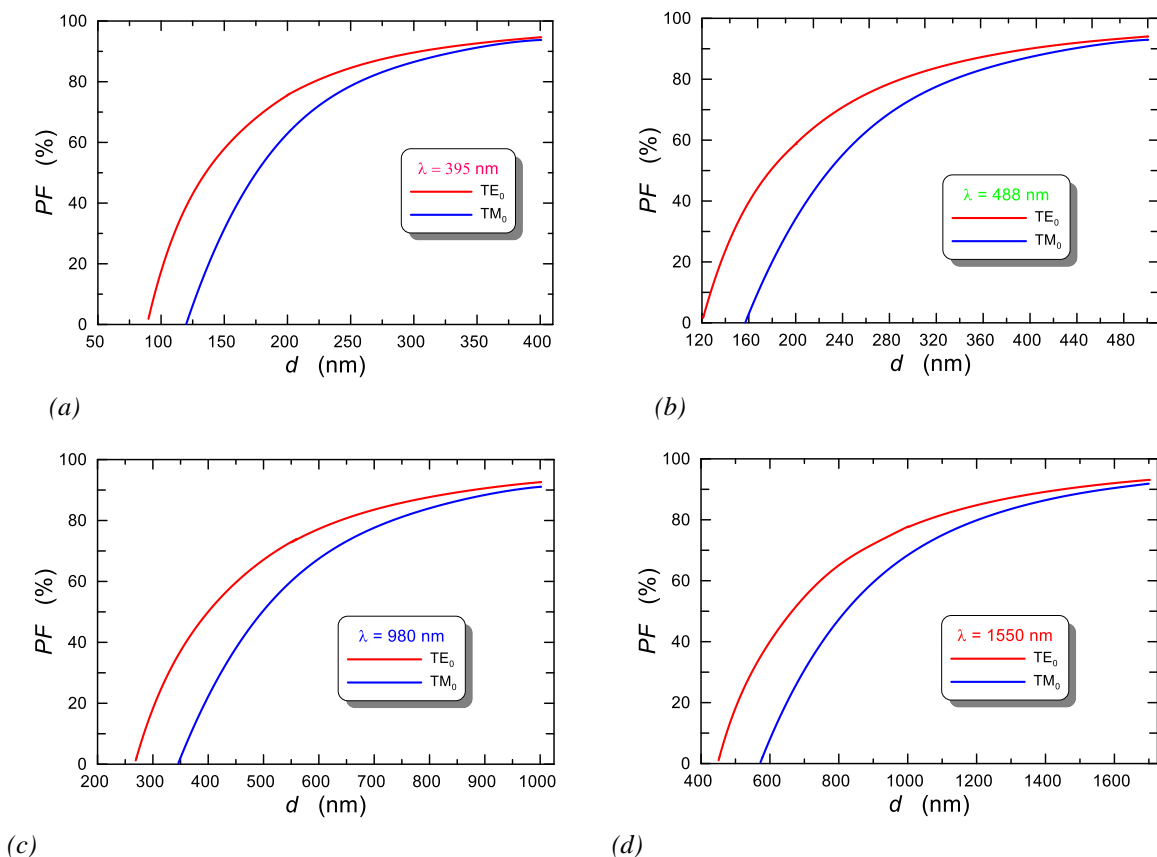
Tabela 8.1 Współczynniki załamania i grubości odcięcia dla warstwy falowodowej przedstawionej na rysunkach 8.3 i 8.5.

λ (nm)	n_s	n_f	d_{cut} (nm)			
			TE_0	TM_0	TE_1	TM_1
1	2	3	4	5	6	7
395	1,5315	1,6900	90,0	120,0	366,5	396,0
488	1,5222	1,6650	120,0	157,0	482,0	519,0
980	1,5078	1,6296	270,0	346,0	1063,0	1138,0
1550	1,5007	1,6135	451,5	572,6	1760,1	1878,9

W procesie projektowania aktywnej struktury światłowodowej należy uwzględnić efekty fizyczne mające wpływ na jej sprawność, tj.

- (i) sprawność wprowadzania światła z pompy do warstwy falowodowej,
- (ii) efektywności absorpcji promieniowania pompy w warstwie,
- (iii) straty rozproszeniowe promieniowania pompy w warstwie falowodowej,
- (iv) straty rozproszeniowe i absorpcyjne promieniowania fotoluminescencji (re-absorpcja).

Z efektami absorpcji promieniowania pompy i fotoluminescencji konkurują efekty odpowiedzialne za straty rozproszeniowe oraz re-absorpcja promieniowania fotoluminescencji. Zagadnienie sprawności wprowadzania światła pompy do aktywnej warstwy falowodowej zostanie przedstawione w następnej Sekcji. Efektywność absorpcji promieniowania w warstwie falowodowej zależy od koncentracji centrów absorpcyjnych (jonów domieszki) oraz od ułamka mocy pompy propagującej się w warstwie falowodowej. Na rysunku 8.6 zamieszczono charakterystyki przedstawiające wpływ grubości d warstwy falowodowej na ułamki mocy PF modów podstawowych, propagujące się w warstwie falowodowej dla rozważanych długości fal (tabl. 8.1). Charakterystyki te bardzo wyraźnie pokazują wpływ grubości d warstwy falowodowej na ułamek mocy promieniowania z pompy, propagującej się w warstwie falowodowej. Z charakterystyk tych widać, że korzystnym jest wybór większej grubości warstwy (z dala od grubości odcięcia), gdyż wówczas większa część mocy pompy może oddziaływać z jonami aktywnymi. Wybór grubszej warstwy jest dodatkowo korzystny ze względu na niższe straty rozproszeniowe dla promieniowania pompy (Sekcja 2.3).



Rys.8.6 Wpływ grubości warstwy falowodowej na ułamki mocy modów podstawowych dla długości fal (a) $\lambda=395$ nm, (b) $\lambda=488$ nm, (c) $\lambda=980$ nm, (d) $\lambda=1550$ nm.

Jak wynika z charakterystyk modowych pokazanych na rys. 8.5, w przypadku down-konwersji wybór grubszych warstw jest naturalny. Przykładowo, gdy długość fali pompy wynosi 980 nm (rys. 8.5b)

a odpowiedź będzie w zakresie 1550 nm, to zakres pracy jednomodowej dla tej długości fali wymaga grubości warstwy falowodowej powyżej 451,5 nm. Mając na uwadze straty rozproszeniowe, korzystnym jest wybór grubości warstwy falowodowej nieco poniżej grubości odcięcia modów pierwszego rzędu (Sekcja 2.3). A taki wybór jest korzystny ze względu na PF (rys. 8.6c).

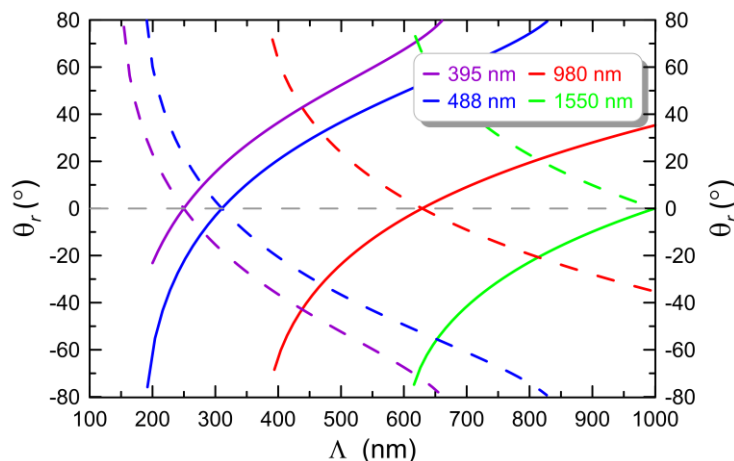
Natomiast w przypadku up-konwersji wydaje się, że optymalna aktywna struktura światłowodowa powinna być bardziej złożona np. dwurdzeniowa.

8.2.2 Projektowanie sprzęgacza siatkowego

Projektowanie sprzęgacza siatkowego sprowadza się przede wszystkim do wyboru okresu Λ periodycznego pofalowania i określenia zakresów kątów θ_i rezonansowego sprzężenia światła o długości fali λ oświetlającej sprzęgacz, z modem prowadzonym w warstwie falowodowej o efektywnym współczynniku załamania N_i . Warunek dopasowania fazowego (7.10), zapisany skalarnie przyjmuje postać:

$$\sin \theta_i = \frac{1}{n_p} \left(N_i - r \frac{\lambda}{\Lambda} \right), \quad (8.1)$$

gdzie r jest rzędem dyfrakcyjnym (rys.7.10). Zależności kątów θ_r rezonansowego pobudzenia modów prowadzonych światłowodu planarnego od okresu Λ siatki przedstawiono na rys. 8.7. Wykreślone charakterystyki odpowiadają modom podstawowym TE_0 i TM_0 , dla czterech długości fal: 393 nm, 488 nm, 980 nm i 1550 nm. Takie długości fal emitowane były przez diody używane w badaniach fotoluminescencyjne jako pompy. Do obliczeń przyjęto, że efektywny współczynnik załamania N o wartościach wyższych o 0,05 od współczynników załamania podłoża BK7, z uwzględnieniem dyspersji. Na rys. 8.7 wykreślone zostały charakterystyki odpowiadające tylko pierwszemu rzędowi dyfrakcyjnemu.



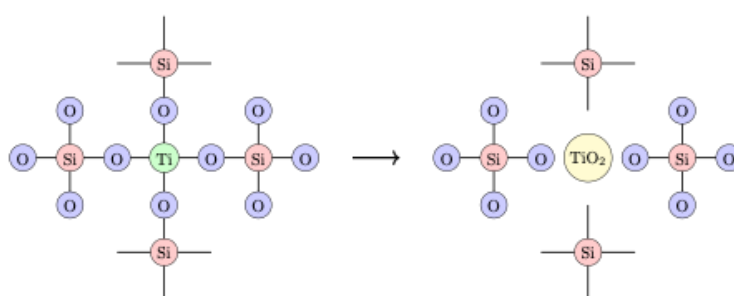
Rys. 8.7 Wpływ okresu Λ sprzęgacza siatkowego na kąty θ_r rezonansowego sprzężenia dla wybranych długości fal z uwzględnieniem dyspersji współczynnika załamania. $\lambda = 395 \text{ nm}$, $n_s = 1,5815$; $\lambda = 488 \text{ nm}$, $n_s = 1,5722$; $\lambda = 980 \text{ nm}$, $n_s = 1,5578$; $\lambda = 1550 \text{ nm}$, $n_s = 1,5507$.

Prążki dyfrakcyjne odpowiadające kolejnym rzędom dyfrakcyjnym jest to efekt dyfrakcji na kolejnych harmonicznych pofalowania sprzęgacza siatkowego. Stąd efektywność sprzężenia w kolejnych rzędach dyfrakcyjnych maleje tak, jak maleją amplitudy kolejnych harmonicznych. Oznacza to, że dla

wprowadzenia światła do światłowodu należy używać sprzęgaczy siatkowych o okresach Λ , gwarantujących pracę w pierwszym rzędzie dyfrakcyjnym, dla których kąty sprzężenia nie są zbyt duże. W fotonice scalonej preferowane są kąty sprzężenia zbliżone do zera tj. kierunki oświetlenia bliskie normalnej.

8.3. Warstwy falowodowe

Kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wytwarzałam z użyciem metody zol-żel i techniki dip-coating, które szerzej były opisane w Rozdziale 5. O współczynniku załamania kompozytowej warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ decyduje przede wszystkim zawartość tytanu, jak również i temperatura końcowego wygrzewania. Zmieniając zawartość tytanu w układzie $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ można kontrolować współczynnik załamania w zakresie od 1,45 do ponad 2,0. Chociaż dla warstw amorficznych maksymalne współczynniki załamania są poniżej 2, gdyż zawartość tytanu decyduje o możliwości otrzymania układów amorficznych. Wynika to z faktu, że tytan wykazuje silne skłonności do krystalizacji, które radykalnie demonstrują się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Na podstawie badań literaturowych można odnieść wrażenie, że z tego powodu wielu badaczy opracowując kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ ograniczało zawartości TiO_2 do 20% w/w [170-173]. Dopiero duża różnica pomiędzy promieniami jonowymi krzemu (Si^{4+}) i tytanu (Ti^{j+} , j -stopień utlenienia) sprawia, że nawet jeśli w strukturze pojawią się wiązania heterogeniczne Si-O-Ti, to muszą im towarzyszyć naprężenia wewnętrzne. Z tej przyczyny wiązania te są obserwowane w materiałach hybrydowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wygrzewanych w niskich temperaturach a zanikają w przypadku stosowania wyższych temperatur wygrzewania. Wówczas dochodzi do powstawania odseparowanych faz tlenków tytanu i krzemu a struktura materiału staje się polikrystaliczna. Separacja faz tlenków tytanu i krzemu została zilustrowana na rys.8.8. Sam fakt pojawienia się nanokrystalitów tlenku tytanu nie musi oznaczać wysokich strat optycznych, dyskwalifikujących warstwę jako światłowod. Przy odpowiednio dużych rozmiarach nanokrystalitów stają się one silnymi centrami rozpraszania światła, wpływającymi na straty optyczne, co było przedstawione w Sekcji 2.3.



Rys. 8.8 Separacja faz. Na podstawie [173].

W ramach pracy doktorskiej skupiłam się na wytwarzaniu warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o stosunku molowym krzemu do tytanu $\text{Si}:\text{Ti}=0,7:0,3$, których współczynniki załamania były zbliżone do 1.65. Wybór takich proporcji krzemu do tytanu i współczynnika załamania był efektem sugestii niektórych grup badawczych, że tytan niekorzystnie wpływa na efekt fotoluminescencji. Jak można wnioskować, z tej przyczyny, jak również i z powodu trudności w otrzymywaniu warstw amorficznych przy większej zawartości tytanu, w literaturze przedstawiane były warstwy $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$ domieszkowane

jonami Ln^{3+} o mniejszych zawartościach tytanu i stąd o niższych współczynnikach załamania, n poniżej 1,65. Dla warstw takich uzyskiwano straty optyczne na poziomie ok. 1 dB/cm.

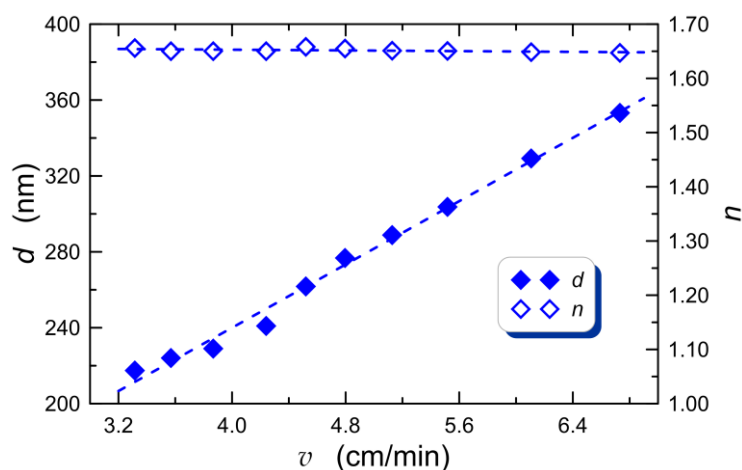
Z uwagi na fakt, że moja praca doktorska jest pierwszym etapem w rozwoju aktywnych warstw falowodowych na bazie kompozytu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ jako matrycy, zdecydowałam że będę wytwarzać warstwy o umiarkowanie wysokim współczynniku załamania ($n \sim 1,65$; $\text{Si}:\text{Ti}=0,7:0,3$). Mocnym argumentem przemawiającym za wyborem takiego współczynnika załamania jest fakt, że warstwy o takim współczynniku załamania są mniej wrażliwe na jakość powierzchni podłoża. Przy niższym współczynniku załamania warstwy falowodowej gęstości mocy na jej interfazach są niższe, co skutkuje słabszym rozpraszaniem światła na nierównościach ich powierzchni (Sekcja 2.3).

Na cykl zrealizowanych w ramach doktoratu badań technologicznych składały się dwa wątki badawcze, które obejmowały:

- ❖ wytwarzanie niedomieszkowanych warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, które w dalszej części pracy będą nazywane referencyjnymi,
- ❖ wytwarzanie warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych erbem lub europem,

Oba typy warstw były wytwarzane równolegle, przy zachowaniu takich samych procedur technologicznych. Warstwy referencyjne wytwarzane były dla celów porównawczych. Stosowane procedury syntezy zoli przedstawione zostały w Sekcji 8.1.3. nanoszenie warstw zostało opisane w Sekcji 8.1.4.

Z każdego zolu wytwarzana była seria warstw przy różnych szybkościach wynurzania podłoża. W pomiarach elipsometrycznych wyznaczana była grubość i współczynnik załamania a następnie sporządzane wykresy wpływu szybkości v wynurzania podłoża na ich współczynniki załamania n i grubości d . Wykresy w dalszej części pracy będą nazywane charakterystykami technologicznymi.

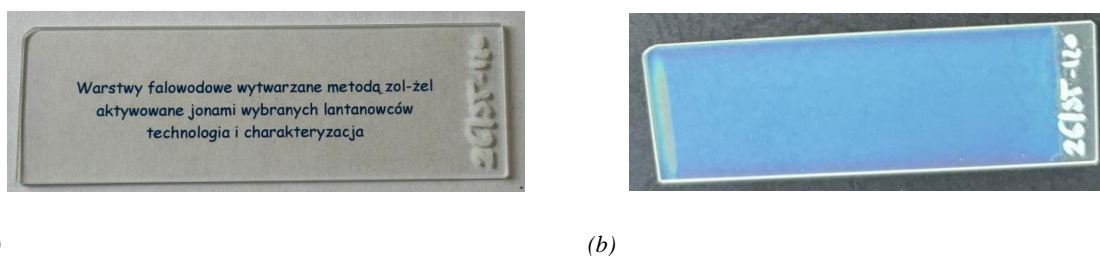


Rys. 8.9 Wpływ szybkości wynurzania podłoża z zolu na współczynnik załamania n i grubość d warstw.

Przykładowe charakterystyki technologiczne przedstawiono na rys 8.9. Pełnymi diamentami zaznaczono eksperymentalną zależność $d(v)$, a pustymi diamentami eksperymentalną zależność $n(v)$. Z powodów przedstawionych w Sekcji 5.2.3 obie zależności aproksymowano liniami prostymi. Widać, że zarówno dla $n(v)$, jak i dla $d(v)$ punkty eksperymentalne są nieznacznie rozrzucone wokół linii aproksymacji, co świadczy o dobrym opanowaniu metody wytwarzania warstw techniką dip-coating. Charakterystyki technologiczne, jakie są przedstawiane w dalszej części pracy, będą też aproksymowane

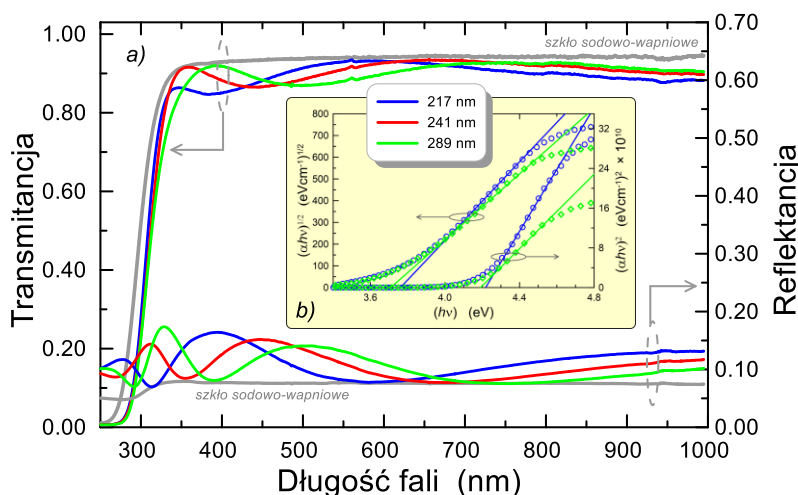
zależnościami liniowymi. Dla przedstawianego przypadku widać, że zwiększając szybkość wynurzania podłoży z zolu od 3.2 cm/min do 6.8 cm/min, otrzymywano warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ o finalnych grubościach od 217 nm do 353 nm. Natomiast finalne współczynniki załamania praktycznie nie zależą od szybkości wynurzania podłoży z zolu i tutaj dla wszystkich warstw współczynniki załamania mieszczą się w zakresie od 1.647 do 1.656.

Z charakterystyk modowych przedstawionych na rysunkach 8.3 i 8.5 wynika, że wszystkie warstwy z serii przedstawionej na rysunku 8.9 spełniają warunek jednomodowości dla długości fal 395 nm, 488 nm i 980 nm. Natomiast nie spełniają tego warunku dla długości fali $\lambda = 1550$ nm (rys. 8.5b), gdyż grubość każdej z warstw jest poniżej odcięcia dla tej długości fali. Na rys. 8.10 przedstawiono obrazy przykładowych warstw referencyjnych, wytworzonych na podłożu SiO_2 . Obrazy zarejestrowano w świetle dziennym. Pierwszy rysunek (rys. 8.10a) ilustruje doskonałą transparentność warstwy a drugi, pokazujący jednorodną barwę interferencyjną demonstruje doskonałą jednorodność warstwy na niemal całej jej powierzchni. Jedynie na brzegach struktury widoczne są niewielkie paski niejednorodności, będące efektami brzegowymi. Obszar niejednorodności widoczny z lewej strony powstał na skutek rozplątnięcia się kropli zolu porwanej przez podłoże w chwili zerwania jego kontaktu z zolem.



Rys. 8.10 Zdjęcia kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ naniesionych na podłoża kwarcowe.

Doskonałe właściwości optyczne warstw referencyjnych potwierdziły wyniki badań spektrofotometrycznych.



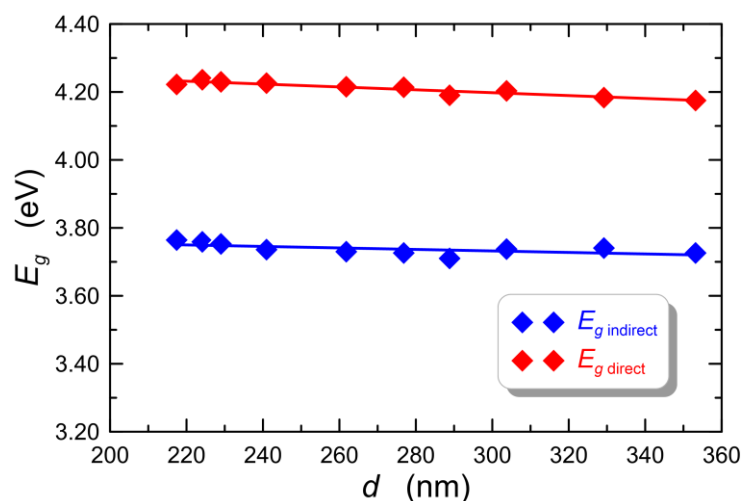
Rys. 8.11 Charakterystyki transmitancji i reflektancji wybranych warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ (a), wykresy T_{auc} dla przejść skośnych i prostych (b).

Na rys. 8.11 przedstawiono charakterystyki transmisyjne i odbiciowe wybranych trzech warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ z serii przedstawionej na rys. 8.9. W technice dip-coating, identyczna

warstwa nakładana jest jednocześnie po obu stronach podłoża. Stąd przedstawione charakterystyki odpowiadają strukturom z warstwami na obu stronach podłoża.

Dla porównania, szarymi liniami wykreślono odpowiednio charakterystyki transmitancji i reflektancji podłoża ze szkła sodowo-wapniowego. Jak widać, charakterystyka transmitancji szkła podłożowego stanowi górną obwiednię dla charakterystyk transmitancji warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, co świadczy o ich jednorodności optycznej. Potwierdzają to jednoznacznie charakterystyki reflektancji, gdyż ich minima leżą na charakterystyce reflektancji szkła podłożowego [50]. W tym przypadku charakterystyka szkła podłożowego stanowi dolną obwiednię dla charakterystyk reflektancji warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$. Jak widać, nawet w zakresie UV (poniżej $\lambda=350$ nm) minimum jednej z charakterystyk reflektancji ($d=217$ nm) też leży na charakterystyce odbiciowej podłoża, co świadczy o braku absorpcji w tym zakresie.

Z charakterystyk transmitancji w obszarze krawędzi absorpcji wyznaczałam szerokości optycznych przerw zabronionych E_g wykorzystując metodę Tauc'a (Sekcja 7.2). Rysunek 8.11b przedstawia wykresy Tauc'a, odpowiednio $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ i $(\alpha \cdot hv)^2$ od energii fotonów hv , dla warstw o grubościach 217 nm i 289 nm. Zakresy liniowych zależności unormowanych absorpcji aproksymowane są funkcjami liniowymi, które są ekstrapolowane do punktów przecięcia z osią energii hv . Energie na osi hv odpowiadające tym punktom są równe szerokościom optycznych przerw zabronionych, odpowiednio dla przejść skośnych i prostych. Wyznaczone szerokości optycznych przerw zabronionych dla przejść prostych wynoszą odpowiednio 4.22 eV i 4.19 eV, a dla przejść skośnych wynoszą odpowiednio 3.76 eV i 3.71 eV. Widać stąd, że dla różnych grubości warstw otrzymano różne szerokości przerw zabronionych. Szerokości optycznych przerw zabronionych, wyznaczone dla wszystkich warstw przedstawianych na rys. 8.9 są pokazane na rys.8.12 w funkcji grubości d warstwy. Dla obu typów przejść obserwowany jest spadek szerokości przerwy energetycznej wraz ze wzrostem grubości d warstwy, co jest powszechnie znanym efektem w cienkich warstwach.

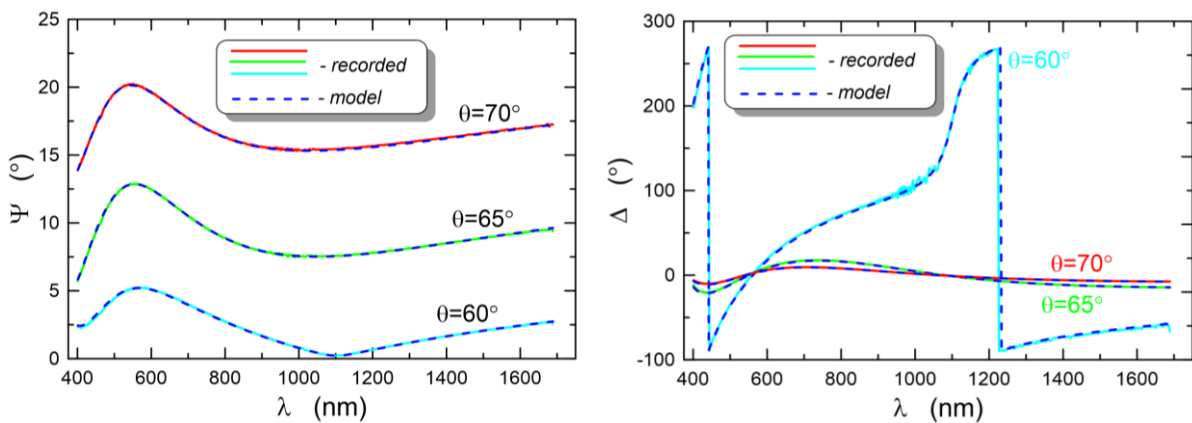


Rys. 8.12 Wpływ grubości warstwy na szerokość optycznej przerwy zabronionej.

