

# Sol-Gel-Materialien für die optische Nachrichtenübertragung

---

## INHALT

1	EINLEITUNG.....	1
2	STAND DER TECHNIK .....	3
2.1	Wellenleiter.....	3
2.1.1	Anforderung an einen Lichtwellenleiter.....	4
2.1.2	Organische polymere Wellenleiter.....	7
2.1.3	Nanokomposite als wellenleitende Systeme .....	8
2.1.4	Anorganische wellenleitende Materialien.....	8
2.1.5	Der Sol-Gel-Prozeß zur Herstellung von wellenleitenden Systemen.....	10
2.1.5.1	Schichtausbildung auf Silizium-Wafern mittels Rapid Thermal Processing .....	11
2.1.5.2	Direct Laser Heating zur Herstellung hochverdichteter SiO <sub>2</sub> -Schichten .....	13
2.2	SiO <sub>2</sub> -Bufferschichten.....	15
2.3	Wellenleiterverstärker .....	17
2.3.1	Elektronische und optische Eigenschaften von Seltenen Erden Ionen.....	18
2.3.2	Verstärkung im 1,3 µm Bereich .....	19
2.3.3	Verstärkung im 1,5 µm Bereich .....	20
2.3.4	Ursachen einer ungenügenden Verstärkung .....	21
2.3.4.1	Ionen-Ionen-Wechselwirkungen .....	21
2.3.4.2	Multiphononenrelaxationsprozesse .....	22
2.3.5	Organische Verstärkungsmaterialien.....	23
2.3.6	Organisch-anorganische Verstärkungsmaterialien.....	24
2.3.7	Anorganische Wellenleiterverstärker .....	26

2.3.8	Synthese von verstärkenden anorganischen Materialien über den Sol-Gel-Prozeß.....	28
2.3.8.1	Neodym-dotierte Systeme.....	28
2.3.8.2	Erbium-dotierte Materialien.....	31
2.3.8.3	Sonstige Arbeiten .....	33
3	ZIELSETZUNG .....	34
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	36
4.1	Synthesen.....	36
4.1.1	Synthese von Matrixmaterialien für die Herstellung erbiumdotierter organisch-anorganischer Nanokomposite ..	36
4.1.2	Synthese von Erbiumisopropylat .....	37
4.1.3	Synthese von Erbiumkomplexen.....	38
4.1.3.1	Komplexierung mit Methacrylsäure .....	38
4.1.3.2	Komplexierung mit Acetessigsäureallylester .....	40
4.1.4	Erbium-dotierte Nanokomposite .....	41
4.1.4.1	Formkörper mit Erbiumacetessigsäureallylesterkomplex.....	41
4.1.4.2	Formkörper mit Erbiummethacrylsäurekomplex.....	43
4.1.5	Herstellung anorganischer Systeme durch Mehrfachbeschichtung .....	44
4.1.5.1	Synthese der SiO <sub>2</sub> -Buffersole .....	44
4.1.5.2	Synthese der dotierten Sole.....	45
4.1.5.2.1	Dotierung mit Titanoxid .....	45
4.1.5.2.2	Dotierung mit Aluminiumoxid .....	45
4.1.5.2.3	Dotierung mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid ....	46
4.1.6	Herstellung anorganischer Einfach- und Doppelschichten als wellenleitende Systeme.....	46
4.1.6.1	Synthese der SiO <sub>2</sub> -Bufferschichten.....	46
4.1.6.2	Synthese der dotierten Schichten .....	49
4.1.6.2.1	Dotierung mit Aluminiumoxid .....	49
4.1.6.2.2	Dotierung mit Aluminiumoxid und Bleioxid .....	51
4.1.6.2.3	Dotierung mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid ....	51
4.2	Beschichtungstechnik .....	54

4.2.1 Spin-Coating .....	54
4.2.2 Dip-Coating.....	56
4.3 Verdichtung von Schichten.....	56
4.3.1 Verdichtung mittels Rapid Thermal Annealing .....	56
4.3.2 Direct Laser Writing zur Herstellung von Streifenwellenleitern .....	57
4.4 Charakterisierungen.....	59
4.4.1 Chemische Analyse.....	59
4.4.2 UV-VIS-NIR-Messungen.....	59
4.4.3 IR-Messungen .....	59
4.4.4 Röntgendiffraktometrie.....	60
4.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie .....	60
4.4.6 Rasterelektronenmikroskopie .....	61
4.4.7 Charakterisierung optischer Eigenschaften .....	61
4.4.7.1 Ellipsometermessungen.....	61
4.4.7.2 Dämpfungsmessungen .....	64
4.4.7.3 Fluoreszenzuntersuchungen der mit Erbium dotierten Materialien.....	64
4.4.8 DTA-TG-Messungen.....	65
4.4.9 Schichtdickenbestimmung .....	65
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION .....	67
5.1 Einbau von Erbium in Nanokomposite.....	67
5.1.1 Herstellung und Charakterisierung geeigneter Matrixmaterialien für Er <sup>3+</sup> dotierte-Nanokomposite .....	67
5.1.2 Einbau von Erbiumkomplexen in eine organisch-anorganische Matrix.....	73
5.1.2.1 Synthese und Charakterisierung der Komplexe.....	73
5.1.2.1.1 Synthese von Erbiumisopropylat .....	74
5.1.2.1.2 Komplexierung mit Acetessigsäureallylester.....	78
5.1.2.1.3 Komplexierung mit Methacrylsäure .....	82

5.1.2.2	Herstellung und Charakterisierung von Formkörpern mit eingelagerten Erbium-Komplexen.....	86
5.1.2.2.1	Formkörper mit eingelagertem Erbium-Methacrylsäure-Komplex.....	86
5.1.2.2.2	Formkörper mit eingelagertem Erbium-Acetessigsäureethylester-Komplex.....	88
5.1.2.2.3	Fluoreszenzuntersuchungen an den Formkörpern.....	89
5.1.2.3	Zusammenfassung.....	90
5.2	Herstellung anorganischer Systeme durch Mehrfachbeschichtung mittels Flash-Annealing auf Si-Wafer und deren Verwendung als Wellenleiter .....	91
5.2.1	Herstellung der SiO <sub>2</sub> -Bufferschichten .....	92
5.2.1.1	Entwicklung eines Rapid Thermal Annealing Programms.....	92
5.2.1.2	Bestimmung der Brechzahl und der Schichtdicke....	97
5.2.2	Synthese dotierter Schichten.....	101
5.2.2.1	Dotierung mit Titanoxid und mit Aluminiumoxid.....	101
5.2.2.2	Dotierung der Schichten mit Erbium.....	105
5.2.3	Herstellung von Buffer-Core-Schichtsystemen.....	107
5.2.3.1	IR-Messungen und OH-Gehalt .....	108
5.2.3.2	Charakterisierung optischer Eigenschaften.....	112
5.2.3.2.1	Dämpfungsmessungen.....	112
5.2.3.2.2	Fluoreszenzuntersuchungen der Erbium-dotierten Beschichtungen.....	114
5.2.4	Zusammenfassende Diskussion .....	114
5.3	Synthese anorganischer Einfach- bzw. Doppelschichten zur Herstellung von wellenleitenden Systemen.....	116
5.3.1	Solsynthese der Bufferschichten und Beschichtungstechnik.....	116
5.3.1.1	Entwicklung eines Verdichtungsprogramms.....	123
5.3.1.2	OH-Gehalt der Schichten.....	128
5.3.1.3	Brechzahl und Schichtdicke .....	131
5.3.1.4	Rapid Thermal Annealing.....	136
5.3.2	Zusammenfassung .....	138
5.3.3	Synthese von dotierten Schichten .....	139
5.3.3.1	Dotierung der Schichten mit Aluminiumoxid.....	139

5.3.3.2	Dotierung der Schichten mit Bleioxid (passive Schichten) .....	144
5.3.3.2.1	Solsynthese und Schichtapplikation .....	144
5.3.3.2.2	Entwicklung eines Verdichtungsprogramms .....	145
5.3.3.2.3	Brechzahlbestimmung an den Schichten .....	146
5.3.3.2.4	IR- Untersuchungen und OH-Gehalt der passiven Schichten .....	148
5.3.3.2.5	Dämpfungsmessungen an den passiven Schichten .....	149
5.3.3.3	Einbau von Erbium (aktive Schichten) .....	153
5.3.3.3.1	Solsynthese und Schichtherstellung .....	153
5.3.3.3.2	Verdichtung der Schichten .....	154
5.3.3.3.3	Rapid Thermal Annealing der erbiumdotierten Schichten .....	157
5.3.3.3.4	IR-Untersuchungen an den wellenleitenden Schichten .....	160
5.3.3.3.5	Fluoreszenzuntersuchungen an erbiumdotierten Schichten .....	163
5.3.3.4	Direct Laser Writing .....	165
5.3.3.5	Zusammenfassende Diskussion .....	167
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....	170
7	MATERIALIEN UND METHODEN .....	172
7.1	Chemikalienverzeichnis .....	172
7.2	Geräte .....	174
8	LITERATURVERZEICHNIS .....	176

## 1 EINLEITUNG

Nachrichten werden physikalisch durch Signale repräsentiert. Elektrische Signale sind für Nachrichtenübertragung geeignet, so daß bis vor etwa 15 Jahren Nachrichtentechnik mit elektrischer Nachrichtentechnik gleichgesetzt werden konnte. Innerhalb weniger Jahre setzte sich auf vielen Gebieten der Nachrichtenübertragung die optische Signaldarstellung durch. Sie besitzt eine hohe Störsicherheit und kann hohe Datenmengen bei großen Übertragungsraten bewältigen.

Die optische Nachrichtentechnik beruht auf der Lichtleitung in Wellenleitern, wobei diese Wellenleiter gleichzeitig aktive Aufgaben übernehmen können. Der Erfolg der optischen Nachrichtentechnik basiert hauptsächlich auf der Entwicklung neuartiger dämpfungsarmer Lichtwellenleiter und Verstärkungsmaterialien mit hoher Effektivität.

Als Wellenleitersysteme unterscheidet man in der Praxis Fasern und planare Wellenleiter. Die planaren Wellenleiter stellen hierbei eine Alternative zu den Fasern dar. Ein großer Vorteil der planaren Wellenleiter gegenüber dem Fasersystem ist die größere Materialauswahl, da man sich nicht mehr auf solche Substanzen beschränken muß, die sich zu optischen Fasern verarbeiten lassen.

Optische planare Wellenleiter können als planare Schicht (Schichtwellenleiter) oder als wellenleitender Kanal (Streifenwellenleiter) ausgebildet werden. In der Praxis werden die verwendeten planaren Strukturen mit aufwendigen Verfahren, wie der Vapor Deposition Technique, der Flame Hydrolysis und dem Aufspütern hergestellt. Die genutzten Wellenlängenbereiche resultieren aus der bestehenden Glasfaserkommunikationstechnik. Ein genutzter Bereich liegt beim Dispersionsminimum der Glasfaser, das sich bei 1300 nm befindet. In diesem Bereich wird die maximal verwendbare Wellenleiterlänge nur durch die Dämpfung bestimmt. Der zweite Bereich liegt bei 1550 nm. Dort besitzt die Glasfaser das Dämpfungsminimum, und die größte Übertragungsstrecke wird durch die Materialdispersion begrenzt.

In die passive Matrix können optisch aktive Komponenten eingebaut werden, die die internen Verluste kompensieren und als Verstärker arbeiten. Der Einbau von Ionen aus der Gruppe der seltenen Erden in eine geeignete Matrix eröffnet die Möglichkeit, durch dieses neue Material eine Verstärkung -gemäß eines Laserprinzips- des eingestrahnten Lichts geeigneter Wellenlänge zu erzielen. So führt

der Einbau von Erbium<sup>3+</sup> zu Verstärkern, die bei einer Wellenlänge von 1550 nm arbeiten. Verstärker, die bei 1300 nm arbeiten, sind in der Literatur ebenfalls erwähnt und werden durch den Einbau von Praseodym<sup>3+</sup> in eine Matrix realisiert.

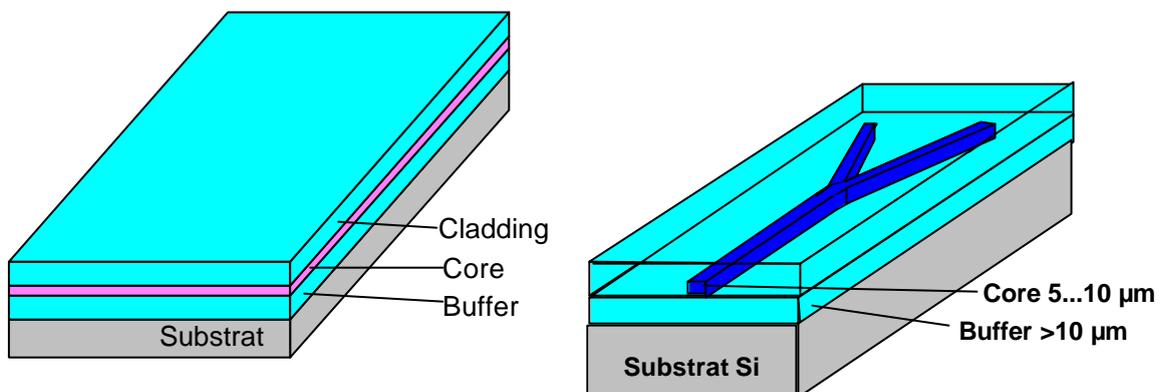
Als Alternative zur Herstellung der wellenleitenden Materialien und der verstärkenden Materialien bietet sich der Sol-Gel-Prozeß an. Der Sol-Gel-Prozeß bietet im Vergleich zu den herkömmlichen Verfahren wesentliche Vorteile. Die Auftragung der Materialien kann als Schichten erfolgen, ebenso ist die Herstellung von Formkörpern möglich. Der Einbau von geeigneten Ionen zur Herstellung von verstärkenden Materialien gestaltet sich über den Sol-Gel-Prozeß problemlos. Im Vergleich zu den herkömmlichen Synthesemethoden erhält man homogene Materialien mit hohen Dotierungskonzentrationen.

Weiterhin kann eine Strukturierung der Materialien direkt nach der Abscheidung der Schicht auf einem gewünschtem Substrat vor der Aushärtung durch Verfahren wie Direct Laser Writing oder Embossing erfolgen.

## 2 STAND DER TECHNIK

### 2.1 Wellenleiter

Die optische Verbindungstechnik beruht auf der Lichtleitung in Wellenleitern, wobei diese Wellenleiter durch geeignete Dotierung gleichzeitig aktive Aufgaben übernehmen können. Optische Wellenleiter können als planare Schicht (Schichtwellenleiter) oder als wellenleitender Kanal (Streifenwellenleiter) ausgebildet werden.



**Bild 1: Schema eines Schichtwellenleiters (links) und eines Y-Verzweigers (rechts).**

Im wesentlichen besteht ein Lichtwellenleiter aus einer untenliegenden, niedrigbrechenden Schicht, auch Buffer genannt. Darüber liegt eine höherbrechende, lichtführende Kernregion, core genannt. Dieser Bereich ist wiederum durch eine obere Mantelschicht, cladding genannt, abgedeckt. Charakteristisch für beide Regionen sind ihre Brechzahlen. Bezeichnet man die Brechzahl im Kern mit  $n_1$  und  $n_2$  für die Brechzahl der Ummantelung, so gilt  $n_1 > n_2$ , so daß elektromagnetische Wellen im Innern des Kerns durch fortgesetzte Totalreflexion an der Grenzschicht zwischen Kern und Mantel geleitet werden können.

Die Dimension eines Wellenleiters (Querschnitt bzw. Schichtdicke) muß mindestens in der Größenordnung einiger optischer Wellenlängen liegen. Der Übergang des Brechungsindex von der Bufferschicht zur wellenleitenden Schicht kann entweder abrupt (Stufenindex) oder graduell (Gradientenindex) erfolgen. Je nach

Wellenleiterdicke und Brechzahldifferenz zwischen Wellenleiter und Umgebung können sich sehr verschiedene Lichtstrahlen (Moden) unter verschiedenen Reflexionswinkeln ausbreiten. Bei einer ausreichend dünnen wellenleitenden Schicht ist nur noch ein Strahl, der sogenannte Grundmodus (Monomode), ausbreitungsfähig. Für die integrierte Optik geeignete Materialien müssen die Anforderungen an die Formgebarkeit zu Wellenleitergeometrien und an ausreichend geringe Dämpfung (0,5 dB/cm) bei der Arbeitswellenlänge erfüllen.

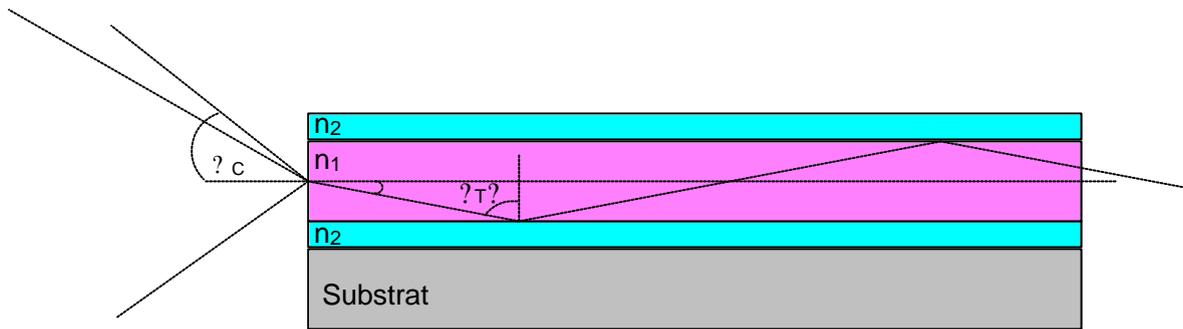
Der Einbau von Ionen aus der Gruppe der seltenen Erden in eine geeignete Matrix eröffnet die Möglichkeit, durch dieses neue Material eine Verstärkung des eingestrahlten Lichts von geeigneter Wellenlänge zu erzielen. Diese Art von aktiven optischen Materialien werden in der Praxis als Wellenleiterverstärker bezeichnet.

Als optisch passive Trägermaterialien eignen sich unter anderem Silizium und Kieselglas. Der entscheidende Vorteil einer integrierten Optik auf Silizium ist die Möglichkeit, optische Schaltkreise mit der integrierten Mikroelektronik in Silizium auf einem gemeinsamen Substrat kombinieren zu können. Silizium-Wafer sind in einer hohen Anzahl erhältlich, relativ kostengünstig und besitzen eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit. Bei der Verwendung von Silizium als Substrat muß es mit einer ausreichend dicken  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht gecoatet werden, auf die die wellenleitende Schicht aufgebracht wird. Bei der Verwendung von Kieselglas als passives Trägermaterial entfällt die Beschichtung mit der Bufferschicht.

Als wellenleitende Materialien sind in der Literatur rein anorganische und organische Materialien bekannt.

### **2.1.1 Anforderung an einen Lichtwellenleiter**

Lichtwellenleiter bestehen aus einem niedrigbrechenden Mantelbereich mit der Brechzahl  $n_2$  und einem hochbrechenden Kernbereich mit der Brechzahl  $n_1$ . Die Wellenleitung in einem Lichtwellenleiter beruht auf dem Prinzip der fortgesetzten Totalreflexion. Elektromagnetische Wellen werden im Innern des Kerns durch Totalreflexion weitergeleitet.



**Bild 2: Schema der fortgesetzten Totalreflexion eines Lichtstrahls in einem Schichtwellenleiter**

Für den Winkel, bei dem Totalreflexion auftritt, gilt [1]:

**Gleichung 1:**  $\alpha_T = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$  wobei  $\alpha_T =$  Grenzwinkel für Totalreflexion

Für alle Strahlen, die unter einem Winkel  $\alpha > \alpha_T$  auf die Grenzschicht auftreffen, tritt also Totalreflexion ein. Da bei parallelen Begrenzungsflächen des Kerns der Winkel erhalten bleibt, wird der Strahl zickzackförmig durch den Kern geführt und kann diesen nicht verlassen.

Für die Lichteinkopplung muß man die Stirnfläche des Wellenleiters betrachten. Für die Stirnfläche gilt [2]:

**Gleichung 2:**

$$n_0 \sin \alpha = n_1 \sin (90 - \alpha_T)$$

$$n_0 \sin \alpha = n_1 \cos (\alpha_T)$$

$$N_A = n_0 \sin \alpha = n_1 (1 - \sin^2 \alpha_T)^{1/2}$$

$$N_A = n_0 \sin \alpha = n_1 (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

Den Winkel  $\alpha$  bezeichnet man als Akzeptanzwinkel; für ihn ist eine Lichteinkopplung möglich.  $N_A$  bezeichnet man als numerische Apertur des Lichtwellenleiters. Sie ist eine charakteristische Größe des Wellenleiters. Je größer ihr Wert, desto größer ist der Akzeptanzwinkel und desto einfacher ist die Einkopplung von Licht in die Faser.

Wie aus beiden Gleichungen ersichtlich ist, spielt der relative Brechzahlunterschied  $\Delta n$  eine wichtige Rolle. Er wird aus Gleichung 3 bestimmt, wobei  $n_1 > n_2$  und  $n_1 - n_2 \ll n_1$ .

**Gleichung 3:** 
$$\beta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1} \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1}$$

Die bisherige Betrachtung war rein strahlenoptisch. Wegen der Wellennatur des Lichtes sind nun in einer vorgegebenen Geometrie nicht unendlich viele Ausbreitungsmöglichkeiten innerhalb des Wellenleiters gegeben, sondern nur diskret viele. Diese werden als Moden bezeichnet und können im einfachsten Fall als mögliche Zickzackbahnen im Kern verstanden werden. Je nach Wellenleitergeometrie und Brechzahldifferenz zwischen leitender Schicht und Mantel können sich verschiedene Moden ausbreiten. Die einzelnen Moden unterscheiden sich dabei durch unterschiedliche Reflexionswinkel, wobei sich diese Wellen in einen axialen und einen transversalen Anteil aufspalten lassen. Der transversale Anteil wird an der Grenzfläche reflektiert und erhält dabei eine Phasenänderung  $\pi$ . Die Phasenänderung pro Periode  $2\pi$  ist ein ganzzahliges Vielfaches von  $\pi$ . Also ist

**Gleichung 4:** 
$$2\pi N = \beta L$$
 wobei  $N=0,1,2,3,\dots$  = Modenzahl

Die Mode mit  $N = 0$  wird als Grundmodus bezeichnet. Man kann nun den Kernradius  $a$  und den Brechzahlunterschied  $\Delta n$  so wählen, daß nur noch die Leitung dieses Grundmodus möglich ist. Ein solcher Leiter wird dann als Monomode-Wellenleiter oder „Single Mode Wave Guide“ bezeichnet.

Mit Gleichung 5 läßt sich die maximale Modenzahl  $N_m$  bestimmen.

**Gleichung 5:** 
$$N_m = T/(\pi/2)$$

mit  $T = k_0 \cdot a \cdot (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$

wobei  $k_0$  = Phasenkonstante

$a$  = Wellenleiterradius

Für eine monomode Wellenleitung ergibt sich:

**Gleichung 6:** 
$$T < \pi/2$$

Der relative Brechzahlunterschied wird bei Monomodefasern sehr klein gewählt (Größenordnung 0,005), so daß nur ein geringer Unterschied zwischen Kern und Mantel besteht. Für einen gegebenen Wellenleiter gibt es eine Grenzwellenlänge

in dem eine Monomodewellenleitung möglich ist [3]. Der Wert 2,405 kann durch wellentheoretische Analyse gefunden werden, worauf hier nicht länger eingegangen werden soll.

**Gleichung 7:** 
$$2,405 \approx \frac{2n_1 \sqrt{2}}{2,405}$$

Man kann aus Gleichung 7 bei einem gegebenen Brechzahlunterschied und einer Brechzahl des Wellenleiterkerns den geforderten Kerndurchmesser für eine Monomodewellenleitung bei einer bestimmten Wellenlänge berechnen.

In [4] wird folgende Gleichung angegeben, um den Spektralbereich, in dem Monomodewellenleitung möglich ist, bei gegebenem relativen Brechzahlunterschied und gegebener Dicke der wellenleitenden Schicht zu berechnen.

**Gleichung 8:** 
$$1,4 \approx \frac{2n_1 \sqrt{2}}{2,4} \approx 2,4$$

Bei bekanntem Spektralbereich kann bei bekanntem relativem Brechzahlunterschied ein Intervall der Dicke der wellenleitenden Schicht berechnet werden, in dem Monomodewellenleitung theoretisch möglich ist.

### 2.1.2 Organische polymere Wellenleiter

Organische polymere Wellenleiter zeichnen sich durch geringe Produktionskosten und gute Photostrukturierbarkeit aus. Amorphe und im Sichtbaren und der NIR-Region transparente Polymere wie Polymethylmethacrylat (PMMA), substituierte Polysilane, Polystyrol, Polyvinylacetat und Polycarbonat werden bereits technisch erfolgreich eingesetzt [5, 6]. Zur Synthese eines solchen Wellenleiters wird PMMA mit einem Photostarter versetzt und der Lack mittels Spin-Coating auf optische Gläser oder auf Silizium-Wafer, die mit einer SiO<sub>2</sub>-Bufferschicht beschichtet sind, aufgebracht. Die Schichtdicke beträgt zwischen 3 und 5 µm. Die Aushärtung dieser Materialien erfolgt durch UV-Licht [7]. Ein Vorteil dieser Materialien ist ihre niedrige Dämpfung (0,1 dB/cm) [8]. Die Dämpfung in den organischen Materialien wird hauptsächlich durch C-H-Oberschwingungen und Kombinationen von Stretch-Oberschwingungen mit Deformationsschwingungen sowie durch Rayleighstreuung verursacht. Durch Perfluorieren, Perchlorieren oder Deuterieren des

PMMA wird die Dämpfung, die durch die C-H Oberschwingungen und Kombinationen aus Oberschwingungen mit Stretch- und Deformationsschwingungen bedingt ist, reduziert [9, 10]. So konnte die Dämpfung auf 100 dB/km reduziert werden [10]. Ein gravierender Nachteil dieser Materialien besteht in ihrer geringen thermischen Stabilität.

### **2.1.3 Nanokomposite als wellenleitende Systeme**

Eine Alternative zu den organischen Polymeren als optische wellenleitende Materialien stellen anorganisch-organische Kompositmaterialien dar. Die Herstellung dieser maßgeschneiderten Materialien erfolgt über den Sol-Gel-Prozeß. Der Sol-Gel-Prozeß stellt einen Syntheseprozess dar, bei dem ausgehend von Monomeren, Oligomeren oder Kolloiden über einen Polykondensationsschritt anorganische nichtmetallische Werkstoffe durch Ausbildung eines anorganischen Netzwerkes hergestellt werden. Die Verdichtung der organisch-anorganischen Kompositwerkstoffe erfolgt bei relativ geringen Temperaturen bis ca. 150 °C. Ein Beispiel für ein Kompositmaterial, das viele Anforderungen für optische Anwendungen erfüllt, ist das MPTS/Zr/MAS-System. Als Ausgangsmaterialien werden Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacrylsäure und Zirconpropoxid verwendet. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese ist in [11] gegeben. Durch die Variation an Zircon-Methacrylsäurekomplex kann die Brechzahl zwischen 1,52 und 1,54 eingestellt werden. Die Schichten zeigen gute Haftung und hohe optische Transparenz im Sichtbaren und im nahen Infrarotbereich. Mittels Prismenkopplung werden Dämpfungswerte  $< 1$  dB/cm bei 632,8 nm gemessen. Ein weiterer Vorteil ist die mögliche Strukturierbarkeit des Materials z.B. durch Laserdirektschreiben oder Embossing [12, 13].

Neben der Möglichkeit, rein passive Komponenten herzustellen, bietet diese Materialklasse die Möglichkeit, durch Dotierung mit Ionen oder anderen Komponenten als aktive Bauteile in optischen Systemen zu dienen. Ein Nachteil dieser Materialien besteht jedoch in ihrem nicht vermeidbaren OH-Gehalt, der einen hohen Beitrag zur Dämpfung der wellenleitenden Materialien beiträgt.

### **2.1.4 Anorganische wellenleitende Materialien**

Als optische anorganische Materialien sind in der Literatur planare Strukturen und Fasern auf Silikatbasis bekannt. Die Synthese der Fasern verläuft ausgehend von

vier unterschiedlichen, auf CVD (Chemical Vapor Deposition) -Technologien basierenden Prozeßlinien, wie die Outside Vapor Deposition (OVD), die Vapor-phase Axial Deposition (VAD), die Modified CVD (MCVD) und die Plasma activated CVD (PCVD). Die CVD-Routen verwenden gleichermaßen Siliziumtetrachlorid und Sauerstoff als flüchtige und gasförmige Ausgangsmaterialien für die Abscheidung von  $\text{SiO}_2$ , wobei in einer thermisch- oder plasmaaktivierten Reaktionszone eine Umsetzung von Siliziumtetrachlorid zu Siliziumdioxid stattfindet und das gebildete  $\text{SiO}_2$  auf geeignete Substratoberflächen abgeschieden wird. Der Brechungsindex des abgeschiedenen Materials kann gezielt variiert werden, indem der Gasphase zusätzliche Dotierungen mit höherbrechenden Komponenten beigemischt und deren Reaktionsprodukte simultan mit dem  $\text{SiO}_2$  abgeschieden werden [4]. Weitere Herstellungsprozesse sind das Aufspütern, die Flame Hydrolysis, die Ionendiffusion und die MeV-Ionenimplantation. Auf eine detaillierte Beschreibung der Verfahren soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Durch diese Prozesse erhält man Materialien von hoher Homogenität. Nachteilig an diesen Systemen ist ihre teure und aufwendige Herstellung durch die obengenannten Verfahren. [4, 14-21].

Eine weitere Klasse der optischen anorganischen Materialien stellen Phosphatgläser und Fluoridphosphatgläser dar. Die Synthese dieser Gläser erfolgt durch Schmelzen geeigneter Ausgangsverbindungen; oft war ein Arbeiten in wasser- und sauerstofffreier Atmosphäre notwendig. Diese Technik wird in der Literatur als "in situ oxidation technique" bezeichnet [22].

In [23] werden verschiedene Gläser als optische Materialien vorgestellt. Es handelt sich hierbei um Phosphat-, Fluorophosphat- und Schwermetallfluoridgläser. Eine genaue Synthesevorschrift wurde nicht gegeben. Es wurden weiterhin Ge/P und Al/P dotierte Silikatfasern diskutiert. Eine Entwicklung dieser passiven Materialien ereignete sich in Bezug auf eine mögliche Dotierung der Matrix mit Ionen aus der Gruppe der seltenen Erden.

In [24] ist ein Überblick über verschiedene Gläser gegeben. Es handelt sich hauptsächlich um Fluorid-, Chalkogenid- und Silikatgläser mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Diese Gläser finden Anwendung als Kern in einem Wellenleiter; sie erlauben ebenso eine Verarbeitung zu Fasern.

Die bisher vorgestellten optischen Materialien zeichnen sich durch eine aufwendige und teure Synthese aus. Eine Alternative hierzu stellt die Synthese von anorganischen wellenleitenden Schichtsystemen über den Sol-Gel-Prozeß dar. Der Sol-Gel-Prozeß ist eine ideale Syntheseroute, um hochqualitative dünne

Schichten und Formkörper aus oxidischen Gläsern herzustellen. Die Precursorlösungen werden gemischt oder unter Rückfluß erhitzt, in Formen gegeben oder Beschichtungen mittels Spin-Coating oder Dip-coating auf die entsprechenden Substrate aufgebracht. Die Laborausstattung ist im Vergleich zu den oben genannten Syntheseverfahren günstig. Aufgrund dieser Vorteile untersuchten einige Wissenschaftler die Herstellung von Wellenleitern über den Sol-Gel-Prozeß.

### **2.1.5 Der Sol-Gel-Prozeß zur Herstellung von wellenleitenden Systemen**

Mehrere Autoren befassen sich mit der Herstellung von wellenleitenden Schichten auf der Basis anorganischer Sol-Gel-Materialien, wobei sich in allen Fällen das Problem der geringen Schichtdicke stellt, die pro Beschichtungsvorgang erzielbar ist [25-33].

Bei der Ausbildung von anorganischen Sol-Gel-Schichten führt das Verdunsten der Lösungsmittel beim Sol-Gel-Übergang und im weiteren Verlauf der thermischen Verdichtung das Ausbrennen restlicher Organik und das Kollabieren daraus resultierender Nanoporen zur Schrumpfung der Beschichtung, die aufgrund der chemischen Bindung zum Substrat nur in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche erfolgen kann.

Daraus resultieren mechanische Spannungen in der Beschichtung und an der Grenzfläche zum Substrat, die neben der Schrumpfung der sich verdichtenden Beschichtung aus von der thermischen Ausdehnung von Substrat und Beschichtung beim Aufheiz- bzw. Abkühlvorgang bestimmt werden. Vereinfachende theoretische Betrachtungen von Lange [34] zeigen, daß diese Spannungen mit der Schichtdicke wachsen, so daß sich für alle bekannten Schichtsysteme eine Schichtdicke von ca. 1 µm ergibt, oberhalb derer keine rißfreien Beschichtungen ausgebildet werden können. Dabei werden jedoch Spannungsrelaxationsprozesse (Erhöhung der Flexibilität im Gel bzw. Xerogel durch Inhibierung einer raschen dreidimensionalen Vernetzung) nicht berücksichtigt. Maßnahmen zur Verringerung der durch die Schrumpfung hervorgerufenen Spannungen (Erhöhung des Feststoffgehalts im Sol, Hydrophobierung der Poren im Gel) werden dabei nicht beachtet. Eine Erhöhung der Schichtdicke kann weiterhin durch Mehrfachbeschichtungen erzielt werden.

1992 berichteten Roncone et al. von Sol-Gel-basierten Wellenleitern [35]. Die wellenleitende Schicht besteht aus einer dünnen  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Schicht. Eine detailliertere Beschreibung der Herstellung von Wellenleitern wurde von Weisenbach gegeben [36]. Die Synthese des Wellenleiters erfolgt ausgehend von Tetraethoxysilan (TEOS) und Titanalkoxid, das mit wäßriger Säure hydrolysiert wird. Zur Hydrolysekontrolle des hydrolyseempfindlichen Titanalkoxids werden Komplexbildner zugesetzt.

Eine Synthesemethode für die Herstellung von  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  wellenleitenden Systemen mit der Katalyse von Siliziumtetrachlorid wurde von Yang et al. entwickelt. Die Wellenleiter zeichnen sich durch eine geringe Dämpfung von  $< 0,2$  dB/cm aus. Die größte Schichtdicke, die erzielt wurde, lag jedoch nur bei  $1,3 \mu\text{m}$ . Da die Dämpfung bei einer Wellenlänge von  $514 \text{ nm}$  bestimmt wurde, können keine Aussagen über Dämpfungswerte bei den Wellenlängen von  $1,3 \mu\text{m}$  oder  $1,55 \mu\text{m}$  gemacht werden [37].

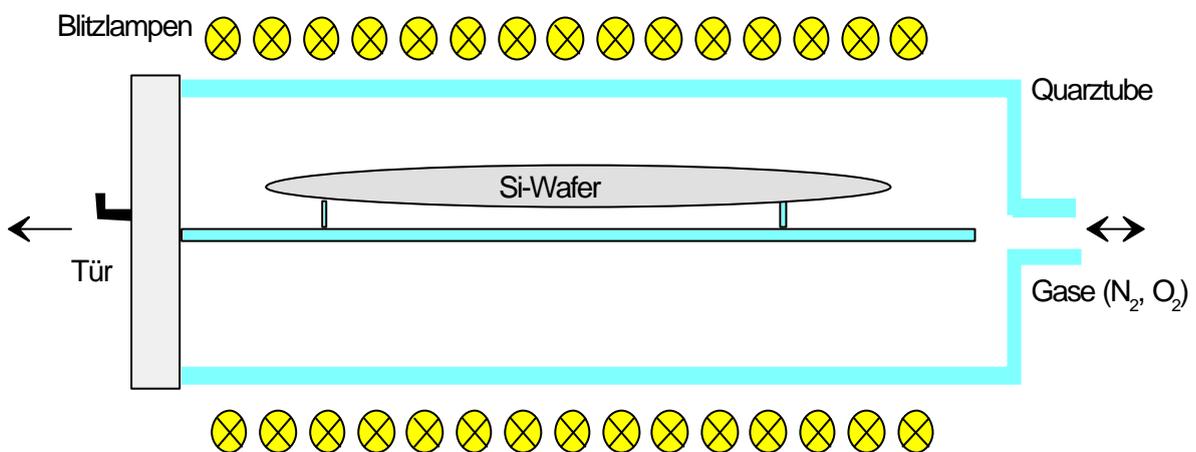
1993 entwickelten Holmes, Syms, Li und Green Sol-Gel-Wellenleiter auf Silizium. Die Wellenleiter wurden durch Aufbringen einer mit  $\text{TiO}_2$  dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf eine dicke  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht hergestellt. Als passives Trägermaterial dient Silizium. Die mit  $\text{TiO}_2$  dotierte wellenleitende Schicht besitzt  $\text{TiO}_2$ -Konzentrationen von  $7,25 \text{ mol-\%}$  und wurde bei  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  verdichtet. Die hohen Streuverluste in der Schicht werden vermutlich durch eine Kristallisation von  $\text{TiO}_2$  (Rutil oder Anatas) bedingt. Weiterführende Versuche bestehen in der Verwendung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  anstatt  $\text{TiO}_2$  als brechzahlerhöhende Komponente, um die Streuverluste, die sich aus der Kristallisation des  $\text{TiO}_2$  ergeben, zu vermeiden. Eine hohe Schichtdicke ( $> 10 \mu\text{m}$ ) wurde durch iterative Beschichtung des Wafers mit anschließendem Rapid Thermal Annealing (RTA) in einem Rapid Thermal Annealer erzielt [27].

### **2.1.5.1 Schichtausbildung auf Silizium-Wafern mittels Rapid Thermal Annealing**

Ein wesentlicher Vorteil des Rapid Thermal Annealings besteht darin, daß der Spannungszustand in den Beschichtungen über das Temperatur-Zeit-Programm eingestellt werden kann. In [27] untersuchten Syms et al. die Bildung von Zug- und Druckspannungen in Schichten, die bei unterschiedlichen Temperaturen annealt wurden. Bei Schichten mit Zugspannungen war eine Rißbildung oder ein komplettes Ablösen der Schicht zu erkennen. Durch die Ausbildung von Druckspannungen war ein weiteres iteratives Beschichten möglich. In [32] wird gezeigt, daß es eine kritische Annealing-Temperatur gibt. Bei Schichten, die unter

der kritischen Annealing-Temperatur verdichtet wurden, ist eine Ausbildung von Zugspannungen erkennbar; die Schichten reißen. Die Schichten, die bei der kritischen Annealing-Temperatur verdichtet wurden, zeigen keine Spannungen; eine weitere Beschichtung ist jedoch nicht möglich. Eine weitere Erhöhung der Annealing-Temperatur führt zu Druckspannungen in der Schicht, so daß eine weitere Beschichtung möglich ist.

Folgendes Bild zeigt den schematischen Aufbau der Probenkammer eines Rapid Thermal Annealers.



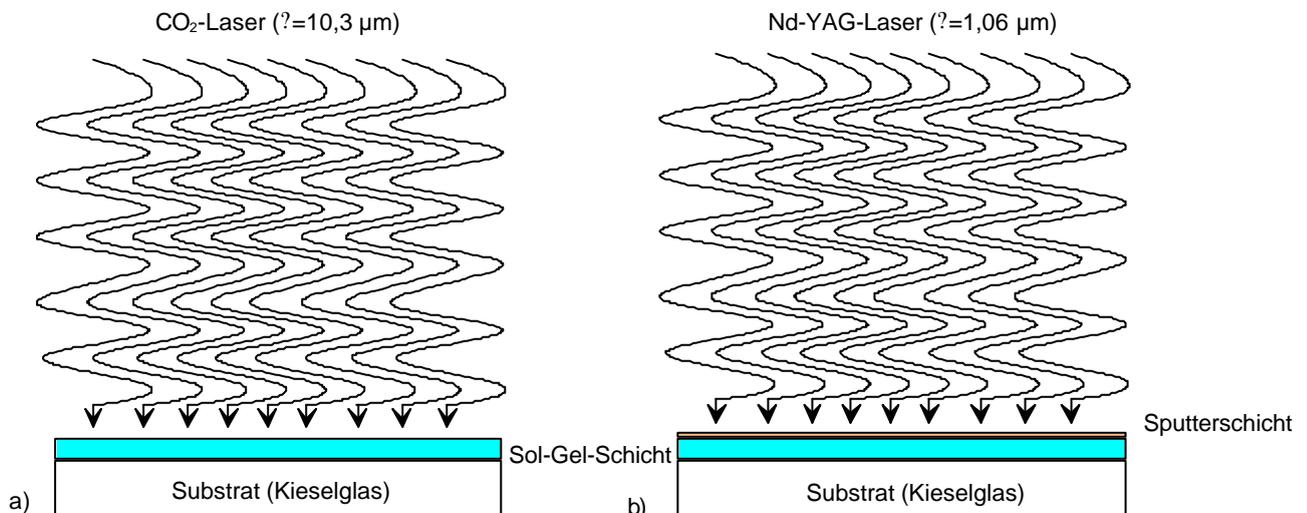
**Bild 3: Schematischer Aufbau der Probenkammer eines Rapid Thermal Annealers**

Der Prozeß des Rapid Thermal Annealings wurde von Holmes und Syms ständig weiterentwickelt [26-33]. Um eine Gesamtschichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  zu erreichen, müssen jedoch etwa 100 Einzelschichten nacheinander auf den Silizium-Wafer mittels Spin-Coating aufgebracht und verdichtet werden, da pro Verdichtungsvorgang nur eine Schichtdicke von ca. 100 nm erreicht wird. Diese große Anzahl von Wiederholungen senkt zum einen die Rentabilität dieses Verfahrens, zum anderen wird dadurch die Zahl der Verunreinigungen oder Fehlstellen erhöht.

### 2.1.5.2 Direct Laser Heating zur Herstellung hochverdichteter SiO<sub>2</sub>-Schichten

Der Einsatz von Laserstrahlung zur Verdichtung von Sol-Gel-Schichten für die Herstellung von wellenleitenden Strukturen ist ein Arbeitsgebiet, dem derzeit hohe Aufmerksamkeit geschenkt wird. Wesentliche Vorteile des Direct Laser Heating bestehen in der großen Flexibilität, in der hohen Zuverlässigkeit, Reproduzierbarkeit und der geringen Fehlerquote. Weiterhin besteht die Möglichkeit zur Integration in einen vollautomatisierten Fertigungsprozeß, was zu einer erheblichen Zeitersparnis führt. Der Verdichtungsprozeß mit dem Laser unterscheidet sich im wesentlichen von einer thermischen Verdichtung im Ofen durch seine hohen Aufheiz- und Abkühlraten, sowie durch seine großen Temperaturgradienten.

Im Prinzip besteht die Möglichkeit, die Sol-Gel-Schichten über zwei Methoden (direkt und indirekt) zu verdichten. Folgendes Bild verdeutlicht die unterschiedlichen Verdichtungsmethoden.



**Bild 4: Schematische Darstellung der Laserverdichtung a) direkte Verdichtung, b) indirekte Verdichtung**

Der Verdichtungsprozeß mit einem Nd-YAG-Laser unterscheidet sich durch die Emissionswellenlänge von  $1,06 \mu\text{m}$  im Vergleich zu  $10,3 \mu\text{m}$  von der eines CO<sub>2</sub>-Lasers. Beim sogenannten indirekten Verdichten der Schicht wird die getrocknete, lösungsmittelfreie Schicht mit einer 40-50 nm dicken Au-Pd-Schicht besputtert. Diese Metallschicht absorbiert die Laserstrahlung eines Nd-YAG-

Lasers (1,06  $\mu\text{m}$ ), wandelt sie in Wärme um und bewirkt somit indirektes Ausheizen der Schicht [38].

Für oxidische Schichten auf Kieselglas eignet sich die Methode des direkten Verdichtens. Hierbei absorbiert sowohl die poröse Oxidschicht als auch das Substrat die Laserstrahlung eines  $\text{CO}_2$ -Lasers (10,3  $\mu\text{m}$ ), und bewirkt somit das direkte Ausheizen der Schicht [39].

Bei den bisherigen Arbeiten erfolgt die Synthese der Sol-Gel-Schichten ausgehend von reinem Tetraethoxysilan, das in ethanolischer Lösung vorgelegt und mit  $\text{HCl}$  sauer hydrolysiert wird [38]. Zur Dotierung zwecks Brechzahlanpassung wurde zusätzlich noch Titanpropylat [40] bzw. Titanbutylat, das in einigen Versuchsreihen durch Acetylaceton komplexiert wurde [39], ins Sol eingebracht. Als Substrat dient Kieselglas. Die Schichten werden bei Temperaturen um die 100  $^\circ\text{C}$  getrocknet und anschließend im Strahl eines  $\text{CO}_2$ -Lasers fokussiert. In den meisten Fällen konnte nach der Laserverdichtung Restkohlenstoff beobachtet werden. Begründet werden kann diese Tatsache durch den sehr schnellen Verdichtungsprozeß, so daß die Poren des Systems sich zu schnell schließen und ein Ausbrennen der Organik nicht mehr möglich ist. So zeigte sich ein besonders hoher Restkohlenstoffgehalt bei den Schichten, bei denen Acetylaceton zur Komplexierung des hydrolyseempfindlichen Titanbutylat anwesend war. In [40] stellte sich das Problem der Kristallisation des  $\text{TiO}_2$  während des Verdichtungsprozesses, abhängig von den Laserparametern. Die Ausbildung des Si-O-Si Netzwerkes wird in [38] diskutiert und durch IR-Messungen belegt. Nachteilig machte sich bei allen diesen Versuchen die geringe Schichtdicke (ca. 80-100  $\mu\text{m}$ ) bemerkbar, die bei einer Einfachbeschichtung erzielt werden kann.

Bis zum heutigen Zeitpunkt wurde keine auf dem Sol-Gel-Prozeß basierende Technik entwickelt, um dicke oxidische Schichten, die für eine Wellenleitung geeignet sind, herzustellen.

## 2.2 SiO<sub>2</sub>-Bufferschichten

Bei der Verwendung von Silizium-Wafern als passives Trägermaterial muß die wellenleitende Schicht vom Silizium-Wafer durch eine ausreichend dicke SiO<sub>2</sub>-Bufferschicht (ca. 10 µm) isoliert werden. Die Applikation einer solch dicken Glasschicht ist sehr schwierig und führt oft zu Rissen oder zu einer teilweisen Ablösung der Schicht von Substrat.

Die Auftragung der SiO<sub>2</sub>-Schichten auf das Substrat erfolgt nach den gleichen Methoden (Outside Vapor Deposition Technique (OVD), Chemical Vapor Deposition Technique (CVD), Vapor-phase Axial Deposition Technique (VAD), Aufspütern, Flame Hydrolysis, Ionendiffusion und MeV-Ionenimplantation) wie die Auftragung der anorganischen wellenleitenden Materialien. Eine Alternative zu diesen teuren und apparativ sehr aufwendigen Synthesen stellt auch für die Synthese von SiO<sub>2</sub>-Bufferschichten der Sol-Gel-Prozeß dar.

Als Ausgangsmaterialien für Sol-Gel-SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silizium-Wafer dienen Tetraethoxysilan (TEOS) in Ethanol, das mit wässriger Salzsäure oder Wasser hydrolysiert wurde. Das System wurde von mehreren Autoren hinsichtlich der Filmstruktur, der IR-Absorption und der Verdichtung untersucht. Der Brechungsindex und die Schichtdicke konnten ellipsometrisch bestimmt werden. Die Schichtdicke, die bei diesen Systemen erreicht wurde, beträgt maximal 400 nm [41- 47].

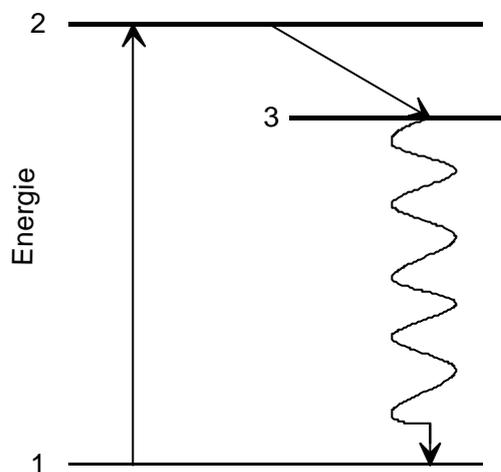
Durch eine Nanokompositierung mit wässrigem kolloidalem Kieselol mit 7 nm Teilchengröße wurden auf Kieselglas Schichten mit 7 µm Schichtdicke hergestellt. Die Verdichtungstemperatur bei diesen Systemen lag jedoch bei nur 500 °C, so daß von einer unvollständigen Verdichtung der Schicht zu SiO<sub>2</sub> ausgegangen werden kann [48].

Aus Arbeiten von Holmes und Mitarbeitern ist bekannt, daß es mit reinen Tetraethoxysilan (TEOS)-Systemen gelingt, mittels eines Rapid Thermal Annealings (RTA) in einem Flash-Annealer SiO<sub>2</sub>-Bufferbeschichtungen auf Silizium-Wafern herzustellen, die eine Gesamtschichtdicke von >10 µm erreichen. Dafür wurden Schichten über einen Spin-Coating-Prozeß auf den Silizium-Wafer aufgetragen und anschließend über den Flash-Annealer verdichtet. Für eine 10 µm dicke Bufferschicht müssen 100 Einzelschichten aufgetragen und

verdichtet werden, da die Einfachschichtdicke dieses Systems nur 100 nm beträgt.

## 2.3 Wellenleiterverstärker

Für einen optischen Verstärker wird ein Mehrniveausystem benötigt, das mit einem Laser verglichen werden kann. Es erfolgt eine Anregung aus dem Zustand 1 in einen angeregten Zustand 2, auf dem Elektronen stahlungslos in einen tieferliegenden metastabilen Zustand 3 übergehen. Diese Elektronen, die sich im metastabilen Zustand befinden, können durch ein Photon zu einem Übergang in den Grundzustand stimuliert werden, so daß eine einfallende Lichtwelle verstärkt wird, siehe Bild 5.



