

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

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

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

**Słowa kluczowe:** spektrofotometria, współczynnik załamania, warstwa dielektryczna, cienka warstwa, widmo odbiciowe.

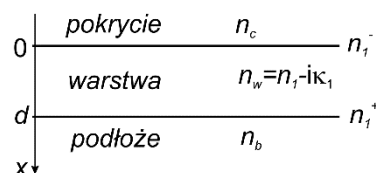
**Keywords:** spectrophotometry, refractive index, dielectric film, thin film, reflectance spectra.

### Wprowadzenie

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

### Opis metody

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



Rys.1. Schemat badanej struktury

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

$$(1) \quad E_{max} = \left( \frac{n_1^- n_1^+ - n_b}{n_1^- n_1^+ + n_b} \right)^2,$$

$$(2) \quad E_{min} = \left( \frac{n_1^- n_b - n_1^+}{n_1^- n_b + n_1^+} \right)^2,$$

gdzie  $E_{max}$ ,  $E_{min}$  są obwiedniami poprowadzonymi odpowiednio po górnych i dolnych ekstremach widma odbiciowego. Z równania (1) wynika, że położenie obwiedni  $E_{max}$  nie zależy od tego czy współczynnik załamania warstwy jest rosnący ( $n_1^- < n_1^+$ ) czy malejący ( $n_1^- > n_1^+$ ). Natomiast z (2) wynika, że dla rosnącego profilu

współczynnika załamania warstwy ( $n_1^- < n_1^+$ ) obwiednia  $E_{min}$  leży poniżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{pod} = [(n_b - 1)/(n_b + 1)]^2$ . Dla malejącego profilu współczynnika załamania warstwy obwiednia  $E_{min}$  leży powyżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{pod}$ . Równanie (2) może być zatem używane, jako kryterium pozwalające rozstrzygnąć na podstawie porównania widma odbiciowego warstwy i podłoża czy dana warstwa jest jednorodna. Jeśli minima widma odbiciowego w zakresie słabej absorpcji nie leżą na charakterystyce odbiciowej podłoża, to oznacza, że warstwa jest niejednorodna. Do takiego rozstrzygnięcia wystarczające jest jedno minimum. O słabej absorpcji w warstwie świadczą wyraźne prążki interferencyjne i wysoki ich kontrast. Ze wzorów (1), (2) łatwo otrzymać wzory na współczynniki załamania na granicach warstwy:

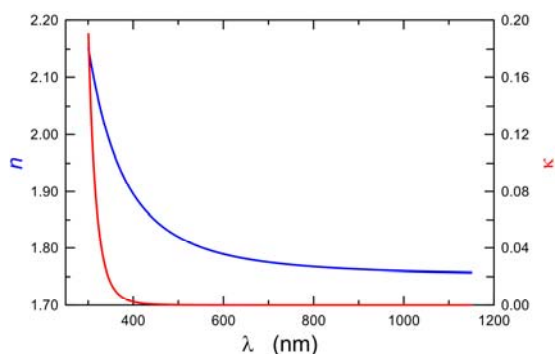
$$(3) \quad n_1^- = \left( \frac{1 + E_{min}^{1/2}}{1 - E_{min}^{1/2}} \cdot \frac{1 + E_{max}^{1/2}}{1 - E_{max}^{1/2}} \right)^{1/2}$$

$$(4) \quad n_1^+ = \left( \frac{1 - E_{min}^{1/2}}{1 + E_{min}^{1/2}} \cdot \frac{1 + E_{max}^{1/2}}{1 - E_{max}^{1/2}} \right)^{1/2} \cdot n_b$$

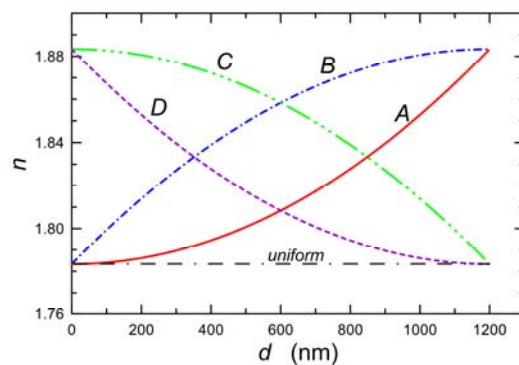
Wyznaczając obwiednie  $E_{min}$ ,  $E_{max}$  widma odbiciowego, ze wzorów tych można wyliczyć współczynniki załamania na granicach warstwy.