Szerokości optycznych przerw zabronionych dla przejść skośnych $E_{g\text{ ind}}$ są mniejsze niż dla przejść prostych $E_{g\text{ dir}}$. Szerokości optycznych przerw zabronionych dla przejść skośnych, dla wszystkich warstw są większe od 3.7 eV. Tak wysokie wartości optycznych pasm wzbronionych wskazują na amorficzny charakter wytworzonych warstw kompozytowych. Oznacza to przesunięcie optycznych

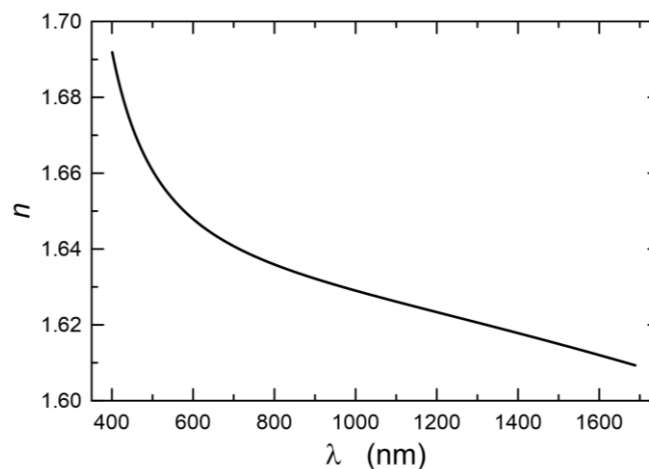
przerw zabronionych E_{g_indir} w kierunku ultrafioletu o ponad 0.5 eV, co jest związane z występowaniem kwantowego efektu rozmiarowego (rys. 7.5) [163]. W kompozytowych warstwach $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ można założyć obecność nanokrystalitów anatazu. Na podstawie kwantowego efektu rozmiarowego oszacowano, że średnice nanokrystalitów anatazu są mniejsze niż 2.5 nm.

Elipsometryczne badania spektroskopowe przeprowadzone zostały w celu wyznaczenia zespolonych współczynników załamania wytwarzanych warstw. Na rys. 8.13 przedstawione są charakterystyki spektralne kątów elipsometrycznych $\Psi(\lambda)$ i $\Delta(\lambda)$, dla zaznaczonych kątów θ oświetlenia struktury referencyjnej, tj. warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ na podłożu krzemowym. Liniami ciągłymi wykreślono zarejestrowane charakterystyki kątów elipsometrycznych, odpowiednio $\Psi(\lambda)$, rys. 8.13a i $\Delta(\lambda)$, rys. 8.13b. Natomiast liniami przerywanymi wykreślone zostały ich aproksymacje, wyliczone z modelu teoretycznego struktury, w którym uwzględniono zależność dyspersyjną Sellmeiera i Herzbergera [174]. Na obu rysunkach widoczna jest doskonała zgodność wyników obliczeniowych z wynikami eksperymentalnymi.



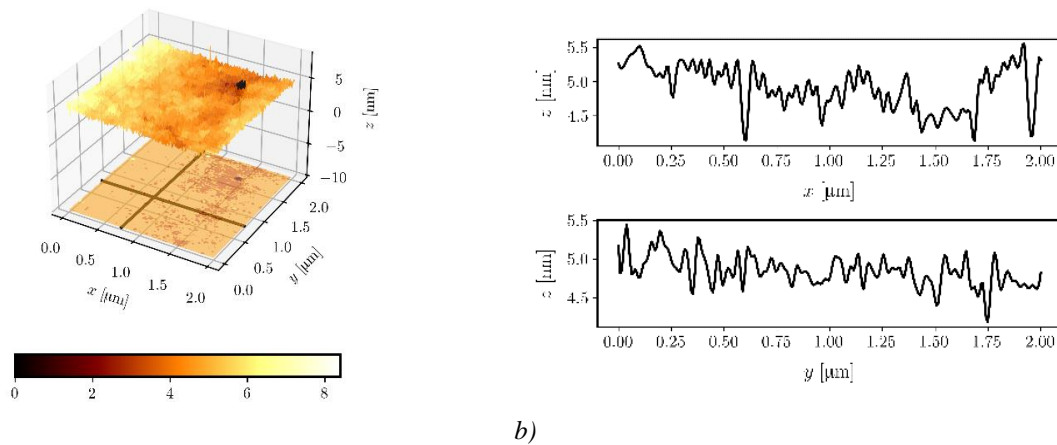
a) b)
Rys. 8.13 Kąty elipsometryczne Ψ (a) and Δ (b) dla wybranych kątów oświetlenia θ .

Wyznaczona charakterystyka dyspersyjną współczynnika załamania $n(\lambda)$ jest przedstawiona na rys. 8.14. W zakresie spektralnym powyżej 400 nm współczynnik ekstynkcji ma zerową wartość.



Rys. 8.14 Charakterystyka dyspersyjna współczynnika załamania warstwy falowodowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$.

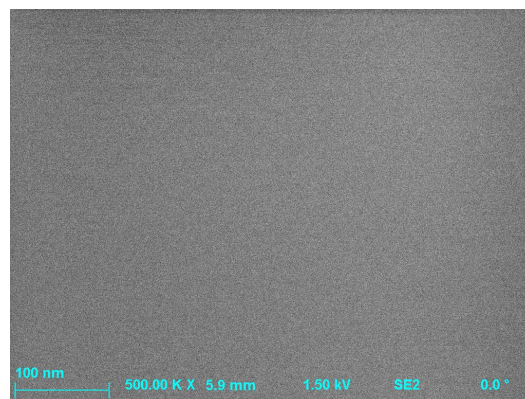
W Sekcji 2.3 pokazano, jak ważna z punktu widzenia strat optycznych jest znajomość morfologii powierzchni warstw falowodowych. Morfologię wytworzonych kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ badano metodami AFM, SEM, TEM, jak i profilometrem optycznym. Obraz AFM powierzchni $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ na podłożu BK7 ($d=220 \text{ nm}$), wygrzanej w temperaturze 485°C przez 1h, pokazany jest na rys. 8.15a. Jej profile wysokości wzdłuż zaznaczonych linii (rys. 8.15a) są pokazane na rys. 8.15b. Różnica wysokości pomiędzy najniższym i najwyższym punktem, dla każdego z zaznaczonych kierunków nie przekracza 1 nm. Natomiast wyliczona z analizowanego pola powierzchni szorstkość średniokwadratowa (ang. *root mean square roughness*) wynosi $\sigma_c = 0,42 \text{ nm}$. Na rysunku 8.16 pokazany jest obraz SEM powierzchni tej samej warstwy natomiast na rys.8.17a pokazany jest obraz powierzchni $0,81 \times 1,20 \text{ mm}^2$ z profilometru optycznego. Zarówno na rysunku 8.16, jak i 8.17 widoczne są bardzo gładkie powierzchnie i jednorodne powierzchnie. Na rys.8.17b przedstawiony jest profil powierzchni warstwy otrzymany z obrazu profilometru optycznego. Różnica wysokości pomiędzy skrajnymi punktami wynosi 4,5 nm, natomiast wyliczona z całej powierzchni 2D średnia kwadratowa szorstkość wynosi 0,68 nm. Jak widać, wszystkie wyniki badań morfologii powierzchni warstw referencyjnych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, otrzymane metodami AFM, SEM, jak i profilometrii optycznej pokazują bardzo wysoką gładkość i jednorodność ich powierzchni. Jak pokazano w sekcji 2.3, cecha ta jest bardzo pożądana w przypadku warstw falowodowych.



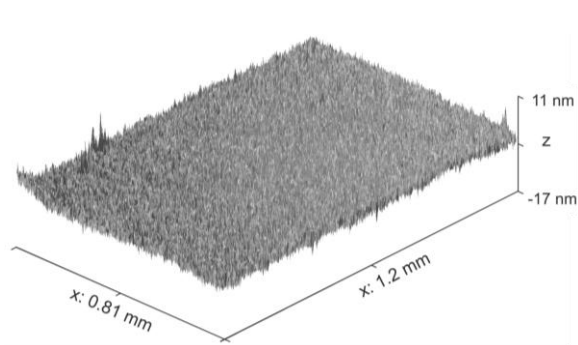
a)

b)

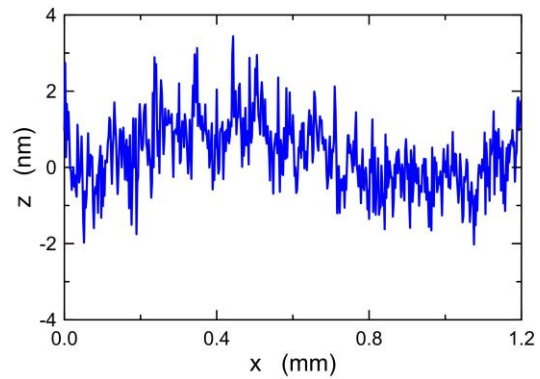
Rys.8.15 Obraz AFM powierzchni warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$



Rys 8.16 Obraz SEM powierzchni warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$



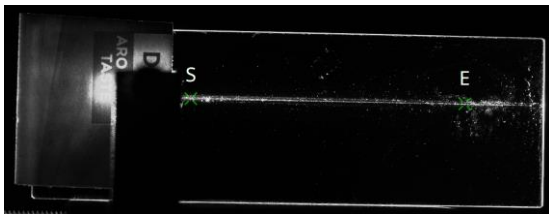
a)



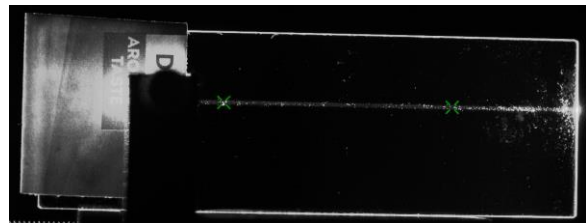
b)

Rys. 8.17 Profil 3D kompozytowej warstwy falowodowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ (a) i profil wysokości (b).

Straty optyczne w wytwarzanych warstwach falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wyznaczone były metodą smugową (rys. 7.13). Do rejestracji obrazów smug rozpraszanego światła używana była monochromatyczna, wysokoczuła kamera CCD. Schemat stanowiska pomiarowego omówiono w Sekcji 7.4. Mody prowadzone pobudzone były selektywnie z użyciem sprzęgacza pryzmatycznego, z wykorzystaniem efektu tunelowania optycznego. Przykładowe obrazy pobudzonego światłowodu są pokazane na rys. 8.18, odpowiednio dla modu TE_0 (rys. 8.18a) i TM_0 (rys. 8.18b). Rozkłady intensywności rozpraszanego światła na kierunku propagacji w skali półlogarytmicznej przedstawione są na rysunku 8.19, odpowiednio dla modu TE_0 (rys. 8.19a) i TM_0 (rys. 8.19b).



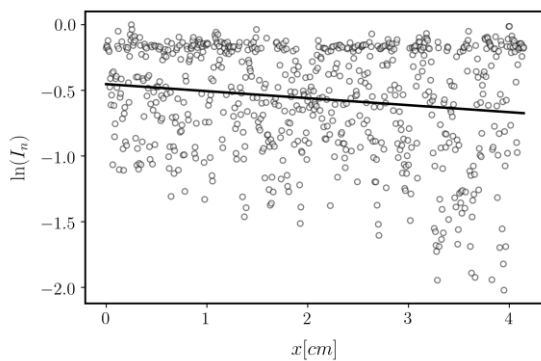
a)



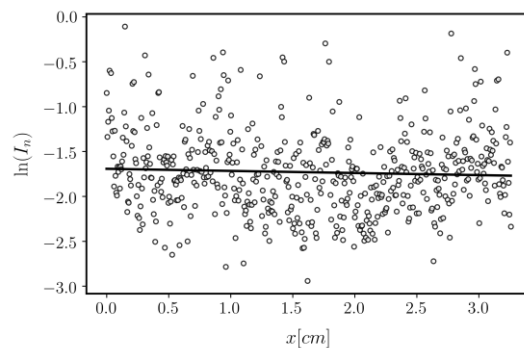
b)

Rys.8.18 Obrazy pobudzonego światłowodu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, odpowiednio dla modu TE_0 (a) i TM_0 (b).

Z aproksymacji tych rozkładów wyznaczono współczynnik tłumienia μ , a następnie ze wzoru $\alpha=4,343 \cdot \mu$ [dB/cm] wyliczono straty optyczne (rys.8.19).



a)



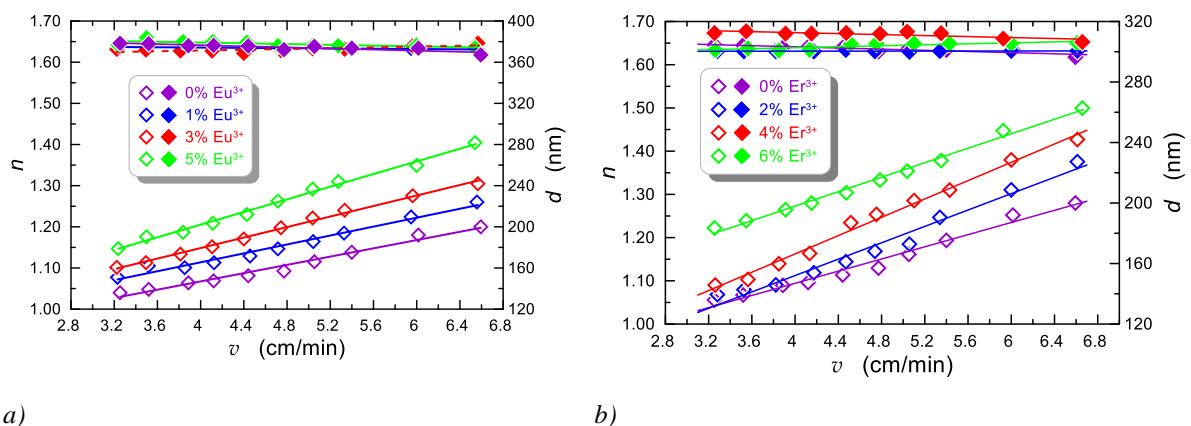
b)

Rys.8.19 Rozkłady intensywności rozprzozanego światła w światłowodu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, odpowiednio dla modu TE_0 (a) i TM_0 (b).

Dla przedstawianego przypadku wyznaczono straty optyczne $\alpha=0.22\pm 0.06$ dB/cm dla modu podstawowego TE_0 , natomiast dla modu TM_0 wyznaczono straty $\alpha=0.10\pm 0.09$ dB/cm.

8.4. Warstwy domieszkowane jonami lantanowców

Jak zaznaczyłam w Rozdziale 6, głównym celem mojej pracy doktorskiej było opracowanie kompozytowych warstw falowodowych $SiO_x:TiO_y$ domieszkowanych wybranymi jonami lantanowców. Realizacja tego celu musiała być poprzedzona opracowaniem warstw referencyjnych, których właściwości przedstawione zostały w pierwszej części tego Rozdziału. Technologia warstw referencyjnych była bazą dla opracowania warstw domieszkowanych lantanowcami. Przyjętym priorytetem było wytwarzanie warstw domieszkowanych lantanowcami, których właściwości falowodowej będą co najmniej porównywalne z właściwościami warstw referencyjnych. W dalszej części tego Rozdziału przedstawiam wyniki moich badań w zakresie kompozytowych warstw falowodowych domieszkowanych erbem lub europem. Warstwy referencyjne stanowią odniesienie dla wyników uzyskanych dla warstw domieszkowanych. Właściwości lantanowców zostały wcześniej opisane w Rozdziale 4. Lantanowce wprowadzane były do zoli na etapie syntezy, tak jak pokazano to na rys. 8.1. Po okresie kondycjonowania zoli i ich przefiltrowaniu, wytwarzano z nich serie warstw $SiO_x:TiO_y$, każdorazowo co najmniej 10 struktur o różnych grubościach. Wytworzono zole o różnych zawartościach domieszki. Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu zawartości domieszki na charakterystyki technologiczne, tj. na zależności współczynników załamania i grubości warstw od szybkości wynurzania podłoża z zoli. Wpływ domieszkowania europem i erbem na charakterystyki technologiczne zilustrowano odpowiednio na rysunkach 8.20a i 8.20b. Molowa zawartość europu wynosiła odpowiednio 1%, 3% i 5% , natomiast molowa zawartość erbu wynosiła odpowiednio 2% , 4% , i 6%. Na obu rysunkach punkty eksperymentalne zaznaczono rombami, grubości - pustymi, a współczynnikami załamania pełnymi. Współczynniki załamania i grubości zostały zmierzone elipsometrycznie. Zarówno charakterystyki eksperymentalne współczynników załamania, jak i grubości aproksymowano liniami prostymi. W każdym przypadku punkty eksperymentalne tylko nieznacznie odstają od ich aproksymacji.



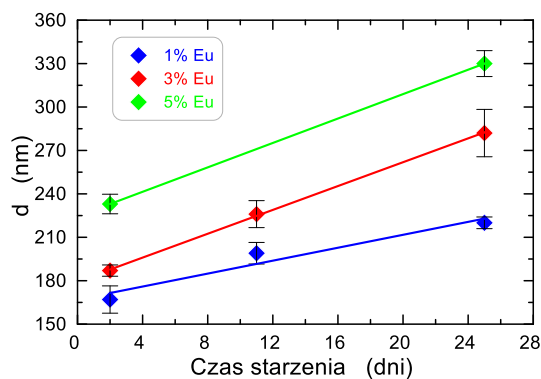
Rys.8.20 Wpływ szybkości wynurzania podłoża z zolu na współczynnik załamania n i grubość d kompozytowych warstw $SiO_x:TiO_y$ domieszkowanych europem (a), oraz erbem (b).

Zgodnie z oczekiwaniami (Sekcja 5.2.4), grubości warstw wzrastają wraz ze wzrostem szybkości wynurzania podłoża z zolu. Jednocześnie widać, że wraz ze wzrostem zawartości lantanowca

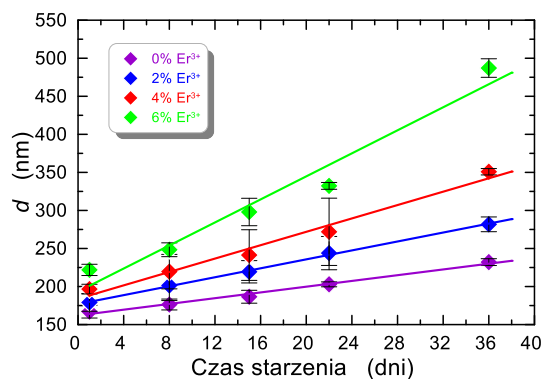
charakterystyki $d(v)$ przesuwają się w kierunku większych grubości d . Przesunięcia te są efektem wpływu zawartości jonów lantanowca na lepkość zolu, powodując jej wzrost. Natomiast współczynniki załamania dla europu są na praktycznie na tym samym poziomie, niezależnie od jego zawartości. W przypadku erbu, tylko jedna charakterystyka $n(v)$ nieco odstaje od pozostałych, co prawdopodobnie jest efektem nieco odmiennych warunków otoczenia, jakie mogły panować w laboratorium.

8.4.1. Czasowa stabilność zolu

Procesy hydrolizy i kondensacji zachodzą od chwili wymieszania substratów aż do chwili powstania żelu. Efektem tych procesów jest ciągły wzrost lepkości zolu. W praktyce oznacza to, że gdy lepkość zolu przekroczy pewną wartość, to staje się on nieprzydatny do wytwarzania warstw. Przydatność zolu do wytwarzania warstw można utrzymywać się nawet przez kilka miesięcy. Okres przydatności zolu a w szczególności zmiana jego lepkości podczas przechowywania może zależeć od wprowadzonych domieszek. Wpływ czasu starzenia zolu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanego odpowiednio europem bądź erbem o różnych stężeniach na zależności $d(v)$ przedstawiono odpowiednio na rysunkach 8.21a i 8.21b. Przez czas starzenia zolu jest tutaj rozumiany okres czasu, jaki upłynął od chwili jego przygotowania do chwili jego użycia. Wszystkie zole przechowywane były w takich samych warunkach. Po upływie określonych czasów starzenia zoli zostały z nich wytworzone serie warstw (co najmniej 10) na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego. Wytworzone struktury wygrzano przez 1h w temp 500°C . Zależność eksperymentalną $d(v)$ dla każdej z serii struktur aproksymowano funkcją $d(v)=A(\xi v)^\alpha$ (5.9), z której określono grubość warstwy d , odpowiadającą szybkości wynurzania podłoża z zolu $v=5$ cm/min. Z aproksymacji tej wyznaczono również niepewności d . Widać, że wraz ze wzrostem czasu starzenia zoli rosną grubości warstw. Jest to efektem wzrostu lepkości zolu wraz ze wzrostem czasu jego starzenia. Dla najdłuższych czasów starzenia uwzględnionych na rysunkach 8.21a i 8.21b zole były jeszcze zdadne do wytwarzania warstw. Wytworzone z nich warstwy pękały i ulegały delaminacji. Dla dłuższych czasów starzenia ich lepkości radykalnie rosły i zole stawały się nieprzydatne do wytwarzania warstw. Z przedstawionych zależności wynika, że zole domieszkowane europem są przydatne przez okres nieco dłuższy niż 3 tygodnie, podczas gdy zole domieszkowane erbem są przydatne do wytwarzania warstw przez 5 tygodni. Wiedza ta jest niezmiernie istotna z punktu widzenia projektowania procesów technologicznych, w których wytwarzane są warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowane lantanowcami.



a)

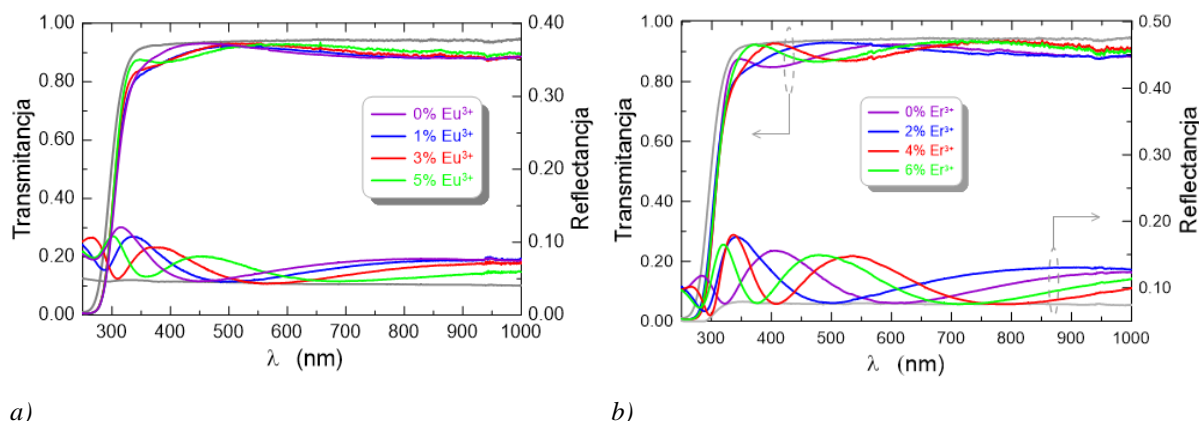


b)

Rys. 8.21 Wpływ czasu starzenia zolu na grubość warstwy domieszkowanych europem (a) i erbem (b).

8.4.2. Właściwości optyczne -jednorodność optyczna

Na rys. 8.22 podstawiono widma transmitancji i reflektancji wybranych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych odpowiednio europem (a) i erbem (b). Ciągłymi szarymi liniami wykreślono dla celów porównawczych charakterystyki podłoża sodowo-wapniowego. Jak widać, transmitancja podłoża jest górną obwiednią transmitancji warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, co wskazuje, że otrzymane warstwy są jednorodne optycznie.



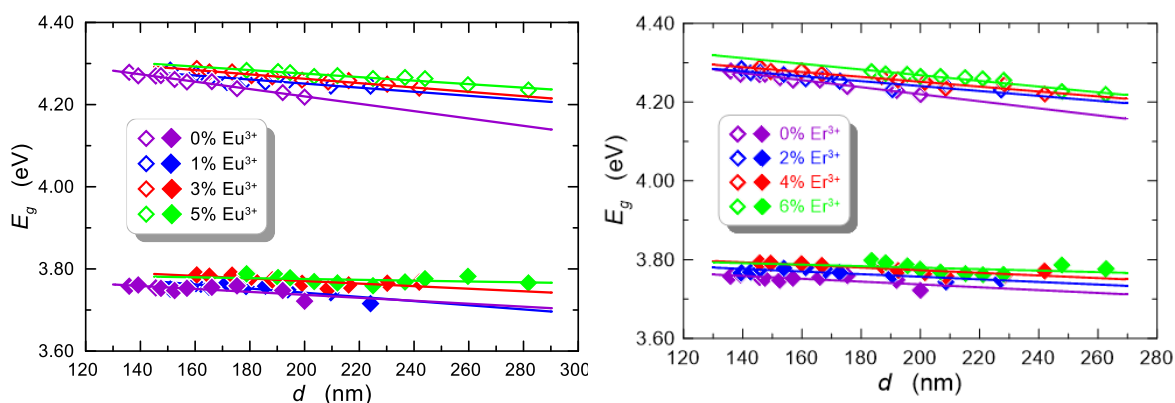
Rys. 8.22 Charakterystyki transmitancji i reflektancji wybranych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem (a) i erbem (b).

Bardzo dobrą metodą pomiarową umożliwiającą weryfikację jednorodności optycznej warstw jest metoda bazująca na porównaniu zarejestrowanych widm odbiciowych podłoża oraz podłoża z naniesioną warstwą. Jeśli w tym drugim przypadku, w zakresie spektralnym z dala od krawędzi absorpcji minima interferencyjne leżą na charakterystyce odbiciowej podłoża, to jednoznacznie dowodzi to, że warstwa jest optycznie jednorodna. Jak widać na obu przedstawionych rysunkach, w zakresie spektralnym powyżej 300 nm, minima interferencyjne reflektancji leżą na charakterystykach reflektancji podłoża. Wskazuje to na jednorodność optyczną warstw i brak w nich silnych pasm absorpcyjnych, które mogą wynikać z obecności nanokrystalitów TiO_2 .