**Bild 5: Energieniveauschema**

Optische Verstärkungsmaterialien werden in der Praxis durch die Dotierung eines geeigneten passiven Matrixmaterials mit Ionen aus der Gruppe der seltenen Erden dargestellt. Abhängig von der Synthesemethode lassen sich die Materialien zu Fasern verarbeiten, oder es kann eine Strukturierung durch verschiedene Techniken erfolgen. Man erhält dann Faser- oder Wellenleiterverstärker.

Seltene-Erden-Ionen eignen sich für optische und magnetische Anwendungen. Durch ihre charakteristischen Eigenschaften unterscheiden sie sich von anderen optisch aktiven Ionen: Sie emittieren und absorbieren über bestimmte Wellenlängenbereiche. Die Wellenlängen der Emission und der Absorptionsübergänge sind relativ unabhängig vom jeweiligen Wirtsmaterial, die Intensitäten der Übergänge sind schwach, und die Lebensdauern der metastabilen Zustände sind lang. Alle diese Eigenschaften resultieren aus der Natur der seltenen Erden-Ionen und

zeichnen die seltenen Erden-Ionen für die Anwendung in vielen optischen Bauteilen aus. Optische Bauteile, wie zum Beispiel Laser und Verstärker, müssen geringe Streuverluste besitzen, was den Einsatz von Einkristallen oder Glasmatrices bedingt. Während für manche Anwendungen Einkristalle wegen ihrer besseren thermischen Leitfähigkeit benutzt werden, eignen sich wegen ihrer Vielseitigkeit und ihrer breiten Emissions- und Absorptionsspektren mit seltenen Erden dotierte Gläser besser.

### **2.3.1 Elektronische und optische Eigenschaften von seltenen Erden-Ionen**

Die seltenen Erden sind in zwei Gruppen von jeweils 14 Elementen aufgeteilt. Die Lanthanoiden füllen die 4f-Schale auf, beginnen mit dem Element Cer (Ce) mit der Atomzahl  $Z = 58$  und enden mit Luthetium (Lu,  $Z = 71$ ). Die zweite Gruppe bezeichnet man als Actinoide, sie füllen die 5f-Schale, beginnend mit dem Element Thorium (Th,  $Z = 90$ ) bis zum Element Laurentium ( $Z = 103$ ), auf. Von den Lanthanoiden und den Actinoiden besitzen die Lanthanoide die größere Wichtigkeit in Bezug auf die Laser und Verstärkerherstellung.

In Verbindungen ist der dreiwertige Zustand der Lanthanoidionen der stabilste; die meisten optischen Bauteile nutzen dreiwertige Ionen. Durch die Ionisation werden die 6s- und 5d-Elektronen entfernt, und die Elektronenkonfiguration der Seltenen-Erden-Ionen entspricht der der Xenon Konfiguration plus eine bestimmte Anzahl an (1-14) f-Elektronen. Die Spektren der dreiwertigen Seltenen-Erden-Ionen entsprechen den Übergängen zwischen den 4f-Energielevel.

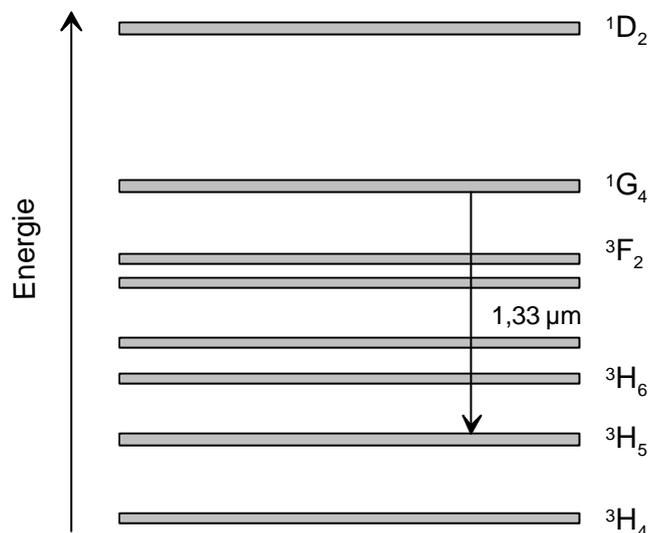
Die 4f-Energielevel der seltenen Erden Ionen besitzen eine bestimmte Elektronenkonfiguration. Die Gesamtelektronenzustände einer bestimmten Elektronenkonfiguration werden ausgedrückt durch die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$ , der Gesamtspinqantenzahl  $S$ , der Spinmultiplizität  $2S+1$ , der Gesamtbahnimpulsquantenzahl  $J$  und der Gesamtmagnetischen Spinqantenzahl.

Die Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl  $L$  wird gekennzeichnet durch die Buchstaben S, P, D, F, G,H, I, K für  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$ . Sie ergibt sich aus der Summe der magnetischen Quantenzahlen  $m_l$  für die Elektronenkonfiguration. Die Gesamtspinqantenzahl  $S$  ergibt sich aus der Summe der Spinqantenzahlen ungepaarter Elektronen in einer Hülle.  $L$  und  $S$  sind Vektorsummen von den Orbital- und Spinqantenzahlen von allen 4f-Elektronen des Ions. Durch Addition von  $L$  und  $S$  erhält man die Gesamtbahnimpulsquantenzahl  $J$ . Der Gesamtelek-

tronenzustand einer bestimmten Elektronenkonfiguration wird bezeichnet durch  $^{2S+1}L_J$ . Es werden dabei nur die 4f-Elektronen in die Betrachtungen miteinbezogen.

### 2.3.2 Verstärkung im 1,3 $\mu\text{m}$ -Bereich

Um eine Verstärkung im 1,3  $\mu\text{m}$ -Bereich zu erzielen, ist der Einbau von Praseodym<sup>3+</sup> in eine Matrix geeignet. Die lichtverstärkende Wirkung im 1,3  $\mu\text{m}$ -Bereich besteht in einer strahlenden Rekombination vom  $^1G_4$  zum  $^3H_5$ -Niveau, wie im folgenden Bild gezeigt wird.

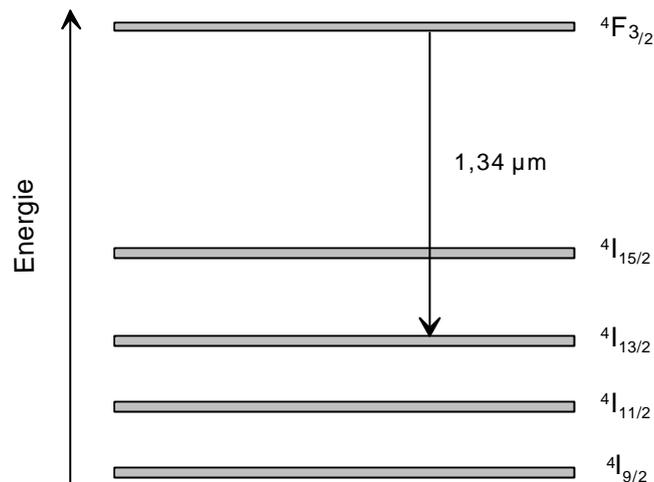


**Bild 6: Energie-Niveauschema für Praseodym<sup>3+</sup> [52]**

Eine verstärkende Wirkung ist aber nur dann gegeben, wenn die Lebensdauer im angeregten  $^1G_4$ -Niveau lang genug ist, um eine Überbesetzung des Niveaus zu erreichen. Eine geringe Quantenausbeute beruht auf der strahlungslosen Multiphononenrelaxation vom  $^1G_4$ -Niveau in die nächsten tiefer gelegenen Niveaus ( $^3F_4$ ,  $^3F_2$ ,  $^3F_3$  und  $^3H_6$ ).

Durch die große Energielücke zwischen dem  $^1G_4$ , dem oberen Laserniveau, und dem nächst höheren Niveau  $^1D_2$  ist eine ausreichende Besetzung des  $^1G_4$ -Niveaus durch Multiphononenrelaxation aus dem  $^1D_2$  nicht möglich. Daher ist es notwendig, die Überbesetzung durch Pumpen direkt in das  $^1G_4$ -Niveau konkurrierend zu den nichtstrahlenden Rekombinationen herbeizuführen.

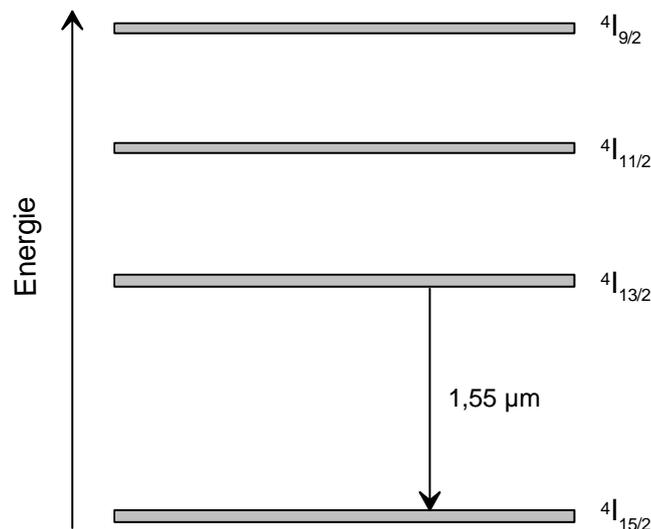
Auch Neodym<sup>3+</sup> ist zu einer Verstärkung im Bereich von 1,3  $\mu\text{m}$  geeignet. Die verstärkende Wirkung besteht in einer strahlenden Rekombination vom  $^4F_{3/2}$  zum  $^4I_{13/2}$  Niveau, wie im folgenden Energie-Niveauschema gezeigt wird.



**Bild 7: Energie-Niveauschema für Neodym<sup>3+</sup> [52]**

### 2.3.3 Verstärkung im 1,5 μm-Bereich

Eine 1,5 μm-Verstärkung kann durch den Einbau von Erbium<sup>3+</sup> in eine geeignete Matrix realisiert werden. Die lichtverstärkende Wirkung im 1,5 μm-Bereich erzielt man durch strahlende Rekombination vom  ${}^4I_{13/2}$  zum  ${}^4I_{15/2}$ -Niveau. Hierbei ist ein optisches Pumpen bei einer Wellenlänge von 800 oder 980 nm am effektivsten. Das Energie-Niveauschema ist in folgender Darstellung abgebildet.



**Bild 8: Energie-Niveauschema für Erbium<sup>3+</sup> [52]**

Auch im Fall des Er<sup>3+</sup> muß die Lebensdauer des angeregten  ${}^4I_{13/2}$ -Niveaus lang genug sein, damit eine Verstärkung erfolgen kann.

## 2.3.4 Ursachen einer ungenügenden Verstärkung

### 2.3.4.1 Ionen-Ionen-Wechselwirkungen

Die Ionen-Ionen-Wechselwirkungen führen meist über Dipol-Dipol-Kopplungen zu einer strahlungslosen Übertragung der Anregungsenergie auf andere Ionen. Dadurch kann der Anregungszustand des seltenen Erden-Ions entvölkert werden. Die Ionen können ebenfalls ein zweites seltenes Erden-Ion sein oder einer anderen Spezies angehören. Für einen strahlungslosen Energietransfer müssen sich das Emissionsspektrum des Donors und das Absorptionsspektrum des Akzeptors überlappen. Die Effizienz des Energietransfers ist um so größer, je genauer die Energien der Übergänge von Donor und Akzeptor übereinstimmen. Durch die endliche Breite der Energieniveaus wird jedoch ein merklicher Energietransfer ermöglicht, weil die entsprechenden Übergänge teilweise überlappen. Eine starke Verbreiterung der Energieniveaus findet man beispielsweise in Gläsern, weil die Ionen viele unterschiedlichen Einbaulagen besetzen können, in denen die elektronischen Zustände des Erbiums unterschiedliche Energien aufweisen. Die Ionen-Ionen-Wechselwirkungen nehmen mit abnehmendem Abstand der Ionen zu.

Ein spezieller Fall der Ionen-Ionen Wechselwirkung ist das sog. Konzentrationsquenching. Für Erbium<sup>3+</sup> gilt: Wenn zwei angeregte Erbium<sup>3+</sup>-Ionen (das angeregte Ion befindet sich im metastabilen  $^4I_{13/2}$  Zustand) wechselwirken, kann ein Ion seine Energie auf ein anderes übertragen, indem es selbst in den Grundzustand strahlungslos zurückfällt und das andere Ion in den angeregten Zustand  $^4I_{9/2}$  befördert wird. Das führt dazu, daß sich die Fluoreszenzintensität in vielen Fällen durch eine zunehmende Dotierung der Wirtsmatrix nicht beliebig erhöhen läßt. Andererseits existieren Matrizes, die sich bezogen auf den Gehalt an Metallionen, quantitativ mit seltenen Erden-Ionen dotieren lassen, wobei die Fluoreszenzquantenausbeute bei hohen Dotierungskonzentrationen nur leicht abnimmt [49]. Dieses unterschiedliche Verhalten resultiert unter anderem aus der unterschiedlichen Lage der Energieniveaus von Er<sup>3+</sup>-Ionen in unterschiedlichen Matrizes. Vorhersagen über einen maximal erreichbaren Dotierungsgrad in neu zu untersuchenden Matrizes sind nur begrenzt möglich. Dieser hängt vom Herstellungsverfahren ab, das die Neigung zur Clusterbildung entscheidend beeinflussen kann. Deshalb muß der Dotierungsgrad jeweils experimentell

bestimmt werden und kann nur beschränkt als Auswahlkriterium für die Matrix in Betracht gezogen werden.

Ein weiterer sehr effektiver Quenching-Prozeß ist der Energietransfer des angeregten seltenen Erden-Ions zum OH-Komplex. Bei OH-Gehalten in der Matrix erfolgt ein direkter Energietransfer vom angeregten Ion zur OH-Gruppe.

### **2.3.4.2 Multiphononenrelaxationsprozesse**

Die Multiphononenrelaxation ist der zweite Prozeß, der zu einer strahlungslosen Desaktivierung des angeregten Zustandes des Erbium<sup>3+</sup> führt. Hierbei wird die Energie des angeregten elektronischen Zustandes auf Photonen des nächsttieferen elektronischen Zustandes übertragen. Die Geschwindigkeit der Multiphononenrelaxation, als Funktion des Energieunterschiedes zum nächst niedrigeren elektronischen Zustand für Übergänge trivalenter seltener Erden-Ionen in unterschiedlichen Matrices, ist in [50] diskutiert. Es wird gezeigt, daß bei gegebenem Matrixmaterial die Geschwindigkeit der Multiphononenrelaxation von einem elektronischen Anregungszustand in den nächsttieferen elektronischen Zustand exponentiell mit dem Energieunterschied der beiden Zustände abnimmt. Bei gegebener Energiedifferenz ist die Multiphononenrelaxation um so langsamer, je niedriger die Phononenenergie des Wirtsgitters ist; d.h. je höher die Ordnung der Gittererschwingung ist, die auf die elektronische Anregungsenergie übertragen werden kann. Deshalb muß man zur Einlagerung von seltenen Erden-Ionen Matrices mit niedrigen Phononenenergien wählen. Eine Grenze scheint bei der Energie zu liegen, die der vierten Oberschwingung entspricht. Dann ist die Multiphononenrelaxation zumindest so langsam, daß die Fluoreszenz von den entsprechenden elektronischen Anregungszuständen aus gemessen werden kann. So wurde beispielsweise für seltene-Erden-Ionen in einer LaCl<sub>3</sub>-Matrix (höchstenergetische Gitterschwingung bei 260 cm<sup>-1</sup>) gefunden, daß nur von Zuständen mit einer Energiedifferenz größer gleich 1000 cm<sup>-1</sup> zum nächst tieferen elektronischen Zustand eine Fluoreszenz detektierbar ist [50].

Im Falle des Laserübergangs von Erbium<sup>3+</sup> bei 1,5 µm beträgt der Energieunterschied zwischen dem oberen Laserniveau (<sup>4</sup>I<sub>3/2</sub>-Zustand) und dem nächst tiefer gelegenen elektronischen Zustand (<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>-Zustand) etwa 6486 cm<sup>-1</sup> [51]. Daraus läßt sich ableiten, daß nur solche Matrices zur Einlagerung von Erbium<sup>3+</sup> geeignet sind, deren oberste Schwingungsfrequenz kleiner gleich 1600 cm<sup>-1</sup> ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird dabei um so höher sein, je kleiner die Gitterschwingungsfrequenzen sind.

In [52] stellt Miniscalco eine theoretische Betrachtung über den Einbau von Erbium, Neodym und Praseodym in unterschiedliche Glassysteme auf. Als Glassysteme wurden bor-, phosphor-, tellur-, germanium- und schwefelhaltige Gläser, sowie reines  $\text{SiO}_2$  untersucht. Aus den Berechnungen des Energieunterschiedes zwischen dem angeregten Niveau und dem Grundzustand, sowie der Phononenenergie des Matrixglases, zeigt nur Erbium in Boratglas bei Raumtemperatur eine nicht strahlende Multiphononenrelaxation.

### 2.3.5 Organische Verstärkungsmaterialien

Der Einbau von seltenen Erden-Ionen in organische polymere Matrixmaterialien führt zu organischen polymeren Verstärkungsmaterialien. Als Matrixmaterial dient PMMA [5]. Die Dotierung erfolgte mit Neodym und mit Erbium. Eine genaue Synthese, eine Konzentrationsangabe sowie ein Fluoreszenzspektrum wurden nicht aufgezeigt. An den dotierten Polymeren konnte lediglich ein Absorptionsspektrum aufgenommen werden.

Der Einbau eines organischen Erbiumkomplexes in eine Polymermatrix wird in [6] diskutiert. Die Komplexierung, die zur Abschirmung des Ions, hier Erbium, nötig ist, erfolgte durch Acetylaceton bzw. durch den Einbau des Erbiums in einen Kronenether, der seinerseits so modifiziert ist, daß er eine Reaktion mit PMMA eingehen kann; d.h., daß eine Anbindung an das organische Polymergerüst möglich ist. Ein Absorptionsspektrum des mit Erbium dotierten Polymerwerkstoffs zeigt die charakteristischen Erbium-Absorptionspeaks. Fluoreszenz konnte jedoch nicht beobachtet werden. Weiterführende Untersuchungen an diesem System wurden noch nicht veröffentlicht.

In [53] ist die Synthese eines optischen Verstärkers auf der Basis von PMMA beschrieben. Der Einbau des seltenen Erden-Ions in die Polymermatrix erfolgt über einen  $\beta$ -Ketokomplex bzw. über einen seltenen Erden-Kryptanden-Komplex. Durch den Einbau des Erbiums in einen Komplex sollte eine Abschirmung des seltenen Erden-Ions von der phononenreichen Matrix erfolgen

Der Einbau von Europium und Terbium in organische Matrizes und ihre Fluoreszenz wurde bereits vor über 30 Jahren publiziert [54, 55]. Der erste Artikel beschreibt die Fluoreszenz eines Europiumchelatkomplex in PMMA. Eine Fluoreszenz ist jedoch erst bei geringen Temperaturen von 77 K erkennbar. Im zweiten zitierten Artikel wird die Fluoreszenz eines Terbium-tris [4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)]-1,3 butandion-Komplexes in PMMA beschrieben.

In [56] und [57] wird die Komplexierung von Europium mit Kryptanden verschiedenster Zusammensetzung diskutiert.

Durch die komplette Abschirmung der Ionen und durch die Vermeidung der Clusterbildung zeigen diese Systeme eine sehr hohe Lebensdauer des angeregten Zustandes. Eine detaillierte Synthesevorschrift der Komplexierung der Ionen der Lanthanoide mit verschiedenen Kryptanden ist in [58] gezeigt.

Die Nachteile der organischen verstärkenden Materialien entsprechen den der polymeren wellenleitenden Materialien. Ein gravierender Nachteil dieser Materialien besteht auch hier in ihrer geringen thermischen Stabilität.

### **2.3.6 Organisch-anorganische Verstärkungsmaterialien**

Eine Alternative zu den rein organischen Verstärkungsmaterialien stellen organisch-anorganische Verstärker dar. Ihre Synthese verläuft über den Sol-Gel-Prozeß. Eine Verdichtung der Materialien erfolgt bei geringen Temperaturen bis ca. 150 °C. Um eine Abschirmung der seltenen Erden von der Matrix zu erreichen, wurden die seltenen Erden als Alkoxide mit anderen Alkoxiden cohydrolysiert, oder es erfolgte eine Komplexierung.

Ein mit Dysprosium und Neodym dotiertes organisch-anorganisches System ist in [59, 60] dargestellt. Die Synthese verläuft ausgehend von Dysprosium- bzw. Neodymmethoxyethoxid, das mit Zirconpropoxid unter Rückfluß erhitzt wird, um gemischte Oxo-Alkoxide von Zircon und Dysprosium bzw. Neodym zu erhalten. Als Matrix wird Diethoxymethylsilan gewählt. Durch eine Hydrolyse des Diethoxymethylsilan mit Wasser erhält man ein Vorhydrolysat. Zum Vorhydrolysat gibt man das gemischte Oxo-Alkoxid zwischen Zircon und Dysprosium bzw. Neodym. Es wurden Schichten gezogen, die bei Raumtemperatur getrocknet wurden. Die Schichtdicke wurde zu 50 bis 100 µm bestimmt. Es wurden NMR-Untersuchungen durchgeführt. Ein Dysprosium- und ein Neodym-Fluoreszenzspektrum des Materials ist gezeigt. Eine zusätzliche Dotierung des gleichen Systems erfolgte mit Samarium, Terbium und Erbium [61]. Eine Erbiumfluoreszenz bei 580 nm konnte gezeigt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer konnte zu 13 µs bei einer Erbium<sup>3+</sup>-Konzentration von  $2 \cdot 10^{21}$  Ionen/cm<sup>3</sup> bestimmt werden.

In [62] ist die Synthese von mit Europium dotierten organisch-anorganischen Materialien beschrieben. Der Einbau von Europium in die Matrix erfolgt über Europium-Komplexe (Tris(4,4,4-trifluoro-1-(2'-thienyl)1,3-butandionatoO<sup>-</sup>)-eu-

ropiumtrihydrat). Die Sol-Gel-Matrix wurde ausgehend von Tetramethoxysilan, 3-(Trimethylsilyl)propylmethacrylat und Methylmethacrylat synthetisiert. Zur Dotierung mit dem Europiumkomplex wurde der Komplex in Dimethylformamid gelöst und zur Matrix dazugegeben. Die Proben werden bei Raumtemperatur getrocknet. Eine Fluoreszenz des Europium konnte gezeigt werden.

Ausgehend von diesem Europiumkomplex wurde in [63] ein Erbiumkomplex mit dem gleichen Komplexliganden synthetisiert. Das Matrixmaterial wurde aus Tetramethoxysilan synthetisiert, das tropfenweise mit Dimethylaminopyriden versetzt wurde. Zu dieser Lösung wurde der Erbiumkomplex gegeben. Eine Gelbildung des Sols erfolgte innerhalb 12 Minuten. Eine Trocknung des Gels erfolgte bei Raumtemperatur. An den Proben konnte keine Erbiumfluoreszenz beobachtet werden.

Ein weiteres, mit Europium dotiertes, organisch-anorganisches Kompositmaterial ist in [64] vorgestellt. In eine über den Sol-Gel-Prozeß synthetisierte  $\text{TiO}_2$ -Matrix wird Europium als Kryptatkomplex eingebaut. Bei dem Komplexliganden handelt es sich um 4,7,13,16,21-Pentaoxa-1,10-diazobicyclo-[8.8.5]-tricosan. Der Europiumkomplex wurde hergestellt und zu einer sauren Lösung von Titanisopropylat zugegeben. Mittels Spin-Coating wurden die Sole auf Quarzglas aufgebracht.

Der Einbau von Erbium, Neodym und Europium in ein transparentes Gel aus Thoriumphosphat ist in [65] gezeigt. Die Synthese der Matrix erfolgt ausgehend von wäßrigen Thoriumchloridlösungen, die mit Orthophosphorsäureestern umgesetzt werden. Innerhalb weniger Minuten erfolgt die Bildung eines transparenten Gels. Durch Zufügen der entsprechenden seltenen Erden als Salze -es wurden die Chloride verwendet- erhält man dotierte Materialien. Von den mit Neodym und mit Erbium dotierten Materialien konnten Absorptionsspektren angefertigt werden. Die mit Europium dotierten Materialien zeigten eine Fluoreszenz.

Bei diesen Materialien konnte aufgrund des zu hohen OH-Gehaltes keine Fluoreszenz beobachtet werden. Über eine nicht hydrolytische Reaktion wurden OH-arme organisch-modifizierte Silikate hergestellt. Die Reaktion verläuft ausgehend von methylmodifizierten Siliconhaliden, die mit tert. Butanol unter kontrollierter Atmosphäre zur Reaktion gebracht wurden. Die Sole wurden mit Erbium<sup>3+</sup> dotiert, das in Form von wasserfreiem Erbiumiodid in die Sole eingebracht wurde. Die Gele wurden mittels DTA/TG, FTIR und NMR charakterisiert. Die undotierten Materialien zeigen eine Brechzahl zwischen 1,434 und 1,459. Für

die mit Erbium dotierten Materialien ist ein Erbiumabsorptionsspektrum gezeigt. Eine Erbiumfluoreszenz konnte bei 570 nm bei einer Anregung bei 488 nm beobachtet werden [66-68].

### 2.3.7 Anorganische Wellenleiterverstärker

Die Synthese von mit seltenen Erden dotierten anorganischen Systemen erfolgt in der Praxis ausgehend von apparativ sehr aufwendigen und teuren Prozessen. In der Literatur findet man hierzu reichliche Veröffentlichungen über Faserverstärker. So ist in [69] der Prozeß des MCVD (modified chemical vapor deposition) zur Herstellung von mit Ionen der seltenen Erden dotierten Glasfasersystemen beschrieben. Ein genauer Aufbau der Apparatur sowie eine detaillierte Synthesevorschrift für ein mit Neodym dotiertes Glasfasersystem ist beschrieben.

In [70] ist die Darstellung eines mit Erbium dotierten Fasersystems, das eine Verwendung als optischer Verstärker findet, beschrieben. Die Synthese besteht in der Dotierung von auf Silizium basierenden Fasern (z.B.  $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ ) mit Erbiumionen über den CVD-Prozeß. Die Dotierungskonzentration beträgt 100 ppm  $\text{Er}^{3+}$ .

In [71] wird ein weiteres Fluorid- und Phosphatglas beschrieben. Die Synthese dieser Systeme wird jedoch nicht explizit angegeben. Auch diese Matrixsysteme werden im Hinblick auf eine Dotierung mit Ionen aus der Gruppe der seltenen Erden synthetisiert.

Durch den MCVD-Prozeß wurden Silikatfasern hergestellt, die mit seltenen Erden dotiert sind. Die seltenen Erden wurden als Komplexe mit dem Komplexliganden 2,2,6,6,-Tetramethyl-3,5-heptandion in den CVD-Prozeß miteingebracht. Zur besseren Löslichkeit der seltenen Erden wurde die Silikatfaser zusätzlich noch mit Aluminiumoxid dotiert. Es wurden Fasern mit 11 Gew.-% Ytterbiumoxid und 2 Gew.-% Erbiumoxid, sowie Fasern mit 1 Gew.-% Neodymoxid hergestellt [72].

Ein geeignetes Matrixsystem für den Einbau seltener Erden stellt das bekannte ZBLAN Glas dar [73, 74]. Dieses Glas besitzt eine ungefähre Zusammensetzung von 53%  $\text{ZrF}_4$ , 20%  $\text{BaF}_2$ , 4%  $\text{LaF}_4$ , 3%  $\text{AlF}_3$  und 20%  $\text{NaF}_4$ . Durch das phononenarme Wirtsmaterial ist dieses Glas für den Einbau von Ionen der seltenen Erden gut geeignet.

Ein mit Praseodym dotiertes ZBLAN-Glas wird in [75] vorgestellt. Für Verstärkungsmessungen wurden ZBLAN-Fasern, die mit 2000 ppm  $\text{Pr}^{3+}$ , bzw. mit 2000

ppm  $\text{Pr}^{3+}$  und 4000 ppm  $\text{Yb}^{3+}$ , dotiert sind, hergestellt. Die Fasern unterscheiden sich in ihren Abmessungen (Kerndurchmesser, Faserlänge).

K. Arai et al. [76] untersuchten die Co-doping-Effekte von Aluminium und Phosphor auf die Fluoreszenzeigenschaften von mit Neodym dotierten Silikatglas. Die Synthese der Systeme erfolgte über das PCVD-Verfahren (Plasma-torch chemical vapor deposition). Durch das Co-doping mit Aluminium und Phosphor wird ein Clustern der Neodymionen vermieden; ein homogener Einbau des Neodyms in die  $\text{SiO}_2$ -Matrix wird gewährleistet, was sich positiv auf die Fluoreszenz des Neodyms auswirkt. Arai et al. haben die Rolle des Aluminiums zum Codopen auf chemische Weise gedeutet: Die seltenen-Erden-Oxide lösen sich nicht in  $\text{SiO}_2$ , aber in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Somit formt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine lösliche Matrix für die seltenen-Erden-Oxide, und dieser resultierende Komplex wird ins  $\text{SiO}_2$  Netzwerk eingebaut.

Der Einbau von Erbium in ein Fluorzirconatglas wird in [77] diskutiert. Ein typisches Erbiumfluoreszenzspektrum wird gezeigt. Außer den Erbium-Übergängen bei 850, 980 und 1535 nm beobachtete man sehr starke Emissionen im roten, grünen und blauen Bereich. Diese Emissionen im sichtbaren Bereich kommen durch eine "multiphononen upconversion" zustande. Dieses Phänomen wurde in der bisherigen Literatur nicht diskutiert.

Mit Erbium dotierte Phosphatgläser wurden über herkömmliche Schmelztechniken hergestellt. Die Fluoreszenzlebensdauer der Erbiumionen bei 1500 nm wurde zu 7,2 ms bestimmt, für eine Probe mit 2 mol-% Erbiumoxid. In Abhängigkeit mit der Verdichtungstemperatur konnte mittels IR-Spektroskopie ein unterschiedlicher OH-Gehalt der Proben bestimmt werden, der die Fluoreszenzlebensdauer entscheidend beeinflusst [78].

Die Synthese von mit Neodym und Erbium dotierten Fluorzirconatgläsern wird in [79] beschrieben. Durch eine nachträgliche Temperaturbehandlung eines mit Erbium dotierten Fluorzirconatglases mit einer Zusammensetzung von 73,6 mol-%  $\text{ZrF}_4$ , 18,4 mol-%  $\text{LaF}_3$ , 5 mol-%  $\text{AlF}_3$  und 3 mol-%  $\text{ErF}_3$ , was einer Erbiumionenkonzentration von  $4,25 \cdot 10^{20} \text{ Er}^{3+}/\text{cm}^3$  entspricht, erhält man eine transparente glasartige Keramik. Durch das gezielte Nachtempern des Glases bilden sich mikrokristalline Phasen, die Erbiumionen enthalten. Die Transparenz des Materials bleibt dabei erhalten. Im Vergleich zum nicht temperaturbehandelten Glas zeigt diese System eine bessere Verstärkung [80].

Die Anzahl planarer Wellenleiterverstärker beschränkt sich auf die Synthese von mit  $\text{Nd}^{3+}$  und mit  $\text{Er}^{3+}$ -dotierten Systemen. Die Synthese dieser Materialien erfolgte mittels PECVD, Flame Hydrolysis oder RF-Sputtering.

In [81] ist die Synthese eines mit Erbium dotierten Natrium-Calcium-Silicarglas-Wellenleiters auf Silizium beschrieben. Die Synthese verläuft mittels RF-Sputtering. Die maximale Schichtdicke, die erzielt wurde, lag bei 15  $\mu\text{m}$ . Die Schichten zeigen Erbiumfluoreszenz bei 1,55  $\mu\text{m}$ , und die Fluoreszenzlebensdauer konnte zu 12 ms bestimmt werden.

Alle diese anorganischen verstärkenden Systeme, die mit seltenen Erden dotiert wurden, sind synthesesmäßig nur über recht komplizierte und kostenaufwendige Verfahren zugänglich. Weiterhin ist die Dotierungskonzentration der seltenen Erden begrenzt durch die Löslichkeit der Oxide in der Glasmatrix. Diese geringe Löslichkeit führt zu einer Entmischung und zur Bildung von seltenen-Erden-Silikaten und damit zu einer Trübung des Glases [91].

### **2.3.8 Synthese von verstärkenden anorganischen Materialien über den Sol-Gel-Prozeß**

Eine Alternative zu den gebräuchlichen Syntheseprozessen von mit seltenen Erden dotierten Systemen, stellt der Sol-Gel-Prozeß dar. Neben der Möglichkeit, rein passive Komponenten für die integrierte Optik herzustellen, bietet der Sol-Gel-Prozeß die Möglichkeit, durch Dotierung mit anorganischen Ionen aktive Komponenten herzustellen. In der Literatur sind Systeme erwähnt, die mit Neodym, Erbium, Praseodym und Lanthan dotiert sind. Häufig wurden die Systeme mit Aluminium codotiert, was eine bessere Löslichkeit des seltenen-Erden-Ions in der Glasmatrix zur Folge hat.

#### **2.3.8.1 Neodym-dotierte Systeme**

Die Synthese eines mit Neodym dotierten Silikatglases über den Sol-Gel-Prozeß wird in [82] diskutiert. Als Ausgangsmaterialien dienen Tetramethoxysilan und Neodymnitrat. Die Gelbildung erfolgt nach 48 Stunden bei 40 °C. Die Gele werden bei Temperaturen bis zu 1100 °C verdichtet. Die Silikatgläser wurden mit bis zu 40 Gew.-% Neodym dotiert. Die Charakterisierung des Materials erfolgte über UV-VIS-NIR Absorptionsspektren, IR-Absorptionsspektren, sowie durch Fluoreszenzspektren.

In einer weiteren Literaturstelle wird ebenfalls die Synthese eines mit Neodym dotierten Silikatglases über den Sol-Gel-Prozeß beschrieben. Als Ausgangssubstanzen dienen Tetraethoxysilan und Neodymchlorid. Die Dotierungskonzentration der Materialien beträgt bis 3-5 Gew.-% Neodymoxid. Die Gele wurden bei einer Temperatur von 1100 °C verdichtet. Fluoreszenzspektren wurden angefertigt und die Fluoreszenzlebensdauer der Materialien bestimmt. Die relativ kurzen Fluoreszenzlebensdauern sind ein Indiz für eine Neodymionenagglomeration. TEM-Untersuchungen zeigten das Vorhandensein von Neodymoxidaggregaten [83].

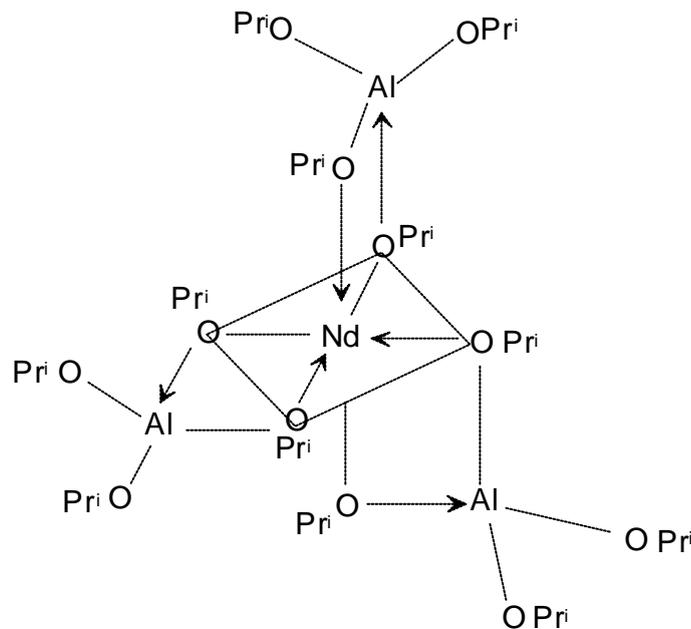
Die Synthese eines neodymdotierten planaren Wellenleiters ist in [84] beschrieben. Mittels Spin-Coating wurden  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Filme auf Kieselglas und Silizium-Wafer aufgebracht. Die Dotierung der Sole erfolgte mit Neodymchlorid mit einer Dotierungskonzentration Nd/Si Atomverhältnis bis zu 15 %. Die Schichten wurden bei Temperaturen bis zu 600 °C verdichtet. IR und VIS-Spektren wurden aufgenommen und der Brechungsindex der mit Titanoxid dotierten Schichten bestimmt. Fluoreszenzmessungen wurden nicht durchgeführt.

Alle diese mit Neodym dotierten, aktiven Materialien zeigen in der Praxis eine ungenügende Verstärkung. Grund hierfür könnte eine Clusterbildung der Ionen aus der Gruppe der seltenen Erden sein, was zu einem Fluoreszenzquenching führt. Um diese Clusterbildung zu vermeiden, wurden mit Neodym dotierte Sole zusätzlich mit Aluminium codotiert [85-87]. Es wird gezeigt, daß eine mikroskopische Clusterbildung von Neodymionen im Silikatglas durch eine zusätzliche Dotierung mit Aluminiumoxid unterdrückt wird. Die selektive Koordination von  $\text{AlO}_{4/2}$  oder  $\text{AlO}_{6/2}$  um die Neodym<sup>3+</sup>-Ionen reduziert das Konzentrationsquenching.

In [88] wird ein neuer Syntheseprozess zur Herstellung von homogenem, dichten zylindrischen Proben von mit Neodym dotiertem  $\text{SiO}_2$  und mit Neodym und Aluminium dotiertem  $\text{SiO}_2$  aufgezeigt. Die Verdichtung der Proben erfolgte unter Vakuum bei einer Temperatur von bis zu 1100 °C. Die Dotierungskonzentration der mit Neodym dotierten Systeme beträgt 0,5, 1 und 2 Gew.-% Neodymoxid. Durch die Verwendung von Propylenoxid zur Synthese wird ein homogener Einbau des Neodyms im Sol-Gel-Netzwerk gewährleistet. In weiteren Versuchen wurde zusätzlich noch mit 0,5 und 1,5 Gew.-% Aluminiumoxid codotiert. In den Absorptionsspektren sind die charakteristischen Neodympeaks erkennbar. Die mit Aluminiumoxid codotierten Proben zeigen eine Fluoreszenzlebensdauer von

> 300  $\mu\text{s}$ , wogegen die rein mit Neodynoxid dotierten Proben eine Fluoreszenzlebensdauer von < 10  $\mu\text{s}$  zeigen.

In [85, 87] wird ein Glas über den Sol-Gel-Prozeß synthetisiert, das mit Neodym und Aluminium dotiert wurde. Als Precursor dienten ein Neodym-Aluminium-Doppelalkoxid, das zu einer Tetraethoxysilan-Lösung zugegeben wurde. Nach 24 Stunden bei 40 °C erhält man ein Gel, das bei einer Temperatur bis zu 1200 °C verdichtet wurde. Eine detaillierte Synthesevorschrift ist gegeben. Die Charakterisierung der Materialien erfolgte durch UV-VIS-Spektroskopie. Um die Umgebung des Aluminiums zu bestimmen, wurden  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Messungen durchgeführt. Ein Strukturmodell für das Doppelalkoxid wurde vorgestellt. Bei der Doppelalkoxidstruktur wird das Neodym von den Aluminiumionen und den Propoxygruppen abgeschirmt, so daß eine Clusterbildung vermieden wird, wie folgendes Bild zeigt.



**Bild 9: Struktur des Doppelalkoxids**

In einer weiteren Literaturstelle wird ebenfalls die Synthese eines mit Aluminium und Neodym dotierten Silikatglases über den Sol-Gel-Prozeß beschrieben. Zur Synthese werden Neodymchlorid, Tetraethoxysilan und Aluminiumsekundärbutoylat eingesetzt. Nach der Gelbildung werden die Materialien bei Temperaturen von bis zu 1100 °C verdichtet. An den Proben wurde die Absorption bestimmt, es wurden Emissionsspektren aufgenommen, weiterhin wurde die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt. Mit Neodym dotierte Alumosilikatgläser zeigen eine Emissionslebensdauer von > 400  $\mu\text{s}$ . Ein Vergleich mit Proben ohne

Aluminium zeigt, daß durch den Zusatz von Aluminium zu den Solen die Lebensdauer des metastabilen Zustandes wesentlich erhöht wird [86].

Das Problem der Entmischung eines mit Neodym und mit Aluminium dotierten Silikatglases wird in [89] diskutiert. Die Synthese des Glases verläuft über den Sol-Gel-Prozeß ausgehend von TEOS und anorganischen Aluminium- und Neodymsalzen. Das Gel wurde bei Temperaturen bis 1000 °C unter Luft verdichtet. Die Untersuchungen ergaben eine geringe Kristallisationstendenz der über den Sol-Gel-Prozeß hergestellten Materialien gegenüber konventionell erschmolzenen Gläsern gleicher Zusammensetzung.

### 2.3.8.2 Erbium-dotierte Materialien

Die Darstellung eines kompletten optischen Verstärkers mit core und cladding über den Sol-Gel-Prozeß wird in [90] beschrieben. Als Ausgangssubstanzen wurden Tetraethoxysilan, Aluminiumchlorid und Erbiumchlorid verwendet. Aluminiumchlorid diente dazu, den Brechungsindex des Kernglases im Wellenleiter einzustellen. Ein zusätzlicher Effekt des Aluminiums ist die Verhinderung der Clusterbildung des Erbiums, was wiederum die Dotierung des Glases mit einer hohen Konzentration an Erbium erlaubt. Die Proben wurden als dünne Filme hergestellt, die bei Temperaturen bis zu 1000 °C verdichtet wurden. An den Proben wurden Untersuchungen zum Fluoreszenzverhalten durchgeführt. Der angeregte Zustand hatte eine Lebensdauer von 9,9 ms.

Ein mit Erbium und Ytterbium dotiertes Silikatglas wurde in [91] synthetisiert. Als Ausgangssubstanzen dienen Tetraethoxysilan und die entsprechenden seltenen Erden als Nitrate. Es wurden Formkörper hergestellt; weiterhin wurden mittels Dip-Coating Silizium-Wafer und Kieselglassubstrate beschichtet. Die Materialien wurden bei Temperaturen bis zu 1000 °C unter Luft verdichtet. Bei den mit Erbium dotierten Formkörpern konnte eine grüne Fluoreszenz durch Pumpen bei 488 nm beobachtet werden. Durch den Sol-Gel-Prozeß war es möglich, größere Mengen an seltenen Erden in die Matrix einzubauen, ohne daß es zu einer Phasenseparation führt.

Ein mit Erbium und Dysprosium dotiertes Silikatglas wurde über den Sol-Gel-Prozeß synthetisiert. Als Starterreagentien dienten Erbium- oder Dysprosiumnitrat und Tetramethoxysilan. Die Gele wurden bei 1300 °C verdichtet. Die untersuchten Silikate wurden mit bis zu 12 mol-% Erbium- bzw. 14 mol-% Dysprosiumoxid dotiert. Es erfolgten weiterführende Untersuchungen zur Phasenseparation

während des Sinterns. Als Ergebnis zeigte sich, daß sich die vorgestellte Synthese eignet, um erbium- bzw. dysprosiumhaltige Gläser mit hohem Dotierungsgrad von guter Homogenität zu synthetisieren [92].

Es wurden weiterhin, ausgehend von Tetraethoxysilan und Carbonaten der seltenen Erden, mit Praseodym, Dysprosium und Erbium dotierte Silikatgläser mit Dotierungskonzentrationen von bis zu 5,2 mol-%, synthetisiert. Nach der Gelbildung der Materialien erfolgt eine Verdichtung bei Temperaturen von 800 °C. Charakterisiert wurden die Materialien durch Spektroskopie im IR- und UV-Bereich. Weiterhin wurden magnetische Suszeptibilitäten bestimmt [93].

Durch den Einbau von Erbium in Materialien mit niedrigerer Phononenenergie als  $\text{SiO}_2$ , sollten noch größerer Verstärkungseffizienzen erzielt werden. So wurde in [94, 95] ein planarer, mit Erbium dotierter  $\text{TiO}_2$ -Wellenleiter über den Sol-Gel-Prozeß synthetisiert. Durch die niedrigere Phononenenergie von  $\text{TiO}_2$  ( $700 \text{ cm}^{-1}$ ) bietet sich  $\text{TiO}_2$  als ideale Matrix für den Einbau von Erbium an. Es wurden Schichten mit Erbiumionenkonzentrationen von bis zu 15 % hergestellt. Die Verdichtung der Materialien erfolgte bei 500 °C. Die maximal erreichbare Schichtdicke dieser Systeme beträgt 80 bis 100 nm, der Brechungsindex wurde zu 1,8 bis 2,0 bestimmt. Fluoreszenzmessungen wurden durchgeführt, eine Fluoreszenzlebensdauer wurde nicht bestimmt.

Der Einbau von Erbium in eine  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ -Matrix wird in [96] diskutiert. Die Synthese verläuft ausgehend von vorhydrolysiertem Tetraethoxysilan. Anschließend erfolgt die Zugabe von Titanisopropylat in Ethanol gemeinsam mit Erbiummethoxidethoxid in Ethylenglycol. Das Sol wird mittels Spin-Coating auf Floatglas oder Silizium-Wafer aufgetragen und bei 1100 °C verdichtet. Die Einfachschichtdicke bei diesem System beträgt 0,1  $\mu\text{m}$ . Mittels Röntgendiffraktometrie konnten Nanokristallite in den Schichten nachgewiesen werden. Die kristallinen Phasen konnten zu Anatas, Rutil und  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  bestimmt werden. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnte die Kristallitgröße zu 50-100 nm bestimmt werden. Fluoreszenzmessungen an den mit Erbium dotierten Schichten zeigten eine Fluoreszenzlebensdauer von 7,1 ms.

Ein mit Erbium dotierter  $\text{SiO}_2$ - $\text{GeO}_2$  Sol-Gel-Wellenleiter wird in [97] hergestellt. Als Substrate dienten Pyrex und  $\text{SiO}_2$ . Die Schichten wurden mittels Dip-Coating auf die Substrate aufgetragen. Durch Mehrfachbeschichtung konnte eine maximale Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  erzielt werden. Mittels Prismenkopplung konnte in die Schichten eingekoppelt werden. Für eine Probe mit 0,25 at % Erbium konnte eine Fluoreszenzlebensdauer von 3 ms bestimmt werden.

### **2.3.8.3 Sonstige Arbeiten**

In [98] wird die Synthese eines mit Lanthan und Aluminium dotierten Silikatglases über den Sol-Gel-Prozeß beschrieben. Das Keimbildungs- und Kristallisationsverhalten der Materialien wird eingehend diskutiert. Als Ausgangssubstanzen dienen Lanthannitrat, Tetraethoxysilan und Aluminiumisopropoxid. Die Gele werden bei Temperaturen bis zu 1150 °C verdichtet. Man erhält Gläser von hoher Homogenität. Die Phasenseparationcharakteristik von Gläsern, die ausgehend von Gelen hergestellt wurden, unterscheidet sich von derjenigen von Gläsern, die durch das Schmelzen der Oxide hergestellt wurden. Im Vergleich zu Gläsern ohne Aluminium zeigen Gläser mit Aluminiumoxid eine bessere Homogenität, die Entmischungstendenz dieser Systeme sinkt. Spektroskopische Untersuchungen dieser Systeme wurden nicht durchgeführt.

### 3 ZIELSETZUNG

Das Gesamtziel der Arbeit besteht darin, mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens Materialien und Prozeßtechniken zur Herstellung planarer Lichtwellenleiter mit optischer Verstärkerwirkung für eine Wellenlänge von 1,55  $\mu\text{m}$  auf der Basis mit Erbium dotierter Nanomere bzw. Silikatglasschichtsysteme auf Glas- bzw. Silizium-Wafern zu entwickeln.

Im ersten Teil der Arbeit soll der Einbau von Erbium in organisch-anorganische Nanokomposite diskutiert werden. Hierzu sollte ein geeignetes Matrixmaterial zum Einbau von Erbium entwickelt werden. Zur Entkoppelung der Erbiumionen von den Phononen der Matrix sollten Verfahren für den ionendispersen Einbau von Erbium in phononenarme Komplexverbindungen bzw. entsprechende nanoskalige Wirtspartikel entwickelt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit soll ein kompletter planarer Lichtwellenleiter hergestellt werden. Der zu entwickelnde planare Lichtwellenleiter sollte aus zwei dicken ( $> 5 \mu\text{m}$ )  $\text{SiO}_2$ -Schichten bestehen, die über den Sol-Gel-Prozeß nacheinander auf Silizium Wafer oder Kieselglas aufgebracht und verdichtet werden sollten.

Die als Wellenleiterbahn fungierende Schicht sollte zu diesem Zweck mit brechzahlerhöhenden Komponenten gezielt dotiert werden. Um durch Ausnutzung von Fluoreszenzen eine optische Verstärkerwirkung des synthetisierten Materials zu erzielen, sollten höhervalente seltene Erden Ionen, speziell Erbium<sup>3+</sup>, für eine Verstärkung bei einer Wellenlänge von 1,55  $\mu\text{m}$  in die Lichtleiterbahn eingebracht werden. Gleichzeitig muß die Prozeßführung so gestaltet werden, daß geringste Verunreinigungen durch OH-Gruppen vermieden werden, um die optischen Verluste auf ein Minimum zu reduzieren. Die Hauptquellen für Absorptionsverluste im NIR, in den über das Sol-Gel-Verfahren hergestellten wellenleitenden Schichten, stellen OH-Schwingungen dar. So besitzen assoziierte OH-Gruppen eine Oberschwingung bei einer Wellenlänge von etwa 1,36  $\mu\text{m}$  und isolierte OH-Gruppen eine Oberschwingung bei etwa 1,33  $\mu\text{m}$ . Außerdem können Kombinationsschwingungen mit CH Gruppen bei etwa 1,5  $\mu\text{m}$  auftreten. Daher ist die Minimierung des Si-OH-Anteils für die Anwendung der Schichten als Wellenleiter wichtig. Für die Anwendung der erbiumdotierten Materialien als Wellenleiterverstärker ist eine Minimierung des OH-Gehaltes ebenfalls von entscheidender Wichtigkeit, da ein Energietransfer des angeregten seltenen

Erden Ions zur OH-Gruppe erfolgen kann und somit ein Fluoreszenzquenching-prozeß erfolgt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit besteht in der Entwicklung der entsprechenden Verdichtungsmethoden. Außer der konventionellen Verdichtung der Schichten im Muffelofen sollten die Schichten mittels Rapid Thermal Annealing und mittels Direct Laser Writing verdichtet werden, und es sollte möglich sein, unter der Ausnutzung der gezielten Temperaturführung dieser Verfahren den Verdichtungsprozeß zu optimieren.