#### Teoretyczna weryfikacja metody

Przedstawiana metoda pomiarowa została zweryfikowana teoretycznie. W tym celu wyliczone zostały charakterystyki odbiciowe struktur z warstwą o niejednorodnym współczynnika załamania. Obliczenia wykonano z zastosowaniem formalizmu macierzy  $2 \times 2$  [2]. Niejednorodne profile współczynnika załamania konstruowano z użyciem przedstawionego na rys.2 zespolonego współczynnika załamania, jaki zmierzono dla otrzymanych metodą zol-żel warstw  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  [7]. Na rys.3 pokazano uwzględnione w analizie teoretycznej rodzaje parabolicznych profili części rzeczywistych współczynnika załamania. Przyjęto, że w każdym przypadku grubość warstwy wynosi  $d=1200$  nm. W każdym przypadku charakterystyka dyspersyjna minimalnego współczynnika załamania jest taka, jak pokazano na rys.2. Profil dyspersyjny maksymalnego współczynnika załamania jest w całym zakresie spektralnym przesunięty w górę o 0,1 w stosunku do profilu minimalnego. Ponadto przyjęto, że w każdej warstwie profil współczynnika ekstynkcji jest stały i taki, jak przedstawiony na rys.2 natomiast warstwa jest osadzona na podłożu ze szkła BK7 (Schott AG, Niemcy).



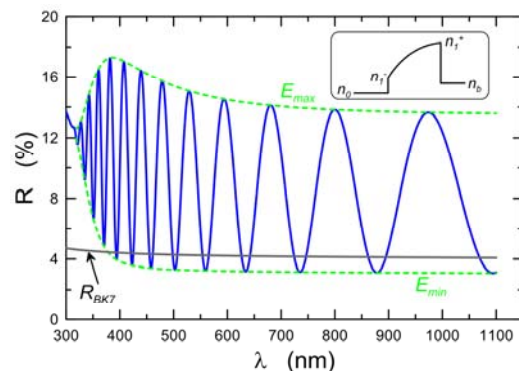
Rys.2. Zespolony współczynnik załamania utworzonej metodą zol-żel warstwy  $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2$  ( $\lambda=632.8\text{nm}$ ) [7]



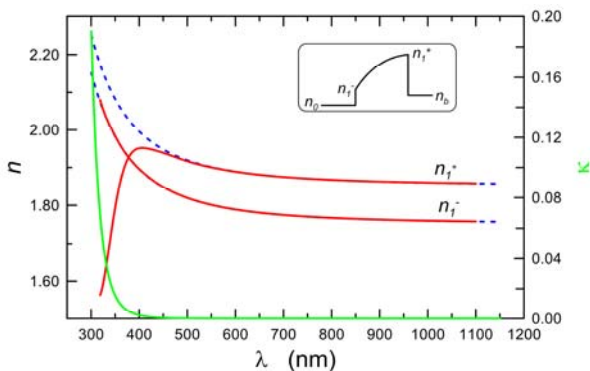
Rys.3. Rozważane profile współczynnika załamania warstwy ( $\lambda=632.8\text{nm}$ )

Na rys. 4 przedstawiono charakterystykę odbiciową, wyliczoną dla narastającego, wypukłego, parabolicznego profilu współczynnika załamania. Liniami przerywanymi wykreślono obwiednie charakterystyki odbiciowej  $E_{max}$ ,  $E_{min}$ , natomiast szarą linią wykreślono charakterystykę odbiciową podłoża  $R_{BK7}$ . Dla długości fal większych niż 400 nm minima charakterystyki odbiciowej, zgodnie z przewidywaniami dla tego profilu  $n$ , leżą poniżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{BK7}$ . Wyliczone współczynniki załamania  $n_1^-$ ,  $n_1^+$  z widma odbiciowego (rys.4) przedstawiono na rys.5. Liniami przerywanymi wykreślono przyjęte do obliczeń profile współczynnika załamania na granicznych powierzchniach warstwy, wykreślono również charakterystykę spektralną współczynnika ekstynkcji. Obserwuje się, że w całym zakresie spektralnym wyznaczony współczynnik załamania dla czołowej powierzchni warstwy

$n_1^-$  pokrywa się z przyjętym do obliczeń współczynnikiem załamania na tej powierzchni. W zakresie spektralnym powyżej 500 nm również wyliczony współczynnik załamania dla tylnej powierzchni warstwy  $n_1^+$  pokrywa się z przyjętym do obliczeń. Poniżej 500 nm, wraz ze zmniejszaniem się długości fali wyliczony współczynnik załamania  $n_1^+$  zaczyna coraz silniej odbiegać od przyjętego do obliczeń, co niewątpliwie jest efektem wzrostu współczynnika ekstynkcji materiału warstwy. W zakresie spektralnym poniżej 400 nm przestaje być spełnione założenie, że  $\kappa_1 \ll n_1$ .