8.4.3. Właściwości optyczne – optyczna przerwa zabroniona

Z przebiegów charakterystyk transmitancji w obszarze krawędzi absorpcji wyznaczono szerokości optycznych przerw zabronionych z użyciem metody Tauc'a. Wpływ grubości d domieszkowanych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ na szerokości optycznych przerw zabronionych E_g pokazano na rys. 8.23. Obserwowany jest wzrost optycznej przerwy zabronionej E_g zarówno dla przejść prostych, jak i skośnych wraz ze wzrostem koncentracji europu bądź erbu w materiale warstwy. Wyznaczone szerokości optycznych przerw zabronionych dla przejść skośnych, zarówno dla warstw referencyjnych, jak i domieszkowanych europem i erbem są nieco poniżej 3.8 eV. Tak wysokie wartości E_g wskazują, że wszystkie z tych warstw są amorficzne. Dokładniejsza analiza tych charakterystyk ujawnia wzrostową tendencję szerokości przerwy zabronionej wraz ze wzrostem zawartości lantanowca. Z przesunięcia szerokości przerwy energetycznej w kierunku ultrafioletu (kwantowy efekt rozmiarowy), na podstawie zależności przedstawionej na rys. 7.6 oszacowane zostały średnice nanokrystalitów anatazu, które dla skrajnych wartości szerokości przerw energetycznych wynoszą 2-3 nm. Na podstawie

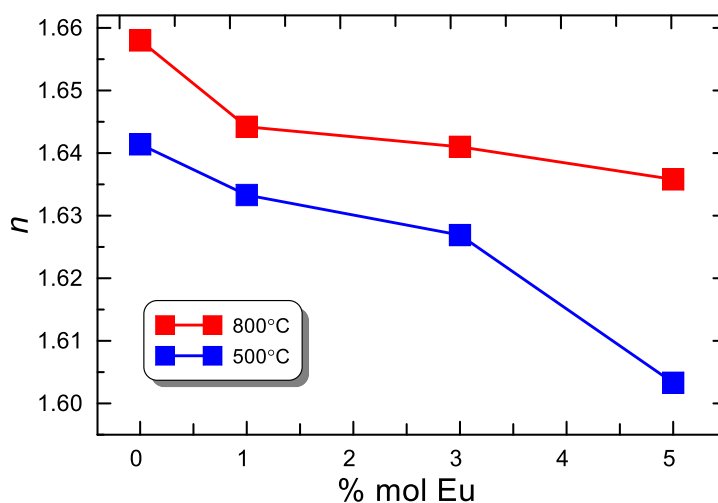
tych danych doświadczalnych stwierdzono, że obecność lantanowca spowalnia krystalizację TiO_2 a tym samym stabilizuje fazę amorficzną tlenku tytanu.



Rys.8.23 Wpływ grubości warstwy na szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g warstw $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanych europem (a), oraz erbem (b)

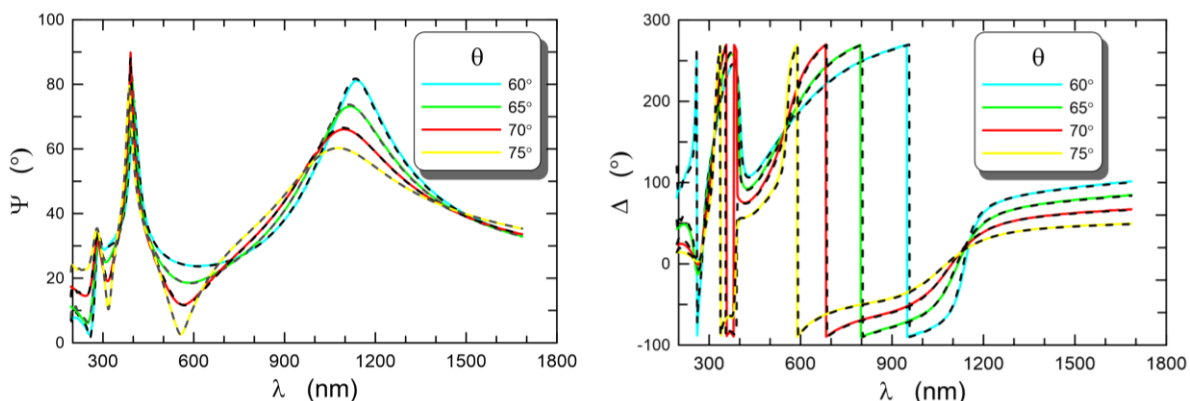
8.4.4. Właściwości optyczne – zespolony współczynnik załamania

Zespolony współczynnik załamania wyznaczony był metodą elipsometrii spektroskopowej (Sekcja 7.1). W tych badaniach istotna jest znajomość właściwości dyspersyjnych podłoża, na które została naniesiona warstwa. Z tego powodu przeznaczone do tych badań warstwy $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowane lantanowcami przygotowano na podłożach krzemowych, których właściwości dyspersyjne są doskonale znane. Przygotowano dwie partie warstw, które zostały wygrzane przez 60 minut w temperaturach odpowiednio 500°C i 800°C. Przed badaniami spektroskopowymi, grubości i współczynniki załamania warstw wyznaczono elipsometrem monochromatycznym ($\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8 \text{ nm}$). Wpływ temperatury wygrzewania warstw oraz koncentracji domieszki na współczynnik załamania przedstawiono na rys. 8.24. Jak widać, warstwy $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowane europem wygrzewane w temperaturze 800°C mają wyższy współczynnik załamania, niż wygrzewane w 500°C. Jednocześnie widać, że w obu przypadkach wraz ze wzrostem stężenia domieszki maleje współczynnik załamania warstwy.



Rys.8.24 Wpływ temperatury wygrzewania warstw i koncentracji europu warstw $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$

Wyniki pomiarów kątów elipsometrycznych Ψ i Δ dla warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej europem o koncentracji 1 %mol i wygrzanej w temperaturze 800°C prze 60 minut przestawiono na rys 8.25. Wyliczone charakterystyki dyspersyjne dla obu kątów elipsometrycznych wykreślono liniami przerywanymi. Widoczna jest doskonała zgodność wyników obliczeniowych z eksperymentalnymi $\Psi(\lambda)$ i $\Delta(\lambda)$.

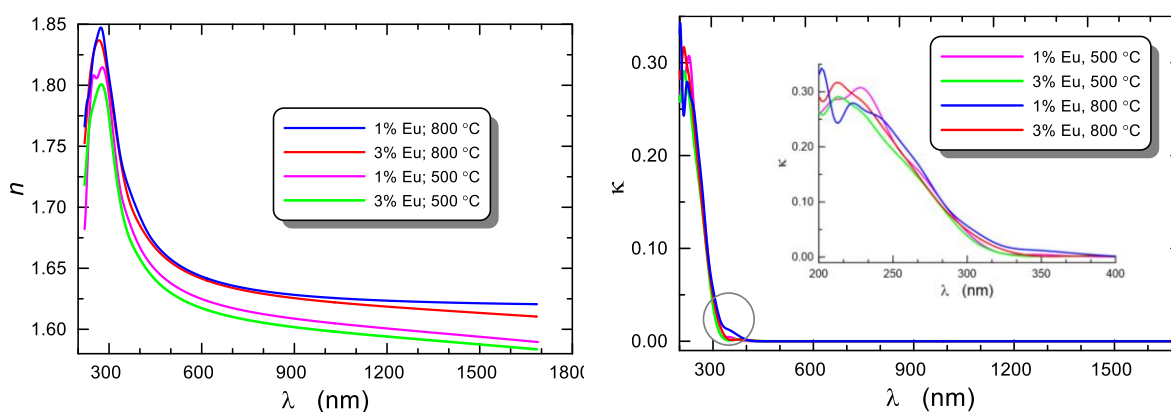


a)

b)

Rys. 8.25 Charakterystyki dyspersyjne kątów elipsometrycznych Ψ (a), Δ (b) dla warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej 1% mol Eu, wygrzanej w temperaturze 800°C . Linie ciągłe – charakterystyka zmierzona, linie przerywane – charakterystyka obliczona. $d = 220 \text{ nm}$

Wyznaczone charakterystyki dyspersyjne współczynników załamania $n(\lambda)$ i współczynników ekstynkcji $\kappa(\lambda)$ dla wybranych warstw przedstawiono na rys 8.26. W zakresie widmowym powyżej 300 nm (rys. 8.26a) dyspersja współczynnika załamania n ma charakter dyspersji normalnej. Natomiast poniżej tej długości fali ($\lambda < 300 \text{ nm}$) obserwuje się dyspersję anomalną, która wynika z obecność pasma absorpcji w tym zakresie widmowym. W tym zakresie widmowym widoczny jest gwałtowny wzrost współczynnika ekstynkcji wraz z maleniem długości fali. Powyżej 350 nm współczynnik ekstynkcji $\kappa(\lambda)$ zmierza do zera wraz ze wzrostem długości fali.



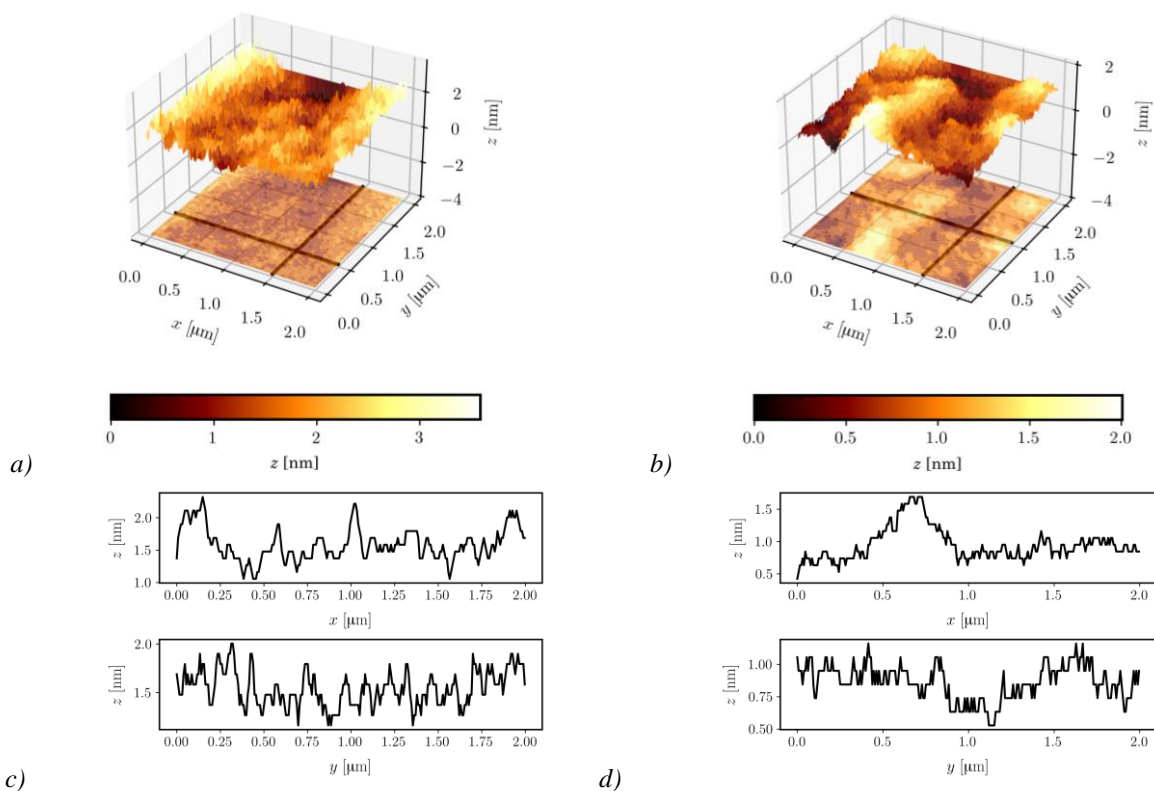
a)

b)

Rys. 8.26 Charakterystyki dyspersji współczynnika załamania światła n i współczynnika ekstynkcji κ dla kompozytowej folii $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem.

8.4.5. Morfologia powierzchni – wpływ domieszkowania

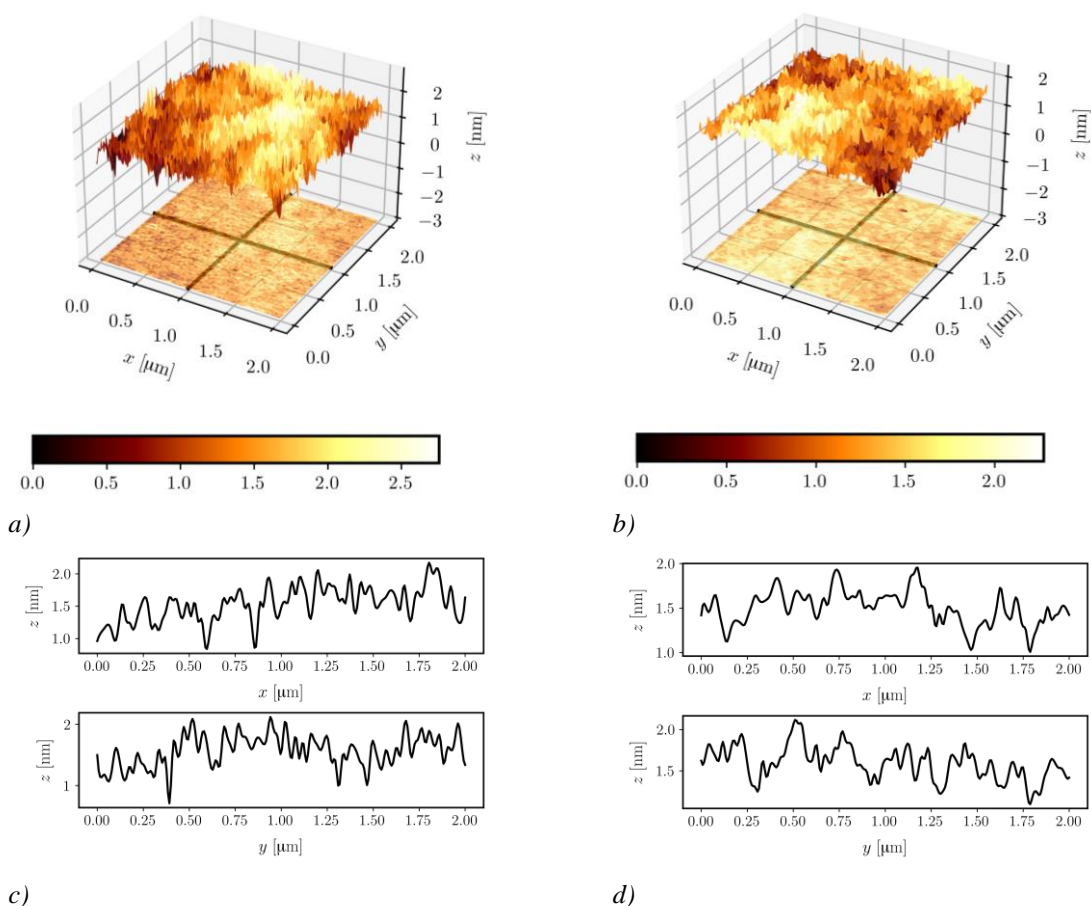
Wpływ domieszkowania erbem i europem kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ na morfologię ich powierzchni badano głównie metodą mikroskopii sił atomowych (AFM). W obu przypadkach wytworzone struktury wygrzewane w temperaturze $500\text{ }^\circ\text{C}$ przez 60 minut. Przykładowe wyniki badań są przedstawiane poniżej. Obrazy AFM obszaru powierzchni $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem o koncentracjach odpowiednio 3 % mol i 5 % mol i osadzonych na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego pokazane są na rys. 8.27. Natomiast profile powierzchni wyznaczone wzdłuż zaznaczonych linii przedstawione są odpowiednio na rysunkach 8.27c i 8.27d. Już same zakresy skal wysokości (osie z) wskazują na istotny wpływ zawartości europu na morfologię powierzchni warstwy. W żadnym z przedstawionych skanów, dla obu koncentracji, różnica wysokości najwyższego i najniższego punktu nie przekracza 1,5 nm. Wyznaczone szorstkości *rms* z obrazów AFM obszarów powierzchni $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ wynoszą 0,33 nm dla 1% mol Eu^{3+} , 0,38 nm dla 3 % mol Eu^{3+} i 0,29 nm dla 5% mol Eu^{3+} . Podczas gdy dla warstwy referencyjnej wyznaczona szorstkość *rms* wynosiła 0,42 nm (Sekcja 8.3, rys.8.15). Otrzymane wyniki badań AFM pokazują, że warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowane jonami Eu^{3+} są bardziej gładkie niż warstwy referencyjne. Mniejsza szorstkość powierzchni domieszkowanych warstw niż warstwy referencyjnej jest efektem osłabiania przez europ krystalizacji TiO_2 .



Rys. 8.27 Obrazy AFM warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych Eu^{3+} w ilości 3% mol (a, c) oraz 5% mol (b, d). $T=500\text{ }^\circ\text{C}$, 60 min.

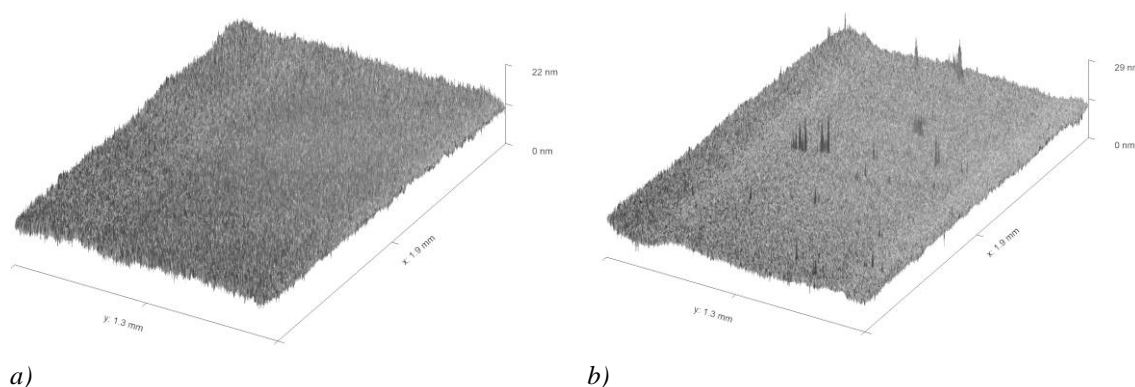
Obrazy AFM obszarów powierzchni $2 \times 2\text{ }\mu\text{m}^2$ warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych erbem, wytworzonych na podłożach ze szkła sodowo-wapniowego pokazane są na rys. 8.28. Również w tym przypadku otrzymano bardzo gładkie warstwy. Jak widać ze skanów powierzchni różnice wysokości najwyższej i najniższej położonych punktów w przypadku warstwy zawierającej 4 % erbu są

niedko powyżej 1 nm. Natomiast w przypadku warstwy zawierającej 6 % mol erbu różnice te są nawet poniżej 1 nm. Wyznaczone z obszarów powierzchni $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ szorstkości *rms* wynoszą odpowiednio 0,27 nm dla 2 % mol Er^{3+} , 0,28 nm dla 4 % mol Er^{3+} i 0,21 nm dla 6 % mol Er^{3+} .



Rys. 8.28 Obrazy i skany AFM warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych Er^{3+} w ilości 4% mol (a, c) oraz 6%mol (b, d). $T=500 \text{ }^\circ\text{C}$, 60 min.

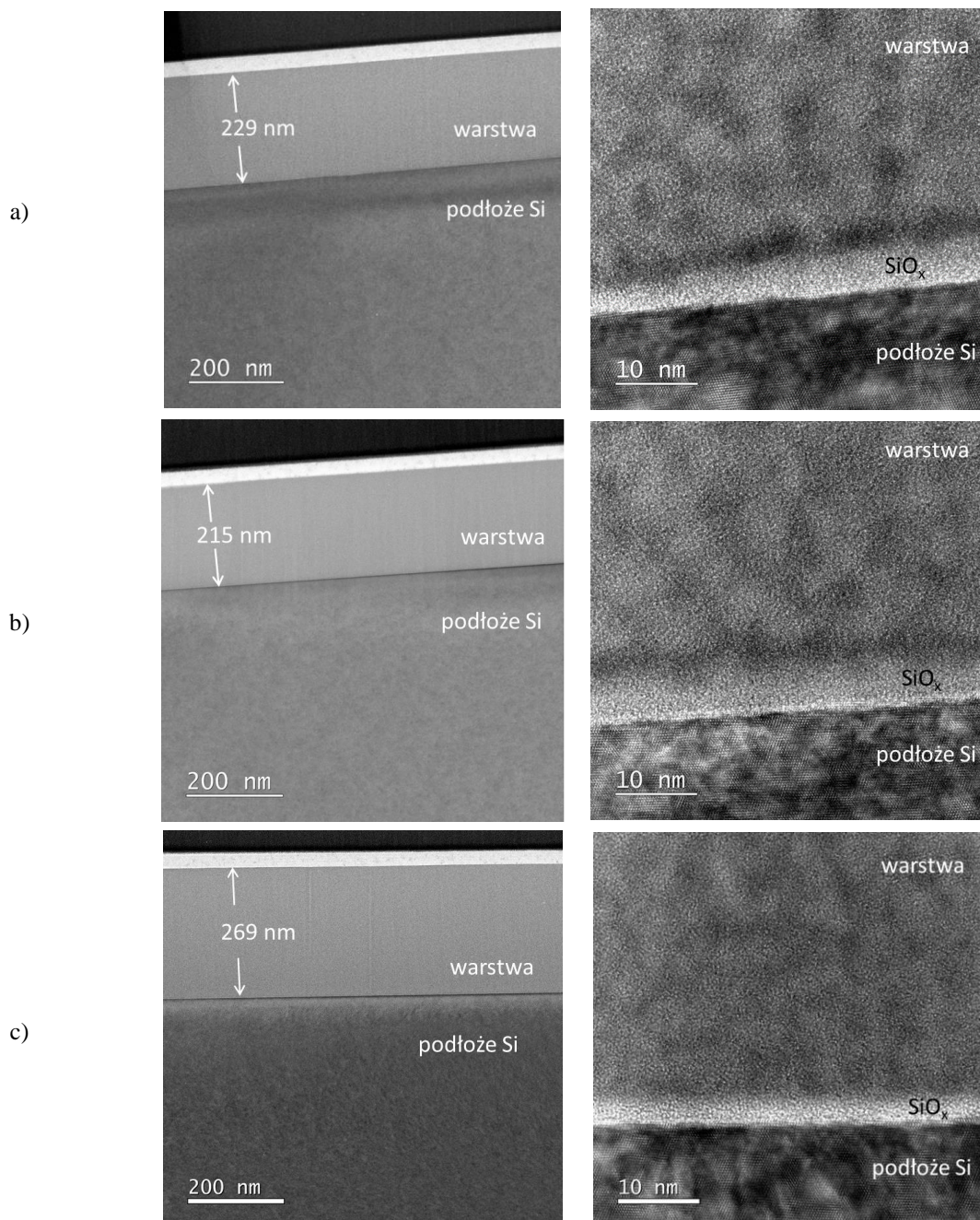
Wysokie gładkości powierzchni warstw domieszkowanych lantanowcami potwierdziły wyniki badań profilometrem optycznym obraz warstwy $1,2 \times 1,9 \text{ mm}^2$. Przykładowe obraz powierzchni warstwy referencyjnej i warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej europem (Eu^{3+} , 1 mol%) przedstawione są na rys. 8.29.



Rys. 8.29 Obrazy powierzchni warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej (a) i domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (b).

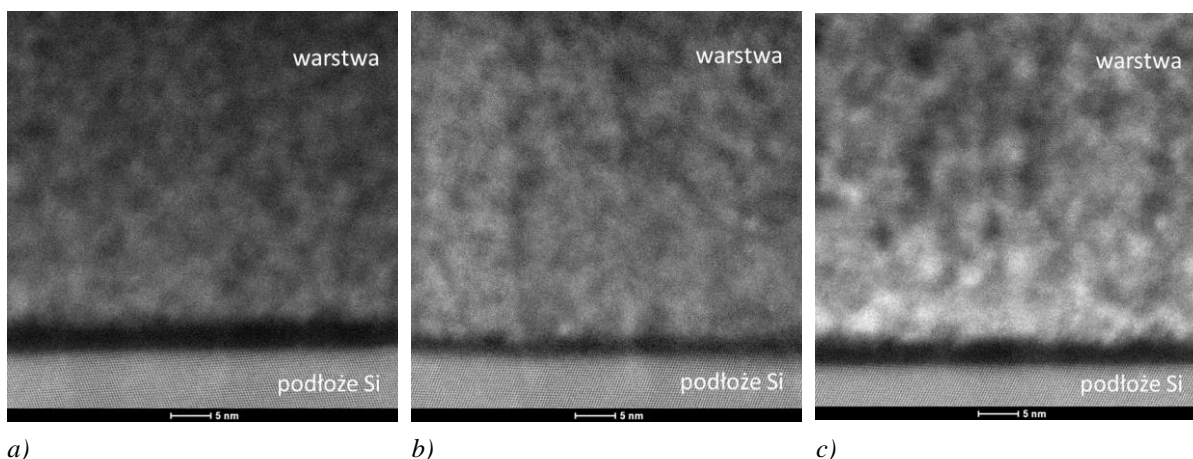
Jak widać, powierzchnia każdej z warstw jest bardzo gładka. Widoczne na rys. 8.29b piki są artefaktami. Wyliczone z tych obrazów szorstkości σ powierzchni warstw wykazują tendencję malejącą wraz ze wzrostem koncentracji europu. Szorstkość *rms* powierzchni poszczególnych warstw określono jako równe 0,80 nm dla 0% mol Eu^{3+} , 0,75 nm dla 1% mol Eu^{3+} , 0,7 dla 3% mol Eu^{3+} oraz 0,6 nm dla 5% mol Eu^{3+} . Taką samą tendencję stwierdzono dla warstw domieszkowanych erbem.

Jednorodność struktury materiału stwierdzoną na podstawie wyników badań spektrofotometrycznych (rys. 8.11 i 8.22) potwierdziły wyniki badań HRTEM, pokazane na rys. 8.30.



Rys. 8.30 Obrazy HRTEM warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (a), 3% mol Eu^{3+} (b), 5% mol Eu^{3+} (c).