## 4 EXPERIMENTELLER TEIL

### 4.1 Synthesen

#### 4.1.1 Synthese von Matrixmaterialien für die Herstellung erbium-dotierter organisch-anorganischer Nanokomposite

Als mögliche Matrixsysteme wurden Systeme mit Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) und verschiedenen Dimethacrylaten (Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Bisphenol-A-bis(2-hydroxypropylmethacrylat), Diurethandimethacrylat, 1,12-Dodecandiol-dimethacrylat, 1,3-Butandiol-dimethacrylat und 1,4-Butandiol-dimethacrylat) synthetisiert.

Zur Synthese wurde MPTS mit 0,1 n HCl halbstöchiometrisch vorhydrolysiert und die Dimethacrylate im molaren Verhältnis MPTS:Dimethacrylat 10:1 zugegeben. Anschließend erfolgte die Zugabe von 1 Gew.-% Irgacure 184 als Photostarter. Die Beschichtungslacke wurden bis zum kompletten Auflösen des Photostarters bei Raumtemperatur gerührt. Nach der destillativen Entfernung des Lösemittels wurden die Sole mittels UV ausgehärtet.

##### a) Vorhydrolyse von MPTS

Ansatz: 7,4 g (0,03 mol) Methacryloxypropyltrimethoxysilan  
0,81 g (0,045 mol) 0,1 n HCl

Durchführung: Man legt Methacryloxypropyltrimethoxysilan vor und gibt unter Rühren bei Raumtemperatur 0,1 n HCl zu. Das Reaktionsgemisch ist anfangs zweiphasig; nach ca. 10 min. Rühren bei Raumtemperatur erhält man ein einphasiges Reaktionsgemisch, das ohne eine weitere Charakterisierung weiterverarbeitet wird.

##### b) Synthese der Sole:

Ansatz: 8,21 g (0,03 mol) MPTS-Vorhydrolysat  
0,859 g (0,003 mol) Triethylenglycoldimethacrylat  
0,091 g Irgacure 184

- bzw. 1,537 g (0,003 mol) Bisphenol-A-bis(2-hydroxypropylmethacrylat)  
0,097 g Irgacure 184
- bzw.: 1,412 g (0,003 mol) Diurethandimethacrylat  
0,096 g Irgacure 184
- bzw.: 1,014 g (0,003 mol) 1,12-Dodecandioldimethacrylat  
0,092 g Irgacure 184
- bzw.: 0,679 g (0,003 mol) 1,3-Butandioldimethacrylat  
0,088 g Irgacure 184
- bzw.: 0,679 g (0,003 mol) 1,4-Butandioldimethacrylat  
0,088 g Irgacure 184

Durchführung: Zum einphasigen MPTS-Vorhydrolysat gibt man die Dimethacrylate. Nach  $\frac{1}{2}$  h Rühren bei Raumtemperatur wird der Photostarter zu den Solen zugegeben, und die Sole werden solange bei Raumtemperatur gerührt, bis der Photostarter komplett im Sol gelöst ist. Anschließend wird das durch die Hydrolyse des MPTS entstandene Lösemittel mittels Rotationsverdampfer entfernt.

c) Herstellung der Formkörper:

Durchführung: Die Sole werden in Teflonformen gefüllt und mittels UV-Licht ausgehärtet. Die Aushärtung der Materialien erfolgt unter einer UV-Bank (Beltron) bei einer Bandgeschwindigkeit von 3X3 m/min, 2X2 m/min 1X1 m/min und halber Leistung. Nach der Aushärtung der Materialien werden die Formkörper aus den Formen entfernt und bis auf eine Probendicke von 2 mm beidseitig an einer Poliermaschine poliert. Hierzu wurden die Formkörper auf eine Scheibe aufgeklebt und jeweils 10 Minuten mit Glaspapier, 30  $\mu\text{m}$  Läppscheibe, 15  $\mu\text{m}$  Läppscheibe, 9  $\mu\text{m}$  Läppscheibe, 6  $\mu\text{m}$  Läppscheibe, 3  $\mu\text{m}$  Läppscheibe und den zugehörigen Diamantsuspensionen poliert. Als letzter Schritt erfolgte eine Politur mittels eines Poliertuches mit einer Suspension von 1  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.2 Synthese von Erbiumisopropylat

- Ansatz: 19,075 g (0,05 mol) Erbiumchloridhexahydrat  
63,6 g (0,6 mol) Orthoameisensäuretrimethylester

500 ml Isopropanol  
37,5 ml n-Pentan  
100 ml Butyllithium  
100 ml Tetrahydrofuran

Durchführung: Erbiumchloridhexahydrat wird in einem 1 l Einhalskolben zum Orthoameisensäuretrimethylester gegeben und das Reaktionsgemisch 1 Stunde unter Rückfluß bei 90 °C Ölbadtemperatur gehalten. Anschließend wird das Lösemittel komplett destillativ aus dem Ansatz entfernt, bis ein rosafarbener Feststoff übrigbleibt. Der Rückstand wird in 2-Propanol aufgenommen und der Ansatz auf 60 °C ½ h erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel komplett aus dem Ansatz entfernt und der Verfahrensschritt wiederholt. Man erhält ein rosafarbenes Pulver, das in n-Pentan suspendiert wird. Unter Eiskühlung gibt man tropfenweise Butyllithium zu, das in einer heftigen exothermen Reaktion mit der Vorlage reagiert. Anschließend erfolgt die Zugabe von THF. Danach läßt man den Ansatz 10 Stunden bei -6 °C stehen, wobei sich ein weißer Niederschlag, bestehend aus Lithiumchlorid, bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und der Gehalt an Erbium in der Lösung mittels AAS bestimmt.

### 4.1.3 Synthese von Erbiumkomplexen

#### 4.1.3.1 Komplexierung mit Methacrylsäure

a) ausgehend von Erbiumsalzen

Ansatz: 2 g ( $5,24 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumchloridhexahydrat  
0,452 g ( $5,24 \cdot 10^{-3}$  mol) Methacrylsäure  
30 ml Ethanol

Durchführung: Erbiumchlorid löst man in Ethanol und legt das Reaktionsgemisch in einem Einhalskolben vor. Dazu tropft man Methacrylsäure, die ebenfalls in Ethanol gelöst ist. Das Reaktionsgemisch läßt man ½ h bei Raumtemperatur rühren.

Ansatz: 2 g ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumnitratpentahydrat

0,388 g ( $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol) Methacrylsäure

30 ml Ethanol

Durchführung: Erbiumnitratpentahydrat löst man in Ethanol und legt das Reaktionsgemisch vor. Unter Rühren tropft man den Liganden, der in Ethanol gelöst wurde, zu. Das Reaktionsgemisch läßt man  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur rühren.

Ansatz: 0,5 g (0,00145 mol) Erbiumacetathydrat

0,12 g (0,00145 mol) Methacrylsäure

30 ml Toluol

Durchführung: Erbiumacetathydrat wird in Toluol gelöst und Methacrylsäure zum Reaktionsgemisch zugetropft. Die Mischung läßt man  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur rühren.

b) ausgehend von Erbiummethoxyethoxid

Ansatz: 7,724 ml (0,001 mol) Erbiummethoxyethoxid (5%ige Lsg. in Methoxyethanol)

0,086 g (0,001 mol) Methacrylsäure

bzw. 0,172 g (0,002 mol) Methacrylsäure

15 ml Ethanol

Durchführung: Zum Erbiummethoxyethoxid in Methoxyethanol tropft man Methacrylsäure zu, die in 15 ml Ethanol gelöst ist. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur rühren.

c) ausgehend von Erbiumisopropylat

Ansatz: ca. 9 g (0,0036 mol) Erbiumisopropylat in THF (die genaue Menge des eingesetzten Erbiumisopropylats in THF wurde berechnet nach den Ergebnissen der ICP-AAS-Messung. Je nach Ansatz variierte die Ausbeute an Erbiumisopropylat; d.h. es war ein unterschiedlicher Gehalt im THF vorhanden.)

0,3099 g (0,0036 mol) Methacrylsäure (1:1)

bzw. 0,6197 g (0,0072 mol) Methacrylsäure (1:2)

bzw. 0,9297 g (0,0108 mol) Methacrylsäure (1:3)

bzw. 1,2394 g (0,0144 mol) Methacrylsäure (1:4)

5 g Dimethylsulfoxid

Durchführung: Zum Erbiumisopropylat in THF tropft man langsam den Liganden. Schon während des Zutropfens erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Nach  $\frac{1}{2}$  h Rühren bei Raumtemperatur ist ein Niederschlag entstanden. Der Niederschlag wird durch Filtrieren von der Lösung abgetrennt. Zum Niederschlag gibt man 5 g DMSO, wobei sich der Niederschlag wieder auflöst.

#### 4.1.3.2 Komplexierung mit Acetessigsäureallylester

a) ausgehend von den Erbiumsalzen

Ansatz: 0,5 g ( $1,13 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumnitratpentahydrat

0,480 g ( $3,38 \cdot 10^{-3}$  mol) Acetessigsäureallylester

30 ml Ethanol

Durchführung: Das Erbiumsalz löst man in Ethanol und gibt unter Rühren den Acetessigsäureallylester in Ethanol zu. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur rühren.

Ansatz: 0,5 g ( $1,31 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumchloridhexahydrat

0,372 g ( $2,62 \cdot 10^{-3}$  mol) Acetessigsäureallylester

30 ml Ethanol

Durchführung: Das Erbiumsalz löst man in Ethanol und gibt unter Rühren den Acetessigsäureallylester, der ebenfalls in Ethanol gelöst ist, zum Reaktionsgemisch zu. Anschließend rührt man den Ansatz  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur.

b) ausgehend von Erbiummethoxyethoxid

Ansatz: 7,724 ml (0,001 mol) Erbiummethoxyethoxid (5%ige Lsg. in Methoxyethanol)

0,142 g (0,001 mol) Acetessigsäureallylester

bzw.: 0,283 g (0,002 mol) Acetessigsäureallylester

bzw. 0,426 g (0,003 mol) Acetessigsäureallylester  
20 ml Ethanol

Durchführung: Zum Erbiummethoxyethoxid in Methoxyethanol tropft man den in Ethanol gelösten Acetessigsäureallylester zu. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur rühren.

c) ausgehend von Erbiumisopropylat

Ansatz: ca. 9 g (0,0036 mol) Erbiumisopropylat in THF (die genaue Menge des eingesetzten Erbiumisopropylats in THF wurde berechnet nach den Ergebnissen der ICP-AAS-Messung). Je nach Ansatz variierte die Ausbeute an Erbiumisopropylat; d.h. es war ein unterschiedlicher Gehalt im THF vorhanden.

0,511 g (0,0036 mol) Acetessigsäureallylester (1:1)

bzw. 1,022 g (0,0072 mol) Acetessigsäureallylester (1:2)

bzw. 1,533 g (0,0108 mol) Acetessigsäureallylester (1:3)

bzw. 2,044 g (0,0144 mol) Acetessigsäureallylester (1:4)

Durchführung: Zum Erbiumisopropylat in THF tropft man langsam den Liganden. Schon während des Zutropfens erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Anschließend wird THF teilweise destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Ein Niederschlag entsteht, der von der Lösung abgetrennt wird. Zur Charakterisierung wird dieser Niederschlag in THF gelöst.

#### 4.1.4 Erbium-dotierte Nanokomposite

##### 4.1.4.1 Formkörper mit Erbiumacetessigsäureallylesterkomplex

Matrix: 82,1 g (0,3 mol) MPTS-Vorhydrolysat  
8,59 g (0,03 mol) Tetraethylenglycoldimethacrylat  
0,9 g Irgacure 184

Komplex:

a) 0,1 Gew.-%  $\text{Er}^{3+}$  = 0,091 g  $\text{Er}^{3+}$  =  $5,43 \cdot 10^{-4}$  mol

Ansatz: ca. 1,35 g ( $5,43 \cdot 10^{-4}$  mol) Erbiumisopropylat in THF (die genaue Menge des eingesetzten Erbiumisopropylats in THF wurde berechnet nach den Ergebnissen der ICP-AAS-Messung). Je nach Ansatz variierte die Ausbeute an Erbiumisopropylat; d. h. es war ein unterschiedlicher Gehalt im THF vorhanden.

0,2313 g ( $1,629 \cdot 10^{-3}$  mol) Acetessigsäureallylester (1:3)

b) 0,5 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 0,455$  g  $\text{Er}^{3+} = 2,7164 \cdot 10^{-3}$  mol

Ansatz: ca. 6,75 ( $2,7164 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumisopropylat in THF

1,157 g ( $8,149 \cdot 10^{-3}$  mol) Acetessigsäureallylester (1:3)

c) 1 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 0,91$  g  $\text{Er}^{3+} = 5,43 \cdot 10^{-3}$  mol

Ansatz: ca. 13,5 g ( $5,43 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumisopropylat in THF

2,313 g ( $1,629 \cdot 10^{-2}$  mol) Acetessigsäureallylester (1:3)

d) 2 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 1,82$  g  $\text{Er}^{3+} = 0,01086$  mol

Ansatz: ca. 27 g (0,01086 mol) Erbiumisopropylat in THF

4,626 g (0,0326 mol) Acetessigsäureallylester (1:3)

e) 3 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 2,73$  g  $\text{Er}^{3+} = 0,01629$  mol

Ansatz: ca. 40,5 g (0,01629 mol) Erbiumisopropylat in THF

6,939 g (0,04887 mol) Acetessigsäureallylester (1:3)

Durchführung. Das Matrixmaterial wird hergestellt wie oben beschrieben; die Komplexherstellung erfolgt ebenfalls wie schon beschrieben. Anschließend gibt man unter Rühren den Komplex zum Matrixmaterial. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur ist eine homogene Mischung entstanden. Die noch in dem Sol verbleibenden Lösemittel werden destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Formkörperherstellung: Die Aushärtung der Materialien erfolgt unter einer UV-Bank (Beltron) bei einer Bandgeschwindigkeit von 3X3 m/min, 2X2 m/min 1X1 m/min und halber Leistung. Nach der Aushärtung der Materialien werden die Formkörper aus den Formen entfernt. Anschließend erfolgt eine zusätzliche Aushärtung für 1 Stunde bei 100°C im Umlufttrockenschrank. Danach werden die Proben bis auf eine Probendicke von 2 mm beidseitig an einer Poliermaschine poliert. Hierzu wurden die Formkörper auf eine Scheibe aufgeklebt und jeweils 10 Minuten mit Glaspapier, 30 µm Läpp-

scheibe, 15 µm Läppscheibe, 9 µm Läppscheibe, 6 µm Läppscheibe, 3 µm Läppscheibe und den zugehörigen Diamantsuspensionen poliert. Als letzter Schritt erfolgte eine Politur mittels eines Poliertuchs mit einer Suspension von 1 µm.

#### 4.1.4.2 Formkörper mit Erbiummethacrylsäurekomplex

Matrix: 82,1 g (0,3 mol) MPTS-Vorhydrolysat  
8,59 g (0,03 mol) Tetraethylenglycoldimethacrylat  
0,9 g Irgacure 184

Komplex:

a) 0,1 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 0,091 \text{ g Er}^{3+} = 5,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Ansatz: ca. 1,35 g ( $5,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ ) Erbiumisopropylat in THF (die genaue Menge des eingesetzten Erbiumisopropylats in THF wurde berechnet nach den Ergebnissen der ICP-AAS-Messung). Je nach Ansatz variierte die Ausbeute an Erbiumisopropylat; d.h. es war ein unterschiedlicher Gehalt im THF vorhanden.

0,140 g ( $1,629 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) Methacrylsäure (1:3)

0,5 g DMSO

b) 0,5 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 0,455 \text{ g Er}^{3+} = 2,7164 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Ansatz: ca. 6,75 ( $2,7164 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) Erbiumisopropylat in THF

0,701 g ( $8,149 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) Methacrylsäure (1:3)

1 g DMSO

c) 1 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 0,91 \text{ g Er}^{3+} = 5,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Ansatz: ca. 13,5 g ( $5,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ) Erbiumisopropylat in THF

1,402 g ( $1,629 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ ) Methacrylsäure (1:3)

2 g DMSO

d) 2 Gew.-%  $\text{Er}^{3+} = 1,82 \text{ g Er}^{3+} = 0,01086 \text{ mol}$

Ansatz: ca. 27 g (0,01086 mol) Erbiumisopropylat in THF

2,806 g (0,0326 mol) Methacrylsäure (1:3)

4 g DMSO

e) 3 Gew.-%  $\text{Er}^{3+}$  = 2,73 g  $\text{Er}^{3+}$  = 0,01629 mol

Ansatz: ca. 40,5 g (0,01629 mol) Erbiumisopropylat in THF  
4,2 g (0,04887 mol) Methacrylsäure (1:3)  
6 g DMSO

Durchführung. Das Matrixmaterial wird wie oben beschrieben hergestellt; die Komplexherstellung erfolgt ebenfalls wie schon beschrieben. Anschließend gibt man unter Rühren den Komplex zum Matrixmaterial. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur ist eine homogene Mischung entstanden. Die noch in dem Sol verbleibenden Lösemittel werden destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Formkörperherstellung: Die Aushärtung der Materialien erfolgt unter einer UV-Bank (Beltron) bei einer Bandgeschwindigkeit von 3X3 m/min, 2X2 m/min 1X1 m/min und halber Leistung. Nach der Aushärtung der Materialien werden die Formkörper aus den Formen entfernt. Anschließend erfolgt eine zusätzliche Aushärtung für 1 Stunde bei 100°C im Umlufttrockenschrank. Danach werden die Proben bis auf eine Probendicke von 2 mm beidseitig an einer Poliermaschine poliert. Hierzu wurden die Formkörper auf eine Scheibe aufgeklebt und jeweils 10 Minuten mit Glaspapier, 30 µm Läppscheibe, 15 µm Läppscheibe, 9 µm Läppscheibe, 6 µm Läppscheibe, 3 µm Läppscheibe und den zugehörigen Diamantsuspensionen poliert. Als letzter Schritt erfolgte ein Politur mittels eines Poliertuchs mit einer Suspension von 1 µm.

### **4.1.5 Herstellung anorganischer Systeme durch Mehrfachbeschichtung**

#### **4.1.5.1 Synthese der $\text{SiO}_2$ -Buffersole**

Ansatz: 13,4 ml Tetraethoxysilan  
6,6 ml Kieselzol 300/30%  
0,162 ml HCl conc.

Durchführung. Tetraethoxysilan wird vorgelegt und das Kieselzol zugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe von HCl. Man erhält ein zweiphasiges Reaktionsgemisch. Das Reaktionsgemisch wird solange gerührt, bis der

Klarpunkt erreicht ist. Der Ansatz erwärmt sich aufgrund der Hydrolyse des Tetraethoxysilans. Anschließend wird der Ansatz im Eisbad gekühlt, bis er auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Danach wird der Ansatz durch 0,8 µm Spritzenfilter filtriert.

#### 4.1.5.2 Synthese der dotierten Sole

##### 4.1.5.2.1 Dotierung mit Titanoxid

Ansatz:        2,12 g ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol) Titanisopropylat  
                  11,5 g Isopropanol  
                  0,147 g HCl 37,5 %  
                  0,135 g ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol) bidest. Wasser

Durchführung: Der Alkohol wird vorgelegt, die Salzsäure zugetropft und gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe des Titanalkoxides. Anschließend wird mit bidestilliertem Wasser hydrolysiert und weitere 5 Minuten gerührt. Danach wird das Titansol zu 20 ml des SiO<sub>2</sub>-Buffersols gegeben. Nach der Zugabe des Titansols zum SiO<sub>2</sub>-Sol wird das Reaktionsgemisch gerührt und anschließend durch einen 0,8 µm Spritzenfilter filtriert. In 20 ml Buffersol sind 0,0945 mol SiO<sub>2</sub> enthalten. Der Gehalt an TiO<sub>2</sub> in der Schicht berechnet sich zu 8 mol-% TiO<sub>2</sub> und 92 mol-% SiO<sub>2</sub>.

##### 4.1.5.2.2 Dotierung mit Aluminiumoxid

Ansatz:        1,84 g ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol) Aluminiumsekundärbutilat  
                  15 ml Isopropanol  
                  0,3 g HNO<sub>3</sub> 65 %  
                  0,135 g ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol) bidest. Wasser

Durchführung: Der Alkohol wird vorgelegt, die Salpetersäure zugetropft und gerührt. Anschließend erfolgt tropfenweise die Zugabe des Aluminiumsekundärbutilats. Danach wird mit bidestilliertem Wasser hydrolysiert und weitere 5 Minuten gerührt. Danach erfolgt die Zugabe des Aluminiumsols zu 20 ml des SiO<sub>2</sub>-Buffersols. Nach der Zugabe des Sols zum SiO<sub>2</sub>-Sol wird das Reaktionsgemisch gerührt und anschließend durch einen 0,8 µm

Spritzenfilter filtriert. In 20 ml Buffersol sind 0,0945 mol  $\text{SiO}_2$  enthalten. Der Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Schicht berechnet sich zu 4 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 96 mol-%  $\text{SiO}_2$

#### 4.1.5.2.3 Dotierung mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid

Ansatz: 1,84 g ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  mol) Aluminiumsekundärbutilat  
3,45 g ( $1,346 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumisopropylat in THF (die genaue Menge des eingesetzten Erbiumisopropylats in THF wurde berechnet nach den Ergebnissen der ICP-AAS-Messung). Je nach Ansatz variierte die Ausbeute an Erbiumisopropylat, d. h. es war ein unterschiedlicher Gehalt im THF vorhanden.  
15 ml Isopropanol  
0,3 g  $\text{HNO}_3$  65 %  
0,137 g ( $7,6346 \cdot 10^{-3}$  mol) bidest. Wasser

Durchführung: Zur Synthese wird Erbiumisopropylat und Aluminiumsekundärbutilat in Isopropanol gelöst und 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Salpetersäure. Danach erfolgte eine definierte Hydrolyse mit Wasser. Nach der Hydrolyse wurden die Sole noch  $\frac{1}{2}$  h bei Raumtemperatur gerührt. Das Sol wird zu 20 ml des  $\text{SiO}_2$ -Buffersols gegeben. Nach der Zugabe des Sols zum  $\text{SiO}_2$ -Sol wird das Reaktionsgemisch gerührt und anschließend durch einen 0,8  $\mu\text{m}$  Spritzenfilter filtriert. In 20 ml Buffersol sind 0,0945 mol  $\text{SiO}_2$  enthalten. Der Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  in der Schicht berechnet sich zu 4 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,71 mol-%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ .

### 4.1.6 Herstellung anorganischer Einfach- und Doppelschichten als wellenleitende Systeme

#### 4.1.6.1 Synthese der $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten

Zur Synthese der Sole zur Herstellung der  $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten auf Silizium-Wafer wurden 4 unterschiedliche Kieselsole (Kieselol 9-10 nm Teilchendurchmesser (KS10), Levasil VPAC 4039 (4039), Levasil VPAC 4038 (4038), Kieselol 20-30 nm Teilchendurchmesser (KS30)) in unterschiedlichen Gewichtsverhältnis-

sen miteinander gemischt und diese Sole mit einem organischen Binder (Polyvinylalkohol, Handelsname Mowiol 18-88) versetzt. Anschließend wurde der Feststoffgehalt der Sole durch destillative Entfernung des Lösemittels auf 25 % eingestellt. Nach dem Entfernen des Lösemittels wurde mittels 25 % iger  $\text{NH}_3$ -Lösung der pH der Beschichtungssole auf 9-9,5 eingestellt.

Ansätze:

a) 100% Kieselol 9-10 mm Teilchendurchmesser (KS10)

100 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

19,35 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,4 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung 25%

b) 75 % KS10, 25 % KS30

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

25 g KS30, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

16,74 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,4 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung 25%

c) 50 % KS10, 50 % KS30

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

75 g KS30, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

25,11 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,6 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung 25%

d) 25 % KS10, 75 KS30

25 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

75 g KS30, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

16,74 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,4 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung 25%

e) 37,5 % KS10, 62,5 % 4038

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

23,25 g KS20, Feststoffgehalt 30 Gew.-%

39,06 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,8 ml NH<sub>3</sub>-Lösung

f) 50 % KS10, 50 % 4038

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

13,95 g KS20, Feststoffgehalt 30 Gew.-%

29,29 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,8 ml NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

g) 60 % KS10, 40 % 4038

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

9,30 g KS20, Feststoffgehalt 30 Gew.-%

24,40 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,6 ml NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

h) 70 % KS10, 30 % 4038

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

5,98 g KS20, Feststoffgehalt 30 Gew.-%

23,20 g Polyvinylalkohol 10 Gew.-%ige Lösung in Wasser

ca. 0,6 ml NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

i) 60 % KS10, 30 % 4038, 10 % KS30

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

12,5 KS30, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

6,975 g 4038, Feststoffgehalt 30 Gew.-%

20,925 g PVA 10 %-ige Lösung in Wasser

0,4 ml NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

j) 62,5 % KS10, 37,5 % 4039

100 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%

11,16 g 4039, Feststoffgehalt 30 Gew.-%

31,12 g PVA 10 %-ige Lösung in Wasser

0,4 ml NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

k) 50 % KS10, 50 % 4039

100g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%  
18,6 g 4038, Feststoffgehalt 30 Gew.-%  
39,06 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser  
0,4 ml NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

l) 44,5 % KS10, 55,5% 4039

100 g KS10  
23,19 g 4039  
43,8 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser  
ca. 0,4 g NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

m) 37,5 % KS10, 62,5 % 4039

75 g KS10, Feststoffgehalt 5,58 Gew.-%  
23,25 g 4039, Feststoffgehalt 30 Gew.-%  
39,06 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser  
0,4 g NH<sub>3</sub>-Lösung 25%

Durchführung: Die Kieselsole werden in den entsprechenden Stoffmengenverhältnissen gemischt. Anschließend erfolgt die Zugabe des organischen Binders (PVA), von dem zuvor eine 10 Gew.-%ige Lösung in bidestilliertem Wasser hergestellt wurde. Nach Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine homogene Mischung. Der gewünschte Feststoffgehalt der Sole (25 Gew.-%) wird durch destillatives Entfernen von Lösemittel am Rotationsverdampfer erzielt. Nach dem Einengen des Sols wird der pH-Wert kontrolliert und mittels wässriger Ammoniaklösung (25%) auf pH 9 bis pH 9,5 eingestellt. Vor dem Beschichten werden die Sole durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

#### **4.1.6.2 Synthese der dotierten Schichten**

##### **4.1.6.2.1 Dotierung mit Aluminiumoxid**

a) ausgehend von Aluminiumnitrat

Ansatz: 95 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

50 g KS10

20 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l

1,8 g ( $4,9 \cdot 10^{-3}$  mol) Aluminiumnitratnonahydrat

10,64 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Durchführung: In der 1 molaren Salpetersäure wird Aluminiumnitrat gelöst und diese Lösung tropfenweise zum Kieselol zugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe des organischen Binders. Am Rotationsverdampfer werden die Lösemittel entfernt und ein Feststoffgehalt von 15 Gew.-% eingestellt. Vor dem Beschichten werden die Sole durch Spritzenfilter (1,2 µm) filtriert.

b) ausgehend von Aluminiumisopropylat

Ansatz: 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 7,5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

50 g KS10

20 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l

1,55g ( $7,6 \cdot 10^{-3}$  mol) Aluminiumisopropylat

20 ml THF

11,13 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Ansatz: 95 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

50 g KS10

20 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l

1,0 g ( $4,9 \cdot 10^{-3}$  mol) Aluminiumisopropylat

20 ml THF

10,64 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Ansatz: 97,15 mol-% SiO<sub>2</sub>, 2,85 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

50 g KS10

20 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l

0,559 g ( $2,74 \cdot 10^{-3}$  mol) Aluminiumisopropylat

20 ml THF

10,25 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Ansatz: 98,55 mol-% SiO<sub>2</sub>, 1,45 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

50 g KS10

20 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l  
0,279 g ( $1,36 \cdot 10^{-3}$  mol) Aluminiumisopropylat  
20 ml THF  
10,01 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Durchführung: Das Kieselzol wird sauer gestellt, indem die Salpetersäure zum Kieselzol langsam zugetropft wird. Das Aluminiumisopropylat wird in THF gelöst und diese Lösung langsam in der Wärme (60 °C) zum sauer gestellten Kieselzol zugetropft. Danach erfolgt die Zugabe des organischen Binders PVA. Anschließend erfolgt die destillative Entfernung der Lösemittel am Rotationsverdampfer. Vor dem Beschichten werden die Sole durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

#### 4.1.6.2.2 Dotierung mit Aluminiumoxid und Bleioxid

Ansatz: 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 mol-% PbO

100 g KS10  
20 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l  
2,053 g ( $1,00 \cdot 10^{-4}$  mol) Aluminiumisopropylat  
0,832 g ( $2,51 \cdot 10^{-3}$  mol) Bleinitrat  
40 ml THF  
23 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Durchführung: Das Kieselzol wird sauer gestellt, indem die Salpetersäure zum Kieselzol langsam zugetropft wird. Das Aluminiumisopropylat wird in THF gelöst und diese Lösung langsam in der Wärme (60 °C) zum sauer gestellten Kieselzol zugetropft. Danach wird unter Rühren das Bleisalz und das PVA, in Wasser gelöst, zugegeben. Anschließend erfolgt die destillative Entfernung der Lösemittel am Rotationsverdampfer. Vor dem Beschichten werden die Sole durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

#### 4.1.6.2.3 Dotierung mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid

a) ausgehend von Aluminiumnitrat und Erbiumnitrat

Ansatz: 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

100 g KS10  
12,5 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l  
3,77 g (0,01 mol) Aluminiumnitratnonahydrat  
2,228 g (5\*10<sup>-3</sup> mol) Erbiumnitratpentahydrat  
19,53 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Durchführung: Das Kieselzol wird mit 1 molarer HNO<sub>3</sub>, in der Aluminiumnitrat und Erbiumnitrat gelöst sind, sauer gestellt, in dem das Kieselzol vorlegt und die Säure langsam zugetropft wird. Anschließend erfolgt die Zugabe des organischen Binders PVA. Der Feststoffgehalt des Sols wird durch destillatives Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer eingestellt. Nach dem Abrotieren wird das Sol durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

b) ausgehend von Aluminiumisopropylat und Erbiumisopropylat

Ansatz: 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

50 g KS10  
16,5 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l  
1,026 g (5\*10<sup>-3</sup> mol) Aluminiumisopropylat  
0,640 g (0,25\*10<sup>-3</sup> mol) Erbiumisopropylat in THF (die genaue Menge des eingesetzten Erbiumisopropylats in THF wurde berechnet nach den Ergebnissen der ICP-AAS-Messung). Je nach Ansatz variierte die Ausbeute an Erbiumisopropylat; d.h. es war ein unterschiedlicher Gehalt im THF vorhanden.  
24,1 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Durchführung: Das Kieselzol wird mit 1 molarer HNO<sub>3</sub> sauer gestellt, indem die Säure langsam zum Kieselzol zugetropft wird. Das Aluminiumisopropylat wird im Erbiumisopropylat in THF gelöst und diese klare Lösung zum sauer gestellten Kieselzol gegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe des organischen Binders. Durch destillative Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer wird der gewünschte Feststoffgehalt eingestellt. Nach dem Abrotieren wird das Sol durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

c) ausgehend von Aluminiumnitrat und Erbiumchlorid

Ansatz: 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

100 g KS10

12,5 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l

3,77 g (0,01 mol) Aluminiumnitratnonahydrat

1,917 g ( $5 \cdot 10^{-3}$  mol) Erbiumchloridhexahydrat

40,55 g PVA, 10 %ige Lösung in Wasser

Durchführung: Das Kieselol wird mit 1 molarer HNO<sub>3</sub>, in der Aluminiumnitrat und Erbiumchlorid gelöst sind, sauer gestellt, indem das Kieselol vorgelegt und die Säure langsam zugetropft wird. Anschließend erfolgt die Zugabe des organischen Binders PVA. Der Feststoffgehalt des Sols wird durch destillatives Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer eingestellt. Nach dem Abrotieren wird das Sol durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

c) ausgehend von Aluminiumisopropylat und Erbiumnitrat

Ansatz: 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

100 g KS10

40 g HNO<sub>3</sub> 1 mol/l

2,112 g Aluminiumisopropylat

40 g THF

2,22 g Erbiumnitratpentahydrat

23,28 g PVA 10 % ige Lösung in Wasser

Durchführung: Das Kieselol wird vorgelegt und mit 40 g 1 molarer HNO<sub>3</sub> sauer gestellt, indem die HNO<sub>3</sub> langsam zum Kieselol zugetropft wird. Aluminiumisopropylat wird in THF gelöst und in der Wärme (60 °C) zum sauer gestellten Kieselol zugetropft. Anschließend erfolgt die Zugabe des Erbiumsalzes. Danach wird der organische Binder zugegeben (10 Gew.-%ige Lösung in Wasser). Mittels eines Rotationsverdampfers wird das Lösemittel destillativ aus dem Sol entfernt und ein Feststoffgehalt von 15-18 Gew.-% eingestellt. Vor dem Beschichten werden die Sole durch Spritzenfilter bis 1,2 µm filtriert.

## 4.2 Beschichtungstechnik

### 4.2.1 Spin-Coating

4“ Silizium-Wafer wurden komplett mittels Spin-Coating unter Reinraumbedingungen beschichtet.

#### a) TEOS/Kieselzol

Wurde ein TEOS-Kieselzol-System für die Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Pufferschichten und als Matrix für die dotierten Schichten verwendet, wurde das Sol mit einem hochsiedenden Lösemittel, hier 1-Butanol, im Volumenverhältnis 5:1 verdünnt. Vor dem Beschichten mit dem Sol war kein Primern der Substrate notwendig. Die Beschichtung erfolgte in einer nicht geschlossenen Spin-Coating Anlage (Fa. Convag). Die Rotationsgeschwindigkeit der Substrate betrug 4000 rpm. Die Beschleunigung wurde maximal gewählt. Die Rotationszeit lag bei 20 s.

Die hergestellten Beschichtungen wurden anschließend auf einer Heizplatte bei 100 °C für 5 Minuten getrocknet und danach im Rapid Thermal Annealer verdichtet und anschließend einem neuen Beschichtungsschritt unterzogen.

#### b) Kieselzol-Binder

Bei der Verwendung eines Kieselzol-Binder-Systems zur Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Pufferschichten wurde eine geschlossene Spin-Coating-Apperatur (Fa. Süß) benutzt. Vor der Beschichtung mit dem  $\text{SiO}_2$ -Sol war die Auftragung eines Primers nötig. Für eine optimale Auftragung des Primers wurde ein 2-Stufen-Spin-Coating-Prozeß gewählt. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug im 1. Schritt 300 rpm bei maximaler Beschleunigung, die Rotationszeit betrug 5 s. Diesem Schritt schließt sich folgender an: Rotationsgeschwindigkeit 1000 rpm, Beschleunigung maximal, Rotationszeit 50 s. Der Deckel des Spin-Coaters war bei beiden Schritten geschlossen. Nach dem Beschichten wurden die Silizium-Wafer in einem Umlufttrockenschrank 15 Minuten bei 100 °C getrocknet.

Die Auftragung des  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungssols erfolgte auf geprimierte Si-Wafer in einem 3-Stufen-Spin-Coating-Prozeß.

**Tabelle 1: Spinparameter für die Beschichtung von Silizium-Wafern mit SiO<sub>2</sub>-Beschichtungssol**

Schritt Nr.	Rotationsgeschwindigkeit [rpm]	Beschleunigung	Rotationsdauer [s]	Tür
1	100	maximal	50	geschlossen
2	300	maximal	10	geschlossen
3	400	maximal	5	offen

Die Auftragung der mit Aluminiumoxid- Bleioxid- und mit Erbiumoxid dotierten Beschichtungssole erfolgte ebenfalls auf geprimerte Silizium-Wafer bzw. auf mit Isopropanol gereinigte 4" SiO<sub>2</sub>-Wafer in einem 3-Stufen-Spin-Coating-Prozeß.

**Tabelle 2: Spinparameter für die Beschichtung von Silizium-Wafern oder von SiO<sub>2</sub>- Wafern mit dotiertem (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO) SiO<sub>2</sub>-Sol**

Schritt Nr.	Rotationsgeschwindigkeit [rpm]	Beschleunigung	Rotationsdauer [s]	Tür
1	100	maximal	30	geschlossen
2	300	maximal	5	geschlossen
3	100	maximal	5	geschlossen

Nach dem Beschichten trocknen die Wafer unter einer flow-box im Reinraum bei Raumtemperatur mindestens 1 h lang. Nach dem Trocknen werden sie im Muffelofen gemäß eines Temperaturprogramms bis 1100 °C bzw. bis 1000 °C verdichtet. Für anschließende Versuche mit dem Rapid Annealer werden die Schichten im Muffelofen lediglich bis 500 °C geheizt.

### 4.2.2 Dip-Coating

Die Beschichtung von Objektträgern erfolgte mittels Dip-Coating. Hierbei variierten die Ziehgeschwindigkeiten von 3-5 mm/s.

## 4.3 Verdichtung von Schichten

### 4.3.1 Verdichtung mittels Rapid Thermal Annealing

Vor dem Verdichten von Gel-Schichten auf Silizium-Wafern mittels Rapid Thermal Annealing muß der Rapid Thermal Annealer (Modell SHS 200MA , Fa. AST) auf die benutzte Wafercharge kalibriert werden. Hierzu wird an einem Wafer dieser Charge ein Thermoelement an der Waferunterseite befestigt und ein Kalibrierungsprogramm mit diesem Wafer gefahren. Aufgrund der Ergebnisse des Temperaturverlaufes des Thermoelements und des Pyrometers wird mittels einer geeigneten Software vom Gerät eine Kalibrierungskurve berechnet, die charakteristisch für die jeweilige Wafercharge ist. Bei den Temperaturprogrammen ist diese Kalibrierungskurve explizit anzugeben.

a) TEOS/Kieselzol:

4“ Silizium-Wafer wurden mittels Spin-Coating wie beschrieben beschichtet und anschließend auf einer Heizplatte 5 Minuten bei 100 °C getrocknet, um das Lösungsmittel (1-Butanol) restlos aus der Schicht zu entfernen. Die TEOS-Kieselzol-Beschichtungen wurden mittels eines RTA-Prozesses verdichtet, wobei der Wafer innerhalb von 5 s von 300 °C auf 990 °C aufgeheizt, 10 s bei dieser Temperatur gehalten und anschließend innerhalb von 11,5 s auf 300 °C wieder abgekühlt wurde. Dieser Vorgang wurde 5 mal wiederholt. Vor dem Verdichten wurde die Probenkammer 5 min. mit Stickstoff gespült. Während des ersten Aufheizvorgangs bestand die Atmosphäre aus einem N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisch, sonst aus reinem N<sub>2</sub>.

b) Kieselzol-Binder:

Da die Kieselzol-Binder Schichten im Gegensatz zu den TEOS/Kieselzol Schichten einen hohen Organikanteil aufweisen, mußten die beschichteten Silizium-Wafer vor dem Rapid Thermal Annealing 1 Stunde bei 500 °C ausgeheizt werden. Hierbei wurde das in Kap.5.3.1.1 beschriebene Temperaturprogramm, das auf

Ergebnissen von DTA/TG-Messungen entwickelt wurde, bis zu einer Temperatur von 500 °C benutzt. Aus IR-Messungen konnte gezeigt werden, daß nach einer Temperaturbehandlung von 1 h bei 500 °C jegliche Organik aus der Schicht entfernt ist. Ein Ausheizen von Organik innerhalb des RTA führt zu einer Zerstörung der Quarztube des Rapid Thermal Annealers.

#### ?? Rapid Thermal Annealing von SiO<sub>2</sub>-Schichten

Die Wafer wurden wie beschrieben beschichtet und 1 h bei 500 °C im Muffelofen vorbehandelt. Anschließend wurden sie mittels RTA verdichtet, wobei die Schichten innerhalb von 9 s von 650 auf 1100 °C aufgeheizt und zwischen 20 und 120 s bei dieser Temperatur gehalten wurden. Danach erfolgte innerhalb von 20 s eine Abkühlung auf 650 °C. Während des Aufheizvorgangs wurde die Probenkammer mit einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch gespült, sonst nur mit reinem Sauerstoff.

#### ?? Rapid Thermal Annealing von mit Erbium- und Aluminiumoxid dotierten SiO<sub>2</sub>-Schichten

Die Wafer wurden wie beschrieben beschichtet und 1 h bei 500 °C im Muffelofen vorbehandelt. Anschließend erfolgte die Verdichtung mittels RTA. Hierbei wurden zwei unterschiedliche RTA-Programme verwendet: Die Wafer wurden innerhalb von 9 s von 650 °C auf 1000 °C aufgeheizt und diese Temperatur für 10 s gehalten. Anschließend wurde innerhalb von 20 s wieder auf 650 °C abgekühlt. Die Rampenanzahl wurde von 5 bis zu 9 Rampen erhöht. In einer weiteren Versuchsreihe wurden 6 Rampen gefahren, wobei die Zeit der Temperaturspitze von 10 auf 30 s erhöht wurde. Während des Aufheizvorgangs wurde die Probenkammer mit einem Stickstoff-Sauerstoffgemisch gespült, sonst nur mit reinem Sauerstoff.

### **4.3.2 Direct Laser Writing zur Herstellung von Streifenwellenleitern**

Die Schichten wurden auf Kieselglasobjektträger mittel Dip-Coating appliziert und bei Raumtemperatur 1 h getrocknet. Anschließend wurden sie mittels Argon-Ionen-Laser mit unterschiedlichen Laserparametern verdichtet. Hierbei wurde die Wellenlänge, die Laserleistung und die Verfahrensgeschwindigkeit variiert. Folgende Tabelle faßt die unterschiedlichen Versuche zusammen.

**Tabelle 3: Parameter zur Verdichtung von luftgetrockneten Gel-Schichten**

Schichtsystem	Laserwellenlänge [nm]	Laserleistung [W]	Verfahrensgeschwindigkeit [mm/s]
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	514	3	0,1
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO	Multiline VIS	3	0,3
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO	Multiline VIS	2	0,3
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO	514	3	0,1
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO	514	2,3	0,1
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO	514	1,8	0,02
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -PbO	514	1,8	0,05

Nach der Laserbehandlung wurden die Objektträger in 1 Gew.-%iger KOH für 1 Minute im Ultraschallbad behandelt, so daß sich die nicht verdichteten Bereiche von dem Objektträger lösten. Die so erhaltenen erhabenen Stege wurden zur kompletten Verdichtung anschließend 1 h im Muffelofen verdichtet.

## 4.4 Charakterisierungen

### 4.4.1 Chemische Analyse

Der Gehalt an Erbium in einer Lösung von Erbiumisopropylat gelöst in THF wurde mittels AAS (Fa. Perkin Elmer, 1100B) bei einer Wellenlänge von 349,91 nm bestimmt. Die 100 µl der Lösung wurden hierzu mit 1 ml konz. HNO<sub>3</sub> hydrolysiert und mit bidestilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt.

### 4.4.2 UV-VIS-NIR-Messungen

UV-VIS-NIR-Messungen von erbiumdotierten Materialien sind eine gute Charakterisierungsmethode, da Erbium, wie alle seltenen Erden, zahlreiche Absorptionsbanden in diesem Wellenlängenbereich besitzt. Weiterhin erfolgte eine Charakterisierung der organisch-anorganischen Matrixmaterialien mittels UV-VIS-NIR-Spektroskopie. Die UV-VIS-NIR-Messungen der Sole und der Formkörper erfolgten an einem Omega 20 Spektralphotometer der Firma Bruins Instruments. Die Messungen der Transmission erfolgte im Bereich von 300 - 2500 nm. Als Lichtquellen dienten in UV-Bereich eine D<sub>2</sub>-Hochdrucklampe und im VIS eine Halogenlampe. Als Detektor wurde ein Photomultiplier benutzt. Die Formkörper wurden senkrecht in den Strahlengang gestellt, als Referenz diente Luft. Die Sole wurden zur Messung in Einmalküvetten gefüllt, als Referenz diente eine leere Küvette. Die Spektren wurden unter folgenden Meßbedingungen aufgenommen: Zweistrahlbetrieb mit Luft als Referenz, Spalt = 0,5 mm, Kumulation (Probe/Referenz) = 1. Die Auswertung der Spektren erfolgte am Computer mit Hilfe einer speziellen Auswertungssoftware.

### 4.4.3 IR-Messungen

Die IR-Messungen wurden mit einem IR-Spektrometer der Firma Bruins, Modell FTIR-ISF-66v, mit evakuierbarem Probenraum und Optikgehäuse, durchgeführt.

## a) Erbiumkomplexe:

Mittels IR-Spektroskopie wurden die Erbiumkomplexe charakterisiert. Dazu wurden die flüssigen Proben mit Hilfe eines Overhead-ATR-Systems charakterisiert. Die Proben wurden dabei mit einem Kunststoffspatel auf einen  $45^\circ$  ZnSe-Kristall aufgetragen, wobei darauf zu achten war, daß ein homogener blasenfreier Film entstand. Bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  wurden jeweils 200 scans zu einem Spektrum kumuliert. Das zuvor aufgenommene Hintergrundspektrum wurde automatisch abgezogen.

## b) Bestimmung des OH-Gehaltes von Schichten:

Die IR-Spektroskopie wurde ebenfalls herangezogen, um die optischen Eigenschaften und den OH-Gehalt der hergestellten glasartigen Beschichtungen auf Silizium-Wafer zu untersuchen. Silizium-Wafer eignen sich gut als Substrate, da sie im untersuchten Spektralbereich ( $600 - 4000\text{ cm}^{-1}$ ) nur geringe Absorption zeigen. Zur Bestimmung des OH-Gehaltes war es wichtig, die Proben nach dem Verdichten in einem Exsikkator aufzubewahren und bei evakuiertem Probenraum und Optikgehäuse die Messung durchzuführen. Dadurch sollte eine Kontamination der Proben mit Wasser aus der Atmosphäre verhindert und die für die Absorptionsmessung an den Schichten erforderliche hohe Empfindlichkeit erreicht werden.

#### 4.4.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Überprüfung der Kristallinität einer hergestellten  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf Silizium ausgehend von nanoskaligem Kieselol und Polyvinylalkohol wurde ein Röntgenspektrum der Schicht angefertigt. Die Röntgendiffraktometrie wurde mit einem Diffraktometer D 500 der Firma Siemens durchgeführt, das mit  $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung arbeitet und einen Szintillationszähler als Detektor besitzt. Die Röntgenröhre wird mit 40 kV und 25 mA betrieben.

#### 4.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Partikelgröße der Kieselsole wurde die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eingesetzt. Ein mit Graphitfolie beschichtetes Kupfernetz wird hierbei in das Kieselol eingetaucht und unter den TEM (JEOL JEM-200CX) bzw. HTEM (Philips CM200FEG) betrachtet.

#### **4.4.6 Rasterelektronenmikroskopie**

Um Informationen über die Schichtmorphologie und eine eventuelle Entmischung der Beschichtungen auf Silizium-Wafern zu erhalten, wurden die Proben mit 5 %iger Flußsäure angeätzt und mit Hilfe eines hochauflösenden Rasterelektronenmikroskops (FEG-REM) der Firma JEOL (JSM) charakterisiert. Beim FEG-REM (FEG: Field-Emission-Gun) wird anstatt einer Glühkathode eine Feldemissionskathode verwendet. Dies hat den Vorteil, daß der Bildpunkt des Primärelektronenstrahls mehr als viermal kleiner ist als beim Rasterelektronenmikroskop mit Glühkathode.

Um beim Ätzen der Proben eine optimale Ätzrate zu ermitteln, wurden die Proben mit einer Tauchbeschichtungsanlage mit konstanter Geschwindigkeit von 1 mm/s in die Flußsäure eingetaucht und anschließend gespült und getrocknet. So erhielt man ein Präparat mit kontinuierlich steigender Ätzrate, und der optimale Bereich konnte ausgewählt werden.

Mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) wurden Punktanalysen durchgeführt.