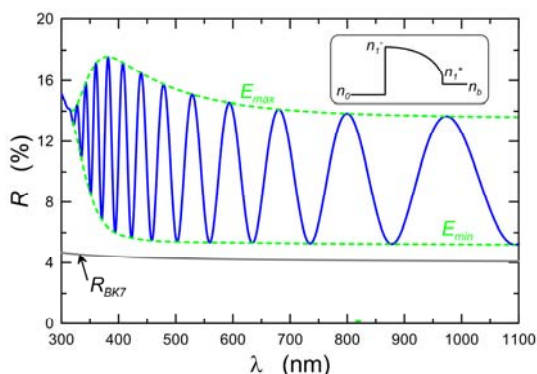


Rys.4. Charakterystyka odbiciowa warstwy o parabolicznym, narastającym i wypukłym profilu refrakcyjnym

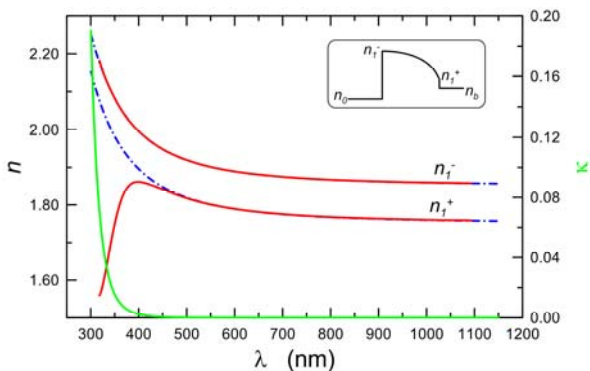


Rys.5. Wyznaczone współczynniki załamania na granicach warstwy wraz z profilami refrakcyjnymi przyjętymi do obliczeń

Na rys.6 przedstawiono widmo odbiciowe, wyliczone dla warstwy o parabolicznym, malejącym i wypukłym profilu współczynnika załamania. Liniami przerywanymi wykreślono obwiednie a szarą linią wykreślono charakterystykę odbiciową podłoża. Zgodnie z przewidywaniami minima widma odbiciowego leżą powyżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{BK7}$ . Wyliczone z obwiedni tego widma odbiciowego współczynniki załamania  $n_1^-$  i  $n_1^+$  wykreślone zostały na rys.7, gdzie liniami kropkowymi-przerywanymi wykreślono charakterystyki dyspersyjne uwzględnionych w obliczeniach współczynników załamania na granicznych powierzchniach warstwy.



Rys.6. Charakterystyka odbiciowa warstwy o parabolicznym, malejącym i wypukłym profilu refrakcyjnym



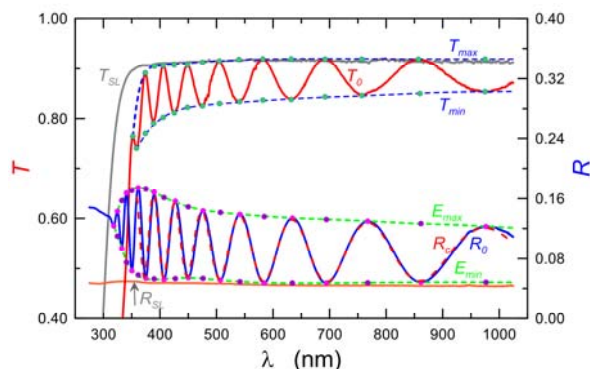
Rys.7. Wyznaczone współczynniki załamania na granicach warstwy wraz z profilami refrakcyjnymi przyjętymi do obliczeń