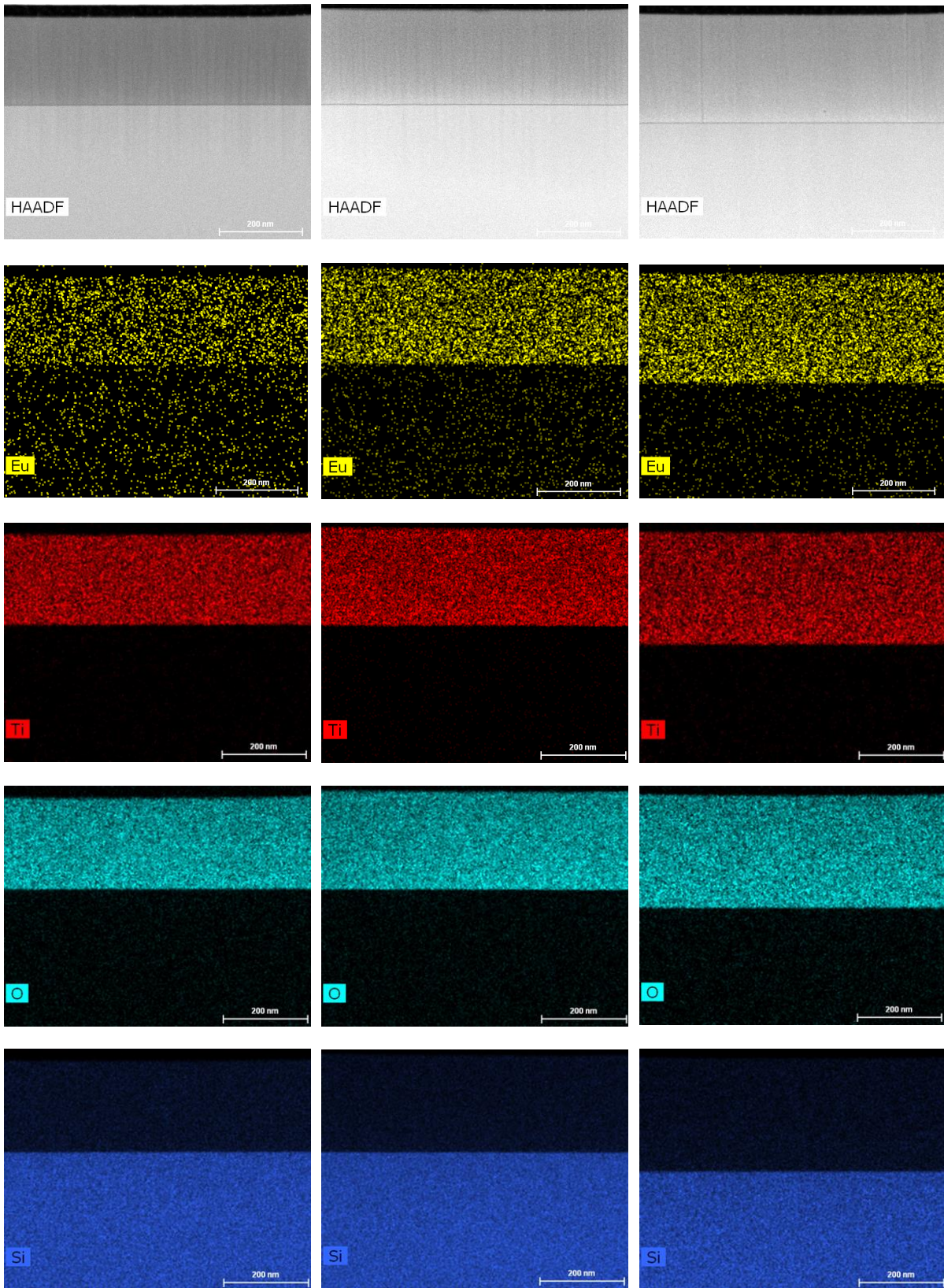
Na poszczególnych rysunkach przedstawione są obrazy HRTEM przekrojów poszczególnych warstw domieszkowanych europem o różnym stężeniu. Dla tych badań warstwy nałożono na podłożach krzemowych. Widoczne są wyraźne granice rozdziału pomiędzy warstwą $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ (warstwa) a podłożem krzemowym Si pokrytym warstwą natywnego SiO_x . Obrazy HRTEM materiałów warstw cechują się wysokim stopniem jednorodności, co wskazuje na ich amorficzny charakter.



Rys. 8.31 Obrazy HAADF-STEM warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (a), 3% mol Eu^{3+} (b), 5% mol Eu^{3+} (c).

Zestawione na rys. 8.31 obrazy HAADF-STEM warstw o różnej koncentracji Eu^{3+} charakteryzują się jednorodnym kontrastem jasno-ciemnym, co oznacza, że rozkład europu jest jednorodny w całej objętości warstwy. Potwierdzają to wyniki badań EDS, przedstawione rysunki 8.32. Mapowanie EDS potwierdziło obecność europu i jego równomierny rozkład w materiale warstwy. Rozkład europu zaznaczono kolorem żółtym. W podłożach też widoczne są żółte punkty, których koncentracja maleje wraz ze wzrostem koncentracji europu w warstwie. Ten niefizyczny efekt dowodzi, że jest on wynikiem szumu. Obserwujemy również równomierne rozmieszczenie krzemionki, tlenu i tytanu w obszarze warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$.

Obraz HRTEM mikrostruktury warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej i domieszkowanych erbem o różnej koncentracji przedstawiono na rys. 8.33. Warstwy nałożono podłoża za szkła sodowo-wapniowego i wygrzano przez 1h w temperaturze 500°C . Na poszczególnych rysunkach przedstawione są obrazy przekrojów warstw, odpowiednio referencyjnej (rys. 8.33a) domieszkowanych erbem o wzrastającym stężeniu molowym. Obrazy te potwierdzają ich amorficzny charakter warstw.

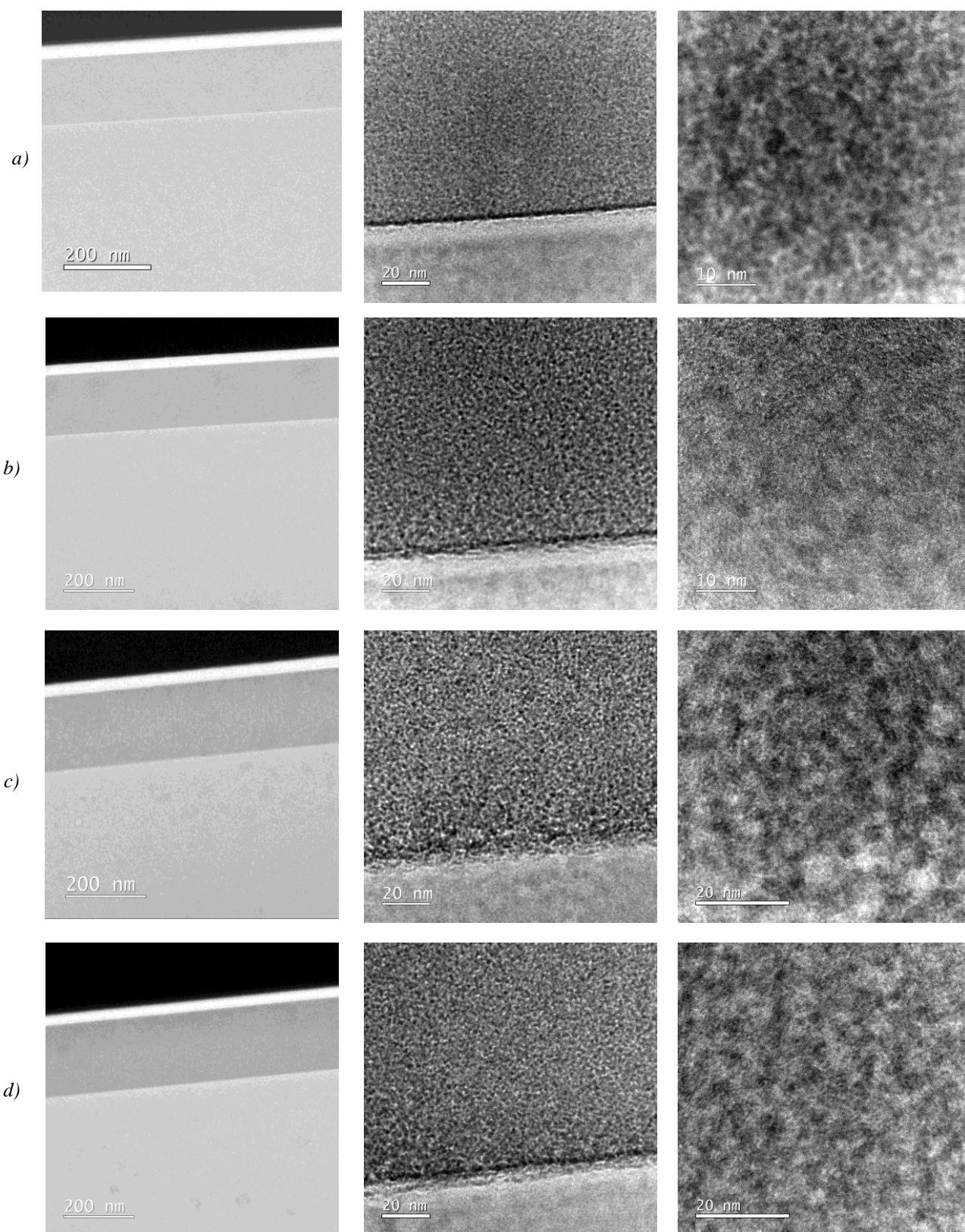


a)

b)

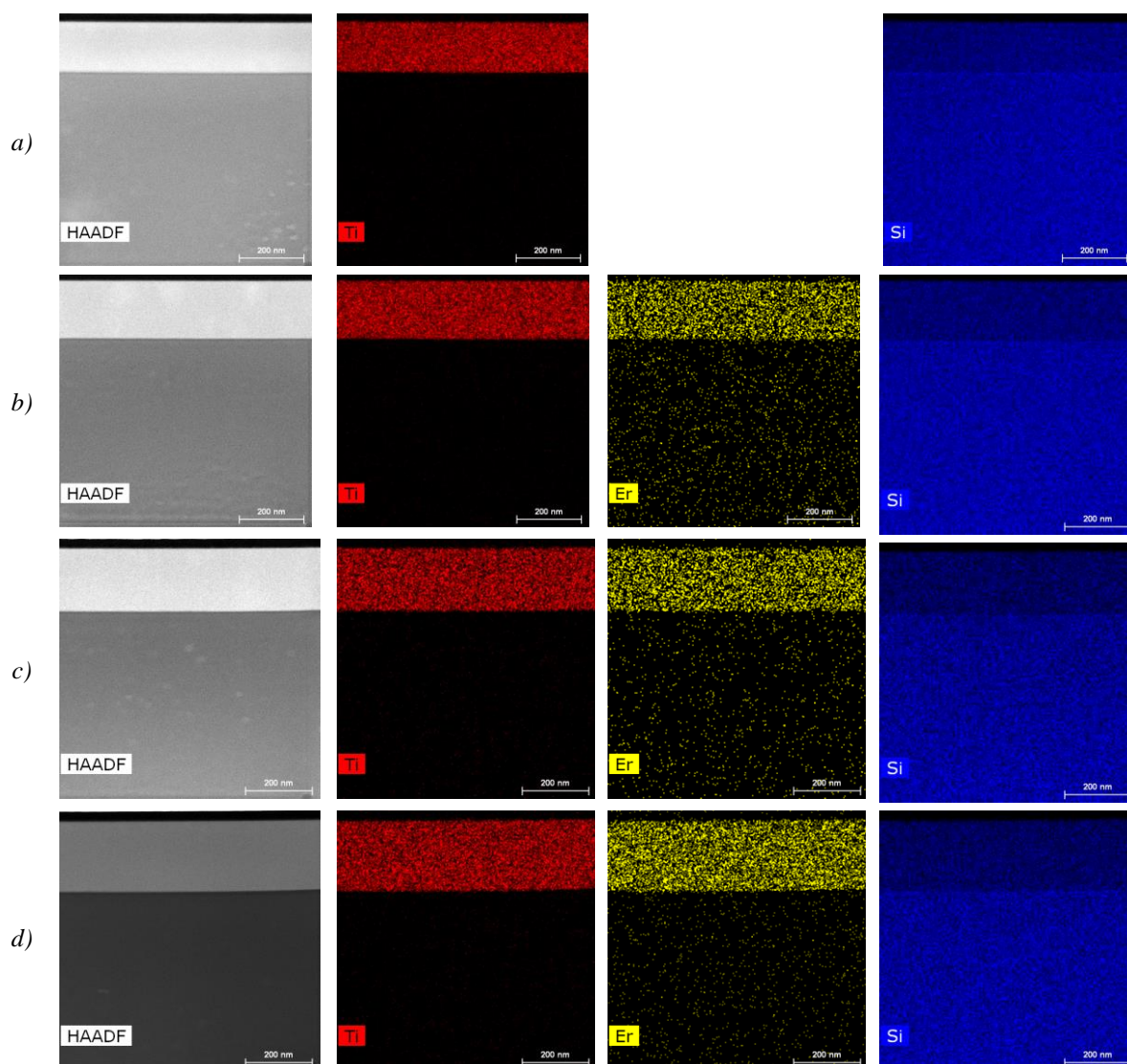
c)

Rys. 8.32 Obrazy EDS warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (a), 3% mol Eu^{3+} (b), 5% mol Eu^{3+} (c) wygrzewanych w 500 °C.



Rys. 8.33 Obrazy HRTEM warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej (a) i domieszkowanych 2% mol Er^{3+} (b), 4% mol Er^{3+} (c), 6% mol Er^{3+} (d). $T=500^\circ\text{C}$.

Mapowanie EDS warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej i domieszkowanych erbem przedstawiono na rys. 8.34. W tym przypadku żółtym kolorem oznaczono erb. Obrazy EDS potwierdziły obecność erbu i jego równomierny rozkład w materiale warstwy.

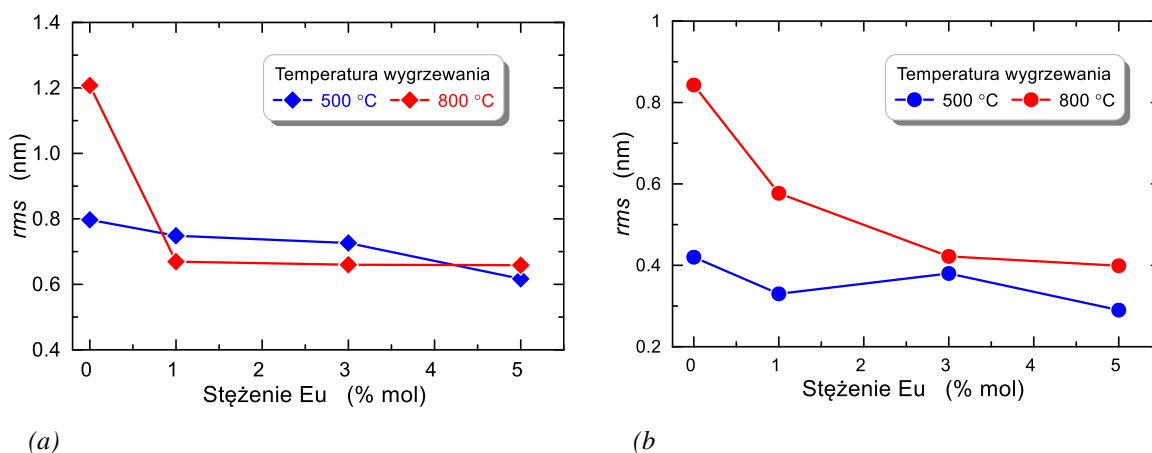


Rys. 8.34 Obrazy EDS warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej (a) i domieszkowanych 2% mol Er^{3+} (b), 4% mol Er^{3+} (c), 6% mol Er^{3+} (d). $T=500^\circ\text{C}$.

8.4.6. Morfologia powierzchni warstw domieszkowanych – wpływ wygrzewania

W procesie wygrzewania mezoporowatych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ zachodzi zagęszczenie ich materiału czego skutkiem jest kontrakcja grubości warstwy i wzrost jej współczynnika załamania. Proces wygrzewania sprzyja krystalizacji tlenku tytanu, co prowadzi do powstania materiału polikrystalicznego. Powstałe w pobliżu powierzchni warstw krystality wystają częściowo nad nią przez co pogarszają jej gładkość i w efekcie przyczyniają się do wzrostu szorstkości powierzchni warstwy falowodowej. W ten sposób, nawet jeśli średnice powstałych nanokrystalitów są niewielkie (pojedyncze nanometry), to powodując wzrost szorstkości powierzchni warstwy falowodowej przyczyniają się do znacznego wzrostu rozpraszania światła na niej (Seksja 2.3). Stąd im wyższa temperatura wygrzewania warstw, tym szorstkość ich powierzchni jest większa i silniejsze jest rozpraszanie światła.

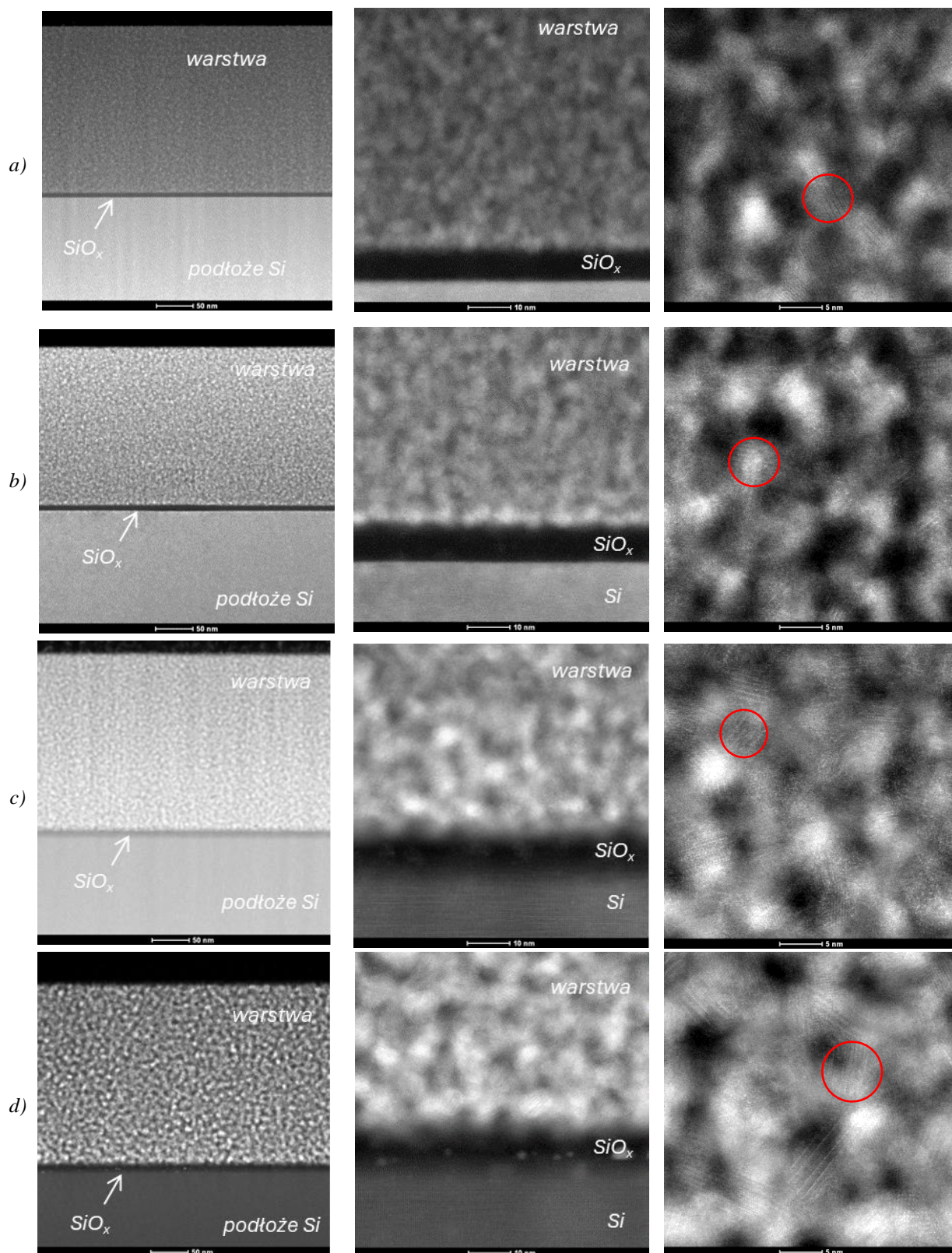
Niektórzy z autorów w swych pracach donosili, że właściwości luminescencyjne lantanowców w matrycach tlenkowych ujawniają się dopiero po wygrzaniu w temperaturze powyżej 700°C, gdy już nastąpiło usunięcie z nich grup hydroksylowych. Mając na uwadze przyszłe zastosowania domieszkowanych lantanowcami warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, niezmiernie istotną jest odpowiedź na pytanie: jaki jest wpływ temperatury wygrzewania warstw na szorstkość ich powierzchni. W celu uzyskania odpowiedzi na to pytanie, podjęłam badania, których wyniki są pokazane na rys 8.35.



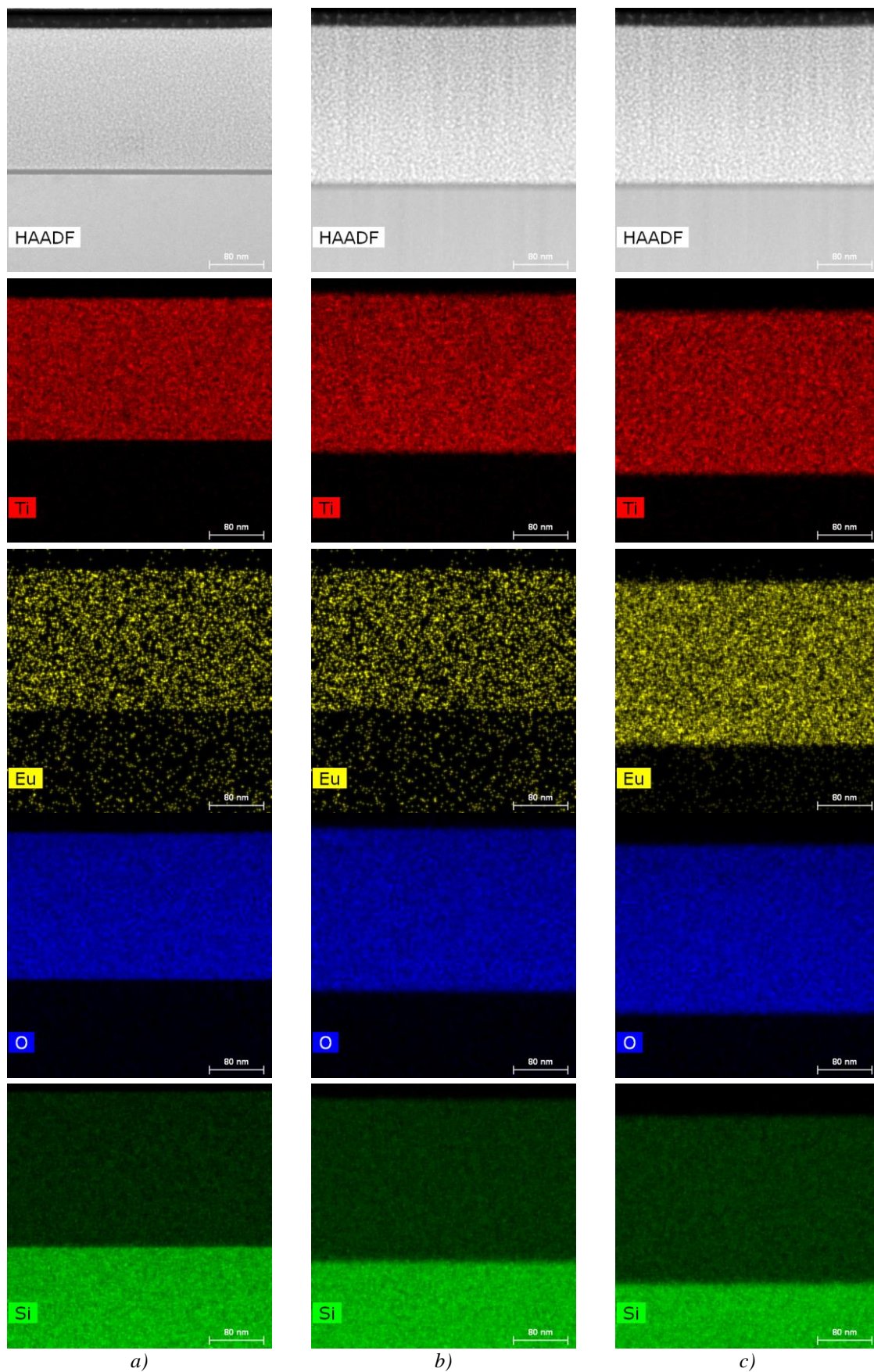
Rys. 8.35. Porównanie szorstkość powierzchni warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ dla różnych poziomów domieszkowania europem, wygrzewanych odpowiednio w temperaturze 500°C i 800°C. (a) pomiary profilometrem optycznym $1,9 \times 1,3 \text{ mm}^2$, (b) pomiary AFM $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$.

Na rysunku 8.35a pokazane są szorstkości powierzchni warstw o różnych stężeniach europu, wygrzewanych odpowiednio w temperaturze 500°C i 800°C. Wyniki uzyskano z pomiarów profilometrem optycznym z powierzchni $1,9 \times 1,3 \text{ mm}^2$. Dla wygody czytelnika punkty eksperymentalne połączono odcinkami. Jak widać, dla warstwy referencyjnej (0 % mol Eu) wygrzanej w temperaturze 500°C wyznaczono szorstkość jej powierzchni $rms = 0,80 \text{ nm}$. Natomiast dla warstwy wygrzanej w temperaturze 800°C wyznaczono szorstkość powierzchni $rms = 1,2 \text{ nm}$. Szorstkości powierzchni tej warstwy wyznaczone mikroskopem sił atomowych z obszaru $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ są na poziomach odpowiednio $rms = 0,42 \text{ nm}$ dla temperatury 500°C i $rms = 0,84 \text{ nm}$ dla 800°C. Widać zatem, że przy wzroście temperatury wygrzewania warstwy referencyjnej z temperatury 500°C do 800°C znacząco rośnie szorstkość powierzchni. Ponieważ optyczne straty rozproszeniowe rosną z kwadratem rms (Sekcja 2.3; wzór 2.45), to niewątpliwie będzie to miało istotny wpływ na wzrost strat optycznych. Porównując wyniki otrzymane dla domieszkowanych europem warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ łatwo zauważyć, że szorstkości warstw wygrzewanych w tych dwóch różnych temperaturach znacznie mniej się różnią, niż w przypadku warstw referencyjnych. Z pomiarów profilometrem optycznym ($1,9 \times 1,3 \text{ mm}^2$) wyniki pomiarów szorstkości są bardzo zbliżone. Również zbliżone wartości rms dla tych warstw otrzymano z pomiarów AFM ($2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$). Z wyników przedstawionych na rys. 8.35b wynika jednoznacznie, że domieszkowanie warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ europem powoduje osłabienie wpływu temperatury wygrzewania na szorstkość ich powierzchni. Ten korzystny wpływ domieszkowania europem na szorstkość powierzchni warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ jest efektem osłabienia przez europ skłonności tlenku tytanu do krystalizacji (Sekcja 8.4). Analogiczne wyniki otrzymano dla warstw domieszkowanych erbem. Obrazy z wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego

(HRTEM) warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, referencyjnej i domieszkowanych europem w ilości 1% mol, 3% mol i 5% mol przedstawione są na rys. 8.36.