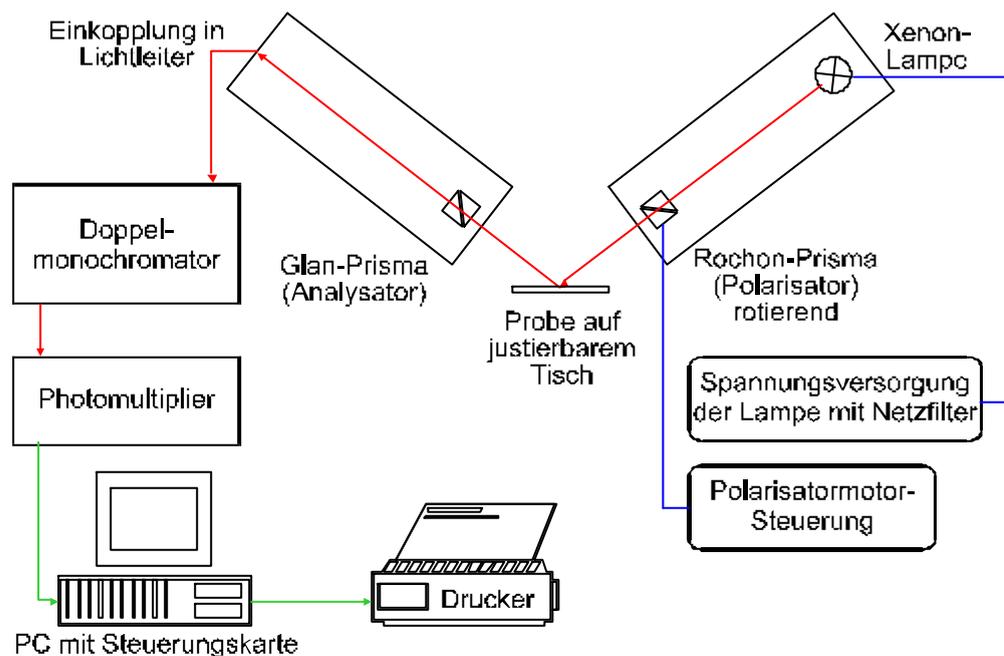
#### **4.4.7 Charakterisierung optischer Eigenschaften**

##### **4.4.7.1 Ellipsometermessungen**

Der Brechungsindex und die Schichtdicke der hergestellten Beschichtungen auf Silizium-Wafer und auf Kieselglas wurden mit einem Spektralellipsometer gemessen. Der daraus ermittelte Brechwertverlauf diente als Grundlage zur optischen Vermessung der Schichtdickenhomogenität von beschichteten Wafern mit dem Schichtdickenmeßgerät FTP 500 (Fa. Sentech). Die spektrale Ellipsometrie ist eine optische Methode zur Untersuchung von massiven Materialien, dünnen Schichten oder komplexen Schichtsystemen und deren physikalischer Charakterisierung. Das Prinzip der Ellipsometrie ist die Messung der Änderung des Polarisationszustandes von Licht nach Wechselwirkung mit einer Probe. Hierbei wird eine zu untersuchende Probe unter einem bestimmten Einfallswinkel mit linear polarisiertem, monochromatischem Licht bestrahlt. Auf der Probenoberfläche wird das Licht in seinen Polarisations-eigenschaften verändert; d.h. die Anteile senkrecht und parallel zur Einfallsebene werden an der Probenoberfläche unterschiedlich reflektiert. Detektiert wird dabei die Veränderung der Intensität

verschiedener Polarisationsrichtungen gegenüber dem Polarisationszustand des einfallenden Lichts. Mit Hilfe der Fresnel'schen Formeln kann man die optischen Konstanten für eine bestimmte Wellenlänge des Lichts bestimmen. Bei der Spektraellipsometrie besteht gegenüber der herkömmlichen Ellipsometrie die Möglichkeit zur Messung über einen bestimmten Wellenlängenbereich des einfallenden Lichts. Mittels eines Monochromators wird die Intensität des reflektierten Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge bzw. Energie vermessen. Anschließend erfolgt die Berechnung des Verlaufs der optischen Konstanten, z.B. der komplexen Brechzahl des Materials und bei Schichtsystemen die Schichtdicke aus den Meßwerten.

Die ellipsometrischen Messungen wurden an einem Spektraellipsometer der Firma Sopra, Typ ES4G ausgeführt. Der schematische Aufbau des Ellipsometers ist in Bild 10 dargestellt.



**Bild 10: Schema des verwendeten Ellipsometers [99]**

Ausgehend von der Lichtquelle, einer Xenon-Hochdrucklampe mit eigener Spannungsversorgung und eigenem Netzfilter, durchläuft das Licht zunächst zur Kollimation ein Linsensystem. Dabei wird aus einem diffusen Strahlenbündel ein möglichst wenig geschwächter, gut ausgerichteter und scharf begrenzter Strahl ausgeblendet. Danach wird der Strahl durch einen rotierenden Polarisator, ein Rochon-Prisma, linear polarisiert. Das linear polarisierte Licht ändert 80 mal pro Sekunde seine Polarisationsrichtung, da das Prisma mit einer Frequenz von

40 Hz rotiert. Es trifft unter einem fest eingestellten Winkel auf die Probe, die sich auf einem justierbaren Probenstisch befindet. Dort wird das Licht abhängig von seiner Polarisationsrichtung reflektiert. Nach der Reflexion an der Probe und dem Durchgang durch den drehbaren Analysator, ein Glan-Prisma, wird es durch ein weiteres Linsensystem auf einen Lichtleiter fokussiert. Mit diesem Lichtleiter wird das reflektierte Licht in einen Doppelmonochromator eingekoppelt und danach mit einem Photomultiplier (für VIS: 260 nm bis 900 nm) bzw. einem Infrarotdetektor, einer Germaniumdiode, (für NIR: 900 nm bis 1700 nm) detektiert.

Das Spektralellipsometer mißt die ellipsometrischen Winkel  $\tan \Psi$  und  $\cos \Delta$  über den Spektralbereich von 300 bis 900 nm in 5 nm Schritten und ermittelt über komplexe Rechnungen den spektralen Brechwertverlauf sowie die Schichtdicke und liefert die Cauchy-Parameter zur Extrapolation der Dispersion auf längere Wellenlängen. Dazu wird ein PC verwendet, der gleichzeitig auch zur Meßsteuerung dient. Als Einfallswinkel der Messungen wurde  $75^\circ$  gewählt, nahe dem Brewsterwinkel des Substrates, da bei diesem Winkel die größtmögliche Genauigkeit erzielt wird. Die Form des Meßflecks ist elliptisch und von einer Ausdehnung der Halbachsen von etwa  $5 \times 10 \text{ mm}^2$ . Die maximal erreichbare Genauigkeit des Spektralellipsometers liegt für den Brechungsindex bei  $\Delta n = \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$ , für die Schichtdicke bei 5 %.

Die Cauchy-Parameter A, B und C sind die Koeffizienten einer Reihenentwicklung für den Brechungsindex  $n(\lambda)$ , wie sie in Gleichung 9 angegeben wird. Die Parameter für die Absorption  $k$  sind bei den vorliegenden Untersuchungen unwichtig, da es sich um transparente, nicht absorbierende Materialien handelt.

**Gleichung 9:** 
$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

Zur Bestimmung der Brechungsindizes der wellenleitenden Doppelschichten, bestehend aus Buffer- und Kernschicht, wurden aus dem Buffersol und dem dotierten Sol jeweils Einzelschichten auf Silizium-Wafer präpariert und ellipsometrisch vermessen, unter der Annahme, daß sich der Brechungsindex der Einzelschichten in der Doppelschicht nicht verändert.

#### 4.4.7.2 Dämpfungsmessungen

Im Rahmen eines Projektes wurde in Zusammenarbeit mit dem Fachbereich Elektrotechnik der Universität des Saarlandes ein Meßplatz zur Bestimmung der Dämpfung in wellenleitenden Schichten aufgebaut, der es erlaubt, 4“-Wafer zu vermessen. Ein Laserstrahl mit definiertem Strahlprofil wird über ein Prisma in den Wellenleiter eingekoppelt. Mit einem senkrecht zur Oberfläche angeordneten Faserbündel, dessen Durchmesser größer ist als der Strahlquerschnitt der eingekoppelten Lichtwelle, wird das Licht mit Hilfe von Immersionsöl zwischen Faserbündel und Wellenleiter ausgekoppelt und die Intensität entlang der geführten Welle gemessen. Durch die Aufnahme mehrerer Meßpunkte als Funktion des Abstandes von der Einkoppelstelle kann ein Intensitätsverlauf aufgenommen werden, der es gestattet, die Abschwächung des Lichtes im Wellenleiter zu erfassen. Auf diese Weise können die optischen Verluste bei 4 Wellenlängen, bei 632,8 nm mit einem He-Ne-Laser, bei 870, 1300 und 1550 nm mit jeweils einem cw-Diodenlaser gemessen werden. Die Lichtquellen sind fester Bestandteil des Aufbaus und können über Umlenkspiegel im Strahlengang justiert werden, der zum Einkoppelprisma führt. Der einzukoppelnde Lichtstrahl wird mit einem Chopper mit 1290 Hz moduliert, um störendes Umgebungslicht und den Einfluß elektromagnetischer Wechselfelder auf das Signal auszuschalten.

#### 4.4.7.3 Fluoreszenzuntersuchungen der mit Erbium dotierten Materialien

Fluoreszenzmessungen wurden an mit Erbium dotierten Kompositmaterialien sowie an mit Erbium dotierten Schichten auf Silizium-Wafer und auf Kieselglas durchgeführt.

Die Messung der Erbiumfluoreszenz an den Kompositmaterialien wurde von Herrn Graf durchgeführt, die Messung der Fluoreszenz an den Erbium-dotierten Schichten auf Silizium wurde von Herrn Becker durchgeführt, und die Fluoreszenz und die Fluoreszenzlebensdauer der mit Erbium dotierten Schichten auf Kieselglas wurde von Herrn Jung gemessen.

##### a) Fluoreszenzmessung an erbiumdotierten Kompositmaterialien

Die Anregungsquelle war ein Nd-YAG Laser. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 980 nm. Die Proben wurden parallel zum angeregten Strahl, dessen Durchmesser ca. 2 mm betrug, in den Strahlengang gestellt, so daß die Formkör-

per durch ihre Längsachse angeregt wurden. Die korrekte Ausrichtung der Proben im Strahlengang konnte mit einem IR-Sichtgerät überprüft werden. Senkrecht zum anregenden Strahlengang wird die Fluoreszenz mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert.

b) Fluoreszenzmeßplatz zur Bestimmung der Fluoreszenz an erbiumdotierten Schichten auf Silizium:

Die Anregungsquelle ist ein Ar-Ionen Laser gepumpter kontinuierlich emittierender Ti-Saphir-Laser. Die Anregungswellenlänge lag bei 970 nm. Wegen instabiler Laseraktivität bei Wellenlängen, langwelliger als 970 nm, sowie zu geringer Anregungsintensitäten konnte die Anregungswellenlänge nicht in das Absorptionsmaximum gelegt werden. Das Anregungslicht wurde mit 12 Hz gepulst, um einerseits störendes Fremdlicht auszuschalten und andererseits Abklingzeiten der Fluoreszenz zu erfassen, die im ms Bereich erwartet wird. Das detektierte Licht wird über einen Monochromator einer InGaAs-Photodiode zugeführt und dessen Intensität mit der Lock-In Technik gemessen. Ein Schrittmotor im Monochromator ermöglicht das Abrastern eines gewählten Spektralbereiches.

### **4.4.8 DTA-TG-Messungen**

Die Kieselol-Binder-Sole zur Beschichtung von Silizium-Wafern wurden mittels thermischer Analyse untersucht, um ein optimales Temperaturprogramm zur rißfreien Verdichtung der Schichten zu entwickeln. Die Messungen erfolgten in einer DTA-TG der Firma Bähr, Typ STA 501. Für die Messungen wurde Beschichtungssol im Trockenschrank getrocknet und anschließend mit einem Mörser fein zermörsert. Als Referenz diente Aluminiumoxid, gemessen wurde in Aluminiumoxidriegeln. Eine vor der Messung angefertigte Blindmessung mit Aluminiumoxid wurde anschließend subtrahiert. Als Temperaturintervall wählte man 20 bis 1200 °C, mit einer Aufheizrate von 5 K/min.

### **4.4.9 Schichtdickenbestimmung**

Die Bestimmung der Schichtdicke und der Schichthomogenität von beschichteten Silizium-Wafern erfolgte interferometrisch mit einem Schichtdickenmeßgerät Typ FTP 500 der Fa. Sentech. Mit dem Meßgerät besteht die Möglichkeit zur Schichtdickenmessung von transparenten Filmen auf reflektierenden Substraten. Es wird

als Peripheriegerät an ein geeignetes Lichtmikroskop über eine Computerschnittstelle angeschlossen und ist softwaregesteuert. Die eigentliche Messung erfolgt sehr schnell ( $<0,5$  s) und reproduzierbar. Mit einem Objektiv mit 100-facher Vergrößerung wird eine Fläche des Durchmessers  $10\ \mu\text{m}$  vermessen.

Zur Messung wird das von der Probe reflektierte Licht durch eine Linse des Mikroskops gesammelt und über ein Glasfaserkabel zum Spektrometer geleitet, wo es in einzelne Spektrallinien gebrochen wird. Das Spektrometer kann dabei im Wellenlängenbereich von 520 bis 918 nm mit einer Auflösung von 200 Kanälen messen. Das Spektrum einer dünnen Schicht weist typische Interferenzen auf, wobei die gemessene Intensität der Schichtdicke proportional ist. Daher kann aus dem reflektierten Anteil die Schichtdicke bestimmt werden, wenn die optischen Konstanten des Materials bekannt sind. Die 200 zur Verfügung stehenden Meßkanäle können sowohl zur absoluten Filmdickenmessung (einschließlich der Interferenzreihenfolge) als auch zur Mittelwertbildung aus 200 simultanen Messungen verwendet werden.

## **5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION**

### **5.1 Einbau von Erbium in Nanokomposite**

Inhalt der folgenden Kapitel ist die Synthese und Charakterisierung von erbiumdotierten Nanokompositen für eine mögliche Anwendung als optische Verstärker. Wie aus dem Stand der Technik hervorgeht, konnte auf der Basis von Nanokompositen bis zu diesem Zeitpunkt kein erbiumdotiertes Material mit Nanokompositmatrix hergestellt werden, das für eine mögliche Anwendung als optischer Verstärker eingesetzt werden kann.

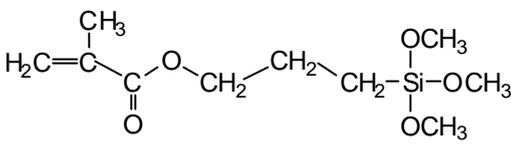
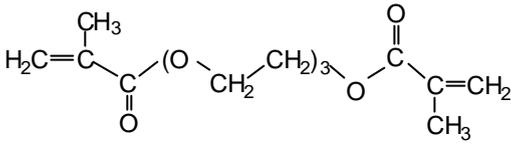
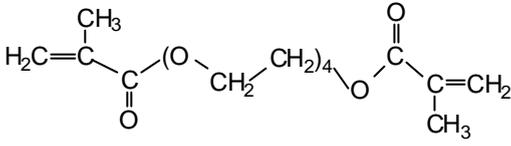
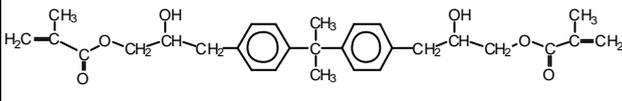
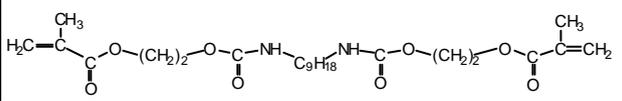
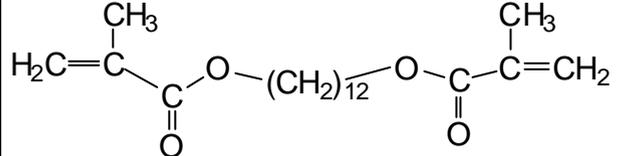
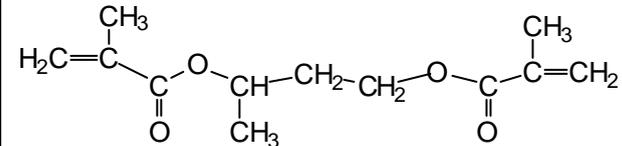
Zu Beginn der Untersuchungen mußte ein Matrixmaterial für den Einbau des Erbiums entwickelt werden, das bei den Wellenlängen 980 nm und 1550 nm, was der Anregungswellenlänge und der Emissionswellenlänge entspricht, optisch transparent ist. Der direkte Einbau des Erbiums als Salz in das Matrixmaterial scheint nicht erfolgversprechend, da das Matrixmaterial, wenn es sich um ein organisch-anorganisches Nanokompositmaterial handelt, eine hohe Phononenenergie besitzt und somit nicht für einen direkten Erbium-Einbau geeignet ist, wie im Stand der Technik in Kapitel 2.3.4.2 erläutert ist. Um eine Entkopplung von der phononenreichen Matrix zu erzielen, wurde versucht, Erbium mit Liganden zu komplexieren, die in erster Nähe des Erbiums ausreichend phononenarme Bindungen aufweisen. Weiterhin wurden solche Liganden ausgewählt, die funktionelle Gruppen besitzen, die mit dem Matrixmaterial reagieren können, so daß ein problemloser Einbau der synthetisierten Erbiumkomplexe in die Matrix möglich ist.

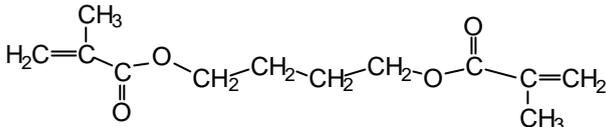
#### **5.1.1 Herstellung und Charakterisierung geeigneter Matrixmaterialien für Er<sup>3+</sup>-dotierte-Nanokomposite**

Für eine Dotierung mit Erbium und für die weitere Anwendung als Verstärkungsmaterialien bei einer Wellenlänge von 1,55 µm darf das Matrixmaterial keine Absorption im Bereich von 980 nm (optisches pumpen) und 1550 nm (zu verstärkende Wellenlänge) besitzen. Die Dämpfung der Matrix bei den entsprechenden Wellenlängen sollte 0,5 dB/cm nicht überschreiten.

Als mögliche Matrixsysteme wurden Systeme mit 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) und verschiedenen Dimethacrylaten synthetisiert und mittels UV-VIS-NIR-Spektroskopie auf ihre Tauglichkeit als Matrixmaterialien für eine 1,55  $\mu\text{m}$ -Verstärkung getestet. Die Strukturformeln der Dimethacrylate und von MPTS sind in folgender Tabelle gezeigt.

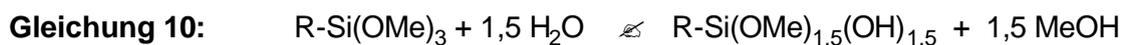
**Tabelle 4: Name, Strukturformel und Abkürzung der verwendeten Komponenten für die Matrixmaterialien.**

Name	Strukturformel	Abkürzung
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan		MPTS
Triethylenglycol-dimethacrylat		TRGDMA
Tetraethylenglycol-dimethacrylat		TEGDMA
Bisphenol-A-bis-(2-hydroxypropyl)-methacrylat		BPADMA
Diurethandimethacrylat		DUDMA
1,12-Dodecandiol-dimethacrylat		DDDMA
1,3-Butandiol-dimethacrylat		1,3BDMA

1,4- Butandioldimethacrylat		1,4BDMA
--------------------------------	--	---------

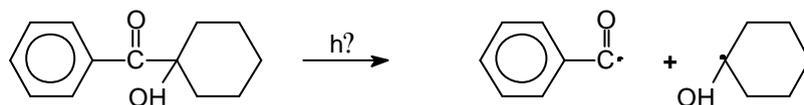
Durch die Verwendung von 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan und den Dimethacrylaten besteht die Möglichkeit einer anorganischen Vernetzung über die Silankomponente des MPTS sowie einer organischen Polymerisation der Doppelbindungen der Methacrylatgruppen des MPTS und der unterschiedlichen Dimethacrylate.

Vor der Reaktion mit den Dimethacrylaten wurde MPTS einer definierten Vorhydrolyse unterworfen. Dazu wurde MPTS halbstöchiometrisch mit 0,1 mol/l HCl umgesetzt.



Nach der Zugabe der Salzsäure erwärmt sich das Gemisch, das zunächst zwei-phasig vorliegt. Durch das bei der Hydrolyse freiwerdende Methanol ist nach einigen Minuten ein einphasiges System entstanden, in dem die Reaktionspartner homogen gelöst sind. Zum Vorhydrolysat wurden die entsprechenden Dimethacrylate zugegeben und das Reaktionsgemisch intensiv gerührt.

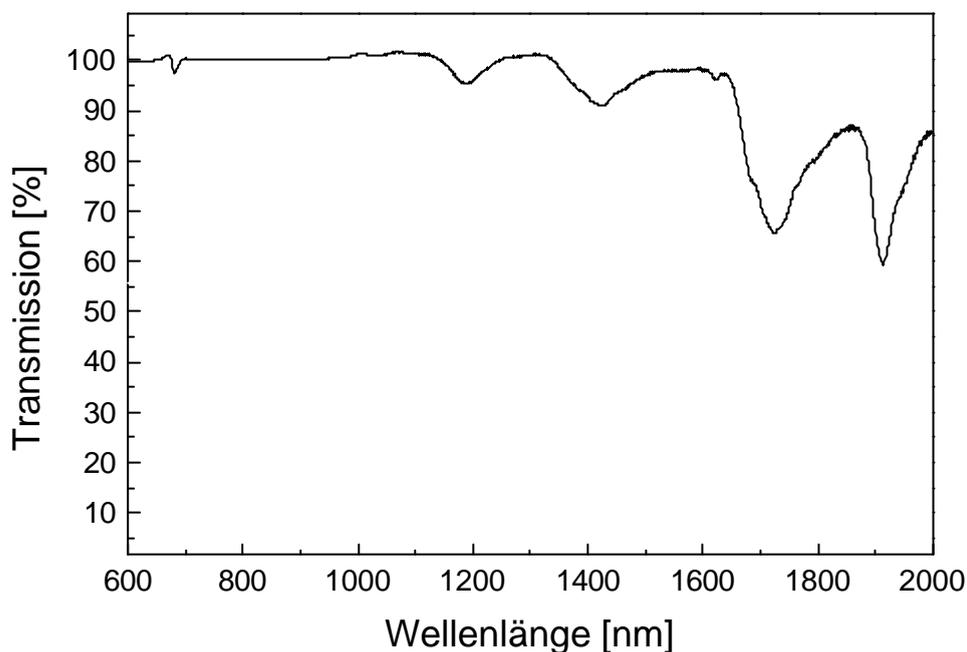
Die Initiierung der organischen Polymerisation über die Doppelbindungen erfolgte photochemisch. Dazu wurden die Sole mit 1-Hydroxycyclohexylphenyl-keton (Irgacure 184) als radikalischer Polymerisationsstarter versetzt. Unter UV-Bestrahlung bilden sich aus Irgacure 184 gemäß Gleichung 11, Radikale, die eine radikalische Polymerisation der Doppelbindung initiieren.



**Gleichung 11:**

Zur Herstellung von Formkörpern wurde das durch die Vorhydrolyse des MPTS entstandene Lösungsmittel aus den Solen destillativ entfernt und die Sole in Teflonformen unter einer UV-Bank (Beltron) photochemisch ausgehärtet. Nach der Aushärtung wurden die Formkörper geschliffen und poliert. Es wurden transparente Scheiben von 2 mm Dicke erhalten, die in einem Spektralbereich von 600 - 2000 nm (VIS-NIR) vermessen wurden. In diesem Spektralbereich

liegen die Wellenlängen 980 nm (optischen Pumpen) und 1550 nm (Fluoreszenzwellenlänge), bei denen das Matrixmaterial möglichst keine Absorptionen zeigen soll. Dabei zeigten die untersuchten Matrixmaterialien unterschiedliche Absorptionen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung. So zeigten N-H-haltige Systeme mit Diurethandimethacrylat einen intensiven Absorptionspeak bei 1500 nm. Aufgrund dieser starken Absorption bei 1500 nm kann dieses Matrixmaterial für den Einbau von Erbium nicht benutzt werden. In dem folgenden Bild ist das Transmissionsspektrum des Matrixmaterials MPTS/TEGDMA im Wellenlängenbereich von 600 bis 2000 nm gezeigt.



**Bild 11: VIS-NIR-Transmissionsspektrum eines Formkörpers der Zusammensetzung MPTS/TEGDMA 1:1, photochemisch ausgehärtet. Die Probendicke beträgt 2 mm, als Referenzsubstanz diente Luft.**

Die niedrigste Absorption bei 980 nm und bei 1550 nm zeigte das System Methacryloxypropyltrimethoxysilan/Tetraethylenglycoldimethacrylat (MPTS/TEGDMA) im Stoffmengenverhältnis 1:1. Aus obigem Transmissionsspektrum sind keine Absorptionspeaks bei 980 nm (Pumpwellenlänge) und 1550 nm (zu verstärkende Wellenlänge) erkennbar. Für eine Nutzung des Materials als Matrix für den Einbau von Erbium<sup>3+</sup> sowie die Anwendung als Wellenleiter und Wellenleiterverstärker sollte die Dämpfung, die durch charakteristische Schwingungen des Materials in diesen Wellenlängenbereichen verursacht wird, auf 0,5 dB/cm minimiert werden. Aus dem oben gezeigten Spektrum lässt sich die

Dämpfung bei 980 nm und bei 1550 nm berechnen. Die Transmission, die durch das Material verursacht wird, beträgt bei 980 nm nahezu 100 %, was einer Dämpfung von 0 dB/cm entspricht. Die Transmission bei 1550 nm beträgt 98 %. Bei einem Formkörper von 2 mm Dicke berechnet sich die Dämpfung, die durch die Absorption des Materials verursacht wird, bei dieser Wellenlänge nach folgender Gleichung [100]:

**Gleichung 12:**

$$? = 10 \cdot 1/x \cdot \log T^{-1}$$

wobei T = Transmission,

x = Probendicke

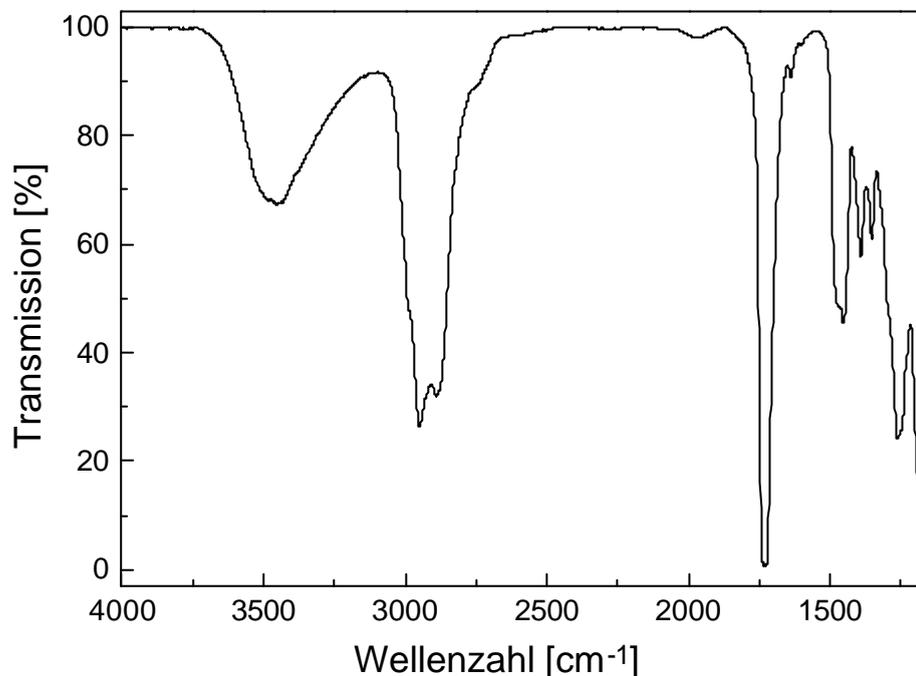
Die Dämpfung berechnet sich zu 0,44 dB/cm bei einer Wellenlänge von 1550 nm. Der gewünschte Wert liegt bei 0,5 dB/cm. Eine Streuung des Materials - hervorgerufen durch Inhomogenitäten - wird jedoch hierbei nicht berücksichtigt. Eine Verwendung des Materials für den Einbau von Erbium erscheint somit als erfolgversprechend. Weiterhin könnte eine Verringerung der Dämpfung durch eine Reduzierung des OH-Gehaltes in der Matrix erfolgen. Durch Perfluorieren, Perchlorieren oder Deuterieren von CH-Gruppen könnte die Dämpfung, die durch die CH-Oberschwingungen und Kombinationen aus Oberschwingungen mit Stretch- und Deformationsschwingungen bedingt ist, reduziert werden, wie auch schon in der Literatur am Falle von PMMA gezeigt wurde [10].

Wie in Kapitel 2.3.4.2 bereits ausführlich gezeigt wurde, ist – außer der Dämpfung der Matrix bei den entsprechenden Wellenlängen - die Phononenenergie der Matrix von entscheidender Wichtigkeit für die Fluoreszenzeigenschaften der einzulagernden Erbium-Ionen. So nimmt bei gegebenem Matrixmaterial die Geschwindigkeit der Multiphononenrelaxation von einem elektronischen Anregungszustand in den nächsttieferen elektronischen Zustand exponentiell mit dem Energieunterschied der beiden Zustände ab. Bei gegebener Energiedifferenz ist die Multiphononenrelaxation um so langsamer, je niedriger die Phononenenergie des Wirtsgitters ist, d.h. je höher die Ordnung der Gitterobererschwingung ist, auf die die elektronische Anregungsenergie übertragen werden kann. Deshalb muß man zur Einlagerung von seltenen-Erden-Ionen Matrices mit niedrigen Phononenenergien wählen. Eine Grenze scheint bei der Energie zu liegen, die der vierten Oberschwingung entspricht. Dann ist die Multiphononenrelaxation zumindest so langsam, daß die Fluoreszenz von den entsprechenden elektronischen Anregungszuständen aus gemessen werden

kann. Im Falle des Laserübergangs von Erbium<sup>3+</sup> bei 1,5  $\mu\text{m}$  beträgt der Energieunterschied zwischen dem oberen Laserniveau ( $^4I_{13/2}$ -Zustand) und dem nächst tiefer gelegenen elektronischen Zustand ( $^4I_{15/2}$ -Zustand) etwa  $6486\text{ cm}^{-1}$  [101]. Daraus lässt sich ableiten, daß nur solche Matrices zur Einlagerung von Erbium<sup>3+</sup> geeignet sind, deren oberste Schwingungsfrequenz kleiner gleich  $1600\text{ cm}^{-1}$  ist. Die Fluoreszenzquantenausbeute wird dabei um so höher sein, je kleiner die Gitterschwingungsfrequenzen sind.

Zur Abschätzung der Phononenenergie der Matrix wurde das Matrixmaterial MPTS/TEGDMA IR-spektroskopisch untersucht.

Im folgenden Bild ist das IR-Spektrum der Matrix MPTS/TEGDMA 1:1 gezeigt.



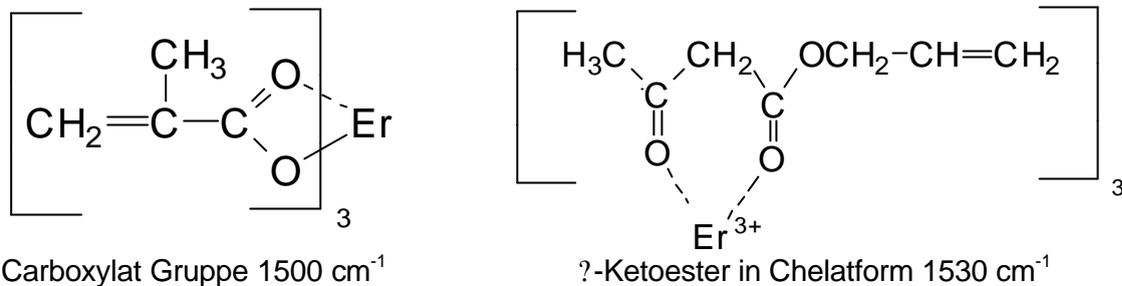
**Bild 12: IR-Spektrum der Matrix MPTS/TEGDMA 1:1. Das IR-Spektrum wurde als KBr-Pressling angefertigt, als Referenz diente KBr.**

Im IR-Spektrum erkennbar ist die OH-Bande in der Region um  $3400\text{ cm}^{-1}$ , sowie eine Bande im Bereich von  $2975\text{ cm}^{-1}$ , die für die symmetrischen und asymmetrischen CH-Valenzschwingungen charakteristisch ist. Wie Kapitel 2.3.4.2 dargestellt wurde, sind nur solche Matrices zur Einlagerung von Erbium<sup>3+</sup> geeignet, deren oberste Schwingungsfrequenz kleiner gleich  $1600\text{ cm}^{-1}$  ist. Trotz der hohen Phononenenergie dieser Matrix sollte versucht werden, durch eine Abschirmung des Erbiums von der Matrix eine Fluoreszenz zu erreichen. Eine



man eine ausreichende Entkopplung der Erbiumionen von der Matrix, und eine Komplexierung des Erbiums mit diesen Liganden scheint erfolgversprechend.

Im folgenden Bild sind die Strukturformeln der Komplexe sowie die jeweiligen Schwingungsenergien der benachbarten Bindungen gezeigt.



**Bild 14: Strukturformeln der Erbiumkomplexe und die dazugehörigen Schwingungsenergien der dem Erbium direkt benachbarten Schwingungen [102].**

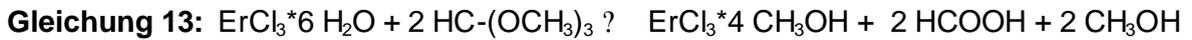
Die Synthese der Erbiumkomplexe mit Methacrylsäure und Acetessigsäureallylester erfolgte ausgehend von Erbiumsalzen, wie Erbiumnitratpentahydrat, Erbiumacetat oder Erbiumchloridhexahydrat. Mittels IR-Spektroskopie konnte an den erhaltenen Reaktionsprodukten keine oder eine nur teilweise Komplexierung nachgewiesen werden.

Ausgehend von einem reaktiven Erbiumalkoxid sollten diese Komplexierungen mit Methacrylsäure und Acetessigsäureallylester möglich sein. Da kommerziell kein Erbiumalkoxid erhältlich war, wurde deshalb im ersten Reaktionsschritt Erbiumisopropylat synthetisiert.

#### 5.1.2.1.1 Synthese von Erbiumisopropylat

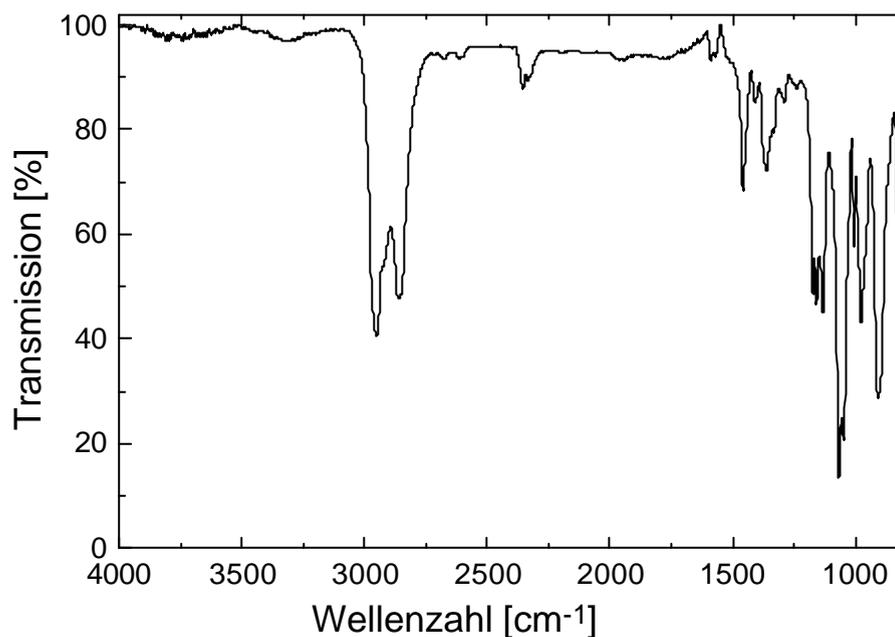
In der Literatur sind zahlreiche Synthesemethoden für die Darstellung von seltenen-Erden-Alkoholaten aufgeführt. Die Synthesen dieser Alkoxide erfordern oft die Verwendung von Natrium, Quecksilbersalzen oder Benzol [103-107]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde anstatt mit Natrium oder mit Quecksilbersalzen mit Butyllithiumlösung gearbeitet. Benzol wurde durch das nicht cancerogene Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für das Alkoxid ersetzt. Die Synthese des Erbiumalkoxids erfolgte ausgehend von Erbiumchloridhexahydrat. In einer Drei-Stufen-Reaktion wird ausgehend von Erbiumchloridhexahydrat durch eine Reaktion mit Orthoameisensäuretrimethylester, einer anschließenden Behandlung des Zwischenproduktes mit Isopropanol und einer abschließenden Umsetzung mit

Butyllithium Erbiumisopropylat synthetisiert. Der Reaktionsablauf ist in Gleichung 13 bis Gleichung 15 dargestellt.



Als Lösungsmittel für das Isopropylat diente THF. Nach der Synthese wurde der Gehalt an Erbium in dem Reaktionsprodukt mittels ICP-AAS bestimmt. Die Ausbeute bei dieser Synthese betrug ca. 90 %.

Zur Charakterisierung wurde die Lösung von Erbiumisopropylat in THF IR-spektroskopisch untersucht.



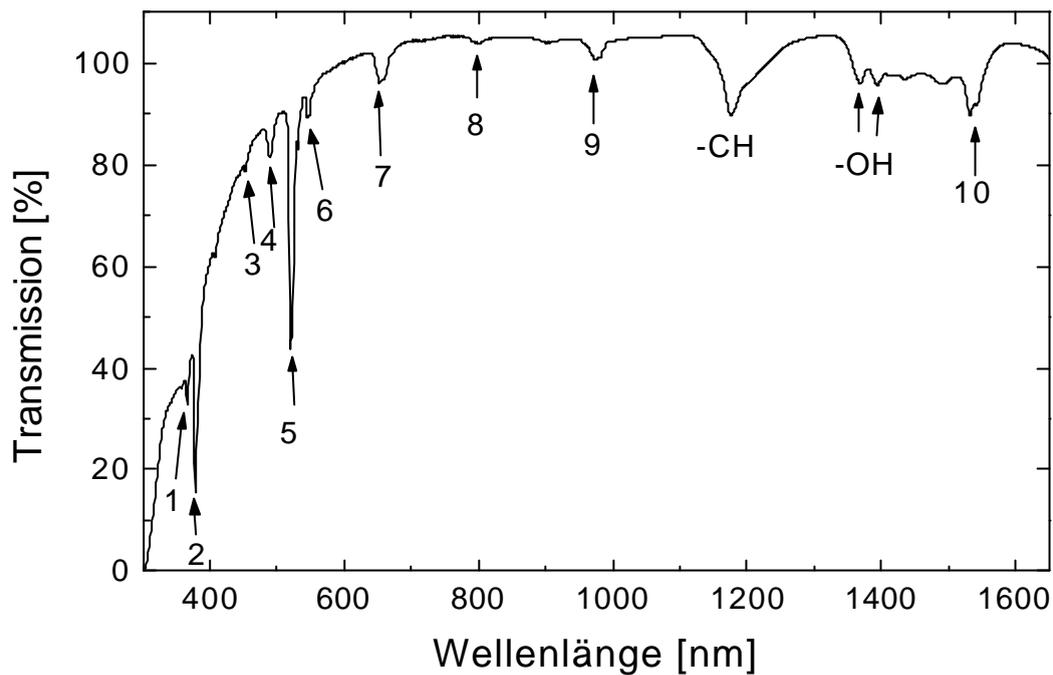
**Bild 15: IR-Transmissionsspektrum von Erbiumisopropylat in THF. Gemessen wurde an der Flüssigkeit mittels eines ATR-Kristallen. Als Referenz diente Luft.**

Die Bande um  $2975 \text{ cm}^{-1}$  zeigt symmetrische und asymmetrische CH-Valenzschwingungen an. In der Region um  $1470$  bis  $1200 \text{ cm}^{-1}$  sind Signale erkennbar, die durch die Deformationsschwingungen von  $\text{CH}_3$ -,  $\text{CH}_2$ - und

CH-Gruppen bedingt sind. Die Isopropoxygruppe wird durch ihre charakteristische Absorptionsbanden bei 1175 - 1160 und 1140 - 1120  $\text{cm}^{-1}$  angezeigt. Die Banden bei 1010 - 1005, 975 und 950  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für die CO-Streckschwingungen in den Isopropoxiden [103]. In der Literatur wird oftmals in den Spektren der Erbiumalkoxide eine breite OH-Bande um die 3400  $\text{cm}^{-1}$  erwähnt, die durch die Hydrolyse des Erbiumalkoxids während der Messung verursacht wird [103]. Bei gealterten Lösungen konnte diese Bande ebenfalls beobachtet werden.

Zur weiterführenden Untersuchung wäre prinzipiell die Anfertigung eines  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des Alkoxides geeignet. Obwohl die NMR-Spektroskopie für die Strukturanalyse von Metallalkoxiden sehr nützlich ist, kann sie im Falle des Erbiumalkoxides nicht angewendet werden [108, 109]. Da die meisten Lanthanoidenionen paramagnetisch sind, können ihre Verbindungen nicht mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. Eine Ausnahme bilden die dreiwertigen Ionen von Yttrium, Lanthan und Luthetium, die diamagnetisch sind. NMR-Spektren von diesen Alkoxiden sind in [106] diskutiert.

Daher wird zur weiteren Charakterisierung ein UV-VIS-NIR-Spektrum angefertigt. Die Lanthanoidverbindungen zeigen starke Absorptionen im UV-VIS-NIR-Bereich. Dadurch bietet sich die UV-VIS-NIR-Spektroskopie als Untersuchungsmethode für Lanthanoidverbindungen an. Eine Lösung von synthetisiertem Erbiumisopropylat in THF wird UV-VIS-NIR-spektroskopisch in einem Wellenlängenbereich von 300 bis 1700 nm vermessen. Das Spektrum ist in folgendem Bild dargestellt.



**Bild 16: UV-VIS-NIR-Spektrum von Erbiumisopropylat in THF. Die Messung erfolgte an der Flüssigkeit, als Referenz diente Luft.**

Die numerierten Banden im gezeigten Spektrum sind charakteristisch für die Erbium-Absorptionen im Wellenlängenbereich von 300 bis 1700 nm. Eine Interpretation der Banden ist in Tabelle 5 gegeben. Zusätzlich zu den Banden der Erbiumübergänge sind zwei weitere Banden im Spektrum erkennbar. Die Bande bei 1190 nm ist charakteristisch für CH-Schwingungen. Weiterhin sind zwei Banden bei 1360 und bei 1390 nm erkennbar, die OH-Gruppen zugeordnet werden können [110]. Bedingt ist die OH-Bande durch die Hydrolyse des Erbiumalkoxids während der Messung. Folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die charakteristischen Absorptionspeaks der Erbiumübergänge mit ihren jeweiligen Peaklagen [70].

**Tabelle 5: Charakteristische Absorptionspeaks der Erbiumübergänge mit ihren jeweiligen Peaklagen.**

Peak Nr.	Peaklage [nm]	Zuordnung
1	366	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$
2	378	$^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$

3	451	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4F_{5/2}$
4	488	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4F_{7/2}$
5	521	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^2H_{11/2}$
6	543	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^2S_{3/2}$
7	651	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4F_{9/2}$
8	790	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{9/2}$
9	980	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{11/2}$
10	1550	$^4I_{15/2} \leftrightarrow ^4I_{13/2}$

Die im Spektrum gezeigten Peaklagen können den unterschiedlichen Erbiumübergängen zweifelsfrei zugeordnet werden. Die Peaklagen sind identisch mit denen in der Literatur aufgezeigten [52].

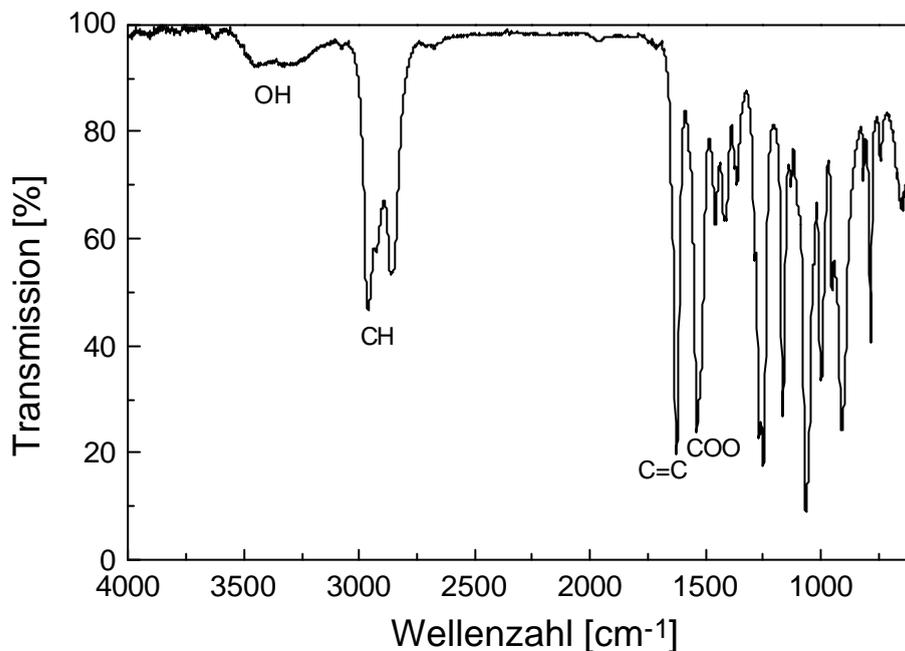
Ausgehend von Erbiumchloridhexahydrat gelang es, Erbiumisopropylat in einer 3-Stufen-Reaktion mit 90 %-iger Ausbeute kostengünstig herzustellen. Die Syntheseführung mit Orthoameisensäuremethylester und Butyllithium bietet weiterhin die Möglichkeit, andere Erbiumalkoxide oder seltene Erdenalkoxide in guter Reinheit und Ausbeute herzustellen, ohne mit elementarem Natrium oder mit Quecksilbersalzen arbeiten zu müssen.

Ausgehend von dem synthetisierten Erbiumalkoxid sollte die Komplexierung des Erbiums mit Acetessigsäureallylester und mit Methacrylsäure durchgeführt werden.

#### 5.1.2.1.2 Komplexierung mit Acetessigsäureallylester

Durch die vorhandene Doppelbindung des Acetessigsäureallylesters (ACALES) sollte bei einer erfolgreichen Komplexierung von Erbium eine Anbindung des Komplexes an die MPTS/TEGDMA-Matrix möglich sein. Eine Komplexierung ausgehend von verschiedenen Erbiumsalzen gelang nicht, was durch angefertigte IR-Spektren bestätigt wurde. Weiterhin wurde käuflich erworbenes Erbiummethoxyethoxid, gelöst in Methoxyethanol, mit Acetessigsäureallylester umgesetzt. Auch hier zeigten die angefertigten IR-Spektren keine erfolgreiche Komplexierung. Eine erfolgreiche Komplexierung erfolgte bei der Umsetzung von Erbiumisopropylat mit dem Liganden. Zur Synthese wurde das Erbiumalkoxid in

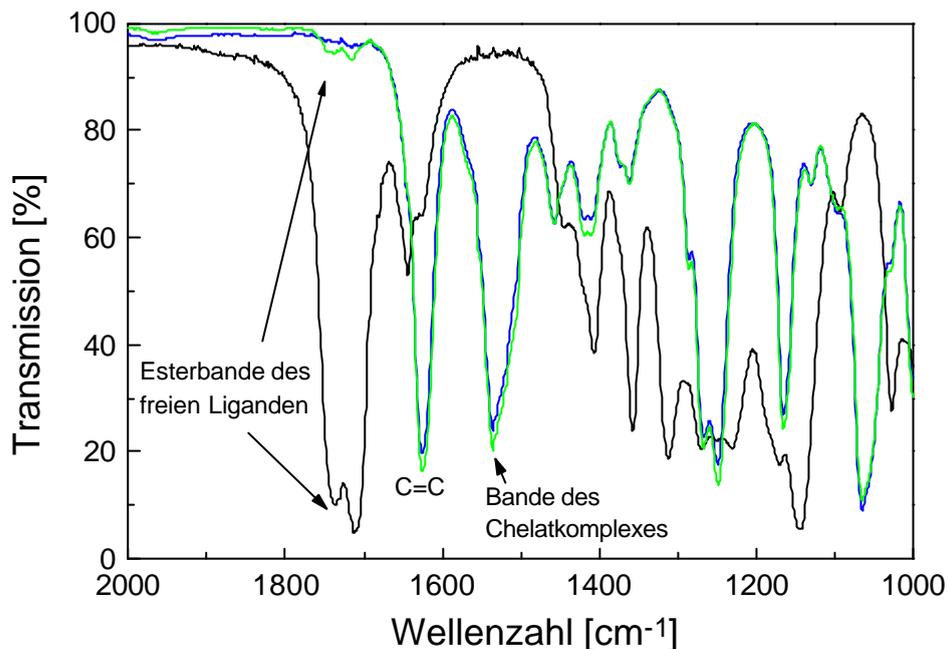
THF vorgelegt und der Ligand langsam zugetropft. Während des Zutropfens erwärmt sich die Reaktionsmischung. Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurden IR-Spektren angefertigt, um die Komplexbildung zu verfolgen. Folgendes Spektrum zeigt einen Erbium-ACALES-Komplex im Stoffmengenverhältnis 1:3



**Bild 17: IR-Spektrum des Komplexes Er-ACALES in Stoffmengenverhältnis 1:3. Gemessen wurde an der Flüssigkeit, als Referenz diente Luft. Gemessen wurde an einem ATR-Kristall.**

Das Phononenspektrum des Komplexes zeigt eine schwache, aber breite OH-Bande bei  $>3000\text{ cm}^{-1}$ , die sich aus den Signalen von freiem -OH, von OH-Gruppen in H-Brücken und von OH-Gruppen in intramolekularen Chelat-H-Brücken zusammensetzt [102]. Weiterhin ist eine Bande der CH-Valenzschwingungen bei  $2850\text{--}2960\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Das Signal bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  kann der C=C-Doppelbindungsbande zugeordnet werden. In der nächsten Umgebung des Erbiums befinden sich, abgesehen von der phononenarmen Er-O-Bindung, eine Estergruppe, deren ursprüngliche Phononenenergie von  $1720\text{ cm}^{-1}$  sich bei einer chelatartigen Komplexierung des Erbiums zu tieferen Frequenzen von ca.  $1530\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Gemäß der Theorie liegt dieser Wert noch unterhalb der kritischen Phononenenergie von  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

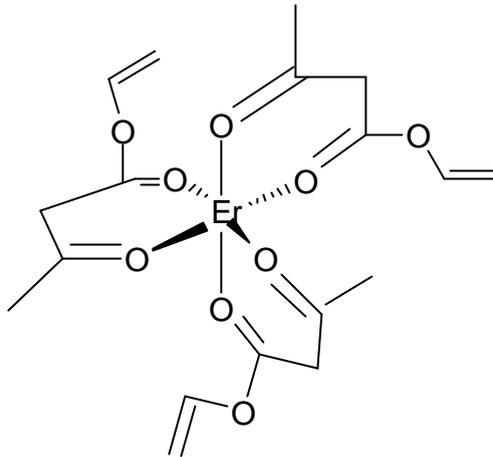
Zur Bestimmung der maximalen Komplexierung des Erbiums mit Acetessigsäureallylester wurden Ansätze mit den Stoffmengenverhältnissen Er:ACALES 1:1, 1:2, 1:3 und 1:3,5 synthetisiert. Eine erfolgreiche Komplexierung ist aus den jeweiligen IR-Spektren im Spektralbereich von 2000 bis  $1000\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Folgende Graphik zeigt den Ausschnitt aus den IR-Spektren der Komplexe Er:ACALES 1:3, Er:ACALES 1:3,5 und des reinen Liganden.