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

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

### Zastosowanie metody do struktury rzeczywistej

Prezentowaną metodę zastosowano do wyznaczenia współczynników załamania w warstwie rzeczywistej. Metodą zol-żel i techniką dip-coating wytworzona została warstwa, której wyniki badań są przedstawiane w niniejszym artykule. Użyto podłoża ze szkła sodowo-wapniowego. Pięciokrotnie nakładano warstwy zolu i każdorazowo usuwano warstwę z tej samej strony podłoża. Po każdorazowym nałożeniu warstwy zolu struktura była wygrzewana. W ten sposób wytworzono strukturę z warstwą znajdującą się tylko na jednej stronie podłoża. Umożliwiło to wyznaczenie dla celów porównawczych parametrów warstwy również z widma transmisyjnego metodą Manificiera [8]. Zarejestrowane widma transmisyjne  $T_0$  i odbiciowe  $R_0$  przedstawiono na rys.8. Liniami przerywanymi wykreślono obwiednie widma transmisyjnego  $T_{min}$  i  $T_{max}$ , oraz widma odbiciowego  $E_{min}$ ,  $E_{max}$ . Wykreślono również charakterystykę transmisyjną sodowo-wapniowego szkła podłożowego  $T_{SL}$  i jego charakterystyki odbiciowej  $R_{SL}$ . Już na podstawie przebiegów widma odbiciowego, jak i transmisyjnego można przypuszczać, że warstwa jest niejednorodna. Obwiednia  $E_{min}$  leży nieco powyżej charakterystyki odbiciowej podłoża  $R_{SL}$  a obwiednia  $T_{max}$  w górnym zakresie widma leży nieco powyżej charakterystyki transmisyjnej podłoża  $T_{SL}$ .

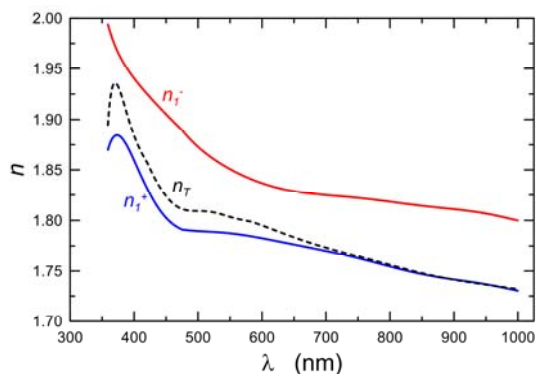


Rys.8. Charakterystyki odbiciowa  $R_0$  i transmisyjna  $T_0$  z zaznaczonymi obwiedniami oraz wyliczona charakterystyka odbiciowa  $R_c$

Wyliczone charakterystyki dyspersyjne współczynników załamania wykreślono liniami ciągłymi na rys.9. W całym zakresie spektralnym współczynnik załamania na powierzchni czołowej jest wyższy niż na tylnej powierzchni



( $n_1^- > n_1^+$ ). Dla długości fal powyżej 400 nm różnice współczynników załamania  $n_1^-$  i  $n_1^+$  mieszczą się w przedziale od  $\sim 0.05$  do  $\sim 0.1$ . Źródłem niejednorodności współczynnika załamania w przedstawianej strukturze niewątpliwie są naprężenia mechaniczne powstałe w procesach wielokrotnego nakładania warstw zolu i ich wygrzewania. Poprawiając te procesy można znacznie ograniczyć niejednorodność wytwarzanych warstw. Linia przerywaną wykreślono charakterystykę dyspersyjną współczynnika załamania, wyznaczoną metodą Manifacier'a [8]. Charakterystyka ta mieści się pomiędzy wyznaczonymi z widma odbiciowego ( $n_1^-, n_1^+$ ).



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

Należy jednakże pamiętać, że w metodzie Manifacier'a zakłada się, że warstwa jest jednorodna, co w tym przypadku nie jest spełnione. Niemniej występująca niejednorodność analizowanej warstwy nie spowodowała znacznych rozbieżności pomiędzy wynikami otrzymanymi naszą metodą i metodą Manifacier'a [8]. Bazując na wyznaczonych współczynnikach załamania  $n_1^-$  i  $n_1^+$ , z położenia maksimum w widmie odbiciowym wyliczono grubość warstwy wynoszącą  $d=966$  nm. Zakładając następnie, że profil współczynnika załamania jest liniowy, z współczynnikami załamania na powierzchniach granicznych równymi odpowiednio  $n_1^-$  i  $n_1^+$ , wyliczone zostało widmo odbiciowe  $R_c$ , które na rys.8 wykreślone zostało czerwoną linią przerywaną. Jak widać pokrywa się ono z eksperymentalnym widmem odbiciowym  $R_0$ , co można uznać za potwierdzenie poprawności wyznaczonych współczynników załamania na powierzchniach granicznych warstwy. Identyczne wyniki z naszymi dała metoda Martínez-Antón [9].

### Wnioski

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

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

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

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

### LITERATURA

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