Rys. 8.36 Obrazy HRTEM warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, odpowiednio referencyjnej (a) i domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (b), 3% mol Eu^{3+} (c), 5% mol Eu^{3+} (d). Wyrzewanie w temperaturze $T=800^\circ\text{C}$ przez 60 minut.

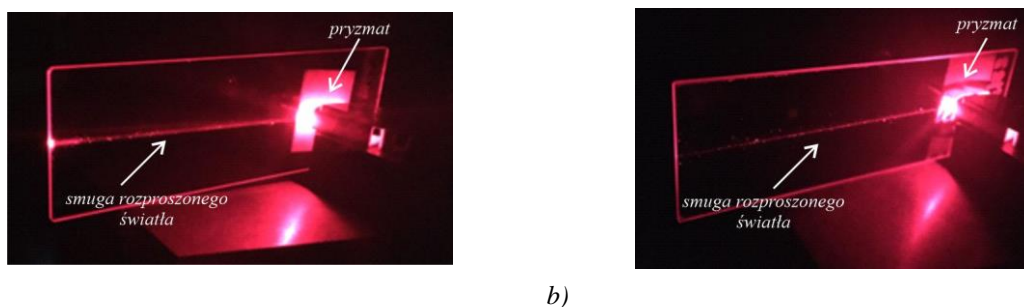


Rys. 8.37 Obrazy EDS warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (a), 3% mol Eu^{3+} (b), 5% mol Eu^{3+} (c). $T=800^\circ\text{C}$.

Obrazowane warstwy zostały wytworzone na podłożach krzemowych i były wygrzane w temperaturze 800°C przez 1h. W kolumnie pierwszej przedstawiono przekroje struktur, na których uwidoczniono kolejno, patrząc od dołu: podłoże krzemowe, warstwę natywnego tlenku krzemu, kompozytową warstwę $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ i warstwę naparowanego węgla (czarny obszar). W drugiej kolumnie przedstawione są obrazy struktury zarejestrowane przy większym powiększeniu, obejmujące fragmenty podłoża i warstwy $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$, rozdzielone warstwą natywnego tlenku. Porównując obrazy przedstawione w dwóch pierwszych kolumnach można odnieść wrażenie, że struktury warstw zmieniają się wraz z koncentracją europu. Jednakże zamieszczone w trzeciej kolumnie obrazy, zarejestrowane przy największym powiększeniu nie potwierdzają tego faktu. Ujawniają natomiast obecność losowo rozmieszczonych krystalitów TiO_2 o średnicach ~ 5 nm. Pomimo obecności krystalitów o takich rozmiarach, z optycznego punktu widzenia materiał warstwy może być uznany za amorficzny, gdyż jak pokazano w Sekcji 2.3, krystality o takich rozmiarach i niewielkiej koncentracji nie powodują znaczących strat rozproszonych. Średnice nanokrystalitów tlenku tytanu w kompozytowej warstwie $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanej europem o różnej koncentracji oszacowano z wartości przesunięcia energii pasma wzbronionego. Dla tych warstw oszacowano, że średnice nanokrystaliczne wynoszą około 3÷4 nm. Na rysunku 8.37 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego tych warstw otrzymane metodą EDS. Poszczególne obrazy przedstawiają rozkłady atomów tytanu (Ti), europu (Eu), tlenu (O) i krzemu (Si) w obszarach zilustrowanych na rys. 8.36. Obszar warstwy kompozytowej $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ o wymiarach submikrometrowych wykazuje przestrzenną jednorodność rozkładu poszczególnych pierwiastków. Widoczne jest równomierne rozmieszczenie europu w całej warstwie.

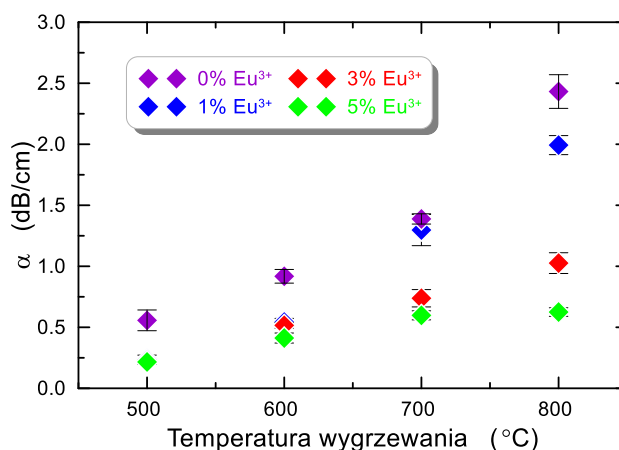
8.4.7. Straty optyczne

Straty optyczne w wytwarzanych warstwach falowodowych $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanych lantanowcami wyznaczone były metodą smugową, która została opisana w sekcji 7.4. Wybrane obrazy pobudzonych światłowodów $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanych europem o koncentracji 1% mol i wygrzewanych odpowiednio w temperaturach 500°C i 800°C są pokazane na rys. 8.38. W obu przypadkach widoczne są smugi rozpraszane światła. W przypadku światłowodu wygrzanego w temperaturze 500°C (rys. 8. 38a) zmiana intensywności smugi na kierunku propagacji jest znikoma. W przypadku drugiego światłowodu (rys. 8.38b), wygrzanego w temperaturze 800°C zanik intensywności smugi na kierunku propagacji światła jest wyraźnie widoczny, niemniej jednak światło dochodzi do końca struktury.



Rys. 8.38 Obrazy pobudzonego światłowodu $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanego 1% mol europu dla różnych temperatur wygrzewania a) 500 °C b) 800 °C.

Z analizy rozkładów intensywności rozpraszanego światła w zarejestrowanych smugach, wyznaczone zostały straty optyczne w warstwach falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem o różnej koncentracji i wygrzewanych w różnych temperaturach. Wynik przedstawiono na rysunku 8.39. Dla porównania fioletowymi diamentami, na rysunku przedstawiono również straty optyczne wyznaczone dla warstw referencyjnych.



Rys. 8.39 Wpływ temperatury wygrzewania i domieszkowania europem kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, na straty optyczne.

Jak widać, straty optyczne dla każdej warstwy domieszkowanej są niższe niż dla warstwy referencyjnej. Straty optyczne domieszkowanych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ i wygrzewanych w temperaturze 500°C są takie same, natomiast dla wyższych temperatur wygrzewania dostrzegane są różnice, coraz większe wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Widoczny jest wyraźny wpływ poziomu domieszkowania na straty optyczne warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$. Wraz ze wzrostem poziomu domieszkowania warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ europem, słabnie wpływ temperatury wygrzewania na ich straty optyczne. Jest to efektem wpływu europu na osłabienie skłonności tlenku tytanu do krystalizacji (Sekcja 8.4). Podobne do przedstawionych na rys. 8.39 zależności otrzymano dla warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych erbem.

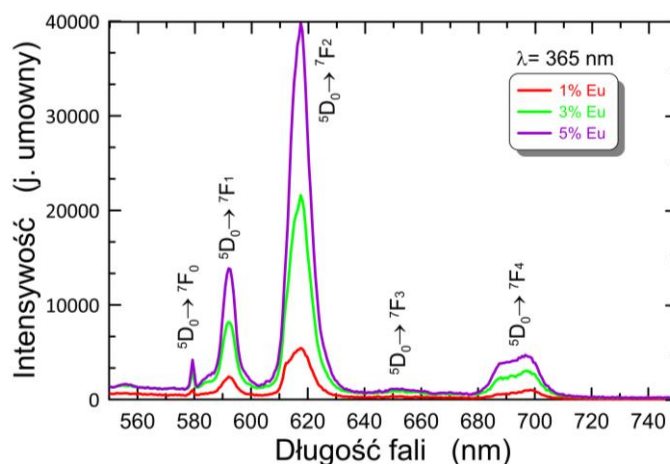
8.4.8. Właściwości luminescencyjne

Badane były właściwości fotoluminescencyjne aerożeli i warstw kompozytowych domieszkowanych lantanowcami. W badaniach zastosowano źródła światła o długościach fal 365 nm, 395 nm, 488 nm, 980 nm. Obrazy aerożeli $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, domieszkowanych europem o różnych koncentracjach oświetlonych światłem o długości fali $\lambda=365$ nm przedstawiane są na rysunki 8.40.



Rys.8.40 Fotoluminescencja aerożeli $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowane europem o koncentracji 1% mol (a), 3% mol (b) i 5% mol (c). $\lambda=365$ nm.

W każdym przypadku próbki oświetlane były w taki sam sposób. Widoczne barwy są efektem fotoluminescencji, których intensywności są tym wyższe im wyższy jest stężenie domieszki. Na rysunku 8.41 przedstawione są zarejestrowane widma emisyjne alkożeli. Widoczne są cztery wyraźne piki emisyjne, odpowiadające przejściom $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (579 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (593 nm), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm), i $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ (703 nm). Dostrzegalne jest również słabe pasmo emisyjne w zakresie spektralnym 640-660 nm, odpowiadające przejściu $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$.



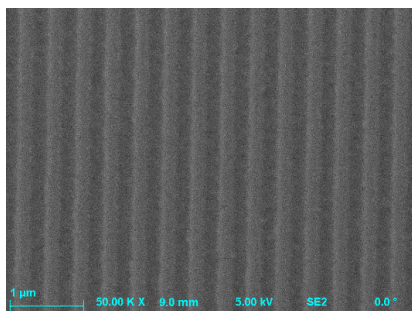
Rys. 8.41 Widma emisyjne alkożeli domieszkowanych europem.

Fotoluminescencję wytworzonych warstw oceniano wstępnie w sposób jakościowy. Warstwy oświetlano światłem o określonej długości fali a efekt fotoluminescencji oceniano wizualnie. Przykładowy obraz struktury oświetlonej światłem o długości fali $\lambda=365$ nm pokazany jest na rysunku 8.42. Jasne środkowe pole jest miejscem oświetlenia. Pozostały obszar o różowym zabarwieniu jest efektem silnej emisji fotoluminescencji w zakresie ~ 620 nm.



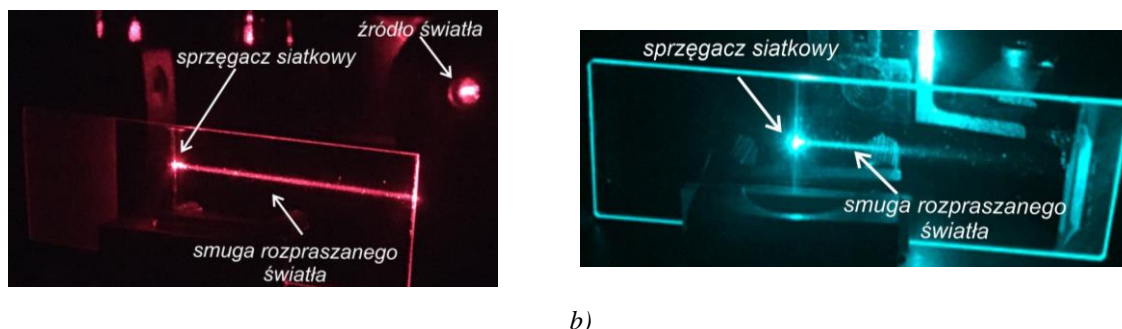
Rys. 8.42 Obraz pobudzonej warstwy $SiO_x:TiO_y$ domieszkowanej europem (3% mol).

Jak zaznaczono w Sekcji 8.2, taki sposób pobudzenia warstwy aktywnej, jak pokazany na rys. 8.42 jest mało efektywny, stąd zaproponowałam zastosowanie do tego celu sprzęgacza siatkowego. Obraz SEM powierzchni sprzęgacza siatkowego o kresie $\Lambda=417$ nm przedstawiony jest na rysunku 8.43.



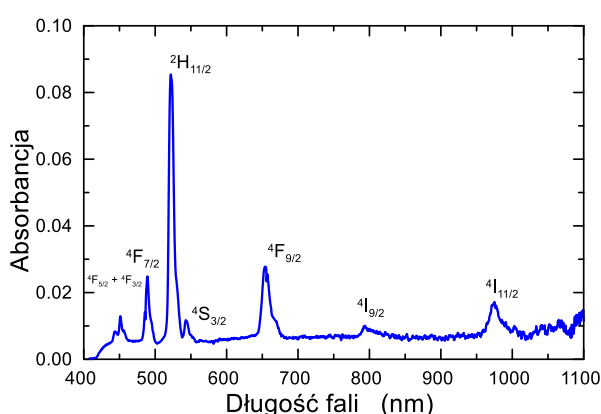
Rys. 8.43 Obraz SEM sprzęgacza siatkowego o okresie $\Lambda=417$ nm.

Przykładowe obrazy pobudzonych światłowodów $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanych erbem pokazane są na rysunku 8.44. W pierwszym przypadku (rys. 8.44a) do pobudzenia struktury użyto światła o długości fali $\lambda=677$ nm, która rutynowo jest używana w stanowisku do badania światłowodów metodą *m*-linii. Widoczna jest smuga rozpraszanego światła, której intensywność pozostaje niemal niezmienna na kierunku propagacji. Świadczy to o znikomych stratach optycznych i braku pasma absorpcji dla tej długości fali.



Rys. 8.44 Obrazy pobudzonego światłowodu $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanego erbem użyciem sprzęgacza siatkowego. $\lambda=677$ nm (a), $\lambda=488$ nm (b).

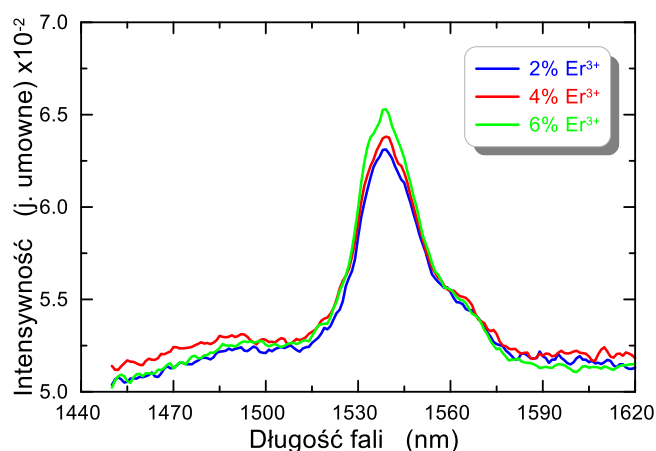
Drugi obraz (rys. 8.44b) przedstawia strukturę pobudzoną światłem o długości fali $\lambda=488$ nm. W tym przypadku widoczny jest wyraźny spadek intensywności smugi rozpraszanego światła. W Sekcji 2.3 pokazano wpływ parametrów warstwy falowodowej i długości fali na straty optyczne. Analiza możliwych przyczyn tak silnego spadku prowadzonej w warstwie falowodowej mocy na kierunku propagacji wykazała, że jest on efektem przede wszystkim absorpcji światła przez domieszkę. Długość fali $\lambda=488$ nm mieści się w zakresie pasm $^4\text{F}_{7/2}$ absorpcji erbu, co widać na jego charakterystyce absorbancji, pokazanej na rys. 8.45. Oba pokazane na rys. 8.44 przykłady pobudzania światłowodów planarnych pokazują ogromną przydatność sprzęgaczy siatkowych do wprowadzania promieniowania pompującego do aktywnej warstwy falowodowej.



Rys. 8.45 Charakterystyka absorbancji zolu $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanego 2% mol erbu.

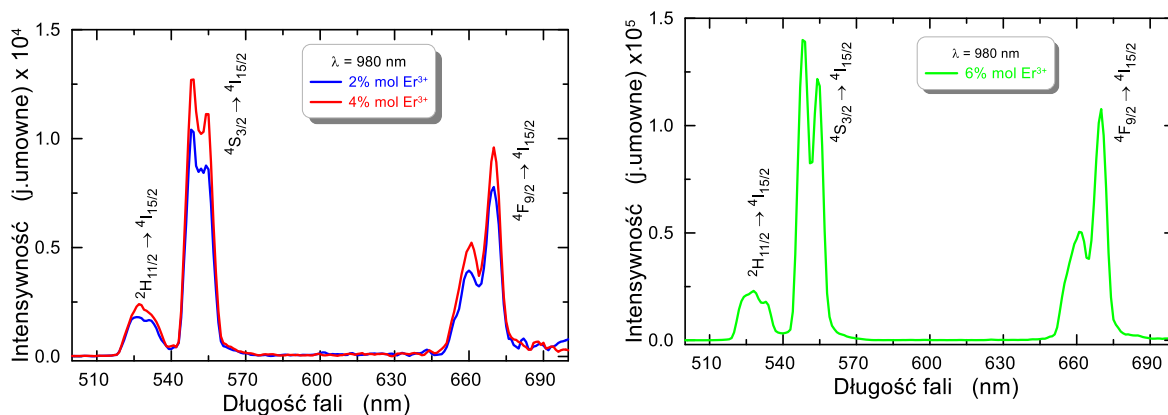
Widma emisyjne dla warstw $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ domieszkowanej erbem o koncentracji 2% mol, 4% mol i 6% mol przedstawiono na rys. 8.46. Warstwy naniesiono na podłoża ze szkła sodowo-wapniowego i wygrzane w temperaturze 500 °C przez 60 min. Właściwości luminescencyjne warstw aktywnych $\text{SiO}_x\text{:TiO}_y$ mierzono w zakresie UV-NIR przy wzbudzeniu światłem o długość fali $\lambda=980$ nm. Na rys 8.46 można

zaobserwować silną emisję przy ~ 1545 nm, która wynika z przejścia ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ jonów erbu. Intensywność fotoluminescencji nieznacznie wzrasta wraz ze wzrostem koncentracji erbu w warstwie.



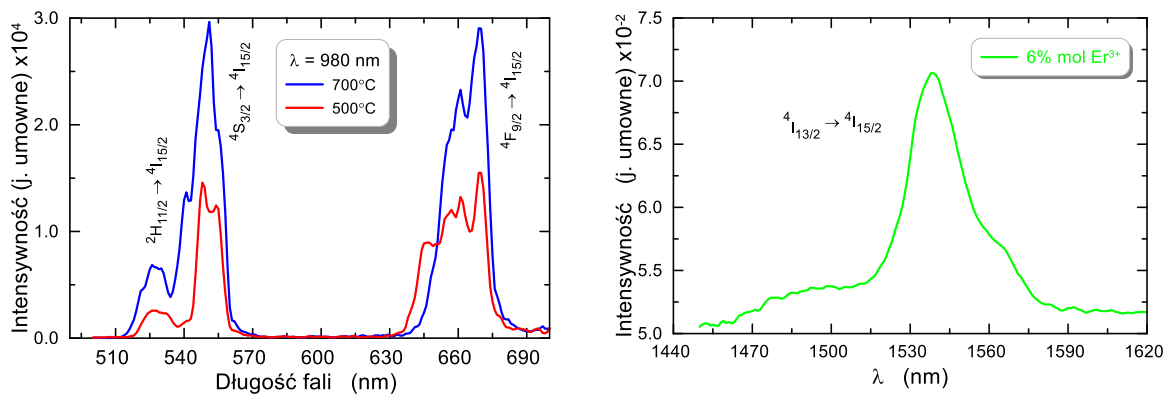
Rys. 8.46 Widma emisyjne aktywnej warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej erbem o koncentracji 2% mol, 4% mol i 6% mol Er^{3+} .

Widma up-konwersji aktywnej warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ przy wzbudzeniu światłem długością fali $\lambda=980$ nm przedstawiono na rys. 8.47. Pasma emisyjne przypisuje się przejściom promienistym ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (526 nm), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (551 nm) oraz ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (670 nm), które przypisuje się barwom światła zielonej i czerwonej.



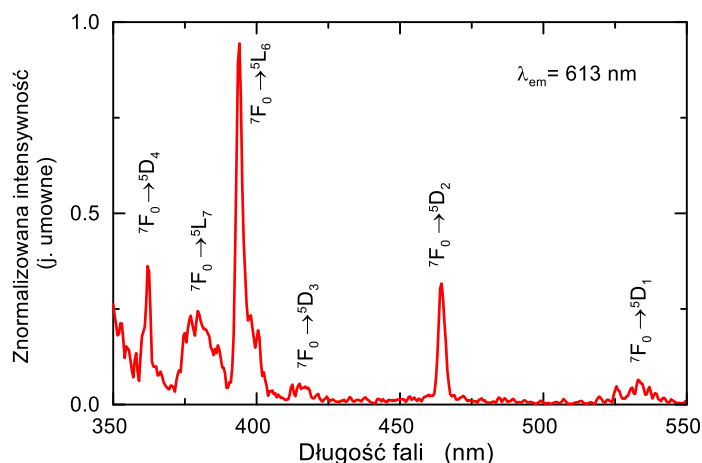
Rys. 8.47 Widma emisyjne dla warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej erbem o stężeniu 2% mol, 4% mol i 6% mol Er^{3+} .

Wpływ temperatury wygrzewania warstw na intensywność sygnału luminescencji przy wzbudzeniu promieniowaniem $\lambda=980$ nm pokazano na rys. 8.48. Jak widać, większą intensywność sygnału luminescencji wykazuje warstwa wygrzewana w wyższej temperaturze (700°C), co należy przypisać mniejszej ilości grup hydroksylowych. Na widmie emisyjnym widoczne są pasma luminescencji, kolejno przy długości fali 526 nm, 551 nm i 670 nm, które są przypisane kolejno odpowiednim przejściom widocznym na rys. 8.48.



Rys. 8.48 Widma emisyjne dla warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej 6% mol Er^{3+} .

Taka długość fali została wybrana, ponieważ przy niej występuje najintensywniejsze pasmo emisji. Przykładowe widmo emisyjne dla warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej europem o koncentracji 3% mol przedstawiono na rys. 8.49. W zakresie widmowym 360–550 nm obserwuje się ostre linie konfiguracji $4f6$ odpowiadające przejściom ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$) oraz ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ i ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$. Jak widać, najsilniejsze pasmo wzbudzenia odpowiada przejściu ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ przy 394 nm. Wszystkie zaobserwowane pasma $f-f$ są szerokie, co sugeruje amorficzny charakter warstwy.

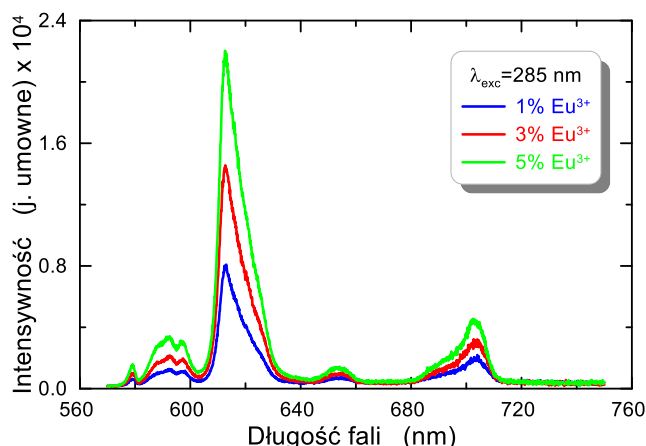


Rys. 8.49 Widma wzbudzenia fotoluminescencji kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ aktywowanych 3% mol Eu^{3+}

Podobną sytuację obserwuje się na widmach emisyjnych, gdzie wszystkie obserwowane pasma emisyjne charakteryzują się dużymi szerokościami połówkowymi. Widma emisyjne kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem przedstawiono na rys 8.50. Najintensywniejszym pasmem na widmach emisyjnych jest przejście ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ przy 613 nm odpowiadające elektrycznym przejściom dipolowym. Obecność zdecydowanie zabronionego przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ przy 579 nm i nadwrażliwego przejścia ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ przy 613 nm wskazuje, że jony Eu^{3+} występują w objętości amorficznej warstwy.

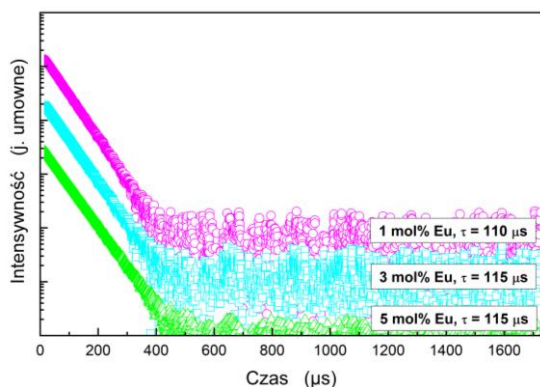
W pomiarach czasów zaniku luminescencji zastosowana została metoda skorelowanego w czasie zliczania pojedynczych fotonów (ang. *Time-Correlated Single Photon Counting*, TCSPC). Próby pomiaru czasu zaniku luminescencji w aktywnych warstwach falowodowych, ze względu na ograniczenia aparaturowe nie dały pozytywnych wyników. Ze względu na grubości warstw, zdecydowanie mniejsze niż 1 μm , rejestrowane sygnały fotoluminescencji były na poziomie szumów.

Z tej przyczyny w pomiarach fotoluminescencji ograniczono się do objętościowych próbek zoli i kserożeli.

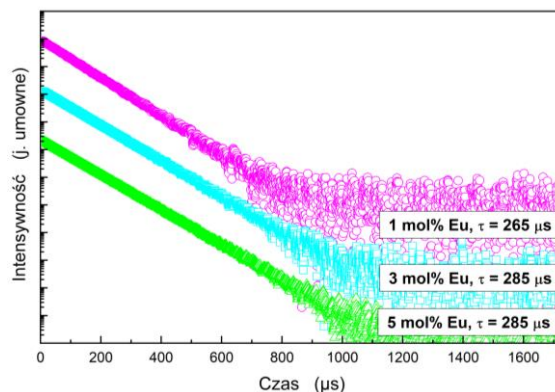


Rys. 8.50 Widmo emisyjne warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem.

Charakterystyki intensywności luminescencji rejestrowanej w czasie dla kserożelu domieszkowanego europem o stężeniach 1% mol, 3% mol oraz 5% mol (w przeliczeniu na suchą masę) przedstawiono na rysunku 8.51. Do wzbudzenia zastosowano źródło światła o długości fali $\lambda_{exc}=392$ nm. Na rysunku przedstawiono również wyznaczone czasy zaniku luminescencji, które jak widać w dwóch przypadkach (3% i 5%) są takie same i wynoszą 115 μs a w przypadku najstłabiej domieszkowanego kserożelu czas zaniku luminescencji wynosi 110 μs . Na rysunku 8.52 przedstawiono czasy zaniku luminescencji o takich samych koncentracjach europu, zarejestrowane dla zoli.