**Bild 18: Ausschnitte aus den IR-Transmissionsspektren der Komplexe Er:ACALES 1:3 (blau), Er:ACALES 1:3,5 (grün) und des freien Liganden ACALES (schwarz). Gemessen wurde an der Flüssigkeit, als Referenz diente Luft. Gemessen wurde an einem ATR-Kristall.**

Aus dem oben gezeigten Spektrum ist eine erfolgreiche Komplexierung des Erbiums mit Acetessigsäureallylester erkennbar. Die Esterbande des freien Liganden liegt bei ca.  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Durch die Ausbildung eines Chelatkomplexes verschiebt sich die ursprüngliche Lage der Schwingungsbande des Esters nach tieferen Frequenzen zu  $1530\text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin ist im Spektrum des Er:ACALES 1:3-Komplexes kein Peak bei  $1720\text{ cm}^{-1}$  -ein Indiz für noch freien Liganden- zu erkennen. Bei einer Komplexierung des Erbiums mit Acetessigsäureallylester  $>1:3$  erkennt man im obigen Spektrum die Signale des freien Liganden bei  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Aus den IR-Spektren ist ersichtlich, daß Erbium von maximal 3 Acetessigsäureallylestermolekülen komplexiert werden kann. Bei einer Komplexierung größer 1:3 sind die Signale des freien Liganden erkennbar.

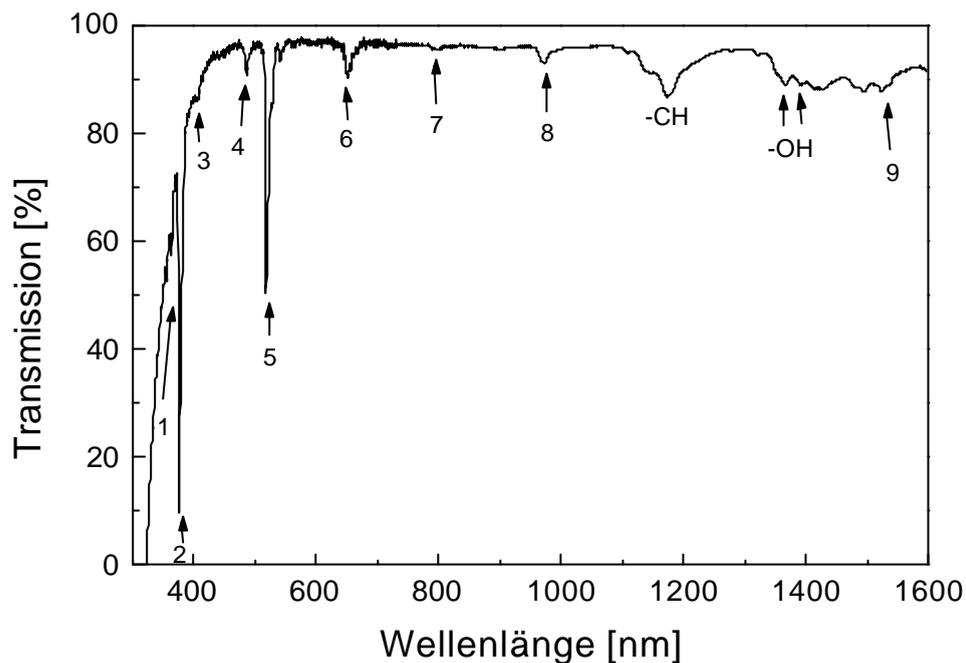
In [111] ist ein Strukturmodell für einen Yttrium:Acetylaceton 1:3-Komplex gegeben. Die Struktur des Komplexes wurde kristallographisch bestimmt. In Analogie zu dieser Literaturstelle könnte ein Erbium:ACALES 1:3-Komplex folgende Struktur besitzen.



**Bild 19: Strukturmodell des Erbium-Acetessigsäureallylesterkomplexes 1:3**

Auf die Struktur der synthetisierten Komplexe soll nicht näher eingegangen werden, da im Rahmen dieser Arbeit keine Strukturbestimmung durchgeführt wurde. Zur weiteren Charakterisierung der Erbium-Komplexe wurden UV-VIS-NIR-Spektren angefertigt.

Im folgenden Bild ist ein UV-VIS-NIR-Spektrum des Erbium-ACALES-Komplexes 1:3 dargestellt.



**Bild 20: UV-VIS-NIR-Spektrum von Er-ACALES 1:3. Die Messung erfolgte an der Flüssigkeit, als Referenz diente Luft.**

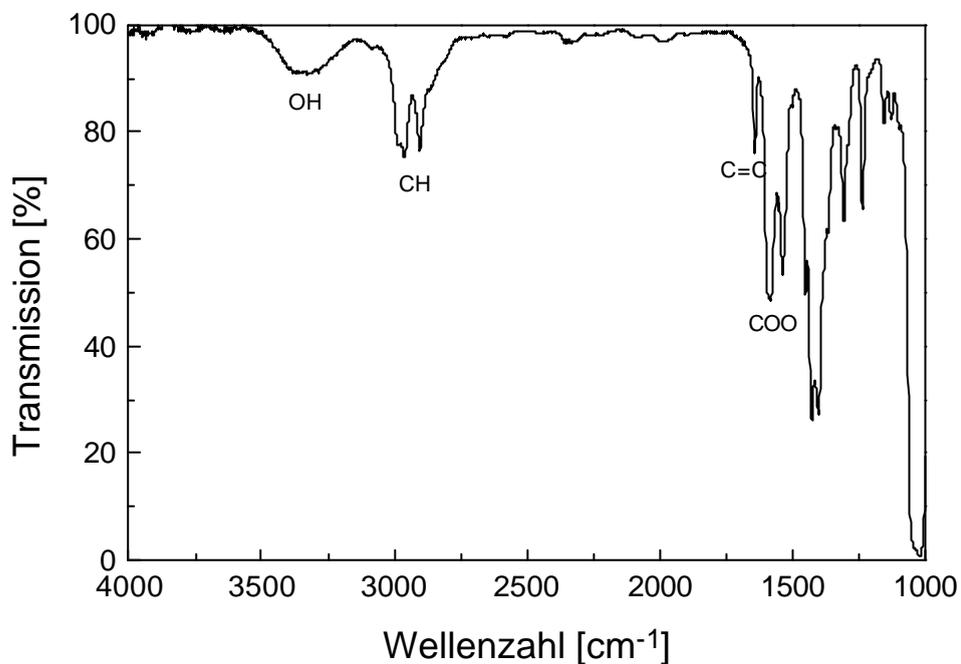
Die numerierten Banden im gezeigten Spektrum sind charakteristisch für die Erbiumabsorptionen im Wellenlängenbereich von 300 bis 1700 nm. Eine Interpretation der Banden ist bereits in Tabelle 5 gegeben. Zusätzlich zu den Banden der Erbiumübergänge sind - wie im Falle des Erbiumalkoxids - zwei weitere Banden, die charakteristisch für CH- und OH-Schwingungen sind, im Spektrum erkennbar.

Ausgehend von Erbiumisopropylat in THF gelang die Synthese eines Erbium-Acetessigsäureallylesterkomplexes, wobei durch IR-Messungen eine maximale Komplexierung von einem Erbiummolekül mit drei Acetessigsäureallylestermolekülen nachgewiesen werden konnte.

#### 5.1.2.1.3 Komplexierung mit Methacrylsäure

Analog der Komplexierung von Zirkonpropylat mit Methacrylsäure (MAS) und der Einbau des Komplexes in Methacryloxypropyltrimethoxysilan [12] wurde versucht, Erbium mit Methacrylsäure zu komplexieren und diesen Komplex in das Matrixmaterial MPTS/TEGDMA einzulagern. Die Komplexierung - ausgehend von verschiedenen Erbiumsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln - mit

Methacrylsäure führte nicht zum gewünschten Erfolg; anhand der aufgenommenen IR-Spektren war keine Komplexbildung erkennbar. Weiterhin wurde käufliches Erbiummethoxyethoxid, gelöst in Methoxyethanol, mit Methacrylsäure umgesetzt. Die IR-Spektren zeigten jedoch keine Anzeichen für eine erfolgreiche Komplexbildung. Die Komplexbildung ausgehend von Erbiumisopropylat dagegen gelang. Hierbei wurde das Erbiumalkoxid vorgelegt und der Ligand zugetropft. Ein weißlicher Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde abgesaugt, in Dimethylsulfoxid aufgenommen und die rosa Lösungen wurden zur Charakterisierung IR-spektroskopisch und UV-VIS-NIR-spektroskopisch untersucht. In dem folgenden Bild ist das IR-Spektrum dargestellt.

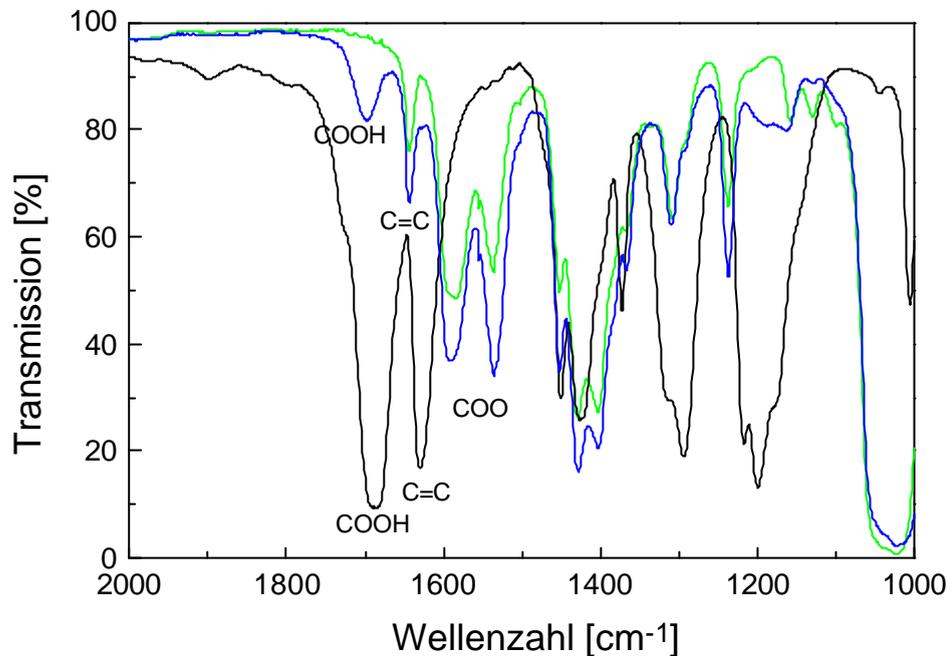


**Bild 21: IR-Spektrum des Komplexes Er:MAS 1:3. Gemessen wurde an der Flüssigkeiten, als Referenz diente Luft. Die Messung erfolgte an einem ATR-Kristall.**

Das Phononenspektrum des Komplexes zeigt eine OH-Bande bei  $> 3000 \text{ cm}^{-1}$  sowie eine Bande der CH-Valenzschwingungen bei  $2850 - 2960 \text{ cm}^{-1}$ . Das Signal bei  $1630 \text{ cm}^{-1}$  kann der C=C-Doppelbindung zugeordnet werden. In der nächsten Umgebung des Erbiums befinden sich Carboxylatgruppen mit einer Schwingungsenergie von  $1550 \text{ cm}^{-1}$ .

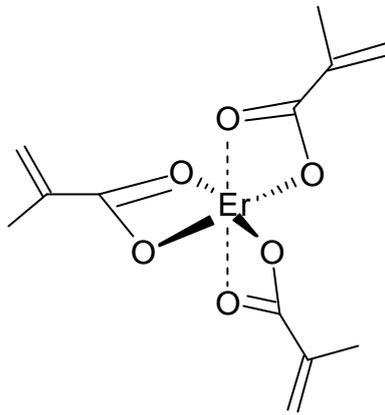
Zur Bestimmung der maximalen Komplexbildung des Erbiums mit Methacrylsäure wurden Ansätze mit den Stoffmengenverhältnissen Er:MAS 1:1, 1:2, 1:3 und 1:3,5

synthetisiert. Eine erfolgreiche Komplexierung ist aus den jeweiligen IR-Spektren im Spektralbereich von 2000 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  erkennbar. Folgendes Bild zeigt den Ausschnitt aus den IR-Spektren der Komplexe Er:MAS 1:3, Er:MAS 1:3,5 und der reinen Methacrylsäure.



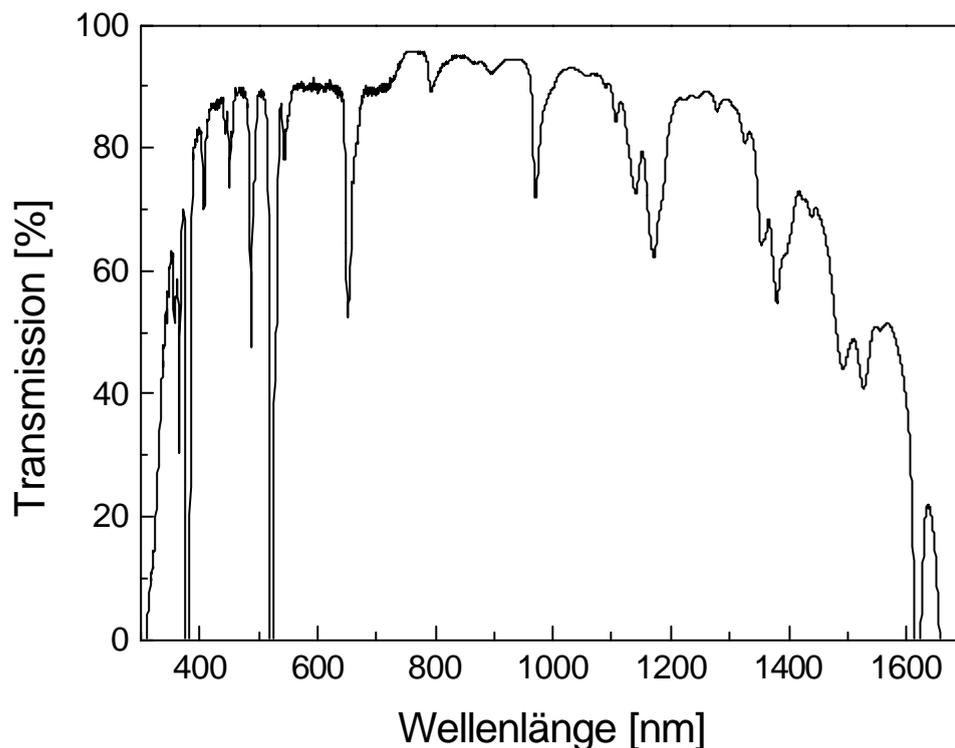
**Bild 22: IR-Spektren der Komplexe Er:MAS 1:3 (grün), Er:MAS 1:3,5 (blau) und der Methacrylsäure (schwarz). Gemessen wurde an den Flüssigkeiten, als Referenz diente Luft. Die Messung erfolgte an einem ATR-Kristall.**

Aus dem oben gezeigten Spektrum ist eine erfolgreiche Komplexierung des Erbiums mit der Methacrylsäure erkennbar. Das Verschwinden der Säurebande bei 1700  $\text{cm}^{-1}$  und das Entstehen der Carboxylatbande bei 1550  $\text{cm}^{-1}$  ist ein Indiz für eine erfolgreiche Komplexierung; weiterhin ist kein Peak bei 1700  $\text{cm}^{-1}$  - ein Indiz für noch freie Methacrylsäure - zu erkennen. Um die maximale Komplexierung des Erbiums mit Methacrylsäure zu untersuchen, wurden Erbium-Methacrylsäurekomplexe > 1:3 Stoffmengenanteile Erbium synthetisiert. Im obigen Spektrum (grün) erkennt man Signale von freier Methacrylsäure bei 1700  $\text{cm}^{-1}$ . Aus den gezeigten Spektren ist ersichtlich, daß Erbium mit Methacrylsäure maximal 1:3-Komplexe bildet. Ein Strukturmodell des Erbium-Methacrylsäurekomplexes konnte in der gängigen Literatur nicht gefunden werden. In Analogie zum Erbium-Acetessigsäureallylesterkomplexes zeigt folgendes Bild ein mögliches Strukturmodell des Erbium-Methacrylsäurekomplexes.



**Bild 23: Strukturmodell des Erbium-Methacrylsäurekomplexes 1:3.**

Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine weiteren Untersuchungen zur Strukturaufklärung durchgeführt. Zur weiteren Charakterisierung der Komplexe wurden UV-VIS-NIR-Spektren angefertigt. In der folgenden Bild ist das UV-VIS-NIR-Spektrum eines Erbium:MAS 1:3-Komplexes gezeigt.



**Bild 24: UV-VIS-NIR-Spektrum des Er-MAS Komplexes 1:3. Die Messung erfolgte an der Flüssigkeit, als Referenz diente Luft.**

Im obigen Spektrum sind die Absorptionspeaks des Erbiums erkennbar. Die Zuordnung der Erbiumpeaks ist analog der schon gezeigten Spektren.

Ausgehend vom synthetisierten Erbiumisopropylat und Methacrylsäure gelang die Herstellung von Erbium-Methacrylsäurekomplexen mit einer maximalen Komplexierung von einem Erbiumion mit drei Methacrylsäuremolekülen, was mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.

### **5.1.2.2 Herstellung und Charakterisierung von Formkörpern mit eingelagerten Erbium-Komplexen**

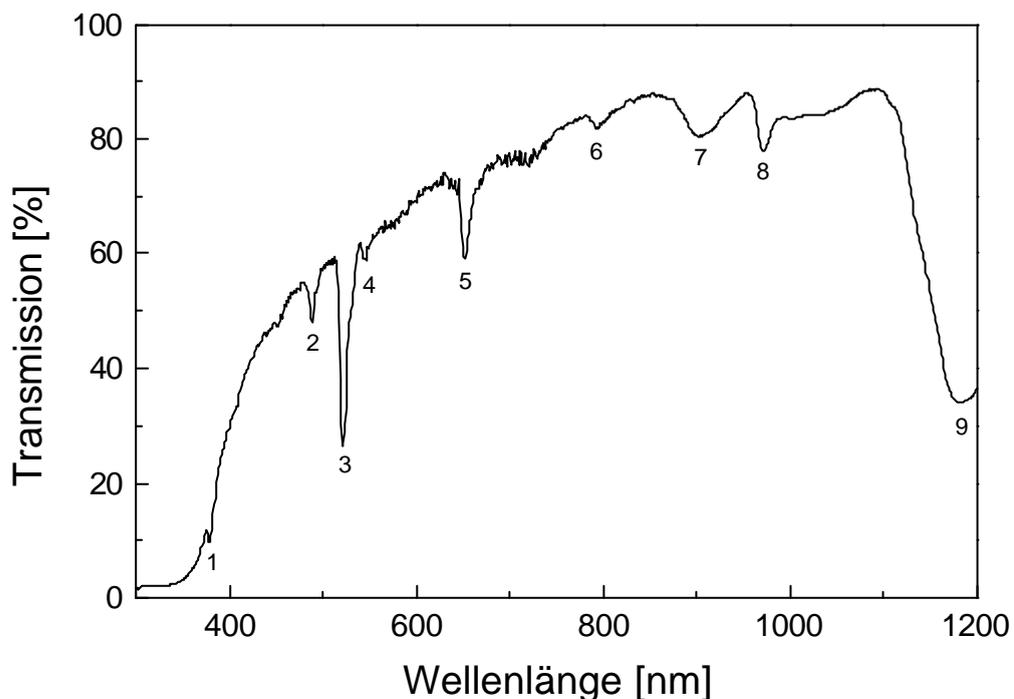
Zur Erzielung einer Fluoreszenz bei 1550 nm sollte das dämpfungsarme Matrixmaterial MPTS/TEGDMA, dessen Synthese in Kapitel 5.1.1 beschrieben wurde, mit Erbium dotiert werden. Hierzu sollten die in den vorherigen Kapiteln synthetisierten und charakterisierten Erbium-Methacrylsäurekomplexe sowie Erbium-Acetessigsäureallylesterkomplexe mit der maximalen Komplexierung von einem Erbiumion mit jeweils drei Liganden in das Matrixmaterial Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS) / Tetraethylenglycoldimethacrylat (TEGDMA) eingelagert werden. Durch die vorhandene Doppelbindung an den Komplexliganden Methacrylsäure und Acetessigsäureallylester sollte eine Anbindung der Erbiumkomplexe an die Matrix gewährleistet werden. Weiterhin sollte durch die Komplexierung des Erbiums eine Entkopplung von der phononenreichen Matrix erfolgen. Betrachtet man lediglich die Schwingungsfrequenzen in der direkten Umgebung des Erbiums, liegen diese Schwingungsenergien unter  $1600\text{ cm}^{-1}$  - dem Schwellenwert für die Phononenenergie der Matrix für den Erbium Einbau - der gemäß den theoretischen Betrachtungen aus Kapitel 2.3.4.2 berechnet wurde. Die Polymerisation der Materialien sollte mittels eines Photostarters (Irgacure 184) initiiert werden.

#### **5.1.2.2.1 Formkörper mit eingelagertem Erbium-Methacrylsäure-Komplex**

Die Dotierung des Matrixmaterials MPTS/TEGDMA erfolgte hierbei durch die Einlagerung des synthetisierten Erbium-Methacrylsäurekomplexes, wobei ein Erbiumion von drei Methacrylsäuremolekülen komplexiert wurde. Durch die Komplexierung von einem Erbiumion mit drei Methacrylsäuremolekülen sollte eine Abschirmung des Ions von der Matrix gewährleistet sein. Die Synthese des Matrixmaterials erfolgte getrennt von der Synthese der Erbiumkomplexe.

Anschließend erfolgt eine Zugabe des Komplexes zum flüssigen Matrixmaterial. Zur Herstellung von Formkörpern war es notwendig, das Lösemittel aus den Solen komplett zu entfernen. Auch nach der destillativen Entfernung des Lösemittels konnte keine Veränderung, wie z.B. eine Phasenseparation oder die Bildung eines Niederschlages, bestehend aus dem Erbium-Komplex, am Sol festgestellt werden. Zur photochemischen Polymerisation wird ein Photostarter (Irgacure 184) zugegeben. Das Sol wird in Teflonformen unter einer UV-Bank (Beltron) ausgehärtet. Nach dem Aushärten werden die Formkörper geschliffen und poliert. Es wurden Formkörper mit 0,1, 0,5, 1, 2 und 3 Gew.-% Erbium<sup>3+</sup>, bezogen auf die Matrix, synthetisiert.

An den 2 mm dicken Formkörpern wurden UV-VIS-NIR-Messungen durchgeführt. Folgendes Bild zeigt ein UV-VIS-NIR-Absorptionsspektrum.



**Bild 25: UV-VIS-NIR-Spektrum eines 2 mm dicken Formkörpers MPTS/TEGDMA mit eingelagertem Er-MAS Komplex 1:3. Der Formkörper enthält 2 Gew.-% Erbium. Gemessen wurde an der Luft, als Referenz diente Luft.**

Die Banden im Spektrum sind charakteristisch für die Erbiumabsorptionen. Folgende Tabelle zeigt einen Überblick über die Peaks, deren Peaklage und die Zuordnung.

**Tabelle 6: Lage und Zuordnung der Peaks aus obigem Spektrum.**

Peak Nr.	Peaklage [nm]	Zuordnung
1	378	$^4I_{15/2} ? ^4G_{11/2}$
2	488	$^4I_{15/2} ? ^4F_{7/2}$
3	521	$^4I_{15/2} ? ^2H_{11/2}$
4	543	$^4I_{15/2} ? ^2S_{3/2}$
5	651	$^4I_{15/2} ? ^4F_{9/2}$
6	795	$^4I_{15/2} ? ^4I_{9/2}$
7	900	
8	980	$^4I_{15/2} ? ^4I_{11/2}$
9	1190	-C-H

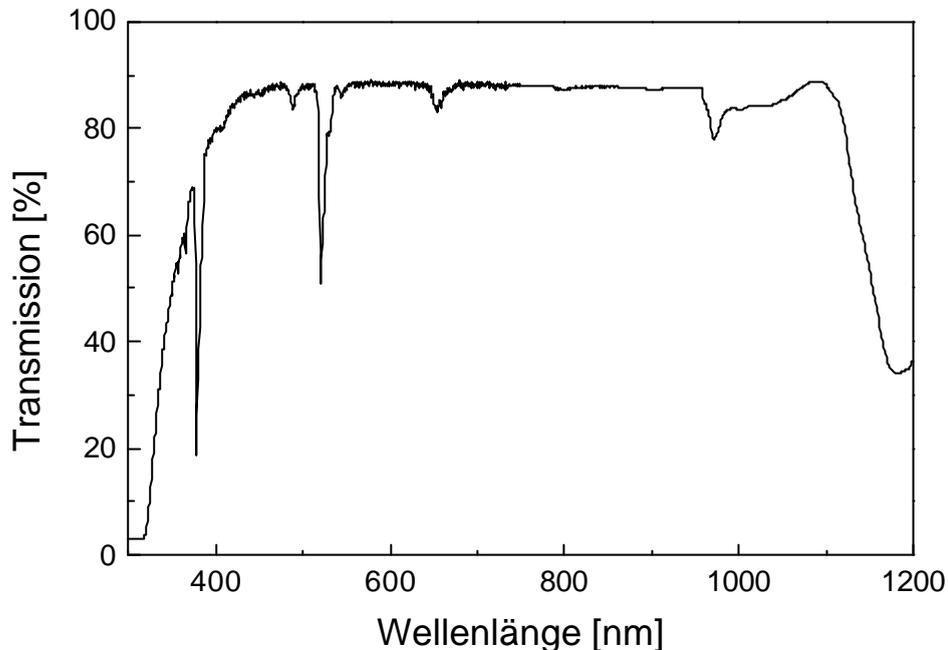
An dem gezeigten UV-VIS-NIR-Spektrum sind die charakteristischen Erbiumabsorptionsbanden erkennbar; der Einbau des Erbiums als Erbium-Methacrylsäurekomplex in das organisch-anorganische Matrixmaterial gelang.

#### 5.1.2.2.2 Formkörper mit eingelagertem Erbium-Acetessigsäureethylester-Komplex

Analog zum vorherigen Kapitel (Kapitel 5.1.2.2.1) wurden Formkörper mit Erbium-Acetessigsäureallylesterkomplex synthetisiert. Hierzu wurde analog der Herstellung von Formkörpern mit eingelagertem Erbium-Methacrylsäurekomplex verfahren, wie in Kapitel 5.1.2.2.1 beschrieben ist. Die Synthese des Matrixmaterials erfolgte getrennt von der Synthese der Erbiumkomplexe. Anschließend gibt man den Komplex zum flüssigen Matrixmaterial. Zur Herstellung von Formkörpern war es notwendig, das Lösemittel aus den Solen komplett zu entfernen. Auch nach der destillativen Entfernung des Lösemittels konnte keine Veränderung, wie z.B. eine Phasenseparation oder die Bildung eines Niederschlages, bestehend aus dem Erbium-Komplex, am Sol festgestellt werden. Zur photochemischen Polymerisation wird ein Photostarter (Irgacure 184) zugegeben. Das Sol wird in Teflonformen unter einer UV-Bank (Beltron) ausgehärtet. Nach dem Aushärten werden die Formkörper geschliffen und poliert.

Die Formkörper enthalten 0,1, 0,5, 1, 2 und 3 Gew.-% Erbium<sup>3+</sup>, bezogen auf die Matrix.

Die 2 mm dicken Formkörper wurden UV-VIS-NIR-spektroskopisch charakterisiert. Folgendes Bild zeigt ein UV-VIS-NIR-Absorptionsspektrum.



**Bild 26: UV-VIS-NIR-Spektrum eines 2 mm dicken Formkörpers MPTS/TEGDMA mit eingelagertem Er-ACALES Komplex 1:3. Der Formkörper enthält 2 Gew.-% Erbium. Gemessen wurde an der Luft, als Referenz diente Luft.**

Die charakteristischen Erbium-Absorptionspeaks sind auch bei diesem Formkörper erkennbar. Nach der gleichen Methode wie beim Erbium-Methacrylsäurekomplex gelang der Einbau des Erbium-Acetessigsäureallylesterkomplexes in die organisch-anorganische Matrix.

#### 5.1.2.2.3 Fluoreszenzuntersuchungen an den Formkörpern

An den Formkörpern wurden Fluoreszenzuntersuchungen durchgeführt. Die Anregungsquelle war ein Nd-YAG-Laser. Die Anregungswellenlänge betrug in allen Fällen 980 nm. Die Proben wurden parallel zum angeregten Strahl, dessen Durchmesser ca. 2 mm betrug, in den Strahlengang gestellt, so daß die Formkörper durch ihre Längsachse angeregt wurden. Die korrekte Ausrichtung der Proben im Strahlengang konnte mit einem IR-Sichtgerät überprüft werden.

Senkrecht zum anregenden Strahlengang wird die Fluoreszenz mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Es war jedoch mit dieser Anordnung nicht möglich, eine Fluoreszenz im Wellenlängenbereich von 1000 nm bis 2000-nm an den Proben zu beobachten. Zwar weisen in diesen Komplexen die dem Erbium benachbarten Bindungen eine ausreichend niedrige Schwingungsenergie auf (Er-O, O-C), das scheint jedoch die Multiphononenrelaxation nicht hinreichend genug zu verringern. Drei Atome weiter treten bereits sehr energiereiche C-H etc. Schwingungen auf. Diese sind wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß die Multiphononenrelaxation schneller ist, als die Fluoreszenz des Erbiums.

### 5.1.2.3 Zusammenfassung

Zu Beginn der Untersuchungen wurden verschiedene Materialien als Matrixmaterialien für den Einbau von Erbium getestet. Das System Methacryloxypropyltrimethoxysilan und Tetraethylenglycoldimethacrylat im Stoffmengenverhältnis 1:1 stellte ein mögliches Matrixsystem für den Einbau des Erbiums dar. Die Dämpfung des Materials bei 1550 nm, die durch die Absorption der Matrix verursacht wird, wurde zu 0,44 dB/cm bestimmt, was den Anforderungen an das Material entspricht. Der Einbau des Erbiums erfolgte als Erbiumkomplexe, wobei das Ziel der Komplexierung die Abschirmung der Erbiumionen von der phononenreichen Matrix war. Da sich herausstellte, daß eine Komplexierung des Erbiums ausgehend von käuflichen Erbiumsalzen nicht erfolgreich war, wurde eine Syntheseführung zur Herstellung von Erbiumisopropylat ausgehend von Erbiumchlorid entwickelt. Die Komplexierung des Erbiums mit Methacrylsäure und Acetessigsäureallylester, ausgehend von Erbiumisopropylat, gelang. Die maximale Komplexierung betrug in beiden Fällen drei Moleküle Ligand pro Erbiumion, was mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Der Einbau der Komplexe in das organische-anorganische Matrixmaterial gelang. Man erhielt nach photochemischer Polymerisation transparente Formkörper. In NIR-Messungen waren die charakteristischen Erbiumabsorptionen erkennbar. Es konnte jedoch keine Fluoreszenz beobachtet werden. Wie in Kapitel 5.1.2.2.3 bereits erläutert wurde, sind in erster Bindungssphäre zum Erbium nur Bindungen mit ausreichend niedrigen Schwingungsenergien vorhanden. In der dritten Bindungssphäre befinden sich jedoch sehr energiereiche Schwingungen, die wahrscheinlich dafür verantwortlich sind, daß keine Fluoreszenz detektiert werden kann.

## **5.2 Herstellung anorganischer Systeme durch Mehrfachbeschichtung mittels Flash-Annealing auf Si-Wafer und deren Verwendung als Wellenleiter**

Da sich aus den vorhergehenden Untersuchungen zum Einbau von Erbium in organisch-anorganische Nanokompositmaterialien zeigte, daß trotz einer Abschirmung der Erbiumionen von der Matrix durch Komplexierung keine Fluoreszenzen des Materials erzielt wurden, sollte in weiteren Versuchen Erbium in eine rein anorganische phononenarme Matrix eingebaut werden. Die Materialien sollten als Schichten hergestellt werden, mit dem weiterführenden Ziel, Wellenleiter- und Wellenleiterverstärker herzustellen.

Zur Synthese von Wellenleitern bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Die Verwendung von Silizium als Substratmaterial. Hierbei ist jedoch eine Synthese einer ausreichend dicken  $\text{SiO}_2$ -Pufferschicht notwendig.

Benutzt man als Substrat jedoch Kieselglas, entfällt die Synthese von  $\text{SiO}_2$  Pufferschichten, und die wellenleitende Schicht kann direkt auf das Substrat aufgebracht werden.

In den Versuchen sollte als Substratmaterial Silizium-Wafer benutzt werden. Die Verwendung von Silizium-Wafer als Substratmaterial macht die Synthese einer  $\text{SiO}_2$ -Pufferschicht notwendig. Hierzu sollte - zusätzlich zur wellenleitenden Schicht - eine ausreichend dicke Pufferschicht entwickelt werden. Der nötige Brechzahlhub zwischen Buffer und dotierter Schicht sollte - außer durch die Dotierung mit Erbium - durch die Verwendung von hochbrechenden Dotierungsmaterialien wie Titandioxid und Aluminiumoxid erzielt werden. Titandioxid wurde ausgewählt, da nur geringe Dotierungskonzentrationen einen hohen Brechzahlhub - bedingt durch die hohe Brechzahl von  $\text{TiO}_2$  - erzielen würden. Aluminiumoxid wurde in die Untersuchungen mit einbezogen, da aus der Literatur bekannt ist, daß die Löslichkeit von seltenen-Erden-Ionen durch Aluminiumoxid verbessert wird, wie schon in Kapitel 2.3.8 gezeigt werden konnte. Als Verdichtungsmethode sollte die Verdichtung mittels Rapid Thermal Annealing (RTA) untersucht werden, da sich in der Literatur, siehe Kapitel 2.1.5.1, gezeigt hat, daß durch die Verwendung eines Rapid Thermal Annealings die Herstellung von dicken glasartigen Schichten auf Silizium-Wafer möglich ist.

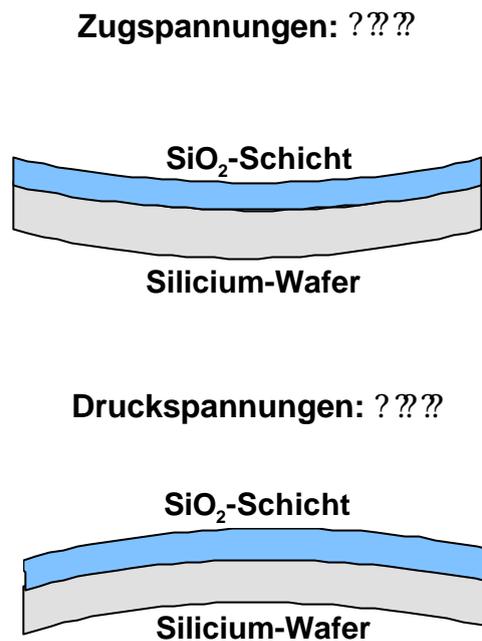
### **5.2.1 Herstellung der SiO<sub>2</sub>-Bufferschichten**

Zur Herstellung der Bufferschichten wurde in früheren Untersuchungen [112] ein Sol auf der Basis von Tetraethoxysilan (TEOS) und untereinander unvernetzten, kugelförmigen amorphen SiO<sub>2</sub>-Partikeln entwickelt. Das TEOS-Kieselzol-System zeigt im Vergleich zu reinen TEOS-Systemen durch die Nanokompositierung (erhöhter Feststoffanteil) eine geringere Schrumpfung. Auf eine genauere Beschreibung soll an dieser Stelle verzichtet werden.

Die Silizium-Wafer wurden mittels Spin-coating unter Reinraumbedingungen beschichtet. Die Beschichtung erfolgte in einer nicht geschlossenen Spin-Coating-Apparatur. Zur Herstellung der Schichten mußte ein Spin-Coating-Verfahren für Sole auf TEOS/Kieselzol-Basis entwickelt werden. Vor der Beschichtung war eine Verdünnung des Sols mit einem hochsiedenden Lösemittel nötig. Ohne eine Verdünnung mit einem hochsiedenden Lösemittel zeigten die Schichten visuell radiale Strahlen verschiedener Interferenzfarben, was auf Schichtdickenunterschiede hindeutet. Mit einem optimierten Programm gelang es, homogene Beschichtungen auf 4"-Wafer herzustellen. Vor dem Verdichten wurden die Wafer getrocknet, um Lösemittel aus den Schichten zu entfernen.

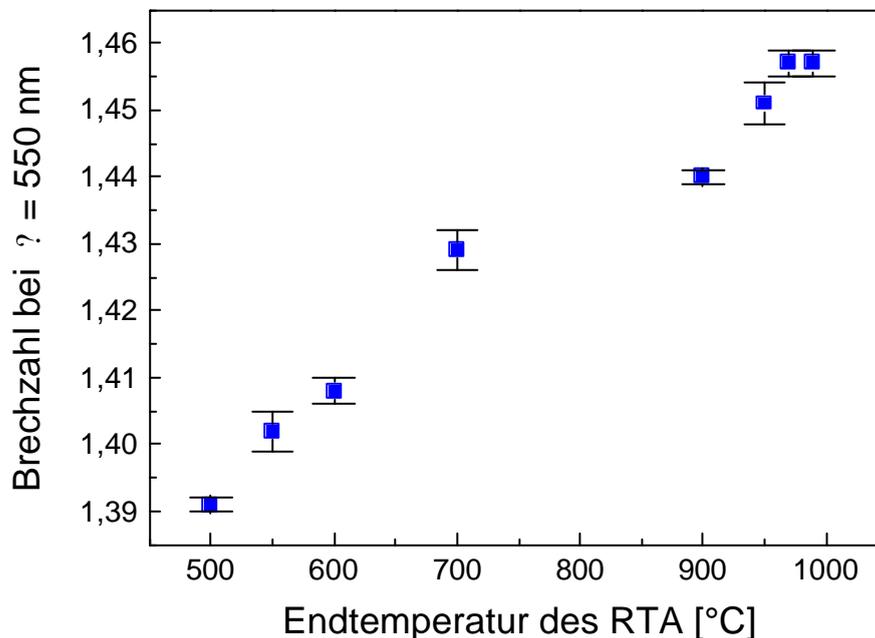
#### **5.2.1.1 Entwicklung eines Rapid Thermal Annealing Programms**

Zur Bestimmung der maximal nötigen Verdichtungsendtemperatur beim RTA wurden Schichten bei unterschiedlichen Verdichtungsendtemperaturen zwischen 500 und 990 °C jeweils 60 s erhitzt und anschließend der Brechungsindex der Beschichtungen mittels Spektralellipsometer bestimmt. Der Spannungszustand in den verdichteten Beschichtungen wurde interferometrisch über die Durchbiegung des Si-Wafers qualitativ bestimmt, wie in Bild 27 schematisch dargestellt wird.



**Bild 27: Darstellung von Beschichtungen mit Zug- bzw. Druckspannungen**

Hierbei wird die Grenzfläche Substrat-Schicht betrachtet. Folgende Auftragung zeigt die Entwicklung der Brechzahl mit steigender Verdichtungsendtemperatur.



**Bild 28: Darstellung der Brechzahl  $n_D$  (Mittelwert aus 3 Messungen) in Abhängigkeit von der Endtemperatur beim RTA. Für Temperaturen zwischen 500 und 990 °C betrug die Aufheizzeit 5 s, die Haltezeit 60 s und die Abkühlrate 60 K/s. Die Schichtdicke betrug 600 nm.**

Bei diesem System kann man eine deutliche Brechzahlanhebung mit steigender Endtemperatur erkennen, wie in Bild 28 gezeigt ist. Nach einer 60-sekündigen Verdichtung bei 990 °C stimmt die Brechzahl  $n_D$  mit  $1,457 \pm 0,001$  mit der von erschmolzenem  $\text{SiO}_2$  ( $n_D = 1,458$ ) sehr gut überein; die Schichten zeigten jedoch an der Grenzfläche Substrat-Schicht Zugspannungen, die durch eine konkave Krümmung des Wafers angezeigt wurden, so daß eine weitere Beschichtung vermutlich zu einer Reißbildung führen würde.

In [33] wird ein Überblick über die Entstehung von Spannungen in einer dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf einem Silizium-Wafer während des RTA gegeben: So kann die Spannung in einer Schicht nach folgender Gleichung (Stoney's Gleichung) abgeschätzt werden:

**Gleichung 16:**

$$\sigma_{ges} = \frac{E_s \cdot t_s^2}{6(1 - \nu_s) t_f} \left( \frac{1}{r_s} - \frac{1}{r_f} \right)$$

wobei:  $E_s$  = Youngmodul des Substrats  
( $1,08 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$ )

$t_s, t_f$  = Dicke des Substrates bzw.  
Schichtdicke

$1/r_s, 1/r_f$  = Krümmung des Substrats ohne  
Schicht bzw. mit Schicht nach  
Verdichtung

$\nu_s$  = Poisson-Zahl des Wafers (0,42)

Bei Zugspannungen ist der Wert für  $\sigma_{ges}$  positiv, für Druckspannungen negativ. Eine Abschätzung, ob Druck- oder Zugspannungen vorliegen, kann durch die Krümmung des Substrates mit und ohne Beschichtung gemacht werden. Wird in Gleichung 16 der Term  $(1/r_s - 1/r_f)$  positiv, d.h. die Krümmung des Wafers ist kleiner als die Krümmung des Wafers mit Schicht, so ist  $\sigma_f$  positiv, und es liegen Zugspannungen vor. So kann durch eine Bestimmung der Krümmung der Schicht bestimmt werden, ob in der Schicht Zug- oder Druckspannungen vorliegen. Die Messung hierzu verläuft interferometrisch über die Durchbiegung des Wafers.

Die Spannung  $\sigma_{ges}$  setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Die erste besteht aus den Spannungen in der Schicht, die während des Abkühlens durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrates entstehen und können durch folgende Gleichung abgeschätzt werden.

**Gleichung 17:**

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} (\alpha_s - \alpha_f) (T_0 - T_A)$$

wobei:  $E_f$  = Youngmodul der Schicht

$\alpha_s, \alpha_f$  = therm. Ausdehnungskoeffizient von Substrat und Schicht

$\nu_f$  = Poisson Zahl der Schicht

$T_A$  = Annealing Temperatur

$T_0$  = Endtemperatur beim Abkühlen

So besitzt  $\text{SiO}_2$  einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  und Silizium  $0,55 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  und als Wert für  $E_f/(1-\nu_f)$  wird  $8,5 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$  angegeben [33]. Bei vorgegebenen Annealing- und Endtemperaturen kann berechnet werden, ob sich Druck- oder Zugspannungen aufbauen.

Die zweite Komponente ist in [28] als „intrinsische Spannung  $\sigma_i$ “ bezeichnet, welche durch folgende Gleichung berechnet werden kann:

**Gleichung 18:**

$$\sigma_i = \sigma_{ges} - \sigma_{th}$$

Bei Auftragung von  $\sigma_i$  gegen die Annealing-Temperatur konnte gezeigt werden, daß  $\sigma_i$  ab einer kritischen Temperatur  $T_c$  das Vorzeichen ändert; dh. bei Temperaturen unter dieser Temperatur ist  $\sigma_i > 0$ , und es liegen für  $\sigma_i$  Zugspannungen vor (Der Wert für die Gesamtspannung in der Schicht ist aber  $< 0$ ). Bei Temperaturen  $> T_c$  ist auch der Wert für  $\sigma_i < 0$ , und es liegen Druckspannungen vor. Diese Erklärung wurde in [28] gegeben, wieso es zu einer Reißbildung in Schichten kommt, obwohl der Wert für  $\sigma_i < 0$  ist und die Schichten somit Druckspannungen aufweisen.

Zur Ausbildung von Druckspannungen in den Schichten wurde ein Programm gewählt, bei dem ein kurzzeitiges (10 s) Aufheizen auf  $990 \text{ }^\circ\text{C}$  mehrfach wiederholt wurde. Eine Endtemperatur oberhalb von  $990 \text{ }^\circ\text{C}$  war aufgrund der gegebenen Anlage nicht realisierbar. Beim ersten Aufheizen entstehen aufgrund der Schrumpfung in der Beschichtung Zugspannungen. In [113] ist eine Abschätzung von Spannungen in Sol-Gel-Filmen aufgrund der Schrumpfung gegeben.

Gleichung 19:

$$\nu = \frac{E}{1 + \nu} \frac{V_1 - V_2}{3V_1}$$

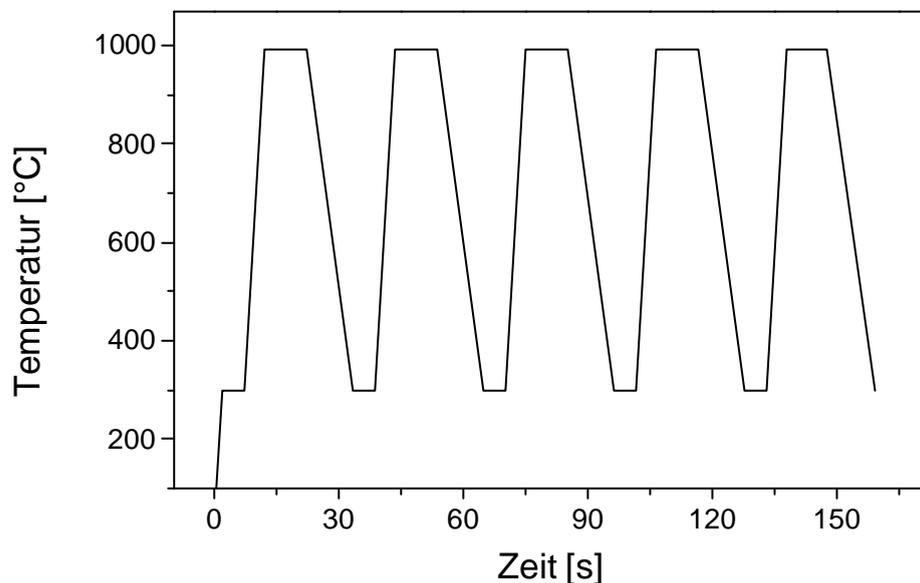
wobei: E = Youngmodul des porösen Films

$\nu$  = Poissonzahl des porösen Films

$V_1$  = Volumen des Films vor Verdichtung

$V_2$  = Volumen des Films nach Verdichtung

Wenn das Material schrumpft, d.h. das Volumen nimmt ab, ist der Wert für  $\nu > 0$ , und es liegen Zugspannungen vor. Durch die mehrmalige Wiederholung des kurzzeitigen (10 s) Aufheizens auf 990 °C wurden die beim ersten Aufheizen durch die Schrumpfung der Beschichtung erzeugten Zugspannungen relaxiert. Im Aufheizprozeß wurde die Probe innerhalb von 5 s auf 990 °C erhitzt, 10 s die Temperatur gehalten und mit einer Abkühlrate von 60 K / s auf 300 °C abgekühlt. Dieser Vorgang wurde bis zu 5 mal wiederholt. Bild 29 zeigt eine graphische Darstellung des Temperaturprogramms.



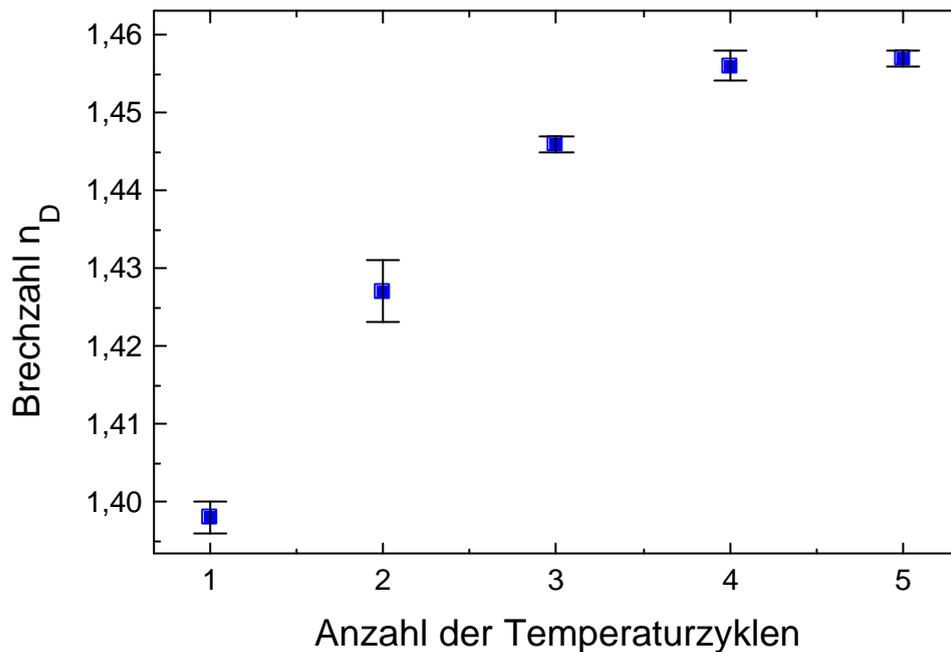
**Bild 29: Temperaturprogramm zum RTA**

Die Atmosphäre bestand während des ersten Aufheizvorgangs aus einem N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemisch sonst aus reinem N<sub>2</sub>.