Rys. 8.51. Zanik luminescencji w czasie dla kserożeli domieszkowany europem o stężeniach 1% mol, 3% mol oraz 5% mol.



Rys. 8.52. Zanik luminescencji w czasie dla zoli domieszkowany europem o stężeniach 1% mol, 3% mol oraz 5% mol.

W tych przypadkach czasy zaników luminescencji są ponad dwukrotnie wyższe niż dla próbek w postaci kserożeli. Prawdopodobnie jest to efekt niekorzystnego oddziaływania matrycy w postaci stałej. Zdobyte doświadczenia wskazują, że zagadnienie pomiaru czasów zaniku fotoluminescencji w warstwach wymaga modyfikacji dotychczas używanego stanowiska pomiarowego. Modyfikacja ta może polegać na jego przystosowaniu do wykonywania pomiarów, w których warstwy będą pobudzone z użyciem wytwarzanych w nich sprzęgaczy siatkowych, jak pokazano to wcześniej w tej Sekcji (rys. 8.44).

9. Podsumowanie

Przedstawiona praca doktorska ma charakter technologiczny a jej celem były opracowanie aktywnych kompozytowych warstwy falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych erbem lub europem. Jako sposób wytwarzania warstw wybrana została metoda zol-żel i technika dip-coating. Technologia kompozytowych warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ była rozwijana przez Promotora mojej pracy doktorskiej od wielu lat a jej efektem jest opracowana platforma materiałowa fotoniki scalonej na zakres spektralny Vis-NIR. Założeniem mojej pracy doktorskiej było poszerzenie tej platformy materiałowej o warstwy aktywne. Stąd wybrana została metoda zol-żel i technika dip-coating do wytwarzania aktywnych warstw falowodowych. Zastosowana technika dip-coating nanoszenia warstw pozwala na osiągnięcie jednorodności parametrów warstw trudnych do osiągnięcia innymi technikami.

Przedstawiona praca doktorska jest pierwszym etapem w realizacji programu grupy badawczej w której pracuję, ukierunkowanego na opracowanie w pewnej perspektywie czasowej zestawu warstw aktywnych, których widmami fotoluminescencyjnymi będzie można w przyszłości pokryć w miarę szerokie zakresy spektralne, zarówno w paśmie Vis, jak i NIR. Z tego powodu po przeprowadzeniu badań literaturowych wybrany został erb jako domieszka aktywna wykazująca zarówno up-, jak i down-konwersję. Natomiast europ został wybrany ze względu na jego właściwości, który jest znany jako sonda spektroskopowa w badaniach symetrii struktury materiału.

W ramach pracy doktorskiej przeprowadzonych zostało ponad sto syntez zoli. Z każdego zolu wytworzona była seria warstw, od dziesięciu do kilkudziesięciu. Wszystkie wytworzone warstwy były rutynowo badane metodami: elipsometrii monochromatycznej, spektrofotometrii transmisyjnej i odbiciowej oraz *m*-linii. Warstwy falowodowe o dobrych właściwościach transmisyjnych były dodatkowo poddawane badaniom morfologii powierzchni metodą mikroskopii sił atomowych i badane były ich właściwości fotoluminescencyjne. Na podstawie widm reflektanci określana była jednorodność optyczna warstw a na podstawie widm transmisyjnych metodą Tauc'a wyznaczone były szerokości optycznych przerw zabronionych, które wykorzystano do oszacowania średnicy nanokrystalitów TiO_2 . Strukturę materiału warstw falowodowych o najlepszych właściwościach transmisyjnych zbadano metodami SEM i TEM a uzyskane wyniki potwierdziły amorficzny charakter materiałów warstw i równomierny rozkład domieszek. Wyznaczone z obrazów TEM średnice nanokrystalitów potwierdziły ich rozmiary wyznaczone z kwantowego efektu rozmiarowego.

Efektom zrealizowanej pracy doktorskiej są opracowane procedury technologiczne wytwarzania zoli domieszkowanych erbem i zoli domieszkowanych europem, z których wytwarzane mogą być jednorodne warstwy o ultraniskich stratach optycznych. Najniższe wyznaczone straty optyczne w warstwach domieszkowanych europem o stężeniu 5 % mol i wygrzewanych w temperaturze 500°C wynosiły 0,2 dB/cm. Po wygrzaniu w temperaturze 800°C straty wzrosły do poziomu 0,6 dB/cm. Ultraniski poziom strat optycznych osiągnięto dzięki amorficznemu charakterowi materiałów warstw i ich doskonałej gładkości. Opracowana została metoda wytwarzania w warstwach aktywnych sprzęgaczy siatkowych, których zastosowanie do wprowadzania światła pompy do warstw zostało pozytywnie zweryfikowane.

W ramach przeprowadzonego cyklu badawczego:

- ❖ określono wpływ poziomu domieszkowania odpowiednio erbem i europem na parametry warstw (n , d) nanoszonych techniką dip-coating,
- ❖ określono wpływ czasów starzenia zoli na parametry wytwarzanych warstw,
- ❖ wykazano wysoką jednorodność optyczną warstw domieszkowanych odpowiednio erbem i europem,
- ❖ wyznaczono wpływ poziomów domieszkowania i grubości warstw na szerokości optycznych przerw zabronionych,
- ❖ wyznaczono wpływ poziomów domieszkowania i temperatury wygrzewania na morfologię powierzchni warstw,
- ❖ wyznaczono zespolone współczynniki załamania wytwarzanych warstw,
- ❖ wyznaczono wpływ poziomów domieszkowania i temperatury wygrzewania na współczynniki załamania warstw,
- ❖ wyznaczono wpływ poziomów domieszkowania lantanowcami i temperatury wygrzewania na straty propagacyjne,
- ❖ wyznaczono położenia pasm luminescencyjnych zoli, kserożeli i warstw pobudzonych światłem o wybranych długościach fal.
- ❖ wyznaczono czasy zaników luminescencji w domieszkowanych europem zolach i kserożelach.

Przeprowadzone badania wykazały, że domieszkowanie warstw kompozytowych odpowiednio erbem i europem nie wpływa destrukcyjnie na warstwy i nie powoduje wzrostu strat propagacyjnych.

Uzyskane wyniki zrealizowanej pracy doktorskiej upoważniają do stwierdzenia, że jej cel został osiągnięty a postawione tezy zostały udowodnione. Jakość uzyskanych wyników oraz potencjał metody zol-żel i techniki dip-coating zbudowały moje przekonanie co do zasadności kontynuowania tematyki badawczej przedstawionej w pracy doktorskiej.

Bibliografia

1. Drózd T., Wykorzystanie Fal Elektromagnetycznych Do Określania Wilgotności biosurowców Nieżywnościowych Metodą Falowodową - Fale Elektromagnetyczne, I Falowody Ujęcie Historyczne ISBN 978-83-64377-17-4 Polskie Towarzystwo Inżynierii Rolniczej, Kraków, ul. Balicka 116B str. 49.
2. Hondros, D., Debye, P. Elektromagnetische wellen an dielektrischen drähten. *Annalen der Physik*, **1910**, 465-476.
3. Hondros, D. Über elektromagnetische drahtwellen. *Annalen der Physik*, **1909**, 4, 30, 15.905-950.
4. Kao Ch., Hockham G., Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies, *Proc. Inst. Elec. Eng.*, **1966**, 113, 7, 1151 – 1158.
5. <https://opticalfibers.umcs.pl/historia>. Dostęp 16.06.2024.
6. Maiman T. H. Simulated optical radiation in ruby. *Nat.*, **1960**; 187:493-4.
7. Maiman T. H. Optical and microwave-optical experiments in ruby. *Phys Rev Lett* **1960**; 4, 11, 564-566.
8. <https://lasertrade.pl/historia-lasera>. Dostęp 16.06.2024.
9. Parker, S. Introduction, history of lasers and laser light production. *Br Dent J*, **2007**, 202, 21–31.
10. So F. F. Forrest S. R., Shi Y. Q., Steier W. H., Molecular semiconductor multilayer structures, in Annual Meeting Optical Society of America, *Technical Digest Series* (Optica Publishing Group, 1989), paper MW6.
11. Miller S. E., Integrated Optics: An Introduction, *Bell Syst. Tech. J.*, **1969**, 48, 7, pp. 2059–2069.
12. Tien, P.K. Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides. *Rev. Mod. Phys.* **1977**, 49, 361–420.
13. Soref R., Bennett B., Electrooptical effects in silicon, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **1987**, 23, 1, 123-129
14. Jia Y., Wang L., Chen F., Ion-cut lithium niobate on insulator technology: Recent advances and perspectives, *Appl. Phys. Rev.* **2021**, 8, art. no. 011307.
15. Zhou, Z.; Chen, R.; Li, X.; Li, T. Development trends in silicon photonics for data centers. *Opt. Fiber Technol.* **2018**, 44, 13–23.
16. Bernabé S.; Wilmart Q.; Hasharoni K.; Hassan K.; Thonnart Y.; Tissier P.; Désières Y.; Olivier S.; Tekin T.; Szlag B. Silicon photonics for terabit/s communication in data centers and exascale computers. *Solid-State Electron.* **2021**, 179, 107928.
17. Smit M.; Leijtens X.; Ambrosius H.; Bente E.; Van Der Tol J.; Smalbrugge B.; De Vries T.; Geluk E.-J.; Bolk J.; Van Veldhoven R.; et al. An introduction to InP-based generic integration technology. *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, 29, 083001.
18. Yamada K.; Tsuchizawa T.; Nishi H.; Kou R.; Hiraki T.; Takeda K.; Fukuda H.; Ishikawa Y.; Wada K.; Yamamoto T. High-performance silicon photonics technology for telecommunications applications. *Sci. Technol. Adv. Mat.* **2014**, 15, 024603.
19. Doerr, C.R. Silicon photonic integration in telecommunications. *Front. Phys.* **2015**, 3, 37.
20. Arakawa Y.; Nakamura T.; Urino Y.; Fujita T. Silicon photonics for next generation system integration platform. *IEEE Commun. Mag.* **2013**, 51, 72–77.
21. Doerr, C.R. Integrated Photonic Platforms for Telecommunications: InP and Si. *IEICE Trans. Electron.* **2013**, E96.C, 950–957.
22. Wang Y., Jiao Y., Williams K.; Scaling photonic integrated circuits with InP technology: A perspective. *APL Photonics* **2024**; 9, 5, 050902.
23. Arafin S., Coldren L. A., Advanced InP photonic integrated circuits for communication and sensing, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2018**, 24, 1, 6100612

24. Lelit M.; Słowikowski M.; Filipiak M.; Juchniewicz M.; Stonio B.; Michalak B.; Pavlov K.; Myśliwiec M.; Wiśniewski P.; Kaźmierczak A.; et al. Passive Photonic Integrated Circuits Elements Fabricated on a Silicon Nitride Platform. *Materials* **2022**, *15*, 1398.
25. Wilmart Q, El Dirani H, Tyler N, Fowler D, Malhouitre S, Garcia S, Casale M, Kerdiles S, Hassan K, Monat C, et al. A Versatile Silicon-Silicon Nitride Photonics Platform for Enhanced Functionalities and Applications. *Applied Sciences*. **2019**; *9*, 2, 255.
26. Alberti S., Jágerská J., Sol-gel thin film processing for integrated waveguide sensors, *Front. Mater.*, **2021**, 8 Article 629822, 10.3389/fmats.2021.629822].
27. Hegeman M. Dijkstra F. B. Segerink W. Lee, Garcia-Blanco S. M., Development of low-loss TiO₂ waveguides, *Opt. Express* **2020**, *28*, 5982-5990
28. Mammeri A., Bouachiba Y., Bouabellou A., Taabouche A., Rahal B., Serrar H., Amara S., Harouni S., Merabti H., Boukentoucha Ch., Aouati R., Optogeometric and waveguiding properties of multimode ZnO planar waveguide sprayed thin films, *Physica B: Condensed Matter*, **2023**, *663*, 414965.
29. Bright, T. J. et al. Infrared optical properties of amorphous and nanocrystalline Ta₂O₅ thin films. *J. Appl. Phys.* **2013**, *114*, 083515. <https://doi.org/10.1063/1.4819325>
30. Roeloffzen C.G.H.; Hoekman M.; Klein E.J.; Wevers L.S.; Timens R.B.; Marchenko D.; Boller K.J. Low-Loss Si₃N₄ TriPLeX Optical Waveguides: Technology and Applications Overview. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **2018**, *24*, 1–21.
31. Karasiński P.; Zięba M.; Gondek E.; Nizioł J.; Gorantla S.; Rola K.; Bachmatiuk A.; Tyszkiewicz C. Sol-Gel Derived Silica-Titania Waveguide Films for Applications in Evanescent Wave Sensors—Comprehensive Study. *Materials* **2022**, *15*, 7641.
32. Karasiński P.; Tyszkiewicz C.; Domanowska A.; Michalewicz A.; Mazur J. Low loss, long time stable sol-gel derived silica-titania waveguide films. *Mater. Lett.* **2015**, *143*, 5–7
33. Karasiński P.; Rogoziński R. Characterization and sensor properties of sol-gel SiO₂:TiO₂ film/ion-exchange glass optical waveguides. *Opt. Commun.* **2008**, *281*, 2472–2480.
34. Silicon Photonics Business Situation Report Prepared by EAF LLC February, 2017, Blaine Bateman President, EAF LLC, page 117.
35. Finak J., Jerominek H., Żelechower M. Some optical properties of planar light waveguides formed by silver-ion diffusion in glass, *Optica Applicata*, **1981**, *11*, 1.
36. Opilski A., Rogoziński R., Błahut M., Karasiński P., Gut K., Opilski Z., Technology of ion exchange in glass and its application in waveguide planar sensors, *Optical Engineering* **1997** *36*, 6,1625-1638.
37. Rogoziński R. Ion Exchange in Glass—The Changes of Glass Refraction. In Ion Exchange Technologies; Kilislioglu, A., Ed.; InTech: Rijeka, Croatia, **2012**, 155–190.
38. Rogoziński R., Planarne struktury światłowodowe wytwarzane metodą wymiany jonowej w szklach: Wybrane zagadnienia z technologii wytwarzania, pomiarów właściwości optycznych i modelowania numerycznego struktur, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, **2007** Gliwice.
39. Kruszewski J., Zając C., Planar dielectric light-waveguide produced by the method of ion exchange, *Optica Applicata*, **1980**, *10*, 2.
40. Kruszewski J. Metoda wymiany jonowej w zastosowaniu do wytwarzania elementów biernych optoelektroniki zintegrowanej. Prace Instytutu Technologii Elektronowych, Politechnika Warszawska, z. 5/6, s.1-232, Warszawa, **1985**.
41. Mrozek P. Numerical and experimental investigation on Ag⁺-Na⁺ field assisted ion-exchanged channel waveguides. *Appl Opt.* **2012**,*10*;51(20):4574-81.
42. Mrozek P., Mrozek E., Lukaszewicz T., Determination of refractive index profiles of Ag⁺ -Na⁺ ion-exchange multimode strip waveguides by variable wavefront shear double-refracting interferometry microinterferometry, *Appl Opt* **2006** *1*, 45, 4, 756-763

43. Łukaszewicz T., Dyfuzja w szklach tlenkowych Politechnika Białostocka, rozprawy naukowe nr 36, Białystok, **1996**.
44. Edon V., Rèmes D., Saad S., Structural, electrical and piezoelectric properties of LiNbO₃ thin films for surface acoustic wave resonators applications, *Applied Surface Science* **2009**, 256, 5, 15, 1455-1460.
45. Jia, Y.; Wang, L.; Chen, F. Ion-cut lithium niobate on insulator technology: Recent advances and perspectives. *Appl. Phys. Rev.* **2021**, 8, 011307.
46. Chang L., Pfeiffer M. H. P., Volet N., Zervas M., Peters J. D., Manganeli C. L., Stanton E. J., Li Y., Kippenberg T. J., Bowers J. E., Heterogeneous integration of lithium niobate and silicon nitride waveguides for wafer-scale photonic integrated circuits on silicon *Opt. Lett* **2017**, 42, 803.
47. Jin S., Xu L., Zhang H., Li Y., LiNbO₃ Thin-Film Modulators Using Silicon Nitride Surface Ridge Waveguides *IEEE Photon. Technol. Lett.* **2016**, 28, 736.
48. Herrmann, P.; Wildmann, D. Fabrication of planar dielectric waveguides with high optical damage threshold. *IEEE J. Quantum Electron.* **1983**, 19, 1735–1738.
49. Lukosz, W.; Tiefenthaler, K. Embossing technique for fabricating integrated optical components in hard inorganic waveguiding materials. *Opt. Lett.* **1983**, 8, 537–539.
50. Tiefenthaler K., Briguet V., Buser E., Horisberger M., Lukosz W. Preparation of Planar Optical SiO₂-TiO₂ and LiNbO₃ Waveguides with A Dip Coating Method And An Embossing Technique For Fabricating Grating Couplers And Channel Waveguides, *Proc. SPIE* 0401, Thin Film Technologies I, (**1983**).
51. Karasiński, P.; Domanowska, A.; Gondek, E.; Sikora, A.; Tyszkiewicz, C.; Skolik, M. Homogeneity of sol-gel derived silica-titania waveguide films—spectroscopic and AFM studies. *Opt. Laser Technol.* **2020**, 121, 10584.
52. Karasiński P.; Kaźmierczak A.; Zięba M.; Tyszkiewicz C.; Wojtasik K.; Kielan P. Highly Sensitive Sensor Structure Based on Sol-Gel Waveguide Films and Grating Couplers. *Electronics* **2021**, 10, 1389.
53. Yan K., Vu K., Yang Z., Wang R., Debbarma S., B Luther-Davies, Madden S., Emission properties of erbium-doped Ge-Ga-Se glasses, thin films and waveguides for laser amplifiers, *Opt. Mater. Express* **2014**, 4, 464-475.
54. Jestin Y., Armellini C.; Chiasera A.; Chiappini A.; Ferrari M.; Moser E.; Retoux R.; Righini G. C., Low-loss optical Er³⁺-activated glass-ceramics planar waveguides fabricated by bottom-up approach *Appl. Phys. Lett.* 91, **2007**, 071909,
55. D’Orazio A., De Sario M., Mescia L., Petruzzelli V., Prudenzano F., Chiasera A., Montagna M., Tosello C., Ferrari M., Design of Er³⁺ doped SiO₂-TiO₂ planar waveguide amplifier *J Non-Cryst Solids*, **2003**, 322, 1–3, 278-283.
56. Righini, G., Pelli, S., Ferrari, M., Armellini C., Zampedri L., Tosello C., Ronchin S., Rolli R., Moser E., Montagna M., Chiasera A., Ribeiro S.J.L., Er-doped silica-based waveguides prepared by different techniques: RF-sputtering, sol-gel and ion-exchange. *Optical and Quantum Electronics*, **2002**, 34, 1151–1166.
57. Xu J., Preparation and characterization of erbium-doped ormosil planar waveguides *Materials Letters* **2003**, 57, 4276–4281.
58. Najar A., Ajlani H., Charrier J., Lorrain N., Haesaert S., Oueslati M., Haji L., Optical study of Erbium-doped-porous silicon based planar waveguides, *Physica B* **2007**, 396, 145–149.
59. Urlacher C., Marco de Lucas C., Bernstein E., Jacquier B., Mugnier J., Study of erbium doped ZrO₂ waveguides elaborated by a sol-gel process, *Opt. Mater.* **1999**, 12, 19-25.
60. Gonçalves R. R.; Carturan G.; Zampedri L.; Ferrari M.; Montagna M.; Chiasera A.; Righini G. C.; Pelli S.; Ribeiro S. J. L.; Messaddeq Y., Sol-gel Er-doped SiO₂-HfO₂ planar waveguides: A viable system for 1.5 μm application. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 81, 28.

61. Nassar E. J, Gonçalves R. R., Ferrari M., Messaddeq Y., Ribeiro S. J.L, Titania-based organic–inorganic hybrid planar waveguides, *J. Alloys Compd.* **2002**, 344, 1–2, 7, 221-225.
62. Ehrhart G., Bouazaoui M., Capoen B., Ferreira V., Mahiou R., Robbe O., Turrell S., Effects of rare-earth concentration and heat-treatment on the structural and luminescence properties of europium-doped zirconia sol–gel planar waveguides, *Opt. Mater.* **2007**, 29, 1723–1730.
63. Bhaktha N. B., Beclin F., Bouazaoui M., et al., Enhanced fluorescence from Eu^{3+} in low-loss silica glass-ceramic waveguides with high SnO_2 content *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 211904 ();
64. Lukowiak A.; Zur L.; Tran T.N.L.; Meneghetti M.; Berneschi S.; Nunzi Conti G.; Pelli S.; Trono, C.; Bhaktha B.N.S.; Zonta D.; Taccheo S.; Righini G.C.; Ferrari M. Sol–Gel-Derived Glass-Ceramic Photorefractive Films for Photonic Structures. *Crystals* **2017**, 7, 61.
65. Ghosh S., Bhaktha S., Eu-doped ZnO-HfO_2 hybrid nanocrystal-embedded low-loss glass-ceramic waveguides, *Nanotechnology* **2016**, 27 105202.
66. Chiappini A., Chiasera A., Berneschi S. et al. Sol–gel-derived photonic structures: fabrication, assessment, and application. *J Sol-Gel Sci Technol* **2011**, 60, 408–425.
67. Pillonnet-Minardi A., Marty O., Bovier C., Garapon C., Mugnier J., Optical and structural analysis of Eu^{3+} -doped alumina planar waveguides elaborated by the sol–gel process, *Opt. Mater.*,**2001**, 16, 1–2, 9-13.
68. Berneschi S.; Bhaktha S. N. B.; Chiappini A.; Chiasera A.; Ferrari M.; Kinowski C.; Turrell S.; Trono C.; Brenci M.; Cacciari I.; Nunzi Conti G.; Pelli S.; Righini G. C., Highly photorefractive Eu^{3+} activated sol-gel $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ thin film waveguides, Proc. SPIE 7604, Integrated Optics: Devices, Materials, and Technologies XIV, 76040Z (11 February **2010**).
69. Becker C., Olson N.A., Simpson J.R., Erbium – doped Fibre Amplifiers: Fundamentals and Technology, Academic Press, Boston, **1999**.
70. Ren J., Ren J., Lu X., Lin C., Lin C., Jain R.K., Jain R.K., Luminescent ion-doped transparent glass ceramics for mid-infrared light sources *Opt. Express*, **2020**, 28 (), 21522-21548.
71. Wójcik J., Dorosz D, Erbium doped glasses for optical fiber amplifiers, *Proc. SPIE* the International Society for Optical Engineering, **2007**, 6937, 69371.
72. Żelechower M., Czerska E., Augustyn E., Erbium/Ytterbium co-doped oxyfluoride glass-ceramics - promising candidate for fiber lasers and optical amplifiers at 1550 nm, *Inżynieria Materiałowa*, **2016**, 6.
73. Pisarski W., Pisarska J., Dorosz D., Dorosz J. Rare earths in lead-free oxyfluoride germanate glasses, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **2015**,134, 587-591.
74. Golonko P., Kochanowicz M., Miluski P., Kuwik M., Pisarska J., Pisarski W., Dorosz J., Leśniak M., Dorosz D., Basa A., Żmojda J., Glass-ceramic optical fibers with controlled crystallization of core doped with europium ions *Ceramics International*, **2024**, ISSN 0272-8842.
75. Dorosz D., Dorosz J., Zajac A., Żmojda J., Kochanowicz M., Active optical fibres for application in laser and broadband ASE sources *Bull. Pol. Acad. Sci.*, **2012**, 60, 4.
76. Whitley T. J., Millar C. A, Wyatt R., Brierley M. C., Szebista D., *Electron. Lett.* **1991**, 27, 1785
77. Ziętek B., Optoelektronika, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika Toruń **2004**.
78. Jackson J.D., Elektrodynamika klasyczna, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1982**, 278-282.
79. Petykiewicz J., Podstawy Fizyczne Optyki Scalonej, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, **1989**.
80. Goos F., Hänchen H., Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion, *Ann. Phys.* **1947**, 6, 7, 333–346.
81. Snyder A.W. Love J. D, Goos-Hänchen shift, *Appl. Opt.* **1976**, 15, 236-238.
82. Gambling W. A. et.al. Optical fiber and the Goos-Hanchen shift, *Electron. Lett.* **1974**, 10,7.

83. Unger H-G, Telekomunikacja optyczna, Wydawnictwa telekomunikacji i łączności Warszawa, **1979**.
84. Opilski A., Laboratorium optyki światłowodowej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice, **2002**.
85. Unger, H.G. (). Planar Optical Waveguide and Coupler Analysis. In: Martellucci, S., Chester, A.N. (eds) Integrated Optics. NATO Advanced Studies Institutes Series, vol 91. Springer, Boston, MA, **1983**.
86. Patela S., Liniowe i nieliniowe układy optoelektroniki zintegrowanej. Wybrane zagadnienia projektowania, charakteryzacja i wytwarzanie. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, **2001**.
87. Tyszkiewicz C., Karasiński P., Rogoziński R., Directional couplers fabricated via a sol-gel route and conventional optical lithography, *Opt. Quantum Electron.*, **2016**, 48, 1-14.
88. Tsoukala V.G., Schroeder J., Floudas G.A., Thompson D.A, Intrinsic Rayleigh scattering in fluoride glasses, *Materials Science Forum*, **1987**, 19-20, 37-646.
89. Pinnow D. A., Rich T.C., Ostermayer F.W., DiDomenico Jr, Fundamental optical attenuation limits in the liquid and glassy state with application to fiber optical waveguide materials, *App. Phys. Lett.*, **1973**, 22,10, 527-529.
90. Almeida R. M., Morais P. J., Vasconcelos H. C., Optical loss mechanism in nanocomposite sol-gel planar waveguides, *Proc. SPIE* 3136, Sol-Gel Optics IV; (**1997**) 296-303. doi: doi.org/10.1117/12.284127.
91. Lacey J.P.R., Payne F.P., Radiation loss from planar waveguides with random wall imperfections, *IEE Proceedings* **1990**, 135, 4, 282-288.
92. Payne F.P., Lacey J.P.R, A theoretical analysis of scattering loss from planar optical waveguides, *Opt. Quantum Electron.* **1994**, 26, 977-986.
93. Tien K., Ulrich R., Theory of Prism-Film Coupler and Thin-Film Light Guides *J. Opt. Soc. Am.* **1970**, 60, 10.
94. Ulrich R. Torge R. Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler *Appl. Opt.* **1973**, 12, 12.
95. Włodarczyk M.T., Seshadri S.R., Analysis of grating couplers for planar dielectric waveguides, *J. Appl. Phys.* **1985**, 58, 1, 69-87.
96. Hemmer E. et al., Upconverting and NIR emitting rare earth-based nanostructures for NIR-bioimaging, *Nanoscale*, **2013**, 5, 23, 11339.
97. Smith A., Mancini M., Nie S., Second window for in vivo imaging, *Nat. Nanotechnol.*, **2009**, 4, 11, 710-711.
98. Candanosa R., *Growing Green on the Red Planet - American Chemical Society*, <https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/2016-2017/april-2017/growing-green-on-the-red-planet.html>
99. Michel A. Aegerter, Nicholas Leventis, Matthias M. Koebel, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies (Adv.Sol-Gel Deriv. Materials Technol.) Aerogels Handbook, Springer New York, NY, XXXI, 932, **2011**.
100. Chen X., Liu Y., Tu D., A General Introduction to Lanthanide Ions. In: Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials. Nanomedicine and Nanotoxicology. Springer, Berlin, Heidelberg, **2014**.
101. Dieke G.H., editor. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions. Wiley Interscience, New York, **1968**.

102. Wang Y., K. Zheng, S. Song, D. Fan, H. Zhang and X. Liu, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 6473–6485
103. Safdar M., Ghazy A., Lastusaari M., Karppinen M, Lanthanide-based inorganic–organic hybrid materials for photon-upconversion, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 6946–6965.
104. Mehrdel B., Nikbakht A., Aziz A.A., Jameel M.S., Dheyab M.A., Khaniabadi P.M., Upconversion lanthanide nanomaterials: Basics introduction, synthesis approaches, mechanism and application in photodetector and photovoltaic devices, *Nanotechnology* **2022**, 33, 8, 082001.
105. Chen G., Qiu H., Prasad P., Chen X Upconversion Nanoparticles: Design, Nanochemistry, and Applications in Theranostics. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 10, 5161– 5214.
106. Nadort A., Zhao J. Goldys E. M., Lanthanide upconversion luminescence at the nanoscale: fundamentals and optical properties, *Nanoscale*, **2016**, 8, 13099–13130
107. Tanner P. A., Zhou L., Duan C. Wong K. L., Misconceptions in electronic energy transfer: bridging the gap between chemistry and physics, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**, 47, 5234–526
108. Shakhverdov T., A., A cross-relaxation mechanism of fluorescence quenching in complexes of lanthanide ions with organic ligands, *Opt. Spectrosc.* **2003**, 95, 571–580.
109. Zavada J.M., Zhang D., Luminescence properties of erbium in III–V compound semiconductors, *Solid State Electron.*, **1995**, 38, 7, 1285–1293.
110. Hooda, A., Khatkar, S.P., Khatkar, A. *et al.* Combustion synthesis, Judd–Ofelt parameters and optical properties of color tunable Ba₃Y₄O₉: Eu³⁺ nanophosphor for near-UV based WLEDs. *J Mater Sci: Mater Electron.*, **2019**, 30, 8751–8762.
111. Jamalalah C., Kumar S.J., Babu M.A., Moorthy L.R., Spectroscopic studies of Eu³⁺ ions in LBTAf glasses, *J. Alloy. Compd.* **2009**, 478, 63.
112. Krishnapuram P, Jakka S.K., Thummala C., Lalapeta R. M., Photoluminescence characteristics of Eu₂O₃ doped calcium fluoroborate glasses *J. Mol. Struct.* **2012**, 1028, 170.
113. Abdul Azeem P., Kalidasan M., Rama Gopal K., Reddy R.R., Spectral analysis of Eu³⁺:B₂O₃–Al₂O₃–MF₂ (M = Zn, Ca, Pb) glasses, *J. Alloy. Compd.* **2009**, 474, 536.
114. Zienkiewicz J., Senderacka I., W. Wallmoden, *Kalendarz chemiczny I*, Państwowe Wydawnictwo Techniczne, Warszawa **1954**.
115. Polman A., Erbium implanted thin film photonic materials, *J. Appl. Phys.* **1997**, 82, 1–39.
116. Tsang K. C. Eu³⁺-Doped Planar Optical Polymer Waveguide Amplifiers, *IEEE Photonic Tech L*, **2010**, 22,14.
117. Nassar E.J., Gonçalves R.R, Ferrari M., Messaddeq Y., Ribeiro J.L, Titania-based organic–inorganic hybrid planar waveguides, *J. Alloys Compd* **2002**, 344, 1–2, 221–225.
118. Ribeiro J.L., Araújo C.C, Bueno L.A., Gonçalves R.R., Messaddeq Y., Sol–gel Eu³⁺/Tm³⁺ doped transparent glass–ceramic waveguides. *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 348, 180–184.
119. Livage, Basic Principles of Sol-Gel Chemistry. W: *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*. Boston, MA: Springer, **2004**.
120. Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-gel science, Academic Press, Inc. San Diego **1990**.
121. Bokov, Dmitry, Turki Jalil, Abduladheem, Chupradit, Supat, Suksatan, Wanich, Javed Ansari, Mohammad, Shewael, Iman H., Valiev, Gabdrakhman H., Kianfar, Ehsan, Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application, *Adv Mater Sci Eng.*, **2021**, 5102014, 21,
122. Kurajica S., A Brief Review on the Use of Chelation Agents in Sol-gel Synthesis with Emphasis on β-Diketones and β-Ketoesters. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **2019**, 33, 3, 295–301.
123. Klein L.C., Sol-Gel Optics Processing and Applications, Ed L.C. Klein, Kluwer Academic Publishers, New York, (**1994**), 141.
124. Głuszek J., Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą zol-żel, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, **1998**.
125. Issa, A. Luyt, A., Kinetics of Alkoxysilanes and Organoalkoxysilanes Polymerization: A Review. *Polymers*, **2019**, 11, 537.
126. Dave, B. L. S., Sol-Gel Method. W: *Encyclopedia of Nanotechnology*. Dordrecht: Springer, pp. 2459- 2470. **2012**.

127. Landau, M., Sol–Gel Process. W: *In Handbook of Heterogeneous Catalysis.*, Wiley, **2008**, 119–160.
128. Şahin İ, Özbakır Y, İnönü Z, Ulker Z, Erkey C. Kinetics of Supercritical Drying of Gels. *Gels*. **2017**, 4, 1, 3.
129. Sanli D., Bozbag S.E., Erkey C. Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO₂: Part I. Physical transformations. *J. Mater. Sci.* **2012**, 47, 2995–3025.
130. Soleimani Dorcheh A., Abbasi M.H. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, 199, 10–26.
131. Tiefenthaler K., Briguet V., Buser E., Horisberger M., Lukosz W., Preparation of Planar Optical SiO₂-TiO₂ and LiNbO₃ Waveguides with a Dip Coating Method and An Embossing Technique for Fabricating Grating Couplers and Channel Waveguides, *Proc. SPIE* 0401, Thin Film Technologies I, **1983**.
132. Löckinger, J.; Nishiwaki, S.; Weiss, T.P.; Bissig, B.; Romanyuk, Y.E.; Buecheler, S.; Tiwari, A.N. TiO₂ as intermediate buffer layer in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2018**, 174, 397–404.
133. Sharma, K.; Sharma, V.; Sharma, S.S. Dye-sensitized solar cells: Fundamentals and current status. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, 13, 381.
134. Bettotti P., Hybrid Materials for Integrated Photonics, *Adv. Opt.* **2014**, 2014, article ID 891395.
135. Dinguo Ch., Anti-reflection (AR) coatings made by sol–gel processes: A review, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2001**, 68, 3–4, 313–336.
136. Karasiński P., Jaglarz J., Reben M., Skoczek E., Mazur J., Porous silica xerogel films as antireflective coatings – Fabrication and characterization, *Opt. Mater.*, **2011**, 33, 12.
137. Gondek, E.; Karasiński, P. High reflectance materials for photovoltaics applications: Analysis and modelling. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2013**, 24, 2934–2943.
138. Shen H.; Wang Z.; Wu Y.; Yang B. One-dimensional photonic crystals: Fabrication, responsiveness and emerging applications in 3D construction. *RSC Adv.* **2016**, 6, 4505–4520.
139. Butt M.A. Thin-Film Coating Methods: A Successful Marriage of High-Quality and Cost-Effectiveness—A Brief Exploration. *Coatings* **2022**, 12, 1115.
140. Grosso D., Boissière C., Faustini M., The Sol–Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications, First Edition. Edited by David Levy and Marcos Zayat. Thin Film Deposition Techniques, Wiley, **2015**.
141. Park, J., Shin, K. Lee, C. Roll-to-Roll Coating Technology and Its Applications: A Review. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* **2016**, 17, 537–550.
142. Jagdishbhai Patel M., Baishya H., Kant Gupta R., Garai R., Krishnan Iyer, P. Thin Film Solution Processable Perovskite Solar Cell. *Intech Open.* (**2022**).
143. Scriven L.E., Physics and applications of dip coating and spin coating. *MRS Online Proc. Libr. (OPL)* **1988**, 121.
144. Langlet, WO2014093265A1 Methods and formulations for spray coating sol-gel thin films on substrates, **2014**.
145. Langlet, M. Ultrasonic Pulverization of an Aerosol: A Versatile Tool for the Deposition of Sol-Gel Thin Films. In: Klein, L., Aparicio, M., Jitianu, A. (eds) *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Springer, Cham. **2018**.
146. Langlet, M., Walz, D., Marage, P., and Joubert, J.C., SiO₂ thin films deposited by a new sol–gel technique. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 147, 488–492,
147. Coutier, C., Audier, M., Fick, J., Rimet, R., and Langlet, M., Aerosol–gel preparation of optically active layers in the system Er/SiO₂–TiO₂. *Thin Solid Films*, **2000**, 372, 1–2, 177–189,
148. Langlet, M. Ultrasonic pulverization of an aerosol: a versatile tool for the deposition of sol–gel thin films, in *Handbook of Sol–Gel Science and Technology*, vol.1(ed. S. Sakka), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, **2005**, p. 289.
149. Sahu, N., Parija B., Panigrahi, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian J Phys* **2009**, 83, 493–502.

150. Mendhe, A.C. (2023). Spin Coating: Easy Technique for Thin Films. In: Sankapal, B.R., Ennaoui, A., Gupta, R.B., Lokhande, C.D. (eds) Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition. Springer, Singapore, **2023**.
151. Birnie, D.P., Spin Coating Technique. In: Aegerter, M.A., Mennig, M. (eds) Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Springer, Boston, MA, **2004**.
152. Lee, U.G.; Kim, W.-B.; Han, D.H.; Chung, H.S. A Modified Equation for Thickness of the Film Fabricated by Spin Coating. *Symmetry* **2019**, *11*, 1183.
153. https://www.microchemicals.com/products/photoresists/az_1505.html. Dostęp 16.06.2024.
154. Grosso D., How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation. *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 17033,
155. Patil S.L, Sankapal S. R., Almutaser F. M. A Dip Coating: Simple Way of Coating Thin Films Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition, In: Sankapal, B.R., Ennaoui, A., Gupta, R.B., Lokhande, C.D. (eds) Simple Chemical Methods for Thin Film Deposition. Springer, Singapore **2023**, p. 425-447.
156. Puetz, J., Aegerter, M.A. Dip Coating Technique. In: Aegerter, M.A., Mennig, M. (eds) Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users. Springer, Boston, MA, **2004**.
157. Geffcken W., Berger W., Jenaer J., Glaswerk Schott & Gen., Verfahren zur Änderung des Reflexionsvermögens optischer Gläser, *Jena*, **1939**, 736, 411.
158. Massalski J., Massalska M., Fizyka dla inżynierów 1, Cześć 1, Fizyka klasyczna, Wydawnictwo Naukowo-technologiczne, Warszawa, **1980**. ISBN 83-204-0174-7.
159. Brinker C.J., Frye G.C., Hurd A.J., Ashley C.S., Fundamentals of sol-gel dip coating *Thin Solid Films*, **1991**, *201*, 1,5, 97-108.
160. Landau L., Levich B., Dragging of a liquid by a moving plate *Dynamics of Curved Fronts*, **1988**, 141-153
161. Mayer H.C., Krechetnikov R., Landau-Levich flow visualization: revealing the flow topology responsible for the film thickening phenomena *Phys. Fluids.*, **2012**, *24*, 052103.
162. Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* **1966**, *15*, 627– 637.
163. Karasiński P., Gondek E., Drewniak S. *et al.* Nano-sized blue spectral shift in sol-gel derived mesoporous titania films. *J Sol-Gel Sci Technol*, **2012**, *61*, 355–361.
164. Nowak M.; Kauch B.; Szperlich P., Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy *Rev. Sci. Instrum.* **2009**, *80*, 046107.
165. Bruc L., Zero-Dimensional “Excitons” in semiconductor clusters, *IEEE J. Quantum Electron. QE-22*, **1986**, 1909-1914
166. Brus L.E., Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *J.Chem.Phys.*, **1984**, *80*, 4403-440.
167. Kayanuma Y., Quantum-size effects of interacting of electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape, *Physical Review B* **1988**, *38*, 9797-9805.
168. Weber HP, Dunn FA, Leibolt WN. Loss measurements in thin-film optical waveguides. *Appl Opt* **1973**, *12*, 755–757.
169. Boudrioua A, Loulergue JC. New approach for loss measurements in optical planar waveguides. *Opt Commun* 1997, *137*, 37–40.
170. Du, X.M.; Almeida, R.M. Sintering kinetics of silica-titania sol-gel films on silicon wafers. *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 353–357,
171. Yang L.L.; Lai Y.S.; Chen J.S.; Tsai P.H.; Chen C.L.; Chang C.J. Compositional tailored sol-gel SiO₂–TiO₂ Thin Films: Crystallization, Chemical Bonding Configuration, and Optical Properties. *J. Mat. Res.* **2005**, *20*, 3141–3149,
172. Kermadi S.; Agoudjil N.; Sali S.; Boumaour M.; Bourgeois S.M.; De Lucas M.C. Sol-gel synthesis of xTiO₂(100-x)SiO₂ nanocomposite thin films: Structure, optical and antireflection properties. *Thin Solid Film.* **2014**, *564*, 170–178,

173. Wang X.; Wu G.; Zhou B.; Shen J. Thermal Annealing Effect on Optical Properties of Binary TiO₂-SiO₂ Sol-Gel Coatings. *Materials* **2013**, 6, 76-84.
174. Bass M., Li G., Van Stryland E., Handbook of Optics, Volume IV: Optical Properties of Materials Nonlinear Optics, Quantum Optics, McGraw-Hill, **2010**.

Spis rysunków

- Rys. 2.1 Odbicie i załamanie światła na granicy ośrodków (a), zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia (b).
- Rys. 2.2 Pola elektromagnetyczne fal na granicy ośrodków odpowiednio dla polaryzacji prostopadłej elektrycznej TE (a) i prostopadłej magnetycznej TM (b).
- Rys.2.3 Efekt Goosa–Hänchena (a) i amplituda pola elektrycznego fali podczas całkowitego wewnętrznego odbicia (b).
- Rys.2.4 Wpływ kąta padania wiązki na przesunięcie Goosa- Hänchena.
- Rys. 2.5 Struktura trzywarstwowa światłowodu planarnego (a), profil współczynnika załamania struktury (b).
- Rys.2.6 Model zyg-zak światłowodu planarnego.
- Rys. 2.7 Składowe wektora falowego \vec{k} (a) i schemat powstawania fali stojącej w światłowodzie planarnym (b).
- Rys. 2.8 Charakterystyki modowe dla światłowodu symetrycznego (a) i asymetrycznego (b). Długości fali $\lambda=632.8$ nm
- Rys. 2.9 Unormowane rozkłady amplitud pole elektrycznego E_y dla symetrycznej struktury światłowodowej $n_s/n_f/n_c=1,51/1,80/1,51$ (a) i dla struktury asymetrycznej $n_s/n_f/n_c=1,00/1,80/1,51$ (b). Obliczenia wykonane dla długości fali $\lambda=632,8$ nm.
- Rys. 2.10 Rozkłady gęstości mocy modów zerowego i trzeciego rzędu w trójwarstwowej asymetrycznej strukturze światłowodowej dla polaryzacji TE (a) i TM (b). Obliczenia wykonane dla długości fali $\lambda=632,8$ nm.
- Rys. 2.11 Źródła strat w światłowodzie planarnym. S – podłoże, W – warstwa falowodowa, C – pokrycie.
- Rys. 2.12 Straty rozproszeniowe dla modów TE_0 i TE_1 oraz TM_0 i TM_1 od grubości warstwy falowodowej. $n_s/n_f/n_c = 1,51/1,80/1,00$.
- Rys. 2.13 Wpływ długości autokorelacji i szorstkości powierzchni na straty rozproszeniowe dla modu TE_0 . $n_s/n_f/n_c = 1,51/1,80/1,00$, $\lambda=632,8$ nm. (a)interfejs warstwa falowodowa/podłoże (W/S), (b) interfejs warstwa/pokrycie (W/C).
- Rys.2.14 Wpływ udziału objętościowego nanokryształów anatazu i ich średnicy na wykładniczy współczynnik strat optycznych. $\lambda = 632,8$ nm
- Rys. 2.15 Metody wprowadzania światła do światłowodów planarnych.
- Rys. 4.1 Lantanowce w układzie okresowym pierwiastków.
- Rys. 4.2 Diagram poziomów energetycznych trójwartościowych lantanowców.
- Rys.4.3 Diagram Jabłońskiego
- Rys. 4.4 Mechanizmy up-konwersji, a) absorpcja ze stanu wzbudzonego, b) konwersja z transferem energii w górę, c) kooperatywna up-konwersja, d) relaksacja krzyżowa.
- Rys. 4.5 Diagram poziomów energetycznych jonów Er^{3+}
- Rys. 4.6 Diagram poziomów energetycznych jonów Eu^{3+} .
- Rys. 5.1 Rozwój metody zol-żel zilustrowany liczbą publikacji, na podstawie bazy Scopus (słowo klucz „sol gel”).
- Rys. 5.2 Poszczególne etapy wytwarzania warstw z wykorzystaniem metody zol-żel.

- Rys.5.3 Kombinacje reakcji chemicznych alkoksylanu $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y(\text{OSi})_z$ dla pierwszych grup funkcyjnych.
- Rys.5.4 Mechanizm reakcji hydrolizy katalizowany kwasem i zasadą.
- Rys. 5.5 Mechanizm reakcji kondensacji katalizowany kwasem i zasadą.
- Rys. 5.6 Struktura żeli krzemionkowych otrzymanych w wyniku polikondensacji w środowisku kwasowym i zasadowym.
- Rys. 5.7 Zjawisko synerезy.
- Rys. 5.8 Etapy procesu wytwarzania warstwy techniką natryskową.
- Rys. 5.9 Etapy procesu wytwarzania warstwy w technice rozwirowania.
- Rys. 5.10 Etapy procesu nakładania warstwy w technice zanurzeniowej
- Rys. 5.11 Przepływ zolu w obszarze menisku podczas wynurzania podłoża.
- Rys. 5.12 Grubość warstwy w funkcji szybkości wynurzania podłoża w skali logarytmicznej.
- Rys. 5.13 Przykładowe zdjęcie warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ na podłożu sodowo-wapniowym.
- Rys. 6.1 Metodyka badawcza.
- Rys. 7.1 Schemat elipsometru.
- Rys. 7.2 Odbicie wiązki światła od powierzchni próbki.
- Rys.7.3 Przykładowa charakterystyka transmisji i odbicia dla wybranej warstwy falowodowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ na podłożu ze szkła sodowo-wapniowego.
- Rys. 7.4 Przykładowe wykresy $\text{Tauc}'a$ dla przejść skośnych i prostych.
- Rys. 7.5 Przesunięcie pasma wzbronionego w funkcji średnicy nanokrystalitu.
- Rys. 7.6 Sprzęgacz pryzmatyczny
- Rys.7.7 Wprowadzanie światła do warstwy falowodowej za pomocą sprzęgacza pryzmatycznego.
- Rys. 7.8 Widmo modowe zarejestrowane dla światłowodu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, zarejestrowane z użyciem sprzęgacza pryzmatycznego.
- Rys. 7.9 Sprzęgacz siatkowy.
- Rys. 7.10 Sprzężenia wektora falowego padającej wiązki światła z wektorem propagacji modu prowadzonego w warstwie falowodowej, odpowiednio dla sprzężenia współbieżnego (a) i sprzężenia przeciwbieżnego (b).
- Rys. 7.11 Widmo modowe światłowodu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, zarejestrowane z użyciem sprzęgacza siatkowego o okresie $\Lambda=417$ nm.
- Rys. 7.12 Zależności kątów sprzężenia od okresu sprzęgacza siatki dla efektywnego współczynnika załamania $N=1,52$ i długości fali $\lambda=632,8$ nm.
- Rys. 7.13 Stanowisko pomiarowe do wyznaczania strat optycznych. P – polaryzator, R – rotator, Pr_1 – pryzmat, CCD – kamera CCD.
- Rys.7.14. Rozkład intensywności światła w smudze rozpraszanego światła.
- Rys.8.1 Schemat syntezy zoli.
- Rys. 8.2 Sposoby wprowadzania światła pompy do warstwy falowodowej. (a) poprzez oświetlenie warstwy aktywnej z zewnątrz (b) poprzez pobudzenie modów prowadzonych w warstwie falowodowej.

- Rys. 8.3 Charakterystyki modowe światłowodu planarnego. $n_s/n_f/n_c = 1.5315/1.69/1.0$; $\lambda = 395$ nm.
- Rys. 8.4 Rozkłady gęstości mocy w światłowodzie planarnym o współczynnikach załamania $n_s/n_f/n_c = 1.5315/1.96/1.00$, $\lambda = 395$ nm, dla modu TE_0 (a) i dla modu TM_0 (b).
- Rys. 8.5 Charakterystyki modowe światłowodu planarnego dla wybranych długości fal. $\lambda = 488$ nm ($n_b/n_f/n_c = 1.5315/1.6900/1.000$), $\lambda = 980$ nm ($n_b/n_f/n_c = 1.5078/1.6296/1.000$) i $\lambda = 1550$ nm ($n_b/n_f/n_c = 1.5007/1.6135/1.000$).
- Rys. 8.6 Wpływ grubości warstwy falowodowej na ułamki mocy modów podstawowych dla długości fal (a) $\lambda = 395$ nm, (b) $\lambda = 488$ nm, (c) $\lambda = 980$ nm, (d) $\lambda = 1550$ nm.
- Rys. 8.7 Wpływ okresu Λ sprzęgacza siatkowego na kąty θ , rezonansowego sprzężenia dla wybranych długości fal z uwzględnieniem dyspersji współczynnika załamania. $\lambda = 395$ nm, $n_s = 1.5815$; $\lambda = 488$ nm, $n_s = 1.5722$; $\lambda = 980$ nm, $n_s = 1.5578$; $\lambda = 1550$ nm, $n_s = 1.5507$.
- Rys. 8.8 Separacja faz.
- Rys. 8.9 Wpływ szybkości wynurzania podłoża z zolu na współczynnik załamania n i grubość d warstw.
- Rys. 8.10 Zdjęcia kompozytowych warstw $SiO_x:TiO_y$ naniesionych na podłoża kwarcowe.
- Rys. 8.11 Charakterystyki transmitancji i reflektancji wybranych warstw kompozytowych $SiO_x:TiO_y$ (a), wykresy T_{auc} dla przejść skośnych i prostych (b).
- Rys. 8.12 Wpływ grubości warstwy na szerokość optycznej przerwy zabronionej.
- Rys. 8.13 Kąty elipsometryczne Ψ (a) and Δ (b) dla wybranych kątów oświetlenia θ .
- Rys. 8.14 Charakterystyka dyspersja współczynnika załamania warstwy falowodowej $SiO_x:TiO_y$.
- Rys. 8.15 Obraz AFM powierzchni warstwy $SiO_x:TiO_y$
- Rys. 8.16 Obraz SEM powierzchni warstwy $SiO_x:TiO_y$
- Rys. 8.17 Profil 3D kompozytowej warstwy falowodowej $SiO_x:TiO_y$ (a) i profil wysokości (b).
- Rys. 8.18 Obrazy pobudzonego światłowodu $SiO_x:TiO_y$, odpowiednio dla modu TE_0 (a) i TM_0 (b).
- Rys. 8.19 Rozkłady intensywności rozproszonego światła w światłowodzie $SiO_x:TiO_y$, odpowiednio dla modu TE_0 (a) i TM_0 (b).
- Rys. 8.20 Wpływ szybkości wynurzania podłoża z zolu na współczynnik załamania n i grubość d kompozytowych warstw $SiO_x:TiO_y$ domieszkowanych europem (a), oraz erbem (b).
- Rys. 8.21 Wpływ czasu starzenia zolu na grubość warstwy domieszkowanych europem (a) i erbem (b).
- Rys. 8.22 Charakterystyki transmitancji i reflektancji wybranych warstw $SiO_x:TiO_y$ domieszkowanych europem (a) i erbem (b).
- Rys. 8.23 Wpływ grubości warstwy na szerokość optycznej przerwy zabronionej E_g warstw $SiO_x:TiO_y$ domieszkowanych europem (a), oraz erbem (b)
- Rys. 8.24 Wpływ temperatury wygrzewania warstw i koncentracji europu warstw $SiO_x:TiO_y$
- Rys. 8.25 Charakterystyki dyspersyjne kątów elipsometrycznych Ψ (a), Δ (b) dla warstwy $SiO_x:TiO_y$ domieszkowanej 1% mol Eu, wygrzewanej w temperaturze 800°C. Linie

ciągłe – charakterystyka zmierzona, linie przerywane – charakterystyka obliczona.
 $d=220\text{ nm}$

- Rys. 8.26 Charakterystyki dyspersji współczynnika załamania światła n i współczynnika ekstynkcji κ dla kompozytowej folii $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem.
- Rys. 8.27 Obrazy AFM warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych Eu^{3+} w ilości 3% mol (a, c) oraz 5% mol (b, d). $T=500\text{ }^\circ\text{C}$, 60 min.
- Rys. 8.28 Obrazy i skany AFM warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych Er^{3+} w ilości 4% mol (a, c) oraz 6% mol (b, d). $T=500\text{ }^\circ\text{C}$, 60 min.
- Rys. 8.29 Obrazy powierzchni warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej (a) i domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (b).
- Rys. 8.30 Obrazy HRTEM warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych 1% Eu^{3+} (a), 3% mol Eu^{3+} (b), 5% mol Eu^{3+} (c).
- Rys. 8.31 Obrazy HAADF-STEM warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (a), 3% mol Eu^{3+} (b), 5% mol Eu^{3+} (c).
- Rys. 8.32 Obrazy EDS warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (a), 3% mol Eu^{3+} (b), 5% mol Eu^{3+} (c) wygrzewanych w 500°C .
- Rys. 8.33 Obrazy HRTEM warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej (a) i domieszkowanych 2% mol Er^{3+} (b), 4% mol Er^{3+} (c), 6% mol Er^{3+} (d). $T=500^\circ\text{C}$.
- Rys. 8.34 Obrazy EDS warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej (a) i domieszkowanych 2% mol Er^{3+} (b), 4% mol Er^{3+} (c), 6% mol Er^{3+} (d). $T=500^\circ\text{C}$.
- Rys. 8.35. Porównanie szorstkość powierzchni warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ dla różnych poziomów domieszkowania europem, wygrzewanych odpowiednio w temperaturze 500°C i 800°C . (a) pomiary profilometrem optycznym $1,9\times 1,3\text{ mm}^2$, (b) pomiary AFM $2\times 2\text{ }\mu\text{m}^2$.
- Rys. 8.36 Obrazy HRTEM warstw kompozytowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, odpowiednio referencyjnej (a) i domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (b), 3% mol Eu^{3+} (c), 5% mol Eu^{3+} (d). Wygrzewanie w temperaturze $T=800^\circ\text{C}$ przez 60 minut.
- Rys. 8.37 Obrazy EDS warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ referencyjnej (a) i domieszkowanych 1% mol Eu^{3+} (b), 3% mol Eu^{3+} (c), 5% mol Eu^{3+} (d). $T=800^\circ\text{C}$.
- Rys. 8.38 Obrazy pobudzonego światłowodu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanego 1% europu dla różnych temperatur wygrzewania a) 500°C b) 800°C .
- Rys. 8.39 Wpływ temperatury wygrzewania i domieszkowania europem kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$, na straty optyczne.
- Rys. 8.40 Fotoluminescencja aerożeli $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowane europem o koncentracji 1% mol(a), 3% (b) i 5% (c). $\lambda=365\text{ nm}$.
- Rys. 8.41 Widma emisyjne alkożeli domieszkowanych europem
- Rys. 8.42 Obraz pobudzonej warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej europem (3% mol).
- Rys. 8.43 Obraz SEM sprzągacza siatkowego o okresie $\Lambda=417\text{ nm}$.
- Rys. 8.44 Obrazy pobudzonego światłowodu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanego erbem użyciem sprzągacza siatkowego. $\lambda=677\text{ nm}$ (a), $\lambda=488\text{ nm}$ (b).
- Rys. 8.45 Charakterystyka absorpcji zolu $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanego erbem.
- Rys. 8.46 Widma emisyjne aktywnych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych erbem o koncentracji 2% mol, 4% mol i 6% mol Er^{3+} .