Es zeigte sich, daß nach dem ersten Aufheizzyklus Zugspannungen entstanden, die ab dem 2. Zyklus in Druckspannungen überführt werden konnten. Durch weitere Zyklen bleibt der Druckspannungszustand in der Schicht qualitativ erhalten, obwohl die Verdichtung weiter fortschreitet, wie durch Brechzahlmessungen nachgewiesen werden konnte (siehe nächster Abschnitt). Daraus wurde der der Schluß gezogen, daß für die Beseitigung der Zugspannungen keine Spannungsrelaxation in der Glasschicht, sondern der Aufbau von Druckspannungen durch die mit der Überhitzung des Wafers verbundene thermische Ausdehnung bei reduzierter Schrumpfung der bereits vorverdichteten Schicht ausschlaggebend ist (vergleiche auch Kapitel 2.1.5.1). Weiterhin folgt, daß jede Wiederholung des Verdichtungszyklus nach erneuter Beschichtung wieder zu Druckspannungen führt, so daß auf diese Weise zugspannungsfreie Mehrfachbeschichtungen aufgebaut werden können.

### **5.2.1.2 Bestimmung der Brechzahl und der Schichtdicke**

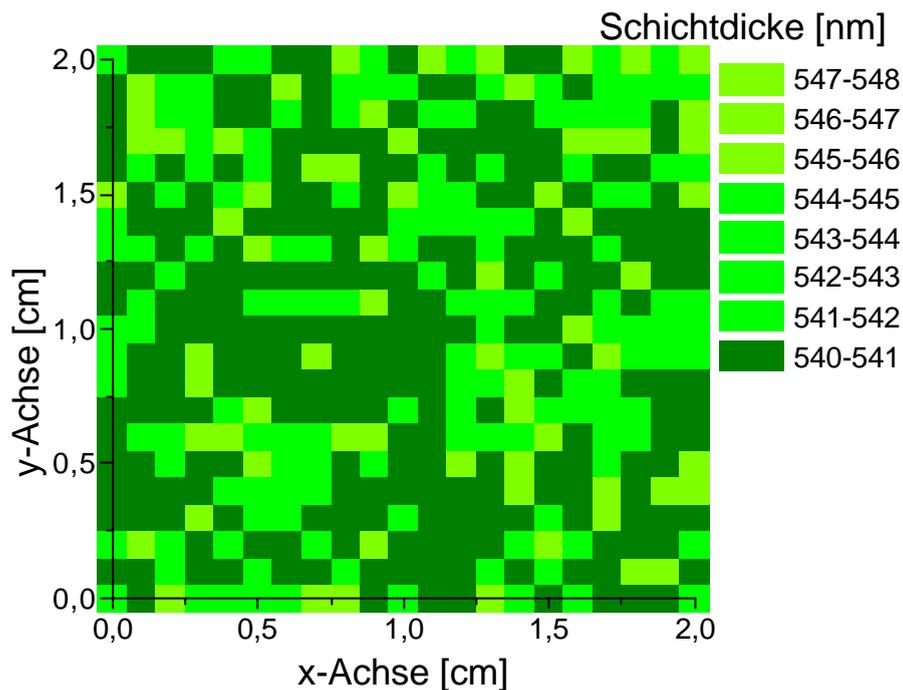
Um die Ausbildung der kieselglasartigen Struktur bei einer Verdichtung von 990 °C, als Funktion der Heizzyklenzahl zu untersuchen, wurde der Heizzyklus (Aufheizen in 5 s, 10 s Haltezeit, Abkühlen mit 60 K/s auf 300 °C ) bis zu 5 mal wiederholt und anschließend die Brechzahl  $n_D$  ellipsometrisch bestimmt. Bild 30 zeigt das Ergebnis.



**Bild 30:** Darstellung der Abhängigkeit der Brechzahl von der Anzahl der aufeinanderfolgenden Temperaturzyklen im RTA (Aufheizen in 5 s, 10 s Haltezeit bei 990 °C, Abkühlen mit 60 K/s auf 300 °C). Die Schichtdicke betrug 500 nm.

Nimmt man die Brechzahl als Maß für die Verdichtung der Schichten, zeigt sich, daß bereits nach 4 Heizzyklen (d.h. nach 40 s bei 990 °C) die vollständige Verdichtung der Schichten erfolgt.

In Bild 31 ist die interferometrisch bestimmte Schichtdickenhomogenität einer Einfachbeschichtung auf einem Silizium-Wafer nach einem Rapid Thermal Annealing gemäß des vorgestellten Temperaturprogramms dargestellt.



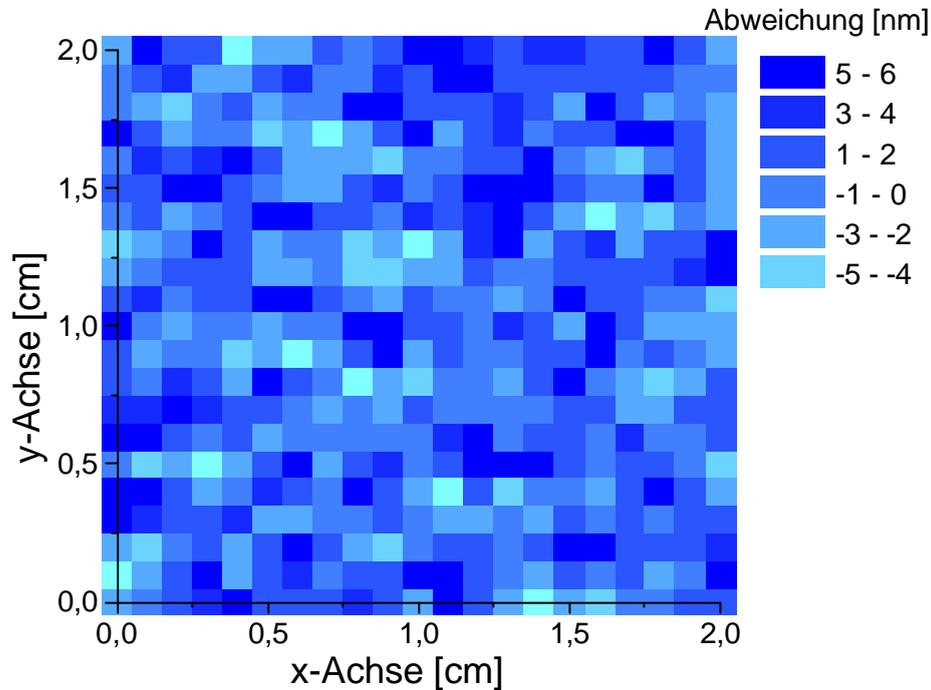
**Bild 31: Darstellung der Schichtdickenverteilung auf einer Fläche von 4 cm<sup>2</sup>, gemessen an einem mit TEOS / Kieselsol beschichteten Si-Wafer nach Verdichtung mittels RTA mit dem in Bild 29 beschriebenen Temperaturprogramm mit Temperaturspitzen von 990 °C.**

Man erkennt in Bild 31, daß auf einer Fläche von 4 cm<sup>2</sup> die Schichtdicke nur um 8 nm variiert, was etwa der Qualität von oxidativem SiO<sub>2</sub> entspricht. Nachdem visuell kein Schichtdickenunterschied auf dem gesamten Wafer (Randwulst, Chuckabbildung) zu erkennen war, wurde auf das Mapping größerer Flächen verzichtet. Es gelang, homogene, fehlerfreie Einfachschichten mit einer Dicke von bis zu 550 nm auf Silizium-Wafern zu verdichten.

Eine Erzielung der geforderten Schichtdicke im µm-Bereich erfolgte durch mehrfaches Beschichten des Wafers mit nachgeschaltetem RTA. Mit dem vorgestellten Verdichtungsprogramm gelang es, Schichtdicken von etwa 8 µm rißfrei herzustellen. Diese Schichten zeigten immer noch Druckspannungen, so daß eine weitere Erhöhung der Schichtdicke möglich sein sollte.

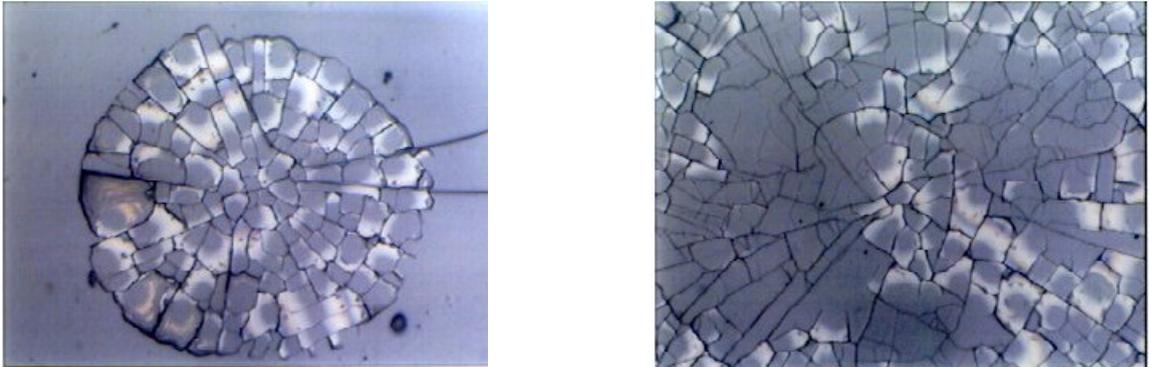
Mit Hilfe des optischen Schichtdickenmeßsystems wurde in Analogie zu der in Bild 31 gezeigten Untersuchung der Einfachbeschichtung die Rauigkeit der Schichtoberfläche nach 11 aufeinanderfolgenden Beschichtungen mit anschließendem RTA bei 990 °C in jeweils 5 Heizzyklen analysiert. Bild 32 zeigt

die Abweichung der Schichtdicke vom Mittelwert von 5133 nm auf einer Fläche von 4 cm<sup>2</sup>.



**Bild 32: Darstellung der Oberflächenunebenheiten einer Mehrschicht nach jeweiligem RTA mit einer maximalen Temperatur von 990 °C. Die Angaben beziehen sich auf die Abweichung vom Durchschnittswert von 5133 nm.**

Die Schichtdickenschwankungen liegen mit etwa 11 nm, bei einer Schichtdicke von ca. 5 µm, im Bereich von 10<sup>-3</sup>. Beim Mehrfachbeschichtungsprozeß konnte die Ablagerung von einzelnen wenigen Partikeln nicht verhindert werden. Dadurch bildeten sich Beschichtungsfehler, wie in folgenden Bildern gezeigt ist. Zur Verhinderung solcher Risse in der Schicht ist eine Verbesserung der Reinraumbedingungen unbedingt erforderlich.



**Bild 33: Mikroskopaufnahmen von beschichteten Silizium-Wafern, Kraterbildung durch Schmutzpartikel. Linkes Bild 140-fache Vergrößerung, rechtes Bild 300-fache Vergrößerung.**

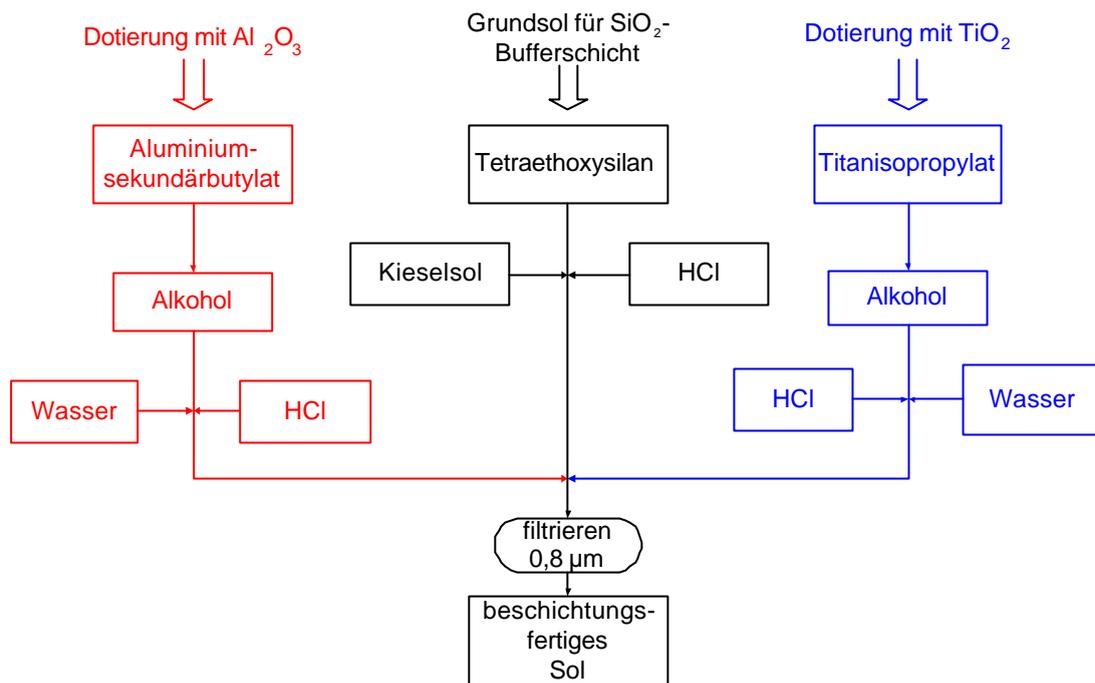
Die Bildung der sog. Kometen muß durch eine Optimierung des gesamten Prozesses noch verbessert werden. Durch die vorliegenden Ergebnisse ist jedoch nachgewiesen, daß es durch Mehrfachbeschichtungen prinzipiell möglich ist, homogene  $\text{SiO}_2$ -Schichten von 5  $\mu\text{m}$  herzustellen, die von der Oberflächenbeschaffenheit dem Anforderungsprofil eines Wellenleiters entsprechen. Durch die Verwendung eines organikfreien Nanokompositsols konnte der Stand der Technik deutlich übertroffen werden; im Vergleich zu den Arbeiten von Holmes werden für eine Gesamtschichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  nicht ca. 50, sondern nur 10 Einzelbeschichtungen benötigt.

## 5.2.2 Synthese dotierter Schichten

Für eine Wellenleitung im IR-Bereich (1300 nm und 1550 nm) ist ein Brechzahlhub von  $5 \times 10^{-3}$  zwischen der  $\text{SiO}_2$  Bufferschicht und der wellenleitenden Schicht notwendig. Durch eine Dotierung der  $\text{SiO}_2$ -Schichten mit  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sollte dieser Brechzahlhub gewährleistet werden.

### 5.2.2.1 Dotierung mit Titanoxid und mit Aluminiumoxid

Zur Synthese der wellenleitenden Schichten wurde das TEOS-Kieselzol-System mit Aluminium- bzw. Titanalkoxiden in alkoholischer Lösung versetzt. Die jeweiligen Alkoxide wurden wegen ihrer unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeit getrennt voneinander hydrolysiert [114].



**Bild 34: Fließdiagramm zur Synthese der dotierten Schichten**

Durch eine zusätzliche Dotierung mit Erbium (vgl. Kapitel 5.2.2.2) erhält man verstärkende Materialien.

Die Schichten wurden mittels Spin-Coating auf Silizium-Wafer aufgetragen. Anschließend wurden die Beschichtungen auf einer Heizplatte bei 100 °C getrocknet und anschließend mittels RTA verdichtet. Dazu wurde das in Kapitel 4.1.5.1 beschriebene Verdichtungsprogramm mit vier hintereinander folgenden Temperaturspitzen von 990 °C (10 s) verwendet. Die Einzelschichtdicke, die erzielt wurde, lag bei ca. 500 nm. Im Vergleich zu den Arbeiten von Holmes und Syms, die mit Tetraethoxysilan als Precursor gearbeitet haben [26-33], konnte durch die Nanokompositierung des Sols eine 5-fach höhere Schichtdicke erzielt werden. Für eine Wellenleitung ist ein Brechzahlhub zwischen wellenleitender Schicht und Bufferschicht von entscheidender Wichtigkeit. Ellipsometrisch ergaben sich dabei die in Tabelle angegebenen Brechzahlen  $n_D$ . Um die gemessenen Brechzahlen der dotierten Schichten mit theoretisch berechneten Werten gemäß Appen vergleichen zu können, wurde  $n_D$  bestimmt, da in der Literatur lediglich Appen-Faktoren für eine Wellenlänge von  $\lambda = 589,3$  nm (entspricht  $n_D$ ) angegeben sind. Auf die theoretische Berechnung der Brechwerte gemäß Appen wird innerhalb dieses Kapitels noch genauer eingegangen.

**Tabelle 7: Angaben der verwendeten Dotierungen (Konzentrationsangabe bezieht sich auf den Stoffmengenanteil an SiO<sub>2</sub>) und der nach dem RTA (4 Zyklen bis 990 °C, 10 s) resultierenden Brechzahl n<sub>D</sub>.**

Dotierung	Brechzahl n <sub>D</sub> (± 0,001)
ohne	1,457
TiO <sub>2</sub> (8 mol-%)	1,482
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (4 mol-%)	1,443

Durch eine Dotierung mit Titandioxid konnte, wie in obiger Tabelle erkennbar, zwar ein Brechzahlhub realisiert werden, jedoch zeigten sich nach der Verdichtung visuell sichtbare Inhomogenitäten, die möglicherweise auf eine Kristallisation der TiO<sub>2</sub>-Partikel oder die durch TiO<sub>2</sub> als Keimbildner initiierte Bildung von Cristobalit zurückzuführen sein könnten. Auf eine Dotierung mit TiO<sub>2</sub> wurde in weiteren Versuchen deshalb verzichtet, da hier ein erheblicher Optimierungsbedarf besteht.

Bei Schichten, die mit Aluminiumoxid dotiert wurden, zeigte sich, daß die Brechzahl nach dem RTA deutlich unter der der SiO<sub>2</sub>-Bufferschicht (n<sub>D</sub> = 1,457) lag. Eine theoretische Berechnung der Brechzahl dotierter Gläser kann nach Appen erfolgen. Wenn ein Lichtstrahl ein Glas durchsetzt, kommt er der Reihe nach mit allen auf seinem Weg liegenden Ionen in Berührung und wird durch diese beeinflusst. Die Wirkungen der Ionen müßten sich summieren, d.h. man müßte die Berechnung der Brechzahl aus den Anteilen der einzelnen Komponenten nach folgender Gleichung berechnen können:

**Gleichung 20:** 
$$n = \frac{1}{100} \sum n_i \cdot p_i$$

Derartige Faktoren für n<sub>D</sub> sind von Appen [115, 116] aufgestellt worden. Für ein Glas, das mit 4 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert ist, berechnet sich n<sub>D</sub> nach obiger Formel mit den entsprechenden Faktoren zu 1,463.

Als Ursache für den geringen Brechungsindex der Schicht wurde eine Restporosität innerhalb der Matrix vermutet. Daher wurde versucht, diese Schichten nachträglich in einem Muffelofen unter Luftatmosphäre weiter zu verdichten. Tabelle 8 zeigt die zum RTA zusätzliche Temperaturbehandlung der Schichten und die daraus resultierenden Brechzahlen.

**Tabelle 8: Zusätzliche Temperaturbehandlung unter Luft der Aluminiumoxid-dotierten Schichten nach dem RTA (4 Zyklen bis 990 °C, 10 s) und die daraus resultierenden Brechzahlen.**

Temperaturbehandlung nach RTA [°C]	Haltezeit [h]	resultierende Brechzahl $n_D$
800	1	1,447
800	72	1,461
850	10	1,466

Man erkennt, daß durch eine nachgeschaltete Wärmebehandlung im Muffelofen die Brechzahl gesteigert werden kann. Dieser Anstieg deutet auf das Vorhandensein von Poren in der Schicht hin; die Poren sintern während der Temperaturbehandlung zusammen, und die Schichten werden verdichtet.

Durch eine Aluminiumdotierung der leitenden Schicht wird ein relativer Brechzahlunterschied zwischen dotierter Schicht und  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht, der sich gemäß

$$\Delta n \approx \frac{n_2^2 - n_1^2}{2n_1^2} \approx \frac{n_2 - n_1}{n_1}$$

**Gleichung 3:**

berechnen läßt, von  $4,1 \times 10^{-3}$  bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 589,3$  nm erreicht. Um eine Monomode-Wellenleitung zu erhalten, kann bei gegebenem Brechzahlhub gemäß

$$\Delta n \approx \frac{2 \cdot a \cdot n_1 \cdot \sqrt{\lambda}}{2,405}$$

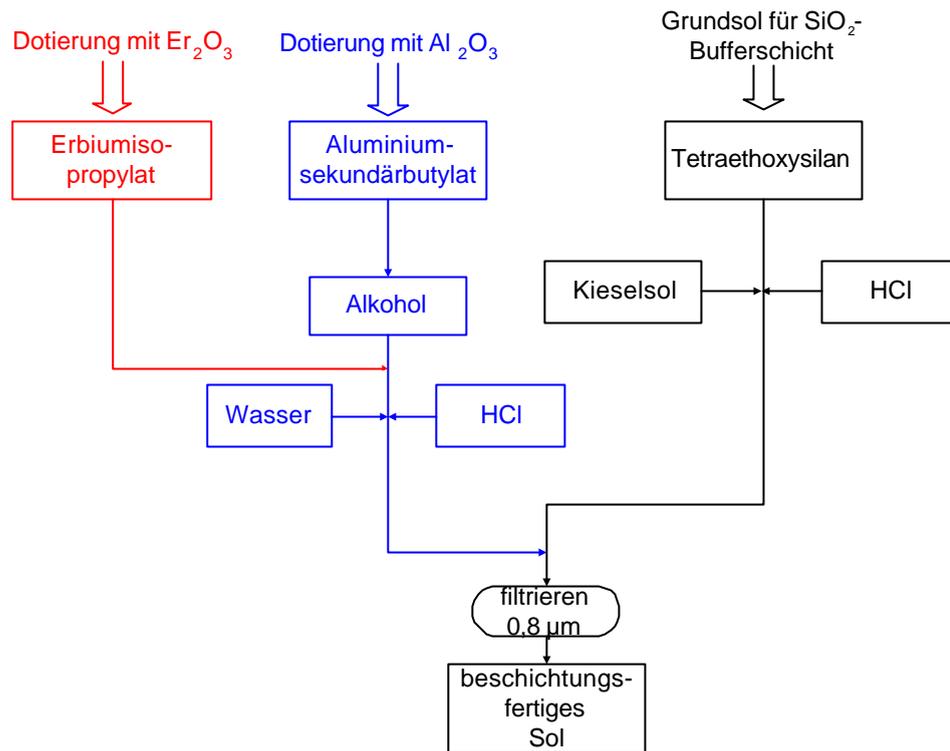
**Gleichung 7:**

für vorgegebene Wellenlängen die notwendige Schichtdicke für eine Monomode-Wellenleitung bestimmt werden. Eine zusätzliche Dotierung mit Erbium ermöglicht die Synthese von verstärkenden Materialien.

#### **5.2.2.2 Dotierung der Schichten mit Erbium**

In ersten Versuchen wurde Erbium als Erbiumacetat bzw. als Erbiumnitrat in das TEOS-KS-System eingebracht. Die Dotierungskonzentration betrug in beiden Fällen 1% Massenanteile Erbium, was 0,36 % Stoffmengenanteile entspricht. Die Sole wurden mittels Spin-coating aufgebracht, wobei vor dem Spin-Coating-Prozeß die Sole wie beschrieben verdünnt wurden. Anschließend wurden die Schichten auf einer Heizplatte getrocknet und mittels des o.g. Temperaturprogramms verdichtet. Der Brechungsindex der mit Erbium dotierten Schichten wurde in beiden Fällen zu  $n_b = 1,459$  ( $\pm 0,003$ ) bestimmt. Durch eine zusätzliche Dotierung mit Aluminiumoxid sollte ein noch größerer Brechzahlhub realisiert werden. Ein weiterer Vorteil bei der Verwendung von Aluminium besteht in der größeren Löslichkeit der seltenen Erden in der Matrix und somit einer Reduzierung der Clusterbildung. [85-87].

Zur Synthese der erbidotierten Sole wurde in einem erstem Reaktionsschritt Aluminiumsekundärbutilat und synthetisiertes Erbiumisopropylat gemeinsam hydrolysiert und dieses Sol zum Grundsol für die SiO<sub>2</sub>-Bufferschicht getropft. Folgendes Fließdiagramm zeigt schematisch die Synthese der mit Erbiumoxid und Aluminiumoxid dotierten Sole.



**Bild 35: Fließdiagramm zur Synthese der Erbiumoxid- und Aluminiumoxid-dotierten Beschichtungen**

Beim Einbau der erbiumdotierten Sole in das  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungssol wurden keine Veränderungen am Sol festgestellt. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht wurde mit 4 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und mit 0,7 mol-%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  dotiert. Die Schichten wurden mittels Spin-Coating auf Si-Wafer aufgebracht und dem RTA-Prozeß unterworfen. Anschließend erfolgte die Bestimmung der Brechzahl mittels spektraler Ellipsometrie. Die Brechzahl wurde zu  $n_D = 1,449$  bestimmt. Damit zeigten die mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid dotierten Schichten nach dem RTA-Prozeß einen geringeren Brechungsindex als der nach Appen [115, 116] theoretisch berechnete ( $n_D = 1,469$ ). Dieses Verhalten zeigten auch die aluminiumoxiddotierten Schichten, wie in Kapitel 5.2.2.1 diskutiert wurde. Die erbiumoxiddotierten Schichten wurden ebenfalls einem zusätzlichen Ausheizprogramm (10 h bei  $850\text{ °C}$  im Muffelofen) unterworfen, um die Schicht komplett zu verdichten und damit die nötig hohe Brechzahl zu erzielen. Nach dem zusätzlichen Verdichtungsprogramm wurde die Brechzahl  $n_D$  zu  $1,468 \pm 0,003$  bestimmt, was mit dem theoretisch berechneten Wert sehr gut übereinstimmt.

### 5.2.3 Herstellung von Buffer-Core-Schichtsystemen

Durch die Verwendung eines TEOS/Kieselsolsystems und eines speziellen Verdichtungsprogramms mittels Rapid Thermal Annealing gelang die Herstellung von komplett verdichteten  $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten auf Silizium-Wafer. Die Schichten erreichten eine Schichtdicke von 2,5 bis zu 3,9  $\mu\text{m}$ , wobei zwischen 7 und 10 Beschichtungsschritte notwendig waren. Die Brechzahl  $n_D$  wurde zu  $1,457 \pm 0,003$  bestimmt, was komplett verdichtetem  $\text{SiO}_2$  entspricht.

Um Lichtwellenleitung an den dotierten Schichten nachweisen und somit die optischen Eigenschaften bestimmen zu können, mußten sie auf die niedrigbrechende Bufferschicht ( $\text{SiO}_2$ ) aufgebracht werden. Es ergaben sich die in Tabelle 9 angegebenen Schichtsysteme mit den jeweiligen Schichtdicken und der Anzahl der dafür benötigten Beschichtungsschritte.

**Tabelle 9: Übersicht über die jeweiligen Schichtdicken in den hergestellten Schichtsystemen. Die Bufferschicht bestand aus  $\text{SiO}_2$ , die dotierte Schicht aus 95,3 mol-%  $\text{SiO}_2$ , 4 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,7 mol-%  $\text{Er}_2\text{O}_3$**

Schichtdicke der Bufferschicht [nm]	Anzahl der Beschichtungsschritte	Schichtdicke der dotierten Schicht [nm]	Anzahl der Beschichtungsschritte
3430	9	4000	17
3845	10	3055	13
3470	9	3960	17
3460	9	3990	17

Zur Bestimmung der Brechungsindices der wellenleitenden Schichtsysteme, bestehend aus Buffer- und Kernschicht, wurden aus dem Buffer-Sol und dem dotierten Sol jeweils Einzelschichten auf Silizium-Wafer präpariert und ellipsometrisch vermessen, unter der Annahme, daß sich der Brechungsindex der

Einzelschichten in der Doppelschicht nicht verändert. Um den relativen Brechzahlunterschied bei den Wellenlängen im IR (1300 nm und 1550 nm) bestimmen zu können, wurden zusätzlich zu  $n_D$  noch Brechzahlen im IR bestimmt. Folgende Tabelle zeigt die unterschiedlichen Brechzahlen.

**Tabelle 10: Brechungsindices bei verschiedenen Wellenlängen der Bufferschicht und der mit Aluminium- und Erbiumoxid dotierten Schichten**

Schichtsystem	$n_D$	n (1300 nm)	n (1550 nm)
Bufferschicht SiO <sub>2</sub>	1,457	1,451	1,452
Dotierte Schicht 4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,7 Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,466	1,461	1,458

An den aluminiumoxiddotierten Schichten konnten Untersuchungen zur Lichtwellenleitung durchgeführt werden. Durch eine zusätzliche Dotierung mit Erbium konnten zusätzlich zur Lichtwellenleitung noch Fluoreszenzmessungen durchgeführt werden. Die daraus resultierenden Ergebnisse werden detailliert im folgenden Kapitel aufgeführt.

### 5.2.3.1 IR-Messungen und OH-Gehalt

Für die Anwendung der dotierten Schichten als Wellenleiter ist ein niedriger OH-Gehalt von entscheidender Wichtigkeit. In Wellenleitern werden optische Verluste durch Streuung an Inhomogenitäten und Absorption hervorgerufen. Die Hauptquellen für Absorptionsverluste im NIR in den über das Sol-Gel-Verfahren hergestellten SiO<sub>2</sub>-Schichten stellen OH-Schwingungen dar. So besitzen assoziierte OH-Gruppen ( $\nu = 3676 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Oberschwingung bei einer Wellenlänge von 1,36  $\mu\text{m}$  und isolierte OH-Gruppen ( $\nu = 3747 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Oberschwingung bei etwa 1,33  $\mu\text{m}$ . Außerdem können Kombinationsschwingungen mit CH-Gruppen bei etwa 1,5  $\mu\text{m}$  auftreten. Für Schichten, die als aktive Bauteile dienen sollen und somit mit Erbium dotiert sind, ist bei OH-Gehalten in der

Schicht ein Energietransfer der OH-Gruppen zu den angeregten Erbiumionen zu erwarten, wie in Kapitel 2.3.4.1 näher beschrieben wurde, so daß ein Fluoreszenzquenchingeffekt erfolgt. Daher ist die Minimierung des Si-OH-Anteils wichtig.

Die Bestimmung des OH-Gehaltes einer Schicht kann mittels der OH-Absorptionen der assoziierten ( $\epsilon = 3676 \text{ cm}^{-1}$ ) und isolierten ( $\epsilon = 3747 \text{ cm}^{-1}$ ) OH-Gruppen erfolgen.

Nach Lamber-Beer gilt:

**Gleichung 21:** 
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c d$$

wobei:  $\epsilon$  = molarer dekatischer Extinktionskoeffizient [l/mol·cm]

c = Konzentration [mol/l]

d = Durchstrahlungslänge [cm]

A = Extinktion (Absorbance)

Die OH-Konzentration ergibt sich aus:

**Gleichung 22:** 
$$c(OH) = \frac{A}{\epsilon d}$$

wobei: A =  $\log(I_0/I)$

d = Durchstrahlungslänge [cm]

Aus der optischen Dichte der OH-Absorptionspeaks bei  $\epsilon = 3676 \text{ cm}^{-1}$  und bei  $\epsilon = 3747 \text{ cm}^{-1}$  kann der Gesamtgehalt an OH-Gruppen gemäß Gleichung 23 abgeschätzt werden. In der Literatur wird nur ein molarer Extinktionskoeffizient für OH angegeben  $\epsilon = 77,5 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$  [117]. Die anderen in der Literatur gegebenen Werte beziehen sich auf den molaren Extinktionskoeffizienten für Wasser und schwanken zwischen 56 und 186 l/(mol cm) [118]. Zur Umrechnung der Werte für Wasser auf die OH-Konzentration ist zu berücksichtigen, daß ein Mol H<sub>2</sub>O zwei Mol OH ergibt [119].

**Gleichung 23:** 
$$c(OH) = \frac{k_a + k_i}{77,5 \cdot d \cdot 10^{24}} \text{ mol/l}$$

wobei:  $k_a, k_i$  = Extinktion der OH-Banden bei 3676 bzw. 3747  $\text{cm}^{-1}$

d = Schichtdicke in  $\mu\text{m}$

Die Dämpfung lässt sich berechnen aus

**Gleichung 1:**  $\tau = 10 \cdot 1/x \cdot \log T^{-1}$

wobei: T = Transmission =  $I/I_0$

x = Probendicke [cm]

$$\tau = 10 \cdot 1/x \cdot A$$

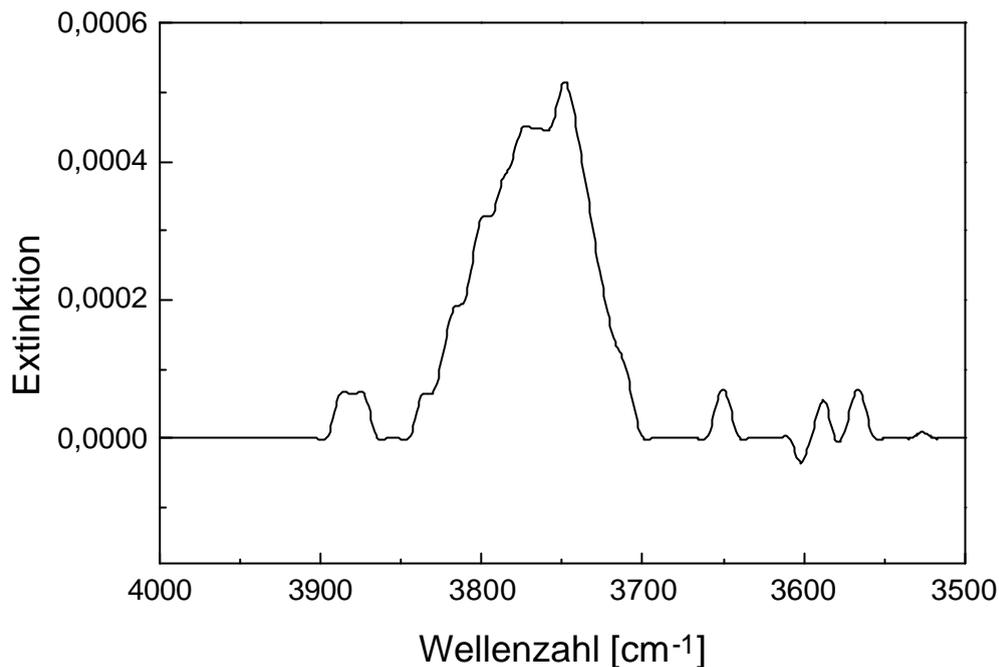
wobei: A = Extinktion =  $\log (I_0/I)$

Mit Gleichung 22 und Gleichung 1 ergibt sich die OH-Konzentration zu:

**Gleichung 24:**  $c(\text{OH}) = \tau / 10\tau$

Für OH wird der dekadische molare Extinktionskoeffizient von 77,5 mol/lcm eingesetzt.

Zur Bestimmung des OH-Gehaltes in den wellenleitenden Schichten wurde ein IR-Spektrum einer mit Erbium- und Aluminiumoxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht angefertigt. Die Schichtdicke betrug 1255 nm; sie wurde interferometrisch bestimmt. Die Probe wurde nach dem Verdichten in einem Vakuum-Exsikkator aufbewahrt und in einem Spektrometer mit evakuierbarem Probenraum vermessen. Dadurch sollte eine Kontamination der Schichten mit Wasser aus der Luftfeuchtigkeit weitgehend verhindert werden. Aus den Spektren kann der OH-Gehalt bestimmt werden. Folgendes Bild zeigt das IR-Spektrum der dotierten Schicht nach einer Verdichtung im Rapid Thermal Annealer gemäß des vorgestellten Temperaturprogramms.



**Bild 36: IR-Spektrum einer mit Erbium- und Aluminiumoxid dotierten SiO<sub>2</sub>-Schicht auf einem Silizium-Wafer, gemessen wurde in Transmission. Die Schicht wurde mittels RTA mit dem angegebenen Temperaturprogramm verdichtet.**

Bei der Beschichtung, die mittels RTA verdichtet wurde, ist eine Absorptionsbande für die isolierten OH-Gruppen mit der Maximumlage bei ca.  $3747\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Ein Peak für die assoziierten OH-Gruppen bei  $3676\text{ cm}^{-1}$  ist bei dieser Schicht nicht erkennbar. Aus der optischen Dichte kann der Gesamtgehalt an OH-Gruppen gemäß Gleichung 23 abgeschätzt werden, indem der für die OH-Gruppen bekannte molare Extinktionskoeffizient von  $\epsilon = 77,5\text{ l}/(\text{molcm})$  [117] angenommen wurde.

Der OH-Gehalt berechnet sich für diese Schicht zu  $0,0524\text{ mol/l}$ . Um eine Konzentrationsangabe in ppm zu erhalten, wurde die Dichte der Schicht berechnet. Nach Appen [115, 116] berechnet sich die Dichte eines entsprechend zusammengesetzten Glases (4 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,7 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu  $2,467\text{ g/cm}^3$ .

Nach Rechnung erhält man, wenn man die berechnete Dichte von  $\rho = 2,467\text{ g/cm}^3$  und die molare Masse von OH  $M(\text{OH}) = 17\text{ g/mol}$  einsetzt, einen Wert von 360 ppm OH. Dieser relativ hohe Wert ergibt sich wahrscheinlich aus der Tatsache, daß die Schichten durch iteratives Beschichten hergestellt wurden. Während des Beschichtens hatte die Schichtoberfläche immer Kontakt zur

Atmosphäre. Somit bestand die Möglichkeit zur Kontamination der Schichtoberfläche mit OH-Gruppen. Durch erneutes Auftragen von Beschichtungssol und anschließendes Verdichten im Rapid Annealer konnten die OH-Gruppen nicht restlos entfernt werden.

Eine Berechnung der OH-Konzentration bei einer kompletten OH-Monolayer auf der Schichtoberfläche ergibt – mit der Annahme, daß sich 3 OH-Moleküle auf einem nm<sup>2</sup> befinden – den Wert von 27 ppm. Es kann also davon ausgegangen werden, daß sich OH-Moleküle auch in der Schicht und nicht nur auf der Schichtoberfläche befinden.

Um den OH-Gehalt in den Beschichtungen weiter zu senken, müßte die Prozeßtechnik verbessert werden; denkbar wäre auch eine thermische Nachbehandlung unter Inertgas, was bei der Herstellung von Wellenleitern Stand der Technik ist. Die Reduzierung des OH-Gehaltes wäre Ausgangspunkt für weitergehende Untersuchungen; sie wurde in Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

### 5.2.3.2 Charakterisierung optischer Eigenschaften

#### 5.2.3.2.1 Dämpfungsmessungen

Für eine Monomode-Wellenleitung in der dotierten Schicht kann gemäß

$$\text{Gleichung 7: } \alpha = \frac{2\Delta n_1 \sqrt{\Delta n_1}}{2,405 \lambda}$$

wobei: a: Schichtdicke der dotierten Schicht

$n_1$ : Brechzahl der dotierten Schicht

$\Delta n_1$ : relativer Brechzahlunterschied

$\lambda$ : Wellenlänge

berechnet werden, ob bei gegebenem relativem Brechzahlunterschied  $\Delta n_1$ , der mittels

$$\text{Gleichung 3: } \Delta n_1 = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2} \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1}$$

bestimmbar ist, bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$ , bei der eine Wellenleitung erfolgen soll und bei gegebener Schichtdicke  $a$  der wellenleitenden Schicht eine Monomode-Wellenleitung möglich ist.

Folgende Tabelle gibt die relativen Brechzahlunterschiede für die unterschiedlichen Wellenlängen der reinen  $\text{SiO}_2$ -Schichten und der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schichten an, wenn man die bestimmten Brechzahlen aus Tabelle 10 benutzt.

**Tabelle 11: Relative Brechzahlunterschiede der reinen  $\text{SiO}_2$ -Schichten und der mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schichten bei unterschiedlichen Wellenlängen und die nach Gleichung 7 berechnete notwendige Schichtdicke zur Monomodewellenleitung.**

Wellenlänge $\lambda$ [nm]	rel. Brechzahlunterschied $\Delta n$	Notwendige Schichtdicke [nm]
589,3	$7,55 \cdot 10^{-3}$	1800
1300	$6,84 \cdot 10^{-3}$	4100
1550	$4,11 \cdot 10^{-3}$	6300

Die Schichtdicke der hergestellten Beschichtungen betrug in allen Fällen ungefähr  $4 \mu\text{m}$ . Eine Monomode-Wellenleitung in den Schichten ist also theoretisch für Wellenlängen bis 1300 nm möglich.

Mittles Prismenkoppler konnte an den hergestellten Doppelschichten Lichtwellenleitung nachgewiesen werden. Die Dämpfungsverluste bei 1300 nm sind für TE 3,7 dB/cm sowie für TM 3,2 dB/cm bei einem Fehler von ca.  $\pm 0,2$  dB/cm. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß diese hohen Dämpfungen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit nicht auf intrinsische Verluste in den Sol-Gel Beschichtungen zurückzuführen sind, sondern auf eine zu geringe Bufferschichtdicke. Eine Minderung der Dämpfung könnte somit einerseits durch die Erhöhung der Bufferschichtdicke auf mindestens  $10 \mu\text{m}$ , durch eine Erhöhung der wellenleitenden Schicht auf  $> 4 \mu\text{m}$  sowie durch eine Erhöhung des Brechungsindexunterschiedes zwischen Buffer und Kern erzielt werden.

#### 5.2.3.2.2 Fluoreszenzuntersuchungen der erbiumdotierten Beschichtungen

Der Fluoreszenzmeßplatz ist in Kapitel 4.4.7.3 näher beschrieben. Die Probe wurde parallel zum angeregten Strahl, dessen Durchmesser ca. 2 mm betrug, in den Strahlengang gestellt, so daß die Beschichtung im streifenden Einfall angeregt wurde. Die korrekte Ausrichtung der Probe im Strahlengang konnte mit einem IR-Sichtgerät überprüft werden. Senkrecht zum anregenden Strahlengang wurde die Fluoreszenz mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Diese Anordnung wurde vor Beginn der Messung mit einer bekannten fluoreszierenden Probe justiert. Es war jedoch mit dieser Anordnung nicht möglich, eine Fluoreszenz an den Proben zu beobachten. Mögliche Ursachen sind die durch die geringe Schichtdicke gegebenen Anregungsvolumina und das damit verbundene schwache Signal. Mit einer noch im Aufbau befindlichen experimentellen Anordnung sollten es möglich sein, das schwache Signal zu detektieren. Dieser Aufbau erlaubt einerseits höhere Anregungsintensitäten durch eine gepulste Laserquelle, bessere Abstimmung der Anregungswellenlänge auf das Maximum der Absorption sowie die Akkumulation des Signals, so daß ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis erzielt werden kann.

In weiterführenden Untersuchungen ist die Schichtdicke noch zu erhöhen. Ist dann eine Fluoreszenz detektierbar, kann der Dotierungsgrad der Beschichtungen angepaßt werden, um eine optimale Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzlebensdauer zu erzielen.

#### 5.2.4 Zusammenfassende Diskussion

Mittels eines speziell entwickelten Rapid Thermal Annealing Prozesses mit definierten Aufheiz- und Abkühlzyklen und einem nanopartikulärem  $\text{SiO}_2$ -Sol gelang die Herstellung von 3,5  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten auf Silizium-Wafer. Im Vergleich zu den Arbeiten von Holmes und Syms [26-33] konnte durch die Verwendung eines Nanokompositsols mit erhöhtem Feststoffanteil die erzielbare Einfeldschichtdicke von 50-100 nm auf 600-700 nm erhöht werden, was die Rentabilität und die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens erhöht.

Die Synthese von dotierten Materialien konnte durch die Inkorporation von Aluminiumoxid und Erbiumoxid erzielt werden, wobei durch die Einbringung von Erbium<sup>3+</sup> die Möglichkeit besteht, die Systeme als wellenleitungsverstärkende Materialien in der optischen Nachrichtentechnik zu verwenden. Der zur Wellenleitung notwendige Brechzahlhub konnte durch diese Dotierung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$

und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  erzielt werden. Erste Versuche mit  $\text{TiO}_2$  als Dotierung zeigten keinen Erfolg, da nach dem RTA eine Kristallisation zu beobachten war. Aluminiumoxid wurde wegen seines Einflusses auf die Löslichkeit von seltenen-Erden-Ionen in der Silikatmatrix mit in die Untersuchungen einbezogen. Mittels Prismenkoppler konnten bei 1300 nm an den auf Si-Wafern hergestellten Doppelschichten Lichtwellenleitung nachgewiesen und die Dämpfung bei 1300 nm bestimmt werden. Die hohen Dämpfungswerte lagen jedoch nicht im Rahmen der Erwartungen. Ein möglicher Grund hierfür könnte die zu niedrige Bufferschichtdicke sein. Um die  $\text{Er}^{3+}$ -Fluoreszenz im wellenleitenden Schichtsystem zu untersuchen, wurden erste Versuche zum Nachweis der  $\text{Er}^{3+}$ -Fluoreszenzbande um 1550 nm an einer Probe durchgeführt, deren wellenleitende Schicht 0,7 % Massenanteile Erbiumoxid (bezogen auf den  $\text{SiO}_2$ -Anteil) enthält. Die Fluoreszenzlebensdauer lag jedoch noch nicht im Rahmen der Erwartungen. Grund hierfür könnte die Dotierungskonzentration bzw. die niedrige Schichtdicke sein.

Die Literaturarbeiten von Holmes und Syms beschäftigten sich hauptsächlich mit Phosphorpentoxid und Germaniumoxid als Dotierung. Von einer Dotierung mit Ionen aus der Gruppe der seltenen Erden zur Herstellung von verstärkenden Materialien wurde bis zu diesem Zeitpunkt jedoch noch nichts veröffentlicht. Die Dämpfungsmessungen an den dotierten Materialien zeigten Werte von  $< 1\text{dB/cm}$ , was – im Vergleich zu den in hohen Dämpfungswerten der mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid dotierten Schichten - auch durch die wesentlich höhere Bufferschichtdicke (bis 10  $\mu\text{m}$ ) erklärbar wäre.

Die Nachteile dieses Verfahrens bestehen allgemein in der relativ niedrigen Schichtdicke von 600-700 nm, die durch einen Beschichtungsschritt erzielt werden kann. Die notwendige Mehrfachbeschichtung mit anschließendem Rapid Thermal Annealing-Prozeß zur Herstellung von ausreichend dicken Buffer- und wellenleitenden Schichten senken die Rentabilität dieses Verfahrens. Ziel der weiteren Untersuchungen war deshalb die Synthese von reinen  $\text{SiO}_2$ -Solen, mit Aluminiumoxid und mit Erbiumoxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Solen zur Herstellung von ausreichend dicken verdichteten Schichten in einem Beschichtungsschritt.

### **5.3 Synthese anorganischer Einfach- bzw. Doppelschichten zur Herstellung von wellenleitenden Systemen**

Da in dem vorhergehenden Kapitel die Herstellung von ausreichend dicken  $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten und dotierten wellenleitenden Schichten nur über aufwendige Mehrfachbeschichtungen erreicht werden konnte, sollten durch eine neuartige Konzept, verbunden mit einer neuartigen Solsynthese, wesentlich höhere Einzelschichtdicken mit einem Beschichtungsschritt erzielt werden. So beschreiben folgende Kapitel die Synthese und Charakterisierung von wellenleitenden Systemen auf Silizium-Wafer und auf Kieselglas. Der Einsatz von Kieselglas als passives Trägermaterial macht die Synthese einer dicken  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht überflüssig. Bei der Verwendung von Silizium-Wafern als passives Trägermaterial ist eine dicke (ca. 10  $\mu\text{m}$ )  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht erforderlich. Die Synthese der wellenleitenden Schichten erfolgte durch eine zusätzliche Dotierung mit brechzahlerhöhenden Komponenten. Durch den Einbau von Erbium soll ein verstärkender Effekt der Systeme erzielt werden. Die Verdichtung der Schichten erfolgte konventionell im Muffelofen; es wurden weiterhin erste Untersuchungen zum Rapid Thermal Processing und Direct Laser Writing von dicken Schichten durchgeführt.

#### **5.3.1 Solsynthese der Bufferschichten und Beschichtungstechnik**

Ausgehend von einer Synthese zur Herstellung von freitragenden  $\text{SiO}_2$ -Folien [120], wurde eine Solsynthese zur Beschichtung von Silizium-Wafern entwickelt. Die Synthese erfolgte ausgehend von Kieselsole unterschiedlicher Primärteilchengröße und einem organischen Bindersystem. Durch das organische Bindemittel soll ein flexibler Film aus  $\text{SiO}_2$ -Partikeln und Binder auf dem Substrat aufgebracht werden. Nach dem Ausbrennen der Binderkomponente verbleibt auf dem Substrat lediglich ein poröses  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk, das rißfrei gesintert werden kann. Zur Verfügung standen vier Kieselsole mit unterschiedlichen Teilchendurchmessern. Die Kieselsole sind auf wäßriger Basis und ammoniakalisch stabilisiert. Zwei dieser Kieselsole sind käuflich erhältlich (Levasil VPAC 4039, Teilchendurchmesser 12-15 nm und Levasil VPAC 4038, Teilchendurchmesser 15-20 nm Durchmesser, Fa. Bayer). Im Rahmen der Untersuchungen einer Promotion [121] wurden zwei weitere Kieselsole mit 10 nm

Teilchendurchmesser (im Folgenden abgekürzt mit: KS 10) und 20-30 nm Teilchendurchmesser (abgekürzt mit: KS 20) synthetisiert.