- Rys. 8.47 Widma emisyjne dla warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej erbem o stężeniu 2% mol, 4% mol i 6% mol Er^{3+} .
- Rys. 8.48 Widma emisyjne dla warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanej 6% mol Er^{3+} .
- Rys. 8.49 Widma wzbudzenia fotoluminescencji kompozytowych warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ aktywowanych 3% mol Eu^{3+} .
- Rys. 8.50 Widmo emisyjne warstw $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem.
- Rys. 8.51. Zanik luminescencji w czasie dla kserożeli domieszkowany europem o stężeniu 1% mol, 3% mol oraz 5% mol.
- Rys. 8.52. Zanik luminescencji w czasie dla zoli domieszkowany europem o stężeniu 1% mol, 3% mol oraz 5% mol.

Spis tabel

Tabela 3.1. Dojrzałe platformy materiałowe fotoniki scalonej

Tabela 4.1. Zestawienie warstw falowodowych aktywnych wybranymi jonami lantanowców Ln^{3+} . T - temperatura wygrzewania, n – współczynnik załamania, d - grubość, α - straty optyczne

Tabela 5.1. Wykaz najczęściej stosowanych prekursorów.

Tabela 8.1 Współczynniki załamania i grubości odcięcia dla warstwy falowodowej przedstawionej na rysunkach 8.2 i 8.4.

Wykaz dorobku naukowego

I. Artykuły naukowe opublikowane w czasopiśmie naukowym, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie było ujęte w ministerialnym wykazie czasopism naukowych:

– związane z realizacją pracy doktorskiej:

1. Hlushchenko D., Olszewski J., Martynkien T., Łukomski M., Gemza K., Karasiński P., Zięba M., Baraniecki T., Duda Ł., Bachmatiuk A., Guzik M., Kudrawiec R., Waveguide-Coupled Light Photodetector Based on Two-Dimensional Molybdenum Disulfide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 22, 28874-28885, pkt. MEiN :200, IF=9,5.
2. Zięba M., Tyszkiewicz C., Wojtasik K., Pawłow K., Chaber P., Gondek E., Nizioł J., Rogoziński R., Kielan P., Karasiński P., Low cost sol gel derived silica-titania waveguide films – characterization, *Optics & Laser Technology*, **2024**, *171*, 110339, pkt. MEiN :100, IF=5.
3. Domanowska A., Krzywiecki M., Adamowicz B., Gorantla S.M, Suchanek K., Mitura-Nowak M., Michalewicz A., Zięba M., Karasiński P., Sol-gel derived SiO_x:TiO_y films for integrated optics: HR S/TEM and AES/XPS insight to structure and chemical composition, *Materials Science and Engineering: B*, **2024**, *303*, 117289, pkt. MEiN=100, IF=3,6.
4. Karasiński P.; Zięba M.; Gondek E.; Nizioł J.; Gorantla S.; Rola K.; Bachmatiuk A.; Tyszkiewicz C. Sol-Gel Derived Silica-Titania Waveguide Films for Applications in Evanescent Wave Sensors—Comprehensive Study. *Materials* **2022**, *15*, 7641. pkt. MEiN=140, IF=3,4.
5. Zięba M., Tyszkiewicz C., Gondek E., Wojtasik K., Nizioł J., Dorosz D., Starzyk B., Szymczak P., Pakieła W., Rogoziński R., Karasiński P. Cost-effective titania layers over 100 nm thick - effect of annealing on the structural, morphological, and optical properties, *Opto-electronics Review*, **2023**, *31*, 4, 1-10, pkt. MEiN=100, IF=1,6.
6. Wojtasik K.; Zięba M.; Tyszkiewicz C.; Pakieła W.; Żak G.; Jeremiasz O.; Gondek E.; Drabczyk K.; Karasiński P. Zinc Oxide Films Fabricated via Sol-Gel Method and Dip-Coating Technique—Effect of Sol Aging on Optical Properties, Morphology and Photocatalytic Activity. *Materials* **2023**, *16*, 1898. pkt. MEiN=140, IF=3,4.
7. Butt M.A.; Tyszkiewicz C.; Karasiński P.; Zięba M.; Kaźmierczak A.; Zdończyk M.; Duda Ł.; Guzik M.; Olszewski J.; Martynkien T.; Bachmatiuk A.; Piramidowicz R. Optical Thin Films Fabrication Techniques—Towards a Low-Cost Solution for the Integrated Photonic Platform: A Review of the Current Status. *Materials* **2022**, *15*, 4591. pkt. MEiN=140, IF=3,74.
8. Butt M. A., Tyszkiewicz C., Karasiński P., Zięba M., Hlushchenko D., Baraniecki T., Kaźmierczak A., Piramidowicz R., Guzik M., Bachmatiuk A., Development of a low-cost silica-titania optical platform for integrated photonics applications. *Opt. Express* **2022**, *30*, 23678-23694. pkt. MEiN=140, IF=3,83.
9. Wojtasik K.; Zięba M.; Wojtasik M.; Tyszkiewicz C.; Pokladko-Kowar M.; Gondek E.; Danel A.; Karasiński P. Chemical Doping of a Silica Matrix with a New Organic Dye from the Group of Heterocyclic Compounds—Chemical, Optical and Surface Characteristics. *Crystals* **2022**, *12*, 478. pkt. MEiN=80, IF=2,67.
10. Duda Ł., Czajkowska M. Karasiński P., Tyszkiewicz C., Zięba M., Guzika M., Bachmatiuk A. Towards facile fabrication of photonics components from inorganic and hybrid sol-gel films. Preparation and optical properties characterization, *Ceramics International*, **2022**, *48*, 20, 29676-29685. pkt. MEiN=100, IF=5,532.
11. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Gondek E., Nizioł J., Suchanek K., Wojtasik M., Pakieła W., Karasiński P. High refractive index silica-titania films fabricated via sol-gel method and dip-

coating technique - physical and chemical characterization, *Materials*, **2021**, *14*, 23, 1-20, pkt. MEiN=140, IF=3,748.

12. Karasiński P., Kaźmierczak A., Zięba M., Tyszkiewicz C., Wojtasik K., Kielan P. Highly sensitive sensor structure based on sol-gel waveguide films and grating couplers, *Electronics* **2021**, *10*, 12, 1-17, pkt. MEiN=100, IF=2,96.
13. Zięba M., Tyszkiewicz C., Wojtasik K., Dorosz D., Karasiński P. Erbium-doped sol-gel derived silica-titania films, Proc. SPIE 12148, Integrated Photonics Platforms II, 1214803 (25 May 2022).
14. Kazmierczak A., Butt M.A., Zięba M., Tyszkiewicz C., Karasiński P., Piramidowicz R., Towards the most convenient configuration of integrated photonic sensor for implementation in SiO₂:TiO₂ sol-gel derived waveguide film technology, Proc. SPIE 12139, Optical Sensing and Detection VII, 1213908 (17 May 2022).

– **będące efektem pracy w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze:**

15. Zięba M.; Sikorska, W.; Musioł, M.; Janeczek, H.; Włodarczyk, J.; Pastusiak, M.; Gupta, A.; Radecka, I.; Parati, M.; Tylko, G.; et al. Designing of Drug Delivery Systems to Improve the Antimicrobial Efficacy in the Periodontal Pocket Based on Biodegradable Polyesters. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, *25*, 503. pkt. MEiN=140, IF=5,6.
16. Zięba M.; Chaber P.; Duale K.; Martinka Maksymiak M.; Basczok M.; Kowalczyk M.; Adamus G. Polymeric Carriers for Delivery Systems in the Treatment of Chronic Periodontal Disease. *Polymers* **2020**, *12*, 1574. pkt. MEiN=100, IF=3,426.
17. Musioł M.; Jurczyk S.; Sobota M.; Klim M.; Sikorska W.; Zięba M.; Janeczek H.; Rydz J.; Kurcok P.; Johnston B.; Radecka I. (Bio)Degradable Polymeric Materials for Sustainable Future—Part 3: Degradation Studies of the PHA/Wood Flour-Based Composites and Preliminary Tests of Antimicrobial Activity. *Materials* **2020**, *13*, 2200. pkt. MEiN=140, IF=2,972.
18. Sikorska W.; Zięba M.; Musioł M.; Kowalczyk M.; Janeczek H.; Chaber P.; Masiuchok O.; Demchenko V.; Talanyuk V.; Iurzhenko M.; Puskas J.; Adamus G. Forensic Engineering of Advanced Polymeric Materials—Part VII: Degradation of Biopolymer Welded Joints. *Polymers* **2020**, *12*, 1167. pkt. MEiN=100, IF=3,164.
19. Gutowska N., Seliger P., Romański J., Zięba M., Adamus G., Kowalczyk M., Mass Spectrometry Reveals Complexing Properties of Modified PNP-Lariat Ether Containing Benzyl Derivative of (S)–Prolinamine, *Molecules*, **2020**, *25*, 1, pkt. MEiN=140, IF=3,06.
20. Johnston B., Radecka I., Chiellini E., Barsi D., Ilieva V.I., Sikorska W., Musioł M., Zięba M., Chaber P., Marek A.A., Mendrek B., Adamus G., Kowalczyk M., Mass Spectrometry Reveals Molecular Structure of Polyhydroxyalkanoates Attained by Bioconversion of Oxidized Polypropylene Waste Fragments, *Polymers*, **2019**, *11*, 10, pkt. MEiN=100, IF=3,164.
21. Domiński A., Konieczny T., Zięba M., Klim M., Kurcok P., Anionic Polymerization of β -Butyrolactone Initiated with Sodium Phenoxides. The Effect of the Initiator Basicity/Nucleophilicity on the ROP Mechanism, *Polymers* **2019**, *11*, 7, pkt. MEiN=100, IF=3,164.
22. Johnston B., Radecka I., Hill D., Chiellini E., Ilieva V. I., Sikorska W., Musioł M., Zięba M., Marek A. A., Keddie D., Mendrek B., Darbar S., Adamus G., Kowalczyk M., The microbial production of polyhydroxyalkanoates from waste polystyrene fragments attained using oxidative degradation, *Polymers*, **2018**, *10*, 9, pkt. MEiN=40, IF=3,164.
23. Duale K., Zięba M., Chaber P., Di Fouque D. J., Memboeuf A., Peptu C., Radecka I., Kowalczyk M., Adamus G., Molecular level structure of biodegradable poly(delta-valerolactone) obtained in the presence of boric acid, *Molecules*, **2018**, *23*, 8, 2034. pkt. MEiN=30, IF=3,06.

24. Sikorska W., Musioł M., Rydz J., Zięba M., Rychter P., Lewicka K., Šišková A., Mosnáčková K., Kowalczyk M., Adamus G., Prediction studies of environment-friendly biodegradable polymeric packaging based on PLA. Influence of specimens' thickness on the hydrolytic degradation profile, *Waste Management*, **2018**, 78, 938-947. pkt. MEiN=40, IF=5,431.
25. Kuźnik A., Zięba M., Mazurkiewicz R., Erfurt K., 1-(N-Acylamino)-1-triphenylphosphoniumalkylphosphonates: General synthesis and prospects for further synthetic applications, *Tetrahedron Letters* **2018**, 59, 35, pkt. MEiN=25, IF=2,259.
26. Johnston B., Jiang G., Hill D., Adamus G., Kwiecień I., Zięba M., Sikorska W., Green M., Kowalczyk M., Radecka I., The Molecular Level Characterization of Biodegradable Polymers Originated from Polyethylene Using Non-Oxygenated Polyethylene Wax as a Carbon Source for Polyhydroxyalkanoate Production, *Bioengineering*, **2017**, 4, 73, pkt. MEiN=15.
27. Chaber P., Kwiecień M., Zięba M., Sobota M., Adamus G., The heterogeneous selective reduction of PHB as a useful method for preparation of oligodiols and surface modification, *RSC Advances*, **2017**, 7, 35096 – 35104, pkt. MEiN=35, IF=3,02.

II. Udział w konferencjach krajowych i zagranicznych

1. Karasiński P., Tyszkiewicz C., Zięba M., Wojtasik K., Low loss, and high refractive index waveguide films fabricated using sol-gel method and dip-coating technique, *Prequel Symposium on Advanced Technologies and Materials*, 13-15.10.2020, Wrocław.
2. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P. Warstwy falowodowe o wysokim współczynniku załamania wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating. Interdyscyplinarność kluczem do rozwoju. *XIII Interdyscyplinarna Konferencja Naukowa TYGIEL 2021*, 25-28 marca 2021.
3. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P. Warstwy TiO₂ domieszkowane jonami wybranych lantanowców - technologia i charakteryzacja. *II Krajowa Konferencja Nauki i Przemysłu "Fotowoltaika 2025"*, Ryto, 31 maja - 3 czerwca 2021 roku (poster).
4. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P. Optical properties of sol-gel derived SiO_x:TiO_y waveguide films, *International conference Opto 2021*, Wrocław, 12.07.- 15.07.2021.
5. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P. Niskostratne warstwy falowodowe na zakres spektralny Vis-NIR. *XX Krajowa Konferencja Elektroniki*, Darłówko Wschodnie, 05.09-09.09.2021.
6. Wojtasik K., Zięba M., Tyszkiewicz C., Kielan P., Karasiński P. Wpływ starzenia zolu na właściwości warstw falowodowych SiO_x:TiO_y wytwarzanych metodą zol-żel i techniką dip-coating. *XX Krajowa Konferencja Elektroniki*, Darłówko Wschodnie, 05.09-09.09.2021.
7. Baraniecki T., Hlushchenko D., Zięba M., Karasiński P., Gemza K., Guzik M., Bachmatiuk A. Zastosowanie trawienia plazmowego do wytwarzania światłowodów paskowych z kompozytowych warstw falowodowych SiO_x:TiO_y, *XX Krajowa Konferencja Elektroniki*, Darłówko Wschodnie, 05.09-09.09.2021.
8. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P., Low loss, sol-gel derived optical waveguide films for applications in evanescent wave sensors technology, *16th International Conference on Optical and Electronic Sensors COE2020*, Kraków, Poland, 27 – 29.09.2021
9. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P., Optical properties of erbium-doped TiO₂ films, *16th Conference: Integrated Optics - Sensors, Sensing Structures and Methods, IOS'2022*, 28 February – 04 March 2022, Szczyrk (poster).

10. Wojtasik K., Zięba M., Tyszkiewicz C., Karasiński P. ZnO thin films prepared by sol-gel method and dip-coating technique - optical properties, *16th Conference: Integrated Optics - Sensors, Sensing Structures and Methods*, IOS'2022, 28 February – 04 March 2022, Szczyrk (poster).
11. Zięba M., Tyszkiewicz C., Wojtasik K., Dorosz D., Karasiński P. Erbium-doped sol-gel derived silica-titania films, *SPIE Photonics Europe 2022*, Strasbourg, 03.04.2022-07.04.2022 (wystąpienie ustne).
12. Kazmierczak A., Butt M.A., Zięba M., Tyszkiewicz C., Karasiński P., Piramidowicz R., Towards the most convenient configuration of integrated photonic sensor for implementation in SiO₂:TiO₂ sol-gel derived waveguide film technology, *SPIE Photonics Europe 2022*, Strasbourg, 03.04.2022-07.04.2022
13. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P., Warstwy TiO₂ otrzymywane metodą zol-żel i techniką dip-coating do zastosowań w optoelektronice, *XXI Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie*, 05.06-09.06.2022.
14. Wojtasik K., Zięba M., Tyszkiewicz C., Pakieła W., Karasiński P., Właściwości optyczne i morfologia powierzchni cienkich warstw ZnO wytwarzanych metodą zol-żel i techniką dip-coating *XXI Krajowa Konferencja Elektroniki*, Darłówko Wschodnie, 05.06-09.06.2022.
15. Karasiński P., Zięba M., Tyszkiewicz C., Straty optyczne w warstwach falowodowych - źródła strat i metody pomiarowe *XXI Krajowa Konferencja Elektroniki*, Darłówko Wschodnie, 05.06-09.06.2022
16. Duda Ł., Czajkowski M., Karasiński P., Tyszkiewicz C., Zięba M., Guzika M., Bachmatiuk A., Fabrication of formable sol-gel and polymer films for planar photonic systems, *PANIC Summer School 2022 Abstract Book* w 2022 r. w Oficynie Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej.
17. Duda Ł., Czajkowski M., Karasiński P., Tyszkiewicz C., Zięba M., Guzik M., Bachmatiuk A, Sol-gel and polymer thin films as potential candidates for application in planar photonics systems, 2022 *IEEE 12th International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties"* (IEEE NAP-2022), Kraków, Poland, September 11–16, 2022. Abstracts, 2022, 446 s.
18. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Karasiński P Dielectric films produced via sol-gel method and dip-coating technique for optoelectronics, *EuroScience Open Forum 2022 Katowice Regional Site/Leiden*, July 13-16, 2022.
19. Tyszkiewicz C., Zięba M., Wojtasik K., Karasiński P., Influence of silica-titania layers doping with lanthanides on their waveguide properties, *Symposium on Advanced Technologies and Materials*, 06-09.09.2022, Wrocław.
20. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Pakieła W., Karasiński P.: Technologia i charakteryzacja warstwy TiO₂ W: *XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE 2023*, Ryn, 18-21 kwietnia 2023. Materiały konferencyjne, Numer artykułu: SP55, 2023, Politechnika Warszawska, ISBN 978-83-64102-05-9, s. 285.
21. Jusza A., Anders K., Bortnowski P., Kaźmierczak A., Butt M., Zięba M., Tyszkiewicz C, Karasiński Paweł, Piramidowicz Ryszard: Elementy optycznie aktywne dla platformy HYPHa, W: *XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE 2023*, Ryn, 18-21 kwietnia 2023. Materiały konferencyjne, Numer artykułu: SP55, 2023, Politechnika Warszawska, ISBN 978-83-64102-05-9, s. 236-236.

22. Karasiński P., Zięba M., Tyszkiewicz C.: Straty optyczne w warstwach falowodowych, W: XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE 2023, Ryn, 18-21 kwietnia 2023. Materiały konferencyjne, Numer artykułu: R56, 2023, Politechnika Warszawska, ISBN 978-83-64102-05-9, s. 122-123.
23. Kaźmierczak A., Butt M., Kozłowski Ł., Shahbaz M., Połatyński A., Jusza A., Anders K., Zięba M., Tyszkiewicz C., Karasiński P.: Demonstrator układu czujnikowego na platformie HYPHa-koncepcja i projekt, W: XIV Konferencja Naukowa Technologia Elektronowa ELTE 2023, Ryn, 18-21 kwietnia 2023. Materiały konferencyjne, Numer artykułu: R39, 2023, Politechnika Warszawska, ISBN 978-83-64102-05-9, s. 204-205.
24. Czuyłt D., Budzynowski J., Barczak K., Herka K., Pakieła W., Lesz S., Zarychta A., Zięba M., Drygała A., Obserwacje makro- i mikroskopowe fotoanody barwnikowego ogniwa słonecznego, Bonek Mirosław (red.): *TalentDetector2023_Summer: International Students Scientific Conference*, Brenna, Poland, 26th June 2023, Prace Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, 2023, Gliwice, Politechnika Śląska, 765 s., ISBN 978-83-65138-38-5.
25. Caban P., Hlushenko D., Duda Ł., Pawłów J., Prokop K., Zdończyk M., Czyż K., Rola K., Zięba M., Karasiński P., Cybińska J., Guzik G. Optymalizacja procesu trawienia plazmowego na potrzeby światłowodów paskowych, XXII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 11.06-15.06.2023. Program konferencji, 2023,
26. Karasiński P., Zięba M., Tyszkiewicz C., Rogoziński C., Planarne struktury fotoniczne zrealizowane w Politechnice Śląskiej z użyciem platformy materiałowej $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ XXII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 11.06-15.06.2023. Program konferencji, 2023,
27. Zięba M., Wojtasik K., Tyszkiewicz C., Matus K., Dorosz D., Starzek B., Szymczak P., Kaźmierczak A., Zdończyk M., Gorantla S., Guzik M., Krzywiecki M., Karasiński P., Wytwarzanie i charakteryzacja warstw falowodowych $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ domieszkowanych europem, XXII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 11.06-15.06.2023. Program konferencji, 2023,
28. Zięba M., Wojtasik K., Matus K., Tyszkiewicz C., Dorosz D., Karasiński P., Active planar waveguides based on erbium doped silica-titania films for photonic applications, Integrated Optics - Sensors, Sensing Structures and Methods. IOS'2023, 27 February - 3 March 2023, Beskidy Mountains, Poland. Programme and abstracts, 2023, 147 s.
29. Zięba M., Tyszkiewicz C., Wojtasik K., Dorosz D., Starzek B., Szymczak P., Kaźmierczak A., Pawłów K., Gorantla S., Zdończyk M., Guzik M., Bachmatiuk A., Karasiński P., Kompozytowe warstwy $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wytwarzane metodą zol-żel aktywowane lantanowcami XXIII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 02.06-06.06.2023. Program konferencji, 2024.
30. Karasiński P., Zięba M., Tyszkiewicz C., Wysokiej jakości kompozytowe warstwy falowodowe $\text{SiO}_x:\text{TiO}_y$ wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating. XXIII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłowo, 02.06-06.06.2023. Program konferencji, 2024.

III. **Udział w projektach**

1. **Nazwa projektu:** Hybrydowe platformy czujnikowe zintegrowanych układów fotonicznych na bazie materiałów ceramicznych i polimerowych (HYPHa)
Numer projektu: POIR.04.04.00-00-14D6/18

Nazwa programu: TEAM-NET

Okres uczestnictwa: 1.10.2020- 30.09.2023

Funkcja: Stypendysta – doktorant

Źródło finansowania: Fundacja na rzecz Nauki Polskiej

2. **Nazwa projektu** Opracowanie planarnych światłowodowych przetworników fazowych z rezonatorami pierścieniowymi do zastosowań w spektroskopii pola zanikającego

Nr projektu: DEC-2017/25/B/ST7/02232

Okres uczestnictwa: 1.12.2021 - 12.02.2022

Nazwa programu OPUS 13

Funkcja: Stypendysta – doktorant

Źródło finansowania: Narodowe Centrum Nauk

3. **Nazwa projektu** Elektrody transparentne TiO_2 wytwarzane metodą zol-żel i techniką dip-coating
Numer projektu Grant projakościowy na badania o charakterze przełomowym w ramach programu

Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza

Numer projektu 32/014/SDU/10-21-01

Funkcja: kierownik

4. **Nazwa projektu:** Inżynieria i funkcjonalizacja systemów kontrolowanego uwalniania substancji bioaktywnych z *Pelargonium sidoides* w leczeniu ognisk zapalnych spowodowanych paradontozą.

Nr projektu: UNISONO 2016/22/Z/ST5/00692

Nazwa programu: M.Era-Net

Okres uczestnictwa: 24.08.2017 - 23.08.2019

Funkcja: wykonawca

5. **Nazwa projektu:** Zastosowanie nowej selektywnej metody redukcji polihydroksyalkanianów w syntezie biomateriałów polimerowych dla medycyny regeneracyjnej i kardiochirurgii

Nr projektu: UMO-2013/11/B/ST5/02222

Nazwa programu OPUS 13

Źródło finansowania: Narodowe Centrum Nauk

Okres uczestnictwa: 1.03.2017- 1.06.2017

Funkcja: wykonawca

IV. Nagrody i Wyróżnienia

1. Wyróżnienie pracy *Warstwy TiO_2 otrzymywane metodą zol-żel i techniką dip-coating do zastosowań w optoelektronice* w ramach konkursu „Młodzi pracownicy Nauki” w grupie tematycznej Materiały tlenkowe na XXI Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 05.06-09.06.2022
2. Wyróżnienie pracy *Kompozytowe warstwy $SiO_x:TiO_y$ wytwarzane metodą zol-żel aktywowane lantanowcami* w ramach konkursu „Młodzi pracownicy Nauki” w grupie tematycznej Optoelektronika, elektronika i technologie elektroniczne na XXIII Krajowa Konferencja Elektroniki, Darłówko Wschodnie, 02.06-06.06.2024
3. Zespołowa Nagroda Rektora II stopnia za osiągnięcia naukowe w roku 2022 i 2023.