Zu den partikulären Solen wird eine organische Binderkomponente zugegeben. Als Binder wird eine 10 % ige wässrige Polyvinylalkohollösung (Mowiol 18-88) verwendet. Polyvinylalkohol ist als temporäres Bindemittel für keramische Massen bekannt. Es besteht aus längeren Kohlenwasserstoffketten, bei denen ein Teil der Wasserstoffatome durch OH-Gruppen ersetzt worden ist. PVA oxidiert bei Temperaturen  $>450$  °C zu Wasser und Kohlendioxid.

Der gewünschte Feststoffgehalt der Sole wird durch destillatives Entfernen des Lösungsmittels eingestellt. Folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der synthetisierten Beschichtungssole.

**Tabelle 12: Übersicht über die synthetisierten Kieselsole zur Beschichtung. Der Feststoffgehalt der Sole wurde in allen Fällen durch destillative Entfernung des Lösemittels auf 28 Gew. % eingestellt.**

KS 10 [Gew.-% SiO <sub>2</sub> ]	Levasil 4039 [Gew.- % SiO <sub>2</sub> ]	Levasil 4038 [Gew.- % SiO <sub>2</sub> ]	KS 20 [Gew.-% SiO <sub>2</sub> ]	PVA 10 %ige Lsg. [Gew.-% bez. auf SiO <sub>2</sub> - Gehalt]	maximale rißfreie Schichtdicke [µm]
75	-	-	25	30	<1
50	-	-	50	30	1,2
25	-	-	75	30	<1
37,5	-	62,5	-	35	0,6
50	-	50	-	35	2,3
60	-	40	-	35	<0,8
70	-	30	-	35	<0,5
60	-	30	10	30	2,6
100				35	2,4
62,5	37,5			35	2,8

50	50	-	-	35	1,9
44,5	55,5	-	-	35	2,2
37,5	62,5	-	-	35	4,0

Zur Synthese der Beschichtungssole werden die Kieselsole im gewünschten Stoffmengenverhältnis gemischt. Zu dieser Lösung werden 35 Gew.-%, bezogen auf den SiO<sub>2</sub>-Gehalt der Kieselsole, 10-prozentige Polyvinylalkohollösung in Wasser gegeben und durch destillatives Entfernen des Lösungsmittels ein Feststoffgehalt des Sols von 28 % eingestellt.

Vor der Beschichtung wurden 4“-Silizium-Wafer mit einer Primerlösung vorbehandelt. Der Primer besteht aus 30 Gew.-% Ethanol, 69,5 Gew.-% bidestilliertem Wasser und 0,5 Gew.-% N-Aminopropylaminoethyltrimethoxysilan.

Vor der Verwendung muß der Primer mindestens 1 h bei Raumtemperatur gerührt werden, um eine ausreichende Hydrolyse des Silans zu erreichen [122]. Der Primer wird mittels Spin-Coating auf Silizium-Wafer aufgetragen. Nach dem Beschichten wurden die Silizium-Wafer in einem Umlufttrockenschrank 15 Minuten bei 100 °C getrocknet.

Durch die N-H-Gruppen und die durch die Hydrolyse entstehenden Si-OH-Gruppen führt der Primer zu einer Hydrophilierung der Waferoberfläche und somit zu einer besseren Haftung des hydrophilen Beschichtungssols. Beschichtungsversuche auf ungeprimerten Wafern führten in den meisten Fällen schon nach dem Trocknen zum Ablättern der Schicht.

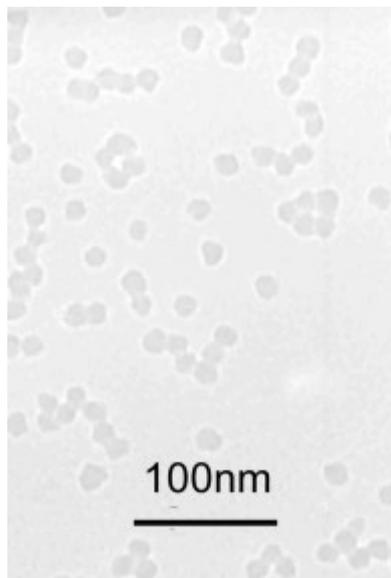
Nach dem Primern ließ man die Wafer auf Raumtemperatur abkühlen. Anschließend erfolgte die Applikation des SiO<sub>2</sub>-Sols mittels Spin-coating auf geprimerte Wafer. Zur Herstellung der Schichten mußte ein Spin-Coating-Programm für die SiO<sub>2</sub>-Sole auf Wasserbasis entwickelt werden, da eine Zugabe eines hochsiedenden Lösemittels aufgrund der Solzusammensetzung nicht möglich war. Bei Zugabe eines üblichen Hochsieders wie Isopropoxyethanol oder 1-Butanol zur Verbesserung der Spineigenschaften des Sol zeigte sich eine Phasenseparation, da der organische Binder nicht mit diesen Lösemitteln mischbar ist. Bei Spin-Coating-Programmen mit offenem Deckel waren nach der Beschichtung auf den Schichten visuell radiale Strahlen verschiedener Interferenzfarben erkennbar, was auf Schichtdickenunterschiede hindeutet. Die radialen Strahlen entstehen durch das zu schnelle Abdampfen des Lösemittels

beim Beschichten, so daß in weiteren Versuchen mit geschlossenem Deckel gearbeitet wurde.

Mit folgendem 3-Stufen-Spin-Coating-Programm erhielt man homogene dicke Schichten ohne radiale Streifen. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug im 1. Schritt 100 rpm bei maximaler Beschleunigung, die Rotationszeit betrug 50 s, der Deckel des Spin-Coaters war geschlossen. Es schließt sich der 2. Schritt an. Rotationsgeschwindigkeit 300 rpm, Beschleunigung maximal, Rotationszeit 10 s, bei geschlossenem Deckel. Durch den Spinvorgang bei geschlossenem Deckel wurde ein langsames Verdunsten des Lösemittels erreicht und somit der gleiche Effekt wie mit einem hochsiedenden Lösemittel als Zusatz erzielt. Im dritten Schritt wurde bei offenem Deckel gesponnen, Rotationsgeschwindigkeit 400 rpm, Beschleunigung maximal, Rotationszeit 5 s.

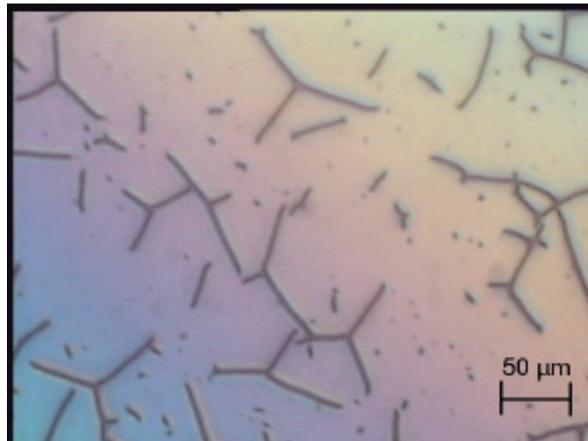
Nach dem Beschichten ließ man die Wafer unter einer Flow-box im Reinraum bei Raumtemperatur mindestens 1 h lang trocknen. Nach dem Trocknen wurden sie im Muffelofen gemäß eines Temperaturprogramms bis 1100 °C verdichtet.

Abhängig von der Teilchenabmischung konnten unterschiedliche Schichtdicken erzielt werden. Ausgegangen wurde von einem Kieselol mit 10 nm Teilchendurchmesser und organischem Binder. Folgendes Bild zeigt eine TEM-Aufnahme des synthetisierten Kieselols mit einer Teilchengröße von 10 nm.



**Bild 37: TEM-Aufnahme von synthetisiertem Kieselol mit 10 nm Teilchendurchmesser [121].**

Die maximale rißfreie Einzelschichtdicke, die mit diesem Sol nach einer Auftragung auf einen Silizium-Wafer und einer anschließenden Verdichtung (vgl. Kapitel 5.3.1.1) erreicht wurde, lag bei 2,4 µm. Bei dickeren Schichten zeigte sich nach einer 1-stündigen Verdichtung bei 1100 °C eine Rißbildung. Folgendes Mikroskopbild zeigt eine Aufnahme der Risse in der Schicht.

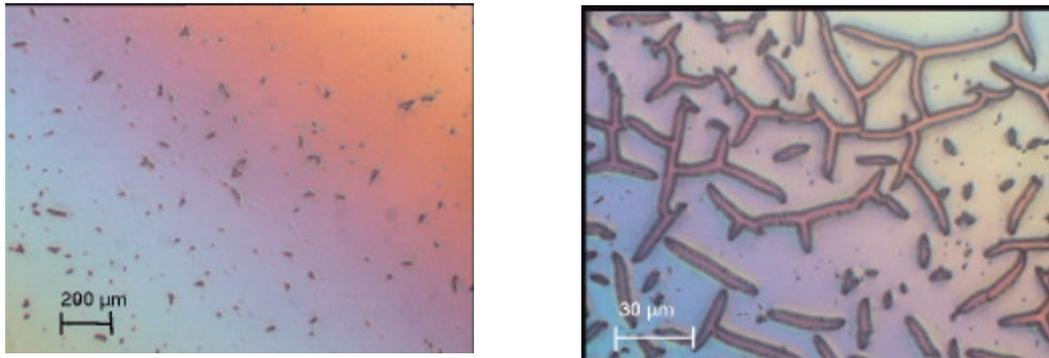


**Bild 38: Mikroskopaufnahme einer Schicht mit 100 Gew.-% Kieselol mit 10 nm Teilchendurchmesser.**

Das Mikroskopbild zeigt eine Aufnahme der Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 4 µm nach Verdichtung bei 1100 °C. Es konnten mit dem 10 nm SiO<sub>2</sub>-Sol rißfreie Schichten mit einer maximale Schichtdicke von 2,4 µm mit einem Beschichtungsschritt erzielt werden.

Eine Abmischung von Kieselolen mit unterschiedlicher Primärpartikelgröße führte zu dickeren Schichten und zu einer reduzierten Rißbildung. Beim Ausheizen muß eine gewisse Porosität des Systems gewahrt werden, um den Binder aus dem System entfernen zu können, ohne eine zu dichte Packung an SiO<sub>2</sub>-Teilchen aufzureißen.

Bei der Verwendung von Kieselol mit einem Teilchendurchmesser von 20-30 nm, zusätzlich zum Kieselol mit Teilchendurchmesser von 10 nm konnten keine Schichtdicken von mehr als 1,2 µm erzielt werden. Die Schichten waren von kleinsten Rissen übersät, so daß die verdichteten Schichten mit bloßem Auge betrachtet trüb erschienen. Durch die Verwendung des Kieselols mit großem Teilchendurchmesser ist die Sinteraktivität der Schichten schlechter, so daß es während des Sinterns zu einer Rißbildung in den Schichten kommt, wie in folgenden Mikroskopaufnahmen gezeigt ist.



**Bild 39: Mikroskopaufnahmen einer Schicht mit 50 Gew.-% Kieselzol 10 nm und 50 Gew.-% Kieselzol 20-30 nm.**

Das linke Mikroskopbild zeigt eine Aufnahme der Beschichtung in der Wafermitte mit vereinzelter Reißbildung in der Schicht. Das rechte Bild zeigt den Rand des Wafers. Am Rand ist, bedingt durch den Spin-Coating-Prozeß, die Schichtdicke erhöht. Durch die höhere Schichtdicke ist die Schicht durch und durch mit Rissen übersät.

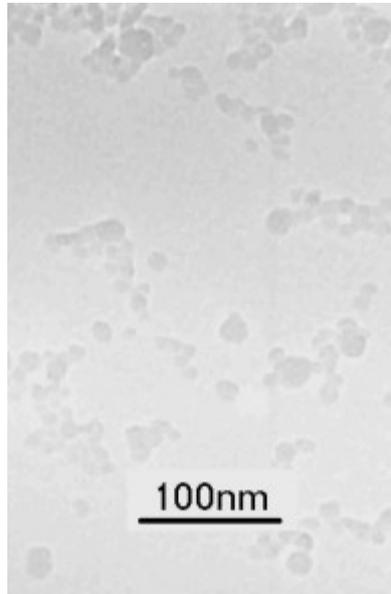
Verwendet man zum Kieselzol mit 10 nm Teilchendurchmesser ein Kieselzol mit 15-20 nm Teilchendurchmesser (Levasil 4038), erhält man nach dem Sintern schlierige Schichten, die ebenfalls mit Mikrorissen durchsetzt sind.

Bei einer Teilchenabmischung von 50 Gew. % 10 nm Teilchen und 50 Gew. % 15-20 nm Teilchen konnten jedoch optisch einwandfreie, rißfreie Schichten mit einer Einfachschichtdicke von bis zu 2,3 µm erzielt werden. Dieser Wert liegt jedoch noch unter der Einfachschichtdicke, die mit reinem 10 nm Kieselzol erreicht wurde.

Eine Erhöhung der Schichtdicke um 200 nm konnte durch ein 3-Komponentensol erzielt werden. Das Beschichtungssol besteht aus 60 Gew.-% 10 nm Kieselzol, 30 Gew.-% Kieselzol 15-20 nm und 10 Gew.-% Kieselzol 20-30 nm.

Bei einer weiteren Versuchsreihe wurde Kieselzol mit 10 nm Teilchendurchmesser und Kieselzol mit 12-15 nm Teilchendurchmesser benutzt. Die besten Ergebnisse erzielte man mit einem Beschichtungssol mit der Zusammensetzung 37,5 Gew.-% Kieselzol mit Teilchendurchmesser 9 nm, 62,5 Gew.-% Kieselzol mit Teilchendurchmesser 12-15 nm (Levasil 4039) und 35 Gew.-% - bezogen auf den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt - 10 % ige wässrige PVA-Lösung. Hier erzielte man eine Einfachschichtdicke von bis zu 4 µm rißfrei. Zur Kontrolle der Teilchengröße des käuflichen Kieselzols Levasil 4039 wurden TEM-Aufnahmen

angefertigt, da es im Rahmen weiterer Untersuchungen nicht gelang, mit synthetisiertem Kieselol mit Teilchengrößen von 10-15 nm und Kieselol mit 10 nm ebenso dicke Schichten zu erhalten. Folgendes Bild zeigt das TEM-Bild des käuflichen Kieselols.



**Bild 40: TEM-Aufnahme des käuflich erhältlichen Kieselols VPAc 4039.**

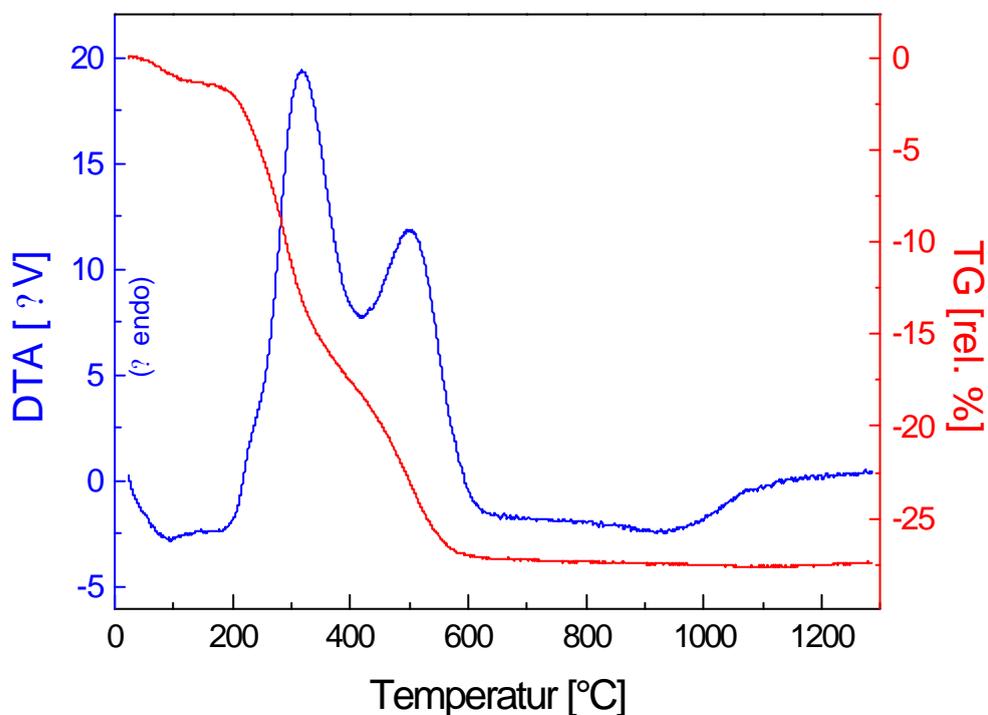
In obigem Bild erkennt man Kieselolpartikel mit Teilchengrößen um die 8 nm, Partikel mit Teilchendurchmesser um die 15 nm und wesentlich größere Partikel mit Teilchengrößen um die 20 nm. Es kann also zusammenfassend gesagt werden, daß es durch diese Teilchenabmischung von 4 unterschiedlichen Teilchengrößen (8 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm) möglich war, bis zu 4 µm dicke Schichten zu erhalten.

Im Rahmen eines Projektes [123] wurden weiterführende Untersuchungen zur Mischung von Kieselolen mit unterschiedlicher Partikelgröße durchgeführt. So wurden mit Hilfe eines Computerprogrammes die entsprechenden Fullerkurven für die unterschiedlichen, oben beschriebenen Teilchenabmischungen berechnet. Aus den Ergebnissen war ersichtlich, daß die Teilchenabmischungen, wie sie durchgeführt wurden, keinen Einfluß auf die Packungsdichte haben. So wurde lediglich vermutet, daß das käuflich erhältliche Kieselol einen stabilisierenden Zusatz enthält, der sich während des Sinterns positiv auf die Rißbildung auswirkt. Weiterführende Untersuchungen wurden hierzu nicht durchgeführt.

### 5.3.1.1 Entwicklung eines Verdichtungsprogramms

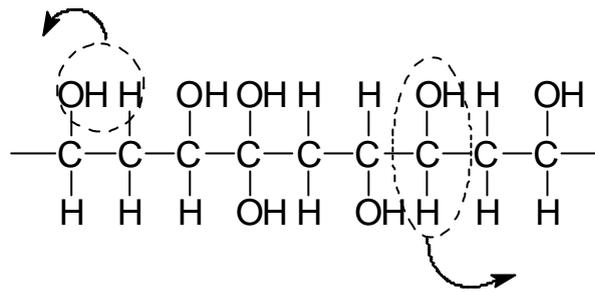
Zur Entwicklung eines geeigneten Verdichtungsprogrammes der vorgetrockneten Schichten wurden an den getrockneten Solen DTA-TG-Messungen durchgeführt. Auf Grundlage der Ergebnisse sollte ein optimales Verdichtungsprogramm entwickelt werden, das ein Ausbrennen der Restorganik und des organischen Binders und eine Verdichtung der Schicht, d.h. eine Entfernung der Poren in der Schicht, garantiert, ohne daß es zu einer Rißbildung oder sonstigen Defekten in der Schicht kommt.

Folgendes Bild zeigt eine DTA-TG-Messung eines bei 90 °C getrockneten Beschichtungssols.



**Bild 41: DTA-TG-Messung eines bei 90 °C getrockneten Beschichtungssols. Als Referenz diente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die Messung erfolgte unter Luft. Die Aufheizrate betrug 10 K/min.**

Obige DTA-Messung zeigt zwei exotherme Signale bei 320 °C und bei 500 °C. Die Signale können der Oxidation des organischen Binders zugeordnet werden. Bei Temperaturerhöhung spalten sich verschiedene Teile ab, die die Oxidation des PVA einleiten. In folgendem Bild ist ein PVA-Molekül schematisch dargestellt.

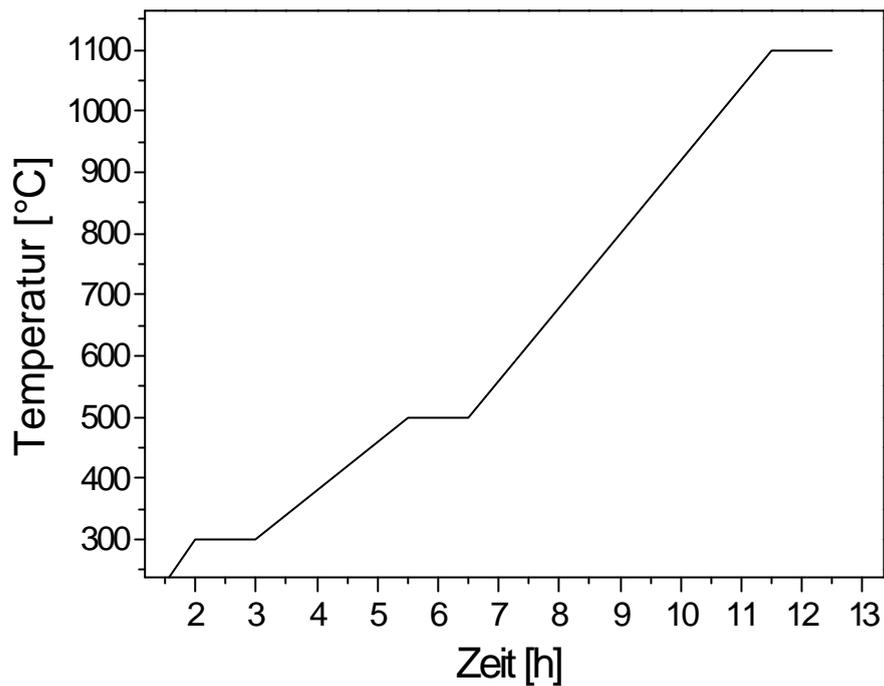


**Bild 42: Schematische Darstellung eines Ausschnitts einer PVA-Kette mit den möglichen Abspaltprodukten.**

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei Temperaturerhöhung PVA zunächst in Wasser, Aldehyde und Öle aufgespalten wird [119]. Dieser Aufspaltung kann der exotherme Peak, der sein Maximum bei 320 °C besitzt, zugeordnet werden. Das zweite exotherme Signal mit seinem Maximum bei 500 °C wird durch die oxidative Entfernung der noch im Gel befindlichen organischen Gruppen des Binders bedingt [119]. Bei einer Temperatur von ca. 950 °C ist ein weiteres Signal in der DTA erkennbar. Dieses Signal könnte seinen Ursprung in nicht-chemischen Reaktionen haben. Hierbei wäre eine Kristallisation zu Cristobalit, der bei hohen Temperaturen stabilen kristallinen Phase des SiO<sub>2</sub>, möglich. Daraufhin wurde eine SiO<sub>2</sub>-Schicht auf einem Si-Wafer, die 1 h bei 1100 °C verdichtet wurde, geröntgt. An dem angefertigten Röntgenspektrum waren jedoch keine Cristobalitpeaks erkennbar.

Ab der Temperatur von 950 °C erfolgt eine Verdichtung des Netzwerks, wie auch in Brechzahluntersuchungen gezeigt werden konnte (siehe auch Kapitel 5.3.1.3). Eine mögliche Erklärung wäre ein Kollabieren der Poren, die durch die oxidative Entfernung der organischen Komponenten entstanden sind und eine Annäherung der Struktur der Beschichtung an diejenige von SiO<sub>2</sub>. Hierzu wurden in weiterführenden Versuchen die Brechzahlen von SiO<sub>2</sub> Schichten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.3.1.3 ausführlich dargestellt.

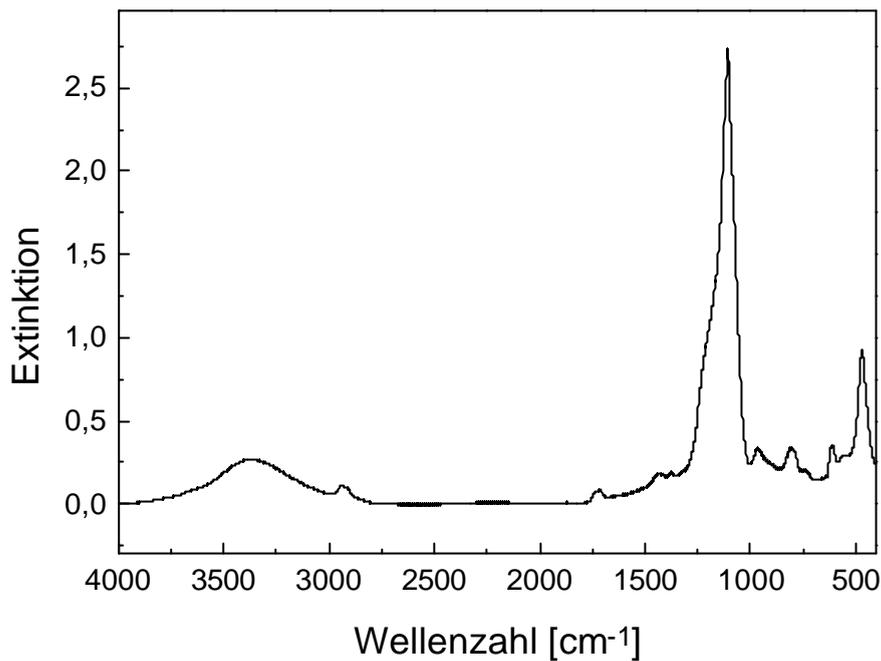
Aufbauend auf die DTA-Messung wurde folgendes Temperaturprogramm (siehe Bild 43) entwickelt:



**Bild 43: Temperaturprogramm zur Verdichtung von  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Silizium-Wafern.**

Die Haltezeiten des Temperaturprogramms entsprechen den DTA-Signalen. Durch die Haltezeiten sollte eine oxidative Entfernung der Organik gewährleistet werden, ohne eine Rißbildung in der Schicht zu verursachen.

Die Temperaturbehandlung des  $\text{SiO}_2$ -Sols wurde IR-spektroskopisch untersucht. In folgendem Bild ist ein IR-Spektrum einer bei Raumtemperatur getrockneten Schicht auf einem Silizium-Wafer gezeigt.

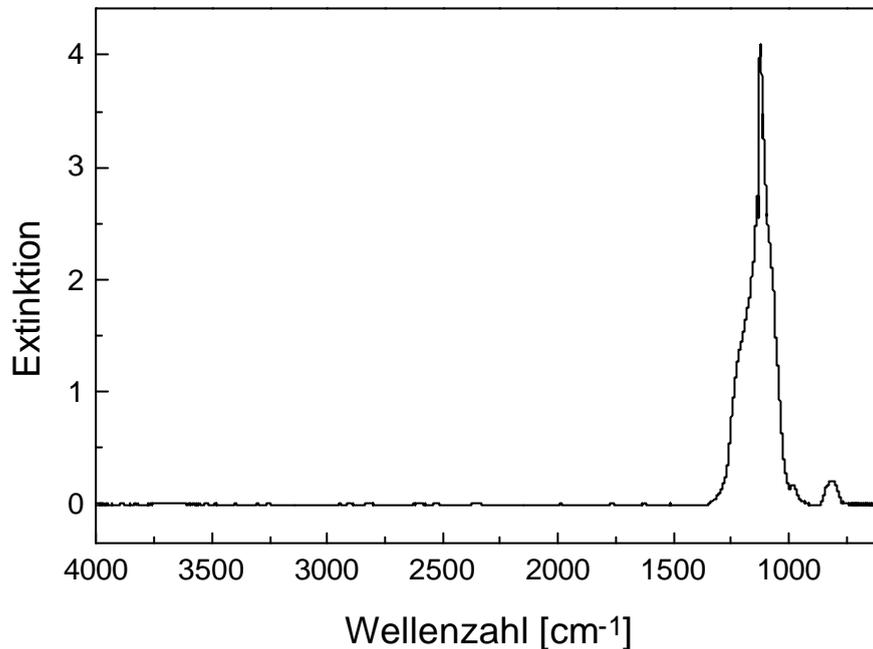


**Bild 44: IR-Spektrum einer bei Raumtemperatur getrockneten SiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf einem Silizium-Wafer. Als Referenz diente ein unbeschichteter Wafer.**

Obiges Bild zeigt ein IR-Spektrum einer bei Raumtemperatur getrockneten SiO<sub>2</sub>-Beschichtung auf einem Silizium-Wafer. Im Spektrum erkennbar ist eine breite OH-Bande bei  $> 3000 \text{ cm}^{-1}$ , die sich aus den Signalen von freiem OH, von OH-Gruppen in HBrücken und von OH-Gruppen in intramolekularen Chelat-H-Brücken zusammensetzt. Die Banden  $< 1200 \text{ cm}^{-1}$  resultieren aus den Grundschwingungen des Silizium-Sauerstoffnetzwerks. So liegt die asymmetrische Streckschwingung der O-Si-O-Gruppe bei ca.  $450 \text{ cm}^{-1}$ , die Knickschwingung der O-Si-O-Schwingung bei  $800 \text{ cm}^{-1}$  und  $880 \text{ cm}^{-1}$ , die symmetrische Streckschwingung dieser Gruppe liegt bei  $1060 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$ ; weiterhin befinden sich Oberton- bzw. Kombinationsschwingungen bei  $900 \text{ cm}^{-1}$  und  $1600 \text{ cm}^{-1}$  [124].

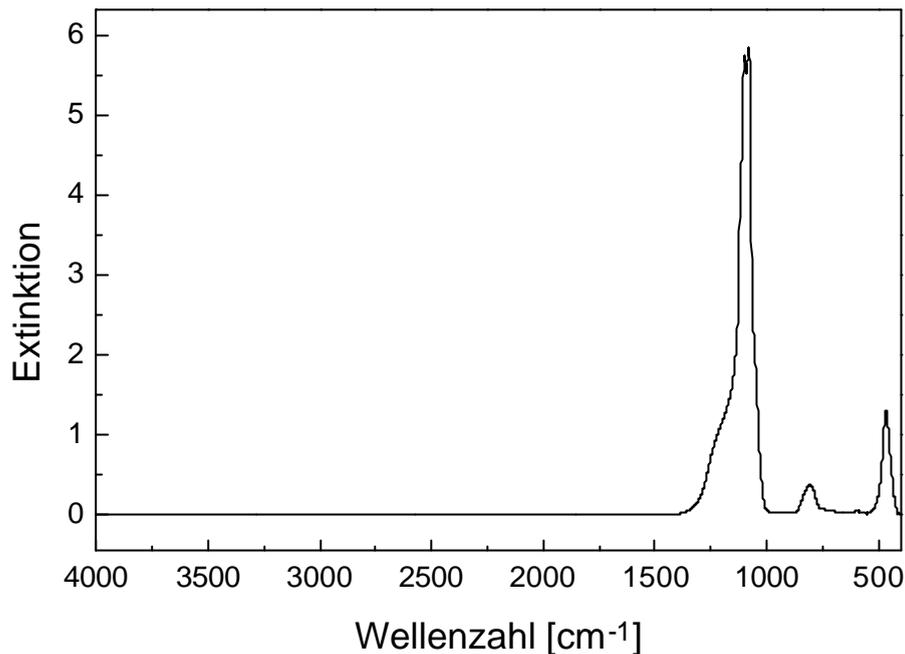
Weiterhin ist eine Bande der CH-Valenzschwingungen bei  $2850 - 2960 \text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die aus den CH-Gruppen des organischen Binders resultiert. Bei einer Verdichtung der Schicht müssen die organischen Gruppen oxidativ aus der Schicht entfernt werden. Das SiO<sub>2</sub>-Beschichtungssol wurde gemäß des entwickelten Temperaturprogramms bis  $500 \text{ °C}$  wärmebehandelt und mittels IR-Spektroskopie weiter charakterisiert.

Folgendes Bild zeigt ein IR-Spektrum einer bei 500 °C 1 Stunde lang verdichteten Schicht.



**Bild 45: IR-Spektrum einer bei 500 °C 1 Stunde lang verdichteten Schicht auf einem Silizium-Wafer. Als Referenz diente ein unbeschichteter Silizium-Wafer.**

Aus dem obigen Spektrum sind keine Signale für CH-Schwingungen und Si-OC-Schwingungen erkennbar. Deutlich sichtbar ist eine breite Bande zwischen 1300 und 800  $\text{cm}^{-1}$ , die für Si-O-Si-Schwingungen charakteristisch ist. Nach dem Verdichten bei 500 °C zeigen sich keine Risse in der Schicht. Aus dem Spektrum ist ersichtlich, daß bei 500°C bereits alle Organik aus der Schicht entfernt ist. Folgendes Bild zeigt das komplette IR-Spektrum einer 1,4  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf einem Silizium-Wafer, die bei 1100 °C 1 Stunde lang, gemäß des vorgestellten Temperaturprogramms verdichtet wurde.



**Bild 46:** IR-Spektrum einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf einem Silizium-Wafer, die 1 h lang bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  verdichtet wurde. Als Referenz diente ein unbeschichteter Silizium-Wafer.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen an der bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  1 Stunde lang verdichteten Schicht zeigen eine ausgeprägte Bande bei  $1249\text{ cm}^{-1}$ ,  $1078\text{ cm}^{-1}$  und  $806\text{ cm}^{-1}$ , die für Si-O-Si-Schwingungen charakteristisch ist. CH- oder Si-OC-Banden sind im obigen Spektrum ebenfalls nicht mehr nachweisbar.

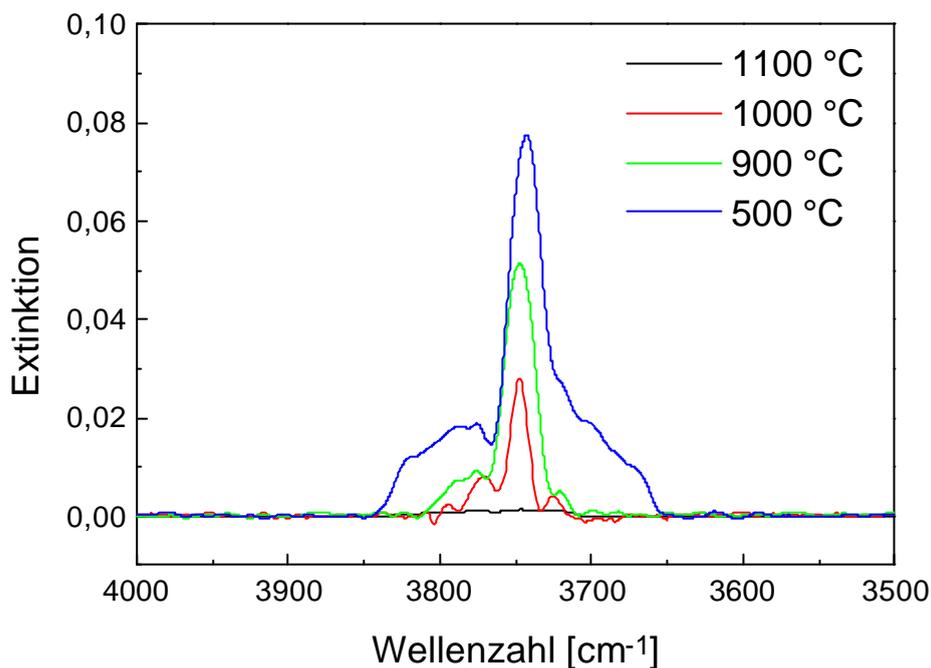
Eine weitere Verdichtung gemäß des Temperaturprogramms bis  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  wirkte sich IR-spektroskopisch nur noch auf die OH-Bande aus. Eine detaillierte Darstellung erfolgt im nächsten Kapitel.

### 5.3.1.2 OH-Gehalt der Schichten

Die  $\text{SiO}_2$ -Schichten sollen als Matrix für eine spätere Dotierung mit einer brechzahlerhöhenden Komponente und Erbium<sup>3+</sup> dienen, um wellenleitende und verstärkende Schichten bei  $1,55\text{ }\mu\text{m}$  herzustellen. In Wellenleitern ist ein niedriger OH-Gehalt von entscheidender Wichtigkeit, da sich OH-Schwingungen und CH-Schwingungen miteinander kombinieren und diese Kombinationsschwingung bei ca.  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  auftritt.

In Versuchsreihen wurden  $\text{SiO}_2$ -Schichten gemäß obiger Synthese hergestellt (10 nm Kieselsool, 35 % PVA, Feststoffgehalt der Beschichtungssole 28 %) und

bei unterschiedlichen Endtemperaturen gemäß des vorgestellten Temperaturprogramms verdichtet. Die Proben wurden nach dem Verdichten in einem Vakuum-Exsikkator aufbewahrt und in einem Spektrometer mit evakuierbarem Probenraum vermessen. Dadurch sollte eine Kontamination der Schichten mit Wasser aus der Luftfeuchtigkeit weitgehend verhindert werden. Aus den Spektren kann der OH-Gehalt bestimmt werden. Folgendes Bild zeigt die IR-Spektren der bei unterschiedlichen Endtemperaturen verdichteten  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungen.



**Bild 47: IR-Spektren von  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Silizium-Wafer, die bei unterschiedlichen Endtemperaturen 1 h lang verdichtet wurden. Als Referenz diente ein unbeschichteter Silizium-Wafer.**

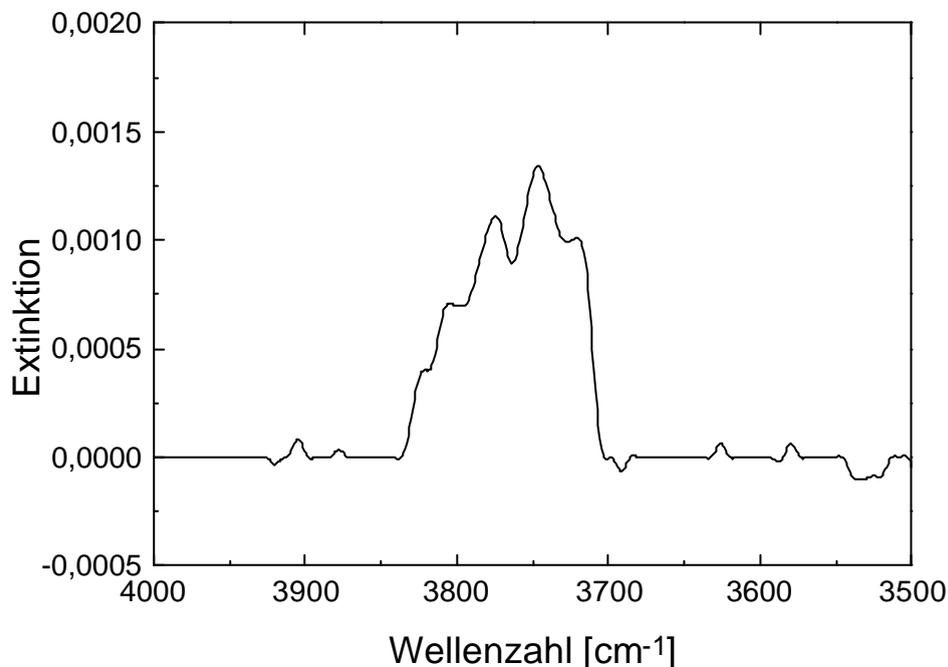
Das physikalisch adsorbierte Wasser (verbrückte OH-Gruppen) zeigt eine Extinktionsbande bei ca.  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . In den Beschichtungen wurde das physikalisch adsorbierte Wasser bereits vollständig durch die Temperaturbehandlung entfernt; in den dazugehörigen Spektren ist keine Bande erkennbar. Bei den Proben, die bis  $900 \text{ °C}$  verdichtet wurden, erkennt man zwei Banden für die assoziierten und die isolierten OH-Gruppen mit den Maximumlagen  $3676 \text{ cm}^{-1}$  und  $3747 \text{ cm}^{-1}$ . Aus der Summe der optischen Dichten kann der Gesamtgehalt an OH-Gruppen gemäß Gleichung 23 abgeschätzt werden.

**Gleichung 23:**

$$c(OH) = \frac{k_a \cdot k_i}{77,5 \cdot d \cdot 10^{24}} \text{ mol/l}$$

Die Schichtdicken der Beschichtungen, die zur Berechnung des OH-Gehaltes notwendig waren, wurden jeweils ellipsometrisch und interferometrisch bestimmt.

Für die bei 500 °C verdichtete Schicht berechnet sich der OH-Gehalt nach obiger Formel zu 4,187 mol/l. Eine Verdichtung der Schichten bei 900 °C reduziert den OH-Gehalt nur unwesentlich auf 2,778 mol/l. Bei 1000 °C verdichtete Schichten besitzen 1,99 mol/l OH-Gruppen. Erhöht man die Verdichtungstemperatur um 100 °C, ist bei dem Spektrum mit dieser Auflösung kein OH-Peak mehr erkennbar. Folgendes Spektrum zeigt das IR-Spektrum der bei 1100 °C verdichteten SiO<sub>2</sub>-Schicht bei größerer Auflösung.



**Bild 48: IR-Spektrum einer bei 1100 °C verdichteten SiO<sub>2</sub>-Schicht auf einem Silizium-Wafer. Die Schichtdicke beträgt 2,4 µm. Als Referenz diente Silizium.**

Der OH-Gehalt der bei 1100 °C verdichteten Beschichtung berechnet sich zu 0,12 mol/l.

Man erkennt deutlich, daß der OH-Gehalt mit wachsender Verdichtungsendtemperatur sinkt. Bei einer 1-stündigen Verdichtung der Schichten bei 1100 °C ist eine Konzentration von 0,12 mol/l an OH-Gruppen in der Schicht detektierbar. Bei einer Verdichtung bei einer Temperatur von 1100 °C

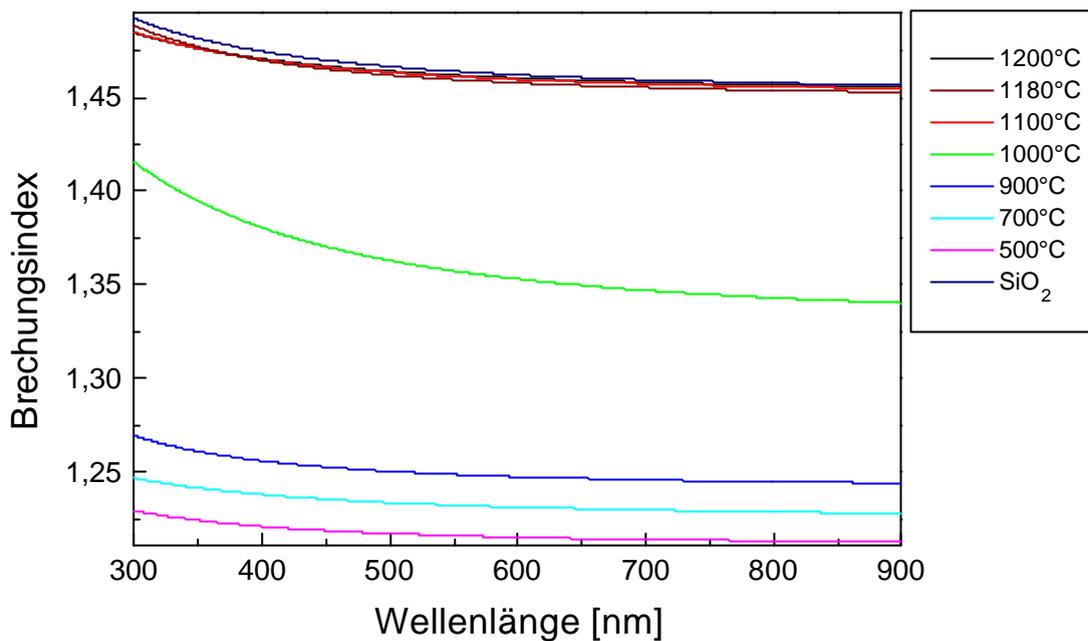
kann davon ausgegangen werden, daß in der Schicht reines  $\text{SiO}_2$  vorliegt. Man kann also die Konzentration an OH-Gruppen in ppm umrechnen. Mit  $M(\text{OH}) = 17 \text{ g/mol}$  und  $\rho(\text{SiO}_2) = 2,20 \text{ g/cm}^3$  erhält man einen Wert von  $c(\text{OH}) = 927 \text{ ppm}$ . Dieser relativ hohe Wert kann durch eine eventuelle Einlagerung von OH-Gruppen in die ab  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  poröse Schicht erklärt werden, die durch weiteres Verdichten der Schicht nicht mehr entfernt werden können. Bis zu einer Temperatur von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt die Entfernung der Restorganik und des Binders aus der Schicht. Bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  liegen in der Schicht lose aneinandergeknüpfte Teilchen vor. Die Schicht ist sehr porös und hat eine hohe Oberfläche. An der Oberfläche der Teilchen entstehen durch Reaktion mit der Atmosphäre im Ofen SiOH-Gruppen, die im Laufe der weiteren Verdichtung nicht mehr vollständig aus der Schicht entfernt werden können. Eine Reduktion der OH-Konzentration in der Schicht wäre durch eine Verdichtung der Schicht unter Inertgas bzw. unter Bedingungen, unter denen  $\text{SiO}_2$ -Wellenleiter hergestellt werden, möglich.

### **5.3.1.3 Brechzahl und Schichtdicke**

Die Schichtdicke der hergestellten  $\text{SiO}_2$ -Beschichtungen wurde interferometrisch und ellipsometrisch und die Brechzahl mittels eines Ellipsometers bestimmt.

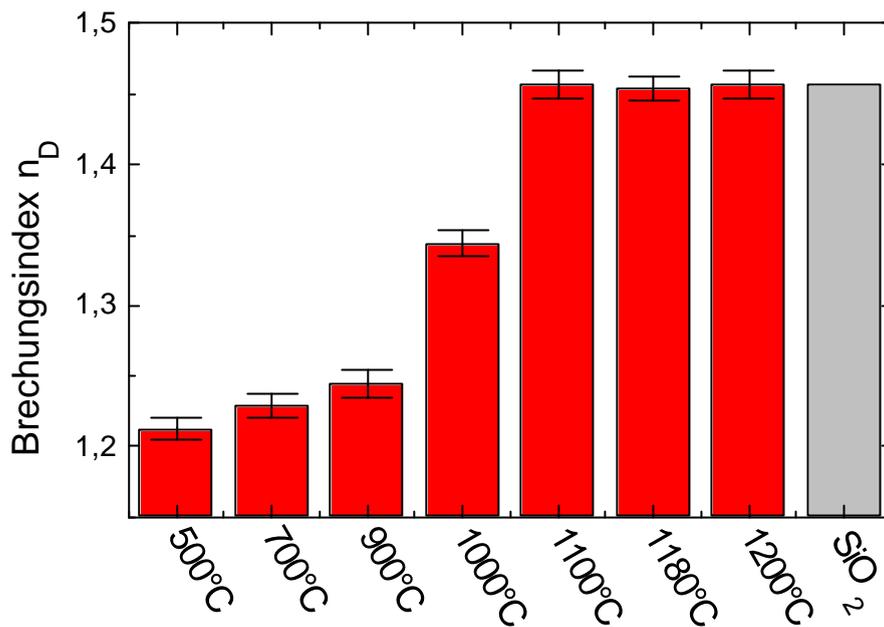
Mit dem optimierten Solsystem (62,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 10 nm Durchmesser und 37,5 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 12-15 nm Durchmesser) und dem vorgestellten Verdichtungsprogramm gelang es, mittels Spin-Coating auf Silizium-Wafer  $\text{SiO}_2$ -Einfachschichten mit einer Schichtdicke bis zu  $4 \mu\text{m}$  fehlerfrei herzustellen.

Bild 49 zeigt die ellipsometrisch bestimmten Dispersionskurven von bei unterschiedlichen Verdichtungsendtemperaturen verdichteten Beschichtungen.



**Bild 49: Ellipsometrisch bestimmte Dispersionskurven von SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silizium-Wafer bei verschiedenen Verdichtungsendtemperaturen.**

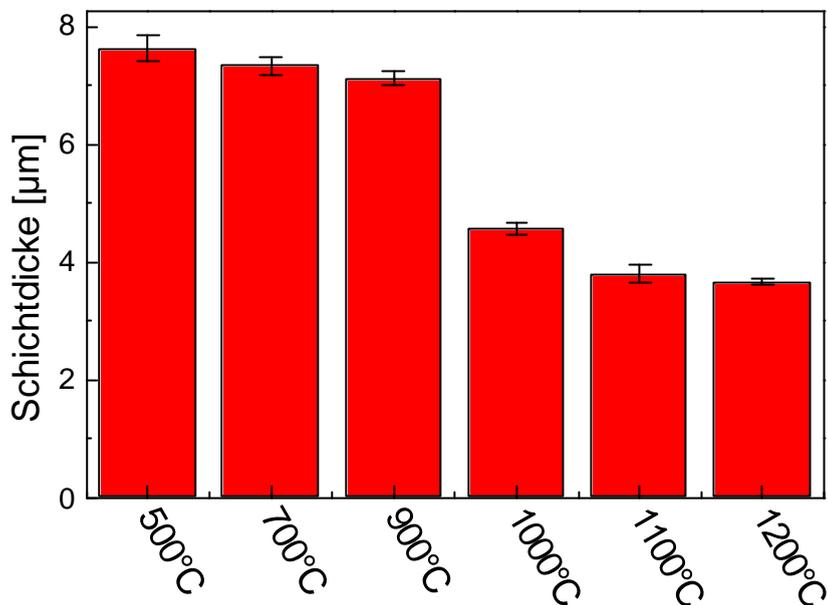
Bei diesem System ist eine deutliche Brechzahlhebung mit steigender Endtemperatur erkennbar. Bei einer Verdichtungsendtemperatur ab 1100 °C liegen die Dispersionskurven fast identisch mit der Dispersionskurve von erschmolzenem SiO<sub>2</sub>. Aus den oben gezeigten Dispersionskurven kann die Brechzahl  $n_D$  abgelesen werden. Bild 50 gibt einen Überblick über die erhaltenen Brechzahlen  $n_D$  als Funktion der Verdichtungsendtemperatur.



**Bild 50: Anstieg des Brechungsindex  $n_D$  der SiO<sub>2</sub>-Schichten mit zunehmender 1-stündiger Verdichtungsendtemperatur. Der Brechungsindex  $n_D$  der Schichten wurde ellipsometrisch bestimmt. Der Brechungsindex  $n_D$  von SiO<sub>2</sub> ist der Literaturwert.**

Bei den Systemen ist eine deutliche Brechzahlanhebung mit steigender Verdichtungsendtemperatur erkennbar. Bis zu einer Verdichtungstemperatur von 1100 °C liegt der Brechungsindex der Beschichtungen unter dem von erschmolzenem SiO<sub>2</sub>, was auf eine poröse Struktur der Beschichtungen bei diesen Temperaturen schließen lässt. Die poröse Struktur der Beschichtungen kann durch das Ausbrennen des organischen Binders bei Temperaturen bis 500 °C erklärt werden. Nach der Entfernung des Binders erhält man in der Schicht ein lose geknüpftes Netzwerk der SiO<sub>2</sub>-Partikel, das bei einer Temperaturerhöhung immer weiter zusammensintert. Bei Temperaturen unterhalb 1100 °C zeigten sich auch hohe OH-Konzentrationen (siehe Kapitel 5.3.1.2) die als Ursache eine hohe Porosität der Schicht haben. Nach einer einstündigen Verdichtung bei 1100 °C stimmt die Brechzahl mit  $1,455 \pm 0,001$  mit der von erschmolzenem SiO<sub>2</sub> sehr gut überein. Legt man die Brechzahl als Maß für die Verdichtung der Beschichtung zugrunde, so ist erkennbar, daß bereits nach einer einstündigen Verdichtung bei 1100 °C die vollständige Verdichtung der Beschichtung erfolgt ist.

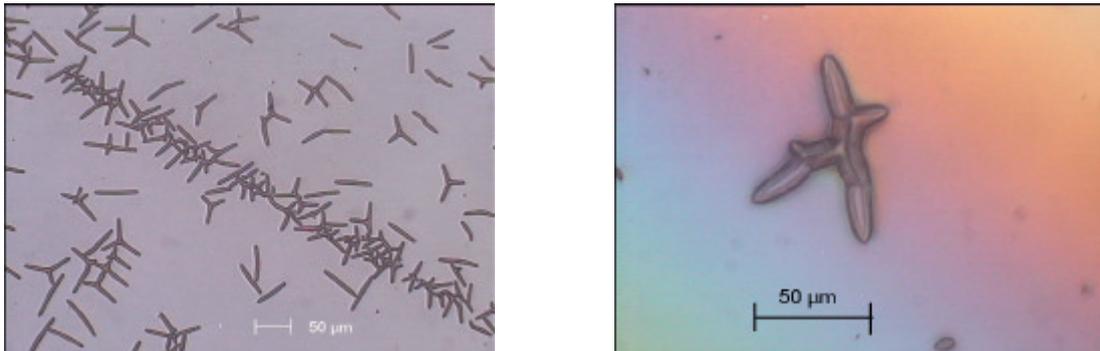
In Bild 51 ist der Schichtdickenverlauf von  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Silizium-Wafern als Funktion der Verdichtungsendtemperatur gezeigt. Die Schichtdicke der Wafer nach der Trocknung bei Raumtemperatur betrug in allen Fällen  $10\ \mu\text{m}$ .



**Bild 51: Darstellung der interferometrisch bestimmten Schichtdicke als Funktion der Verdichtungsendtemperatur.**

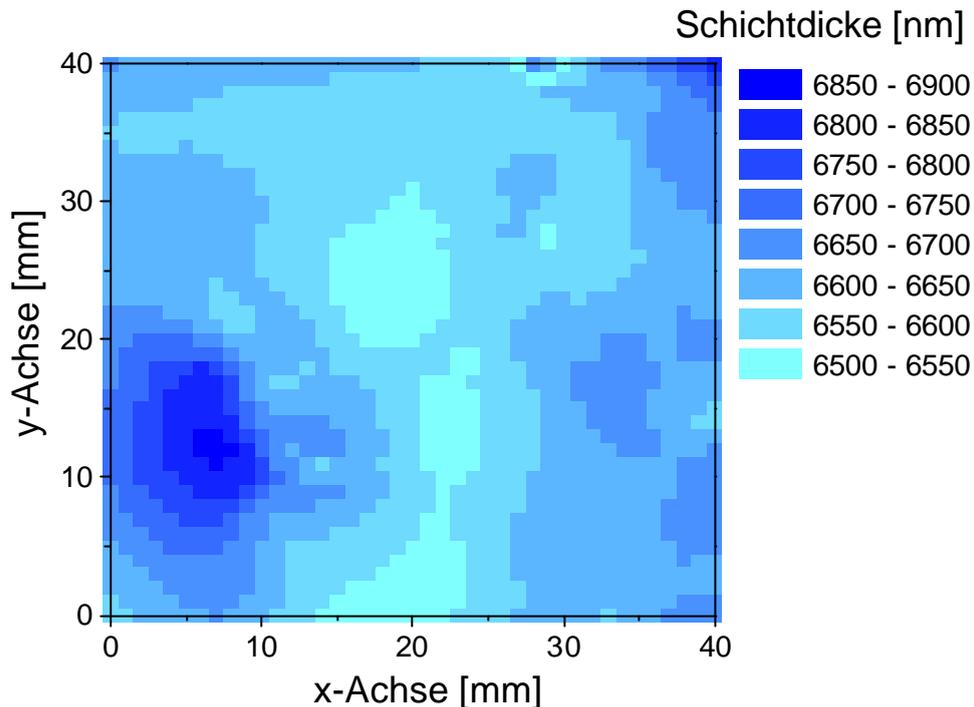
Ein Vergleich der Darstellungen in Bild 50 und in Bild 51 zeigt, daß mit wachsender Endtemperatur der Verdichtung die Brechzahl ansteigt, und daß dieser Brechzahlanstieg mit einer fortschreitenden Verdichtung der Beschichtung (Abfallen der Schichtdicke) korreliert.

Um die Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht weiter zu erhöhen - gefordert für die Herstellung eines Wellenleiters ist eine Bufferschichtdicke von ca.  $8-10\ \mu\text{m}$  - wurden die Spinparameter so geändert, daß eine wesentlich größere Naßfilmdicke (bis ca.  $15\ \mu\text{m}$ ) erzielt wurde. Nach dem Trocknen erhielt man einwandfreie Beschichtungen, die jedoch nach dem Sintern zu einer Reißbildung neigten, wie in folgenden Mikroskopaufnahmen gezeigt ist.



**Bild 52: Mikroskopaufnahmen der charakteristischen Risse in der Schicht**

Um die Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht weiter zu erhöhen, wurde der Versuch zur Herstellung von Mehrfachbeschichtungen unternommen. Dazu wurden  $4\ \mu\text{m}$  dicke, fehlerfreie Einfachbeschichtungen, die gemäß des oben beschriebenen Temperaturprogramms bei  $1100\ \text{°C}$  verdichtet wurden, mit dem Beschichtungssol über Spin-Coating überschichtet. Die Haftung der zweiten Beschichtung direkt auf der  $\text{SiO}_2$ -Schicht war mangelhaft und führte schon beim Vortrocknen zu einem Ablättern der Schicht. Um die Haftung zu verbessern, wurde die erste Schicht geprimert und die Primerschicht bei  $100\ \text{°C}$  im Trockenschrank getrocknet. Für den Primer der  $\text{SiO}_2$ -Schichten wurde ein System bestehend aus 90 Gew.-% Ethanol, 9,5 Gew.-% bidestilliertes Wasser und 0,5 Gew.-% N-Aminopropylaminoethyltrimethoxysilan benutzt. Durch den höheren Ethanolanteil im Vergleich zum Primer für die Silizium-Wafer erzielte man ein besseres Benetzungsverhalten des Primers auf der  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Nach dem Trocknen des Primers bei  $100\ \text{°C}$  konnte mit dem  $\text{SiO}_2$ -Sol beschichtet werden. Bedingt durch die Primerschicht war die Haftung der zweiten Schicht ausreichend, und die Doppelschichten konnten gemäß des beschriebenen Temperaturprogramms bei  $1100\ \text{°C}$  verdichtet werden. Folgendes Bild zeigt das Schichtdickenmapping auf einer Fläche von  $16\ \text{cm}^2$  einer  $\text{SiO}_2$ -Doppelschicht auf einem Silizium-Wafer.



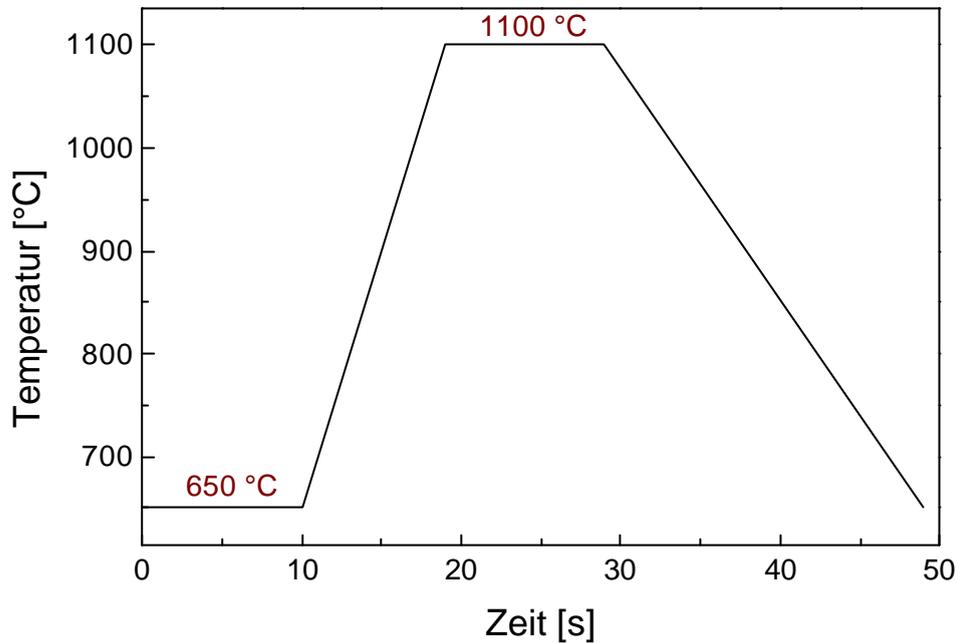
**Bild 53: Interferometrisch bestimmte Schichtdicke einer SiO<sub>2</sub>-Doppelschicht auf einem Silizium-Wafer**

Nachdem visuell kein Schichtdickenunterschied auf dem gesamten Wafer (Randwulst, Chuckabbildung) zu erkennen war, wurde mit Rücksicht auf die Meßzeit auf das Mapping größerer Flächen verzichtet. Mit diesem Verfahren konnten SiO<sub>2</sub>-Doppelbeschichtungen auf Silizium-Wafer bis 6,7 µm rißfrei hergestellt werden. Man erkennt in Bild 53, daß auf einer Fläche von 16 cm<sup>2</sup> die Schichtdicke nur um 0,2 µm variiert.

#### 5.3.1.4 Rapid Thermal Annealing

Rapid Thermal Annealing-Versuche zur Verdichtung der gemäß Kapitel 5.2.1 hergestellten Schichten wurden an beschichteten Si-Wafern durchgeführt. Vor dem Rapid Thermal Annealing-Prozeß wurden die Schichten jedoch einer thermischen Vorbehandlung von 1 h bei 500 °C unterworfen, um jegliche Organik in den Schichten zu entfernen, die zu einer Zerstörung des Rapid Thermal Annealers führen würde. In vorhergehenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß durch eine 1-stündige Temperaturbehandlung von 500 °C die Organik in den Schichten oxidativ entfernt werden kann; in entsprechenden IR-Spektren konnten keine Signale von CH- und CH<sub>2</sub>-Gruppen mehr nachgewiesen

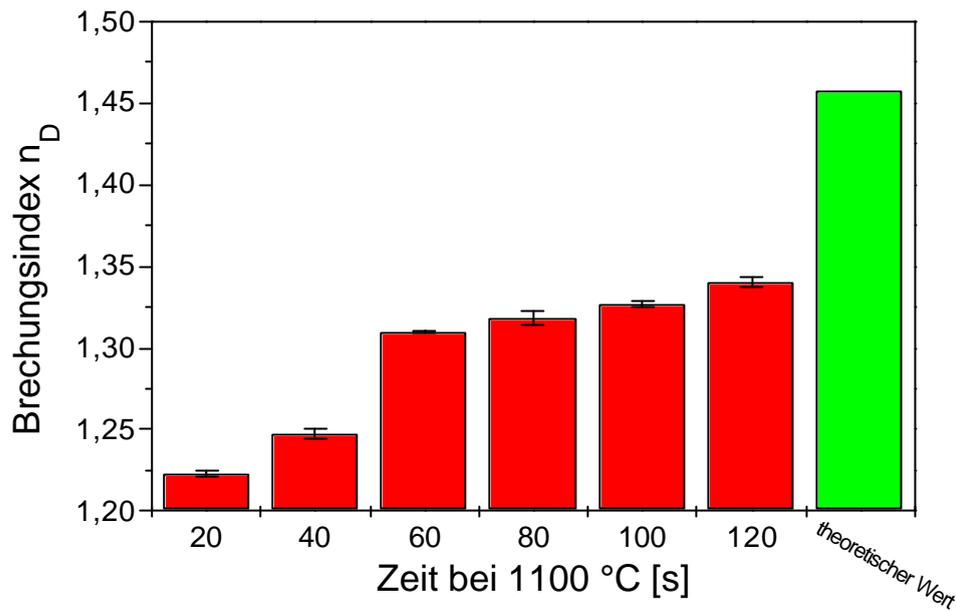
werden, wie in Kapitel 5.3.1.1 gezeigt werden konnte. Folgendes RTA-Programm wurde benutzt, um die Schichten zu verdichten.



**Bild 54: RTA-Programm zur Verdichtung der SiO<sub>2</sub>-Bufferschichten.**

Die Schichten wurden innerhalb von 9 s von 650 auf 1100 °C aufgeheizt und zwischen 20 und 30 s bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde innerhalb von 20 s auf 650 °C abgekühlt. Eine Temperatur unter 650 °C konnte aufgrund des Pyrometers nicht detektiert werden. Ein Arbeiten mit Rampen, wie in Kapitel 5.2 beschrieben wurde, war nicht notwendig, da nach dem RTA keine Rißbildung auftrat.

Um das Maß für die Verdichtung der Schichten zu bestimmen, wurden die Brechzahlen der Schichten mittels spektraler Ellipsometrie bestimmt und mit dem theoretischen Wert für SiO<sub>2</sub> verglichen. Folgendes Bild zeigt das Ergebnis.



**Bild 55: Brechzahlverlauf der SiO<sub>2</sub>-Bufferschichten nach RTA bei 1100 °C und unterschiedlicher Verdichtungsdauer.**

Nach 120 s bei 1100 °C ist keine vollständig verdichtete SiO<sub>2</sub>-Schicht erhalten worden, was an den Brechzahlen gezeigt ist. Eine Erhöhung der Annealingdauer war nicht möglich, da sich die Quarztube während des Annealingprozesses bis ca. 400 °C aufheizte und die Kühlung des Systems nicht ausreichte, um die Quarztube entsprechend zu kühlen. Nach einer zwei minütigen Verdichtung im Rapid Thermal Annealer erreichten die Beschichtungen jedoch den gleichen Verdichtungsgrad wie nach einer 1-stündigen Verdichtung bei 1000 °C.

### 5.3.2 Zusammenfassung

Durch die Verwendung von zwei Kieselolen mit unterschiedlichen Teilchengrößen und in Wasser gelöstem PVA gelang die Herstellung von bis zu 6,7 µm dicken SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silizium. Zur rißfreien Verdichtung der Schichten wurde aufgrund der Ergebnisse von DTA/TG-Messungen ein Temperaturprogramm entwickelt. Die Verdichtung der Schichten wurde mittels ellipsometrischer Brechzahlbestimmung verfolgt, wobei die Brechzahl der Schichten mit der theoretischen Brechzahl von SiO<sub>2</sub> verglichen wurde. Wenn man die Brechzahl als Maß der Verdichtung heranzieht, kann davon ausgegangen werden, daß nach einer einstündigen Verdichtung bei 1000 °C vollständig verdichtete SiO<sub>2</sub>-Schichten vorliegen. Die Schichtdicke erreichte bei einer

Einfachbeschichtung bis zu 4 µm, für eine Doppelschicht ergab sich eine Schichtdicke von 6,7 µm. Diese Werte entsprechen nicht ganz den Forderungen der Zielsetzung; die geforderte Bufferschichtdicke war 10-15 µm. Im Vergleich zur Literatur zeigte sich jedoch, daß mit einem Beschichtungsschritt eine 100 x größere Schichtdicke erzielt werden konnte [26-33]. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke der Bufferschicht könnte durch eine Mehrfachbeschichtung erfolgen, was im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt wurde.

### **5.3.3 Synthese von dotierten Schichten**

Für eine Wellenleitung im IR-Bereich (1300 nm und 1550 nm) ist ein Brechzahlhub zwischen der SiO<sub>2</sub>-Bufferschicht und der wellenleitenden Schicht notwendig. Durch eine Dotierung der SiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer brechzahlerhöhenden Komponente sollte dieser Brechzahlhub gewährleistet werden. Zur Herstellung von passiven Wellenleitern wurden die Schichten mit Aluminiumoxid und mit Bleioxid dotiert. Zur Herstellung von aktiven Schichten wurden die Systeme mit Erbium<sup>3+</sup> dotiert, um eine Fluoreszenz der Materialien bei 1,5 µm zu erzielen. Eine Dotierung mit Aluminiumoxid wurde im Hinblick auf eine Dotierung der Schichten mit Erbium verwendet, da es das Konzentrationsquenching durch eine Erhöhung der Löslichkeit des Erbiums in einem modifiziertem SiO<sub>2</sub>-Netzwerk verringert. Auf eine Erläuterung der Codotierung mit Aluminiumoxid wurde bereits in Kapitel 2.3.7 genauer eingegangen.

#### **5.3.3.1 Dotierung der Schichten mit Aluminiumoxid**

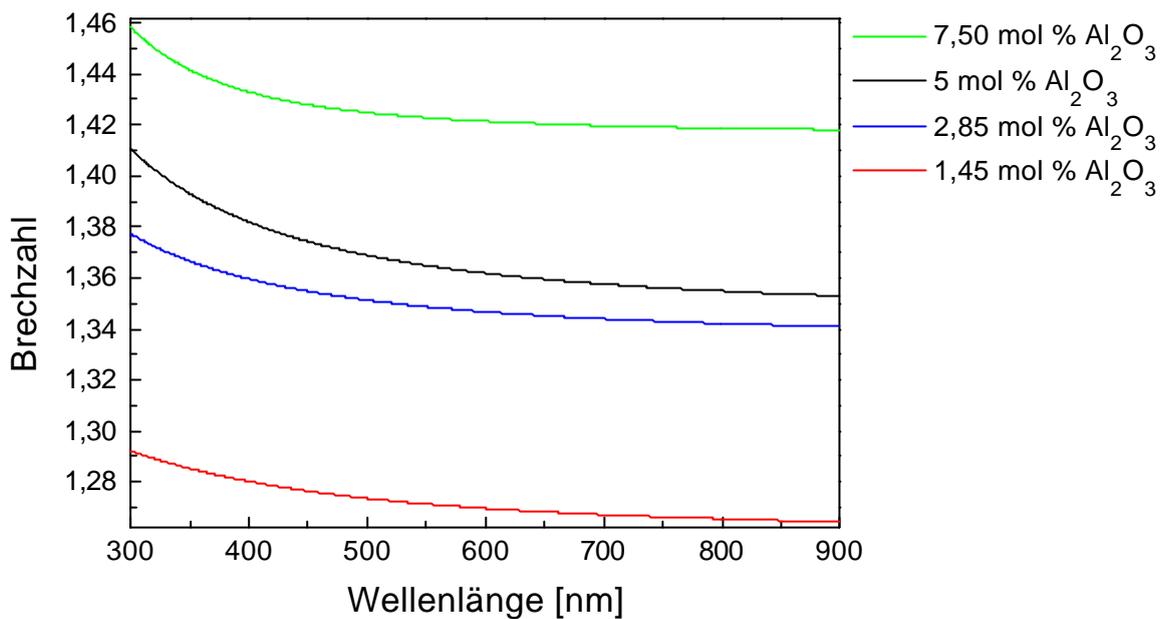
Eine Dotierung der Schichten mit Aluminiumoxid erforderte eine komplett neue Solsynthese, da die zur Verfügung stehenden Aluminiumprecursor in dem basischen Kieselol praktisch nicht löslich waren oder im basisch stabilisierten Kieselol die Hydroxide ausfielen. Zur Dotierung mußte das basische SiO<sub>2</sub>-Grundsol (10 nm Teilchendurchmesser) mit wäßriger Säure sauer gestellt werden. Es wurde Salpetersäure benutzt, da durch eine Temperaturbehandlung die Nitratgruppen aus der Schicht entfernt werden können. Als Aluminiumprecursor wurde Aluminiumnitrat und Aluminiumisopropylat untersucht. Die Beschichtung der Substrate (4" Silizium- und SiO<sub>2</sub>-Wafer) erfolgte unter Reinraumbedingungen mittels Spin-Coating in einer geschlossenen Spin-Coating-Apparatur. Die Silizium-Wafer wurden mit der gleichen Primerlösung, wie in

Kapitel 5.3.1 beschrieben, vorbehandelt. Die  $\text{SiO}_2$ -Wafer wurden mit Isopropanol gereinigt. Die Schichten wurden im Muffelofen gemäß des Temperaturprogramms verdichtet. Als Verdichtungsendtemperatur wählte man nur  $1000^\circ\text{C}$ , da bei einer Temperatur von  $1100^\circ\text{C}$  die Schichten zu einer Entmischung neigten. In Kapitel 5.3.3.3.2 wird auf die Entmischung der dotierten Schichten bei einer höheren Temperatur näher eingegangen.

Die Verwendung von Aluminiumnitrat als Precursor führte schon bei einer Schichtdicke von unterhalb  $1\ \mu\text{m}$  zu einer Rißbildung in den Schichten, die durch das Ausbrennen der vielen Nitratgruppen bedingt sein könnte.

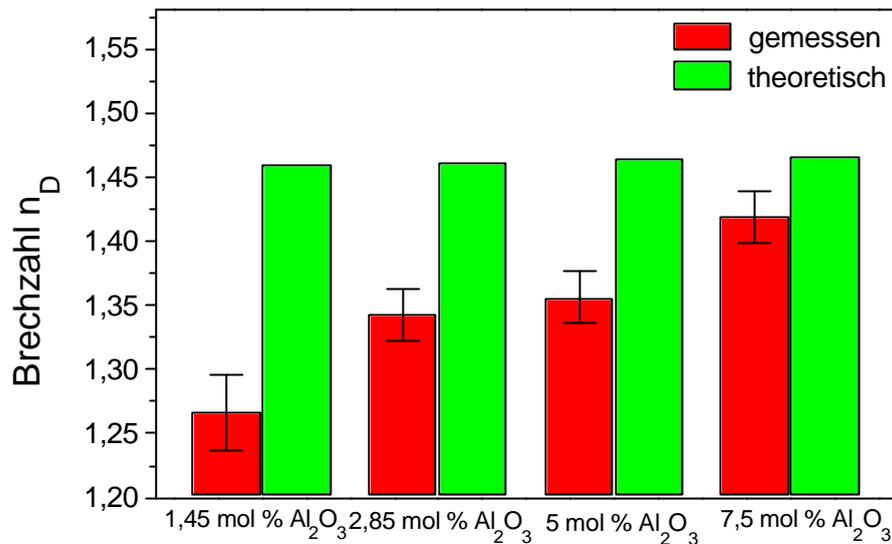
Mit der Verwendung von Aluminiumisopropylat als Precursor wurden die besten Ergebnisse erhalten. Es wurden Alumosilikatschichten mit 1,45, 2,5, 5 und 7,5 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Schichten mit einer höheren Konzentration an Aluminiumoxid konnten nicht hergestellt werden. Bei der Synthese des Beschichtungssols trübte sich das Sol ein, oder es gelierte während der destillativen Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer. Es wurden homogene fehlerfreie Einfachbeschichtungen auf 4" Silizium- und  $\text{SiO}_2$ -Wafer mit einer maximalen Schichtdicke von bis zu  $3\ \mu\text{m}$  (1,45 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) hergestellt.

Für die Anwendung der Schichten als wellenleitende Schichten ist die Brechzahl der Schicht von entscheidender Wichtigkeit. Für eine Wellenleitung ist zwischen der  $\text{SiO}_2$ -Bufferschicht und der wellenleitenden Schicht bei Schichtgeometrien von  $10\ \mu\text{m}$  Bufferschicht und  $3\text{-}5\ \mu\text{m}$  wellenleitender Schicht ein Brechzahlunterschied von 0,005 erforderlich. Die Schichten wurden auf Silizium-Wafer präpariert, da sich eine Brechzahlbestimmung auf Silizium-Wafer mittels Ellipsometer einfacher gestaltet. Folgendes Bild zeigt die Dispersionskurven von mit Aluminiumoxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schichten nach einer 1 stündigen Verdichtung bei  $1000^\circ\text{C}$ :



**Bild 56: Ellipsometrisch bestimmte Dispersionskurven von Alumosilikatschichten mit 7,5, 5, 2,85 und 1,45 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Schichten wurden auf Silizium-Wafer aufgetragen und 1 Stunde bei 1000 °C verdichtet.**

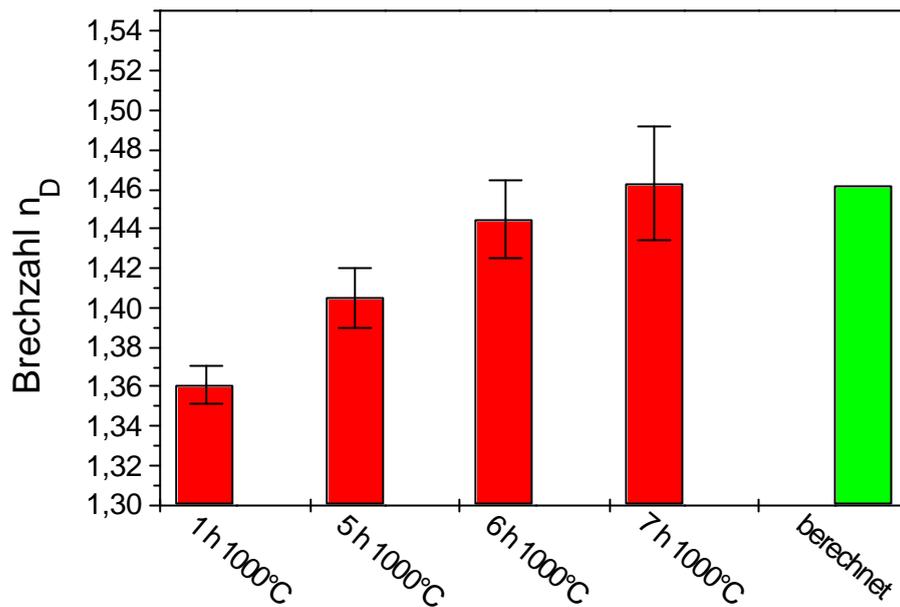
Um die gemessenen Brechzahlen der dotierten Schichten mit theoretisch berechneten Werten gemäß Appen vergleichen zu können, wurde aus den Dispersionskurven  $n_D$  abgelesen, da in der Literatur lediglich Appen-Faktoren für eine Wellenlänge von  $\lambda = 589,3$  nm (entspricht  $n_D$ ) angegeben sind. Folgendes Diagramm zeigt die Werte des Brechungsindex  $n_D$  in Abhängigkeit von der Aluminiumoxidkonzentration in der Schicht sowie die jeweiligen Literaturwerte, berechnet nach Appen [115, 116].



**Bild 57:** Ellipsometrisch bestimmte Brechzahlen  $n_D$  an aluminiumoxiddotierten  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Silizium-Wafer. Die Schichten wurden bei einer Endtemperatur von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  1 Stunde lang verdichtet. Die grünen Balken zeigen die nach Appen berechneten Brechzahlen von Glassystemen entsprechender Zusammensetzung an.

In allen vier Fällen kann man eine Abweichung von der theoretisch berechneten Brechzahl mit der ellipsometrisch bestimmten Brechzahl erkennen. Ein Grund hierfür könnte eine nicht vollständig verdichtete Schicht sein, was sich wiederum in einer Porosität der Schicht zeigt. Die Porosität in der Schicht bewirkt einen Brechzahlabfall. Weiterhin ist jedoch ein Ansteigen der Brechzahl mit zunehmendem Aluminiumoxidgehalt erkennbar.

Zum Erzielen der theoretisch berechneten Brechzahl, d. h. zum vollständigen Verdichten der Schicht, wenn man die Brechzahl als Maß der Verdichtung der Schicht ansieht, wurden die Schichten einer Temperaturnachbehandlung unterzogen. Folgendes Bild zeigt die Brechzahlentwicklung einer mit 2,85 mol-% Aluminiumoxid dotierten Schicht auf einem Silizium-Wafer mit zunehmender Verdichtungsdauer an.



**Bild 58:** Erhöhung der Verdichtungsdauer einer mit 2,85 mol-% Aluminiumoxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf einem Silizium-Wafer. Der Brechungsindex wurde ellipsometrisch bestimmt. Der theoretische Wert wurde nach Appen berechnet.

Aus obiger Auftragung ist ein Anstieg der Brechzahl mit steigender Verdichtungsdauer bei einer Verdichtungsendtemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  erkennbar. Die theoretische Brechzahl wurde nach Appen berechnet. Nimmt man die Brechzahl als ein Maß für die Verdichtung der Schicht, ist die Schicht mit 2,85 mol-% Aluminiumoxid nach 7 h Tempern bei  $1000^\circ\text{C}$  vollständig verdichtet. Die Schichten mit höheren und niedrigeren Aluminiumoxidgehalten verhielten sich entsprechend.

Da durch den Einbau von Aluminium in das Sol die Brechzahl sich nur bei relativ hohen Aluminiumgehalten und bei einer nachträglichen Temperaturbehandlung ausreichend erhöhte, sollte durch eine Codotierung mit Blei ein vergleichsweise höherer Brechzahlanstieg erzielt werden.

### 5.3.3.2 Dotierung der Schichten mit Bleioxid (passive Schichten)

#### 5.3.3.2.1 Solsynthese und Schichtapplikation

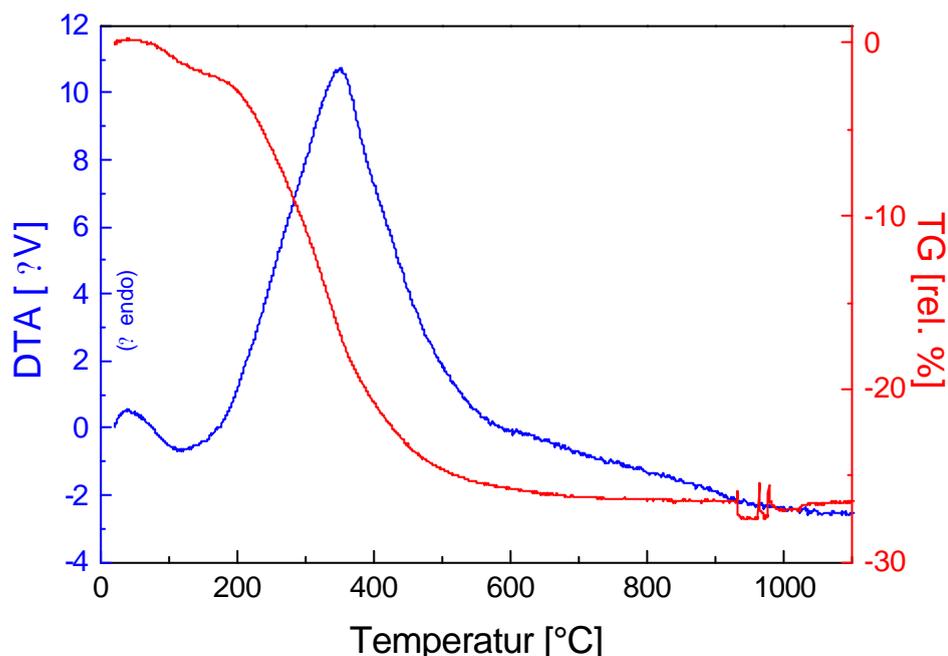
Eine zusätzliche Dotierung der Schichten mit Bleioxid erfolgte ausgehend von der entwickelten Synthese für die aluminiumoxiddotierten Schichten. Zur Dotierung wurde das basische  $\text{SiO}_2$ -Grundsol (10 nm Teilchendurchmesser) mit wässriger Salpetersäure sauer gestellt und in Tetrahydrofuran gelöstes Aluminiumisopropylat als Aluminiumprecursor zugegeben. Durch eine anschließende Zugabe von Bleinitrat konnte eine Bleidotierung erzielt werden. Anschließend erfolgte die Zugabe des organischen Binders. Mittels Rotationsverdampfer wurde das Lösungsmittel aus dem Sol destillativ entfernt und der Feststoffgehalt der Sole auf ca. 10 % eingestellt. Die Beschichtung der 4 "Silizium- und der 4"  $\text{SiO}_2$ -Wafer erfolgte unter Reinraumbedingungen mittels Spin-Coating in einer geschlossenen Spin-Coating-Apparatur. Es mußte jedoch hierzu ein spezielles Spin-Coating-Programm zur Applikation homogener dicker Schichten entwickelt werden. Zu Beginn der Untersuchungen wurde versucht, die Wafer in einem 1-Stufen-Prozeß zu beschichten. Dabei konnte eine nicht ausreichende Bedeckung mit dem Sol über den gesamten Wafer beobachtet werden. Beim Spin-Coating mit offenem Deckel waren nach der Beschichtung auf den Schichten visuell radiale Strahlen verschiedener Interferenzfarben erkennbar, was auf Schichtdickenunterschiede hindeutet. Die radialen Strahlen entstehen durch das zu schnelle Abdampfen des Lösemittels beim Beschichten, so daß in weiteren Versuchen mit geschlossenem Deckel gearbeitet wurde. Die besten Ergebnisse erhielt man bei einer Auftragung mittels eines 3-Stufen-Spin-Coating-Prozesses. Im ersten Schritt betrug die Rotationsgeschwindigkeit 100 rpm, die Rotationsdauer 30 s. Im zweiten Schritt betrug die Rotationsgeschwindigkeit 100 rpm und die Rotationsdauer 5 s. Im 3. Schritt betrug die Rotationsgeschwindigkeit 100 rpm bei einer Rotationsdauer von 5 s. In allen drei Schritten arbeitete man mit maximaler Beschleunigung und mit geschlossenem Deckel. Abgesehen von den Randeffekten - es waren aufgrund der Solviskosität Randwulste verschiedener Interferenzfarben erkennbar - waren nach dem Beschichten keine radialen Interferenzen mehr zu sehen.

Die Schichten wurden im Muffelofen gemäß des Temperaturprogramms (siehe Kapitel 5.3.3.2.2) verdichtet. Als Verdichtungsendtemperatur wählte man 1000 °C, da sich im Laufe der Untersuchungen zeigte, daß nach einer 1-stündigen Verdichtung bei 1000 °C die Schichten bereits vollständig verdichtet sind. (siehe

Kapitel 5.3.3.2.3). Es wurden Sole mit 92,5 mol-%  $\text{SiO}_2$ , 5 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 2,5 mol-%  $\text{PbO}$  synthetisiert.

### 5.3.3.2.2 Entwicklung eines Verdichtungsprogramms

Die mit Aluminiumoxid und Bleioxid dotierten Schichten wurden durch Zugabe von Bleinitrat und Aluminiumisopropylat zum sauer gestellten  $\text{SiO}_2$ -Grundsol synthetisiert im Muffelofen verdichtet. Durch die Zugabe von  $\text{HNO}_3$ , von Bleinitrat und von Aluminiumisopropylat zum Sol ist ein anderes Verdichtungsverhalten der Schichten im Vergleich zu den undotierten Schichten zu erwarten, da zusätzlich noch eine oxidative Entfernung der Nitratgruppen und der Isopropoxygruppen erfolgt. Zur Erstellung eines optimalen Temperaturprogramms wurde eine DTA-TG-Messung eines bei 100 °C getrockneten Sols angefertigt.



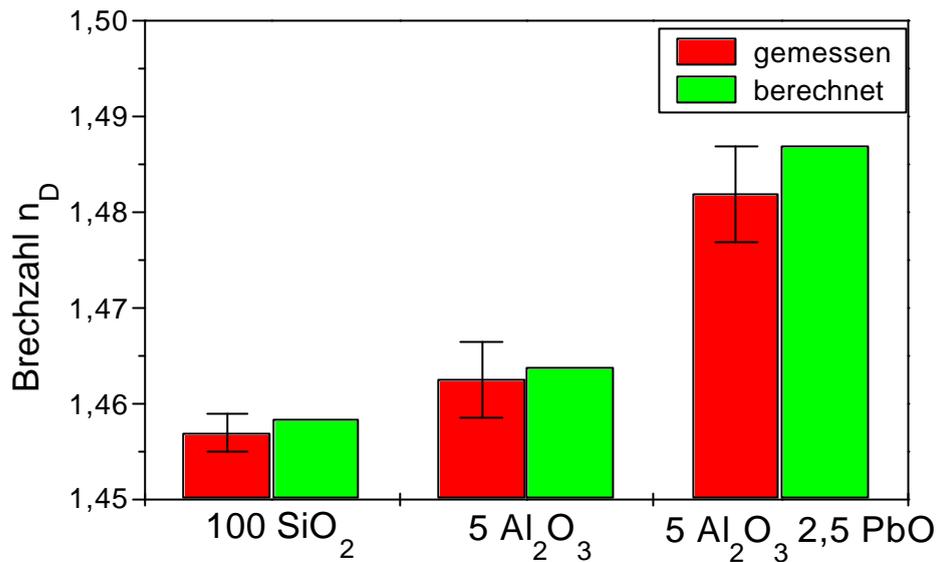
**Bild 59:** DTA-TG-Messung eines bei 100 °C getrockneten, mit Aluminium- und Bleioxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Sols. Als Referenz diente Aluminiumoxid, die Messung erfolgte in Aluminiumoxidtiegel. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5 K/min.

Aus obiger DTA-TG-Messung ist eine Zersetzung der Produkte bereits ab ca. 170 °C erkennbar. Aus der Literatur ist bekannt, daß PVA beginnt, sich bei diesen Temperaturen zu zersetzen [119]. Das Maximum des exothermen Peaks befindet sich bei einer Temperatur von 350 °C. Im Vergleich zur DTA-TG-Messung des

undotierten Sols ist der exotherme Peak nicht aufgespalten. Die Zersetzung der Isopropoxygruppen und der Nitratgruppen erfolgt ebenfalls bei 250-300 °C. Alle Zersetzungsprozesse laufen in einem Temperaturbereich von 170 bis ca. 500 °C ab. Für die dotierten Schichten schien es sinnvoll, das bisherige Temperaturprogramm mit den zwei Haltepunkten bei 300 und bei 500 °C zu variieren; so wurde lediglich ein Haltepunkt bei 320 °C, der dem Peakmaximum entspricht, gewählt, um eine schonende Entfernung der organischen und der Nitratgruppen zu gewährleisten.

#### **5.3.3.2.3 Brechzahlbestimmung an den Schichten**

Für die Anwendung der Schichten als wellenleitende Schichten ist die Brechzahl der Schicht von entscheidender Wichtigkeit. Für eine Wellenleitung bei 1,55 µm ist zwischen der SiO<sub>2</sub>-Bufferschicht und der wellenleitenden Schicht bei Schichtgeometrien von 10 µm Bufferschicht und 3-5 µm wellenleitender Schicht ein Brechzahlunterschied von 0,005 erforderlich. Folgendes Diagramm zeigt die Brechzahlen von reinen SiO<sub>2</sub>-Schichten, von aluminiumoxiddotierten Schichten und von aluminiumoxid- und bleioxiddotierten SiO<sub>2</sub>-Schichten. Die Schichten wurden bei 1100 °C bzw. 1000 °C so lange verdichtet, bis die gemessene Brechzahl mit der nach Appen berechneten übereinstimmte. Für SiO<sub>2</sub>-Schichten wurde in Kapitel 5.3.1.3 gezeigt, daß nach 1 Stunde bei 1100 °C komplett verdichtete Schichten erhalten wurden. Im Falle der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten entstanden nach 7-stündiger Verdichtung bei 1000 °C komplett verdichtete Schichten. Die aluminiumoxid- und bleioxiddotierten Schichten waren nach 1 h bei 1000 °C komplett verdichtet, wenn man den Brechungsindex als Maß für die Verdichtung heranzieht.



**Bild 60: Ellipsometrisch bestimmte Brechzahlen  $n_D$  an undotierten und dotierten SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silizium-Wafer. Die SiO<sub>2</sub>-Schichten wurden 1 Stunde bei 1100 °C, die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-dotierten Schichten 7 h bei 1000 °C und die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-dotierten Schichten 1 h bei 1000 °C verdichtet. Die grünen Balken zeigen die nach Appen berechneten Brechzahlen von Glassystemen entsprechender Zusammensetzung an.**

Aus obiger Auftragung erkennt man einen Anstieg der Brechzahl mit zunehmender Dotierung. Weiterhin konnte im Laufe der Untersuchungen festgestellt werden, daß die reinen SiO<sub>2</sub>-Schichten erst nach einer einstündigen Verdichtung ihre theoretisch berechnete Brechzahl erzielten, die mit 5 mol-% Aluminiumoxid dotierten Schichten benötigten eine siebenstündige Verdichtungsdauer bei 1000 °C, und die mit zusätzlich 2,5 mol-% Bleioxid dotierten Schichten erreichten ihren theoretischen Brechungsindex bereits nach einer einstündigen Verdichtung nach 1000 °C. Dieses unterschiedliche Verdichtungsverhalten korreliert mit einer Absenkung der Transformationstemperatur  $T_g$  durch eine Dotierung. Die Transformationstemperatur eines Systems ist definiert als die Temperatur, bei der der Logarithmus der Viskosität  $\log \eta = 13$  ist. Für reines SiO<sub>2</sub> ist in der Literatur  $T_g = 1222$  °C angegeben [125]. Die Viskosität eines Systems ändert sich aber mit der Zusammensetzung. Für eine Dotierung berechnet sich die Viskosität eines Systems gemäß Lakatos [126], indem er die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung in der Form

**Gleichung 25:**

$$\log \tau = A + \frac{B}{T - T_0}$$

verwendet. Für die Konstanten A, B und  $T_0$  ergeben sich:

**Gleichung 26:**

$$A = 1,4550 + a_i p_i$$

**Gleichung 27:**

$$B = 5736,4 + b_i p_i$$

**Gleichung 28:**

$$T_0 = 198,1 + t_i p_i$$

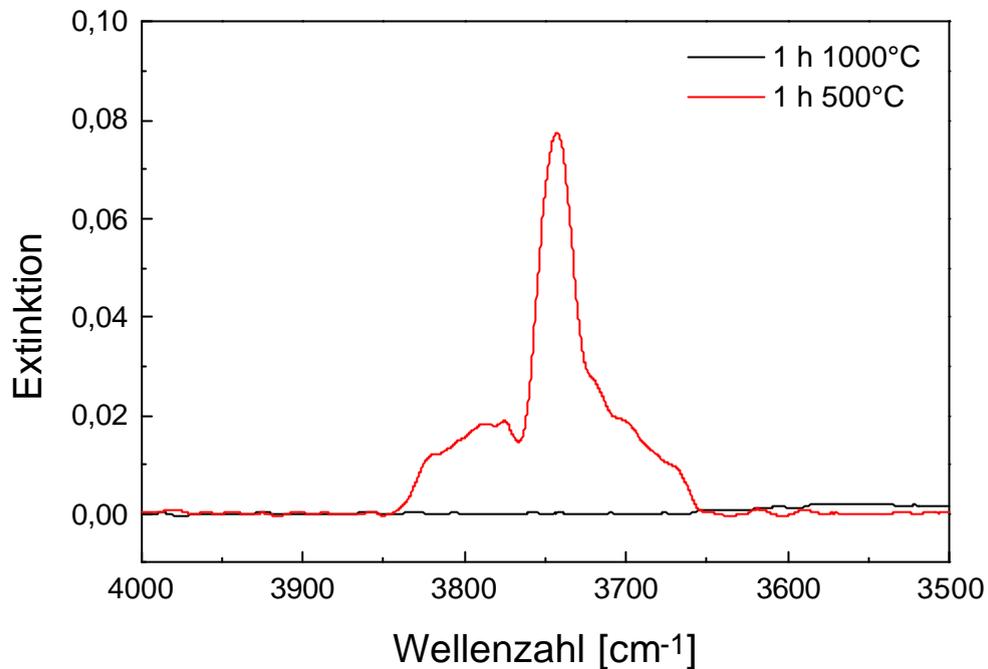
wobei die Anteile an  $p_i$  jeweils auf 1 mol  $\text{SiO}_2$  bezogen werden müssen. Die Faktoren  $a_i$ ,  $b_i$  und  $t_i$  sind in einer Tabelle enthalten. Mit den entsprechenden Faktoren und  $\log \tau = 13$  erhält man für ein Glas mit der Zusammensetzung 95 mol-%  $\text{SiO}_2$  und 5 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Wert für  $T_g$ : 620,8 °C. Durch eine zusätzliche Dotierung mit 2,5 mol-%  $\text{PbO}$  erhält man nach Rechnung für  $T_g$ : 578,8 °C; der  $T_g$  wurde durch die Zugabe von 2,5 mol-% Bleioxid um 40 °C gesenkt. Durch die Senkung des  $T_g$  durch eine Dotierung lassen sich die unterschiedlichen Verdichtungszeiten erklären, bis die gemessene Brechzahl des Systems mit der theoretisch berechneten übereinstimmt, wenn die Brechzahl als Maß für die Verdichtung der Schichten herangezogen wird.

#### 5.3.3.2.4 IR- Untersuchungen und OH-Gehalt der passiven Schichten

Für die Anwendung der dotierten Schichten als Wellenleiter ist ein niedriger OH-Gehalt von entscheidender Wichtigkeit. In Wellenleitern werden optische Verluste durch Absorption und Streuung an Inhomogenitäten hervorgerufen. Die Hauptquellen für Absorptionsverluste im NIR in den über das Sol-Gel-Verfahren hergestellten  $\text{SiO}_2$ -Schichten stellen OH-Schwingungen dar. So besitzen assoziierte OH-Gruppen ( $\nu = 3676 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Oberschwingung bei 1,36  $\mu\text{m}$  Wellenlänge und isolierte OH-Gruppen ( $\nu = 3747 \text{ cm}^{-1}$ ) eine Oberschwingung bei etwa 1,33  $\mu\text{m}$  Wellenlänge. Außerdem können Kombinationsschwingungen mit CH-Gruppen bei etwa 1,5  $\mu\text{m}$  Wellenlänge auftreten. Daher ist die Minimierung des Si-OH-Anteils wichtig.

Zur Bestimmung des OH-Gehaltes in wellenleitenden passiven Schichten wurden mit Aluminiumoxid und Bleioxid dotierte  $\text{SiO}_2$ -Schichten (5,0-2,5-92,5 mol-%) auf Silizium-Wafer aufgebracht und bei unterschiedlichen Endtemperaturen

verdichtet. Die zur Berechnung erforderlichen Schichtdicken wurden interferometrisch bestimmt. Folgendes Bild zeigt die IR-Spektren von bei 500 °C und bei 1000 °C 1 h lang verdichteten Beschichtungen.



**Bild 61: IR-Spektren von mit Aluminium- und Bleioxid dotierten SiO<sub>2</sub>-Schichten auf Silizium-Wafer, die 1 Stunde bei der jeweiligen Temperatur verdichtet wurden. Als Referenz diente ein Silizium-Wafer.**

Bei der Probe, die bei 500 °C verdichtet wurde, erkennt man zwei Extinktionsbanden für die assoziierten und die isolierten OH-Gruppen mit den Maximumlagen bei ca. 3676 cm<sup>-1</sup> und 3747 cm<sup>-1</sup>. Bei der Schicht, die bei 1000 °C verdichtet wurde, ist keine Bande von OH-Gruppen erkennbar. Es kann davon ausgegangen werden, daß nach einer einstündigen Verdichtung bei 1000 °C in der mit Bleioxid und Aluminiumoxid dotierten SiO<sub>2</sub> Schicht praktisch keine OH-Gruppen mehr mittels IR-Spektroskopie nachweisbar sind.

#### 5.3.3.2.5 Dämpfungsmessungen an den passiven Schichten

Für eine Monomode-Wellenleitung in der dotierten Schicht kann man gemäß

**Gleichung 7:** 
$$\alpha = \frac{2 \cdot a \cdot n_1 \cdot \sqrt{\epsilon_1 - \epsilon_2}}{2,405}$$

wobei: a: Schichtdicke der dotierten Schicht

$n_1$ : Brechzahl der dotierten Schicht

$\Delta n$ : relativer Brechzahlunterschied

$\lambda$ : Wellenlänge

berechnen, ob bei gegebenem relativem Brechzahlunterschied  $\Delta n$ , der mittels

$$\Delta n \approx \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2} \approx \frac{n_1 - n_2}{n_1}$$

**Gleichung 3:**

bestimmbar ist, bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$ , bei der eine Wellenleitung erfolgen soll, und bei gegebener Schichtdicke  $a$  der wellenleitenden Schicht eine Monomode-Wellenleitung möglich ist. Um den relativen Brechzahlunterschied bei den Wellenlängen im IR (1300 nm und 1550 nm) bestimmen zu können, wurden zusätzlich zu  $n_D$  noch Brechzahlen im IR bestimmt. Folgende Tabelle zeigt die unterschiedlichen Brechzahlen.

**Tabelle 13: Brechungsindices bei verschiedenen Wellenlängen der Bufferschicht und der mit Aluminiumoxid und Bleioxid dotierten Schichten**

Schichtsystem	$n_D$	n (1300 nm)	n (1550 nm)
SiO <sub>2</sub> (bulk)	1,457	1,452	1,453
Dotierte Schicht 5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,5 PbO	1,481	1,469	1,466

Folgende Tabelle gibt die relativen Brechzahlunterschiede für unterschiedlichen Wellenlängen der SiO<sub>2</sub> und der mit Aluminiumoxid und Bleioxid dotierten Schichten an, wenn man die bestimmten Brechzahlen aus Tabelle 13 benutzt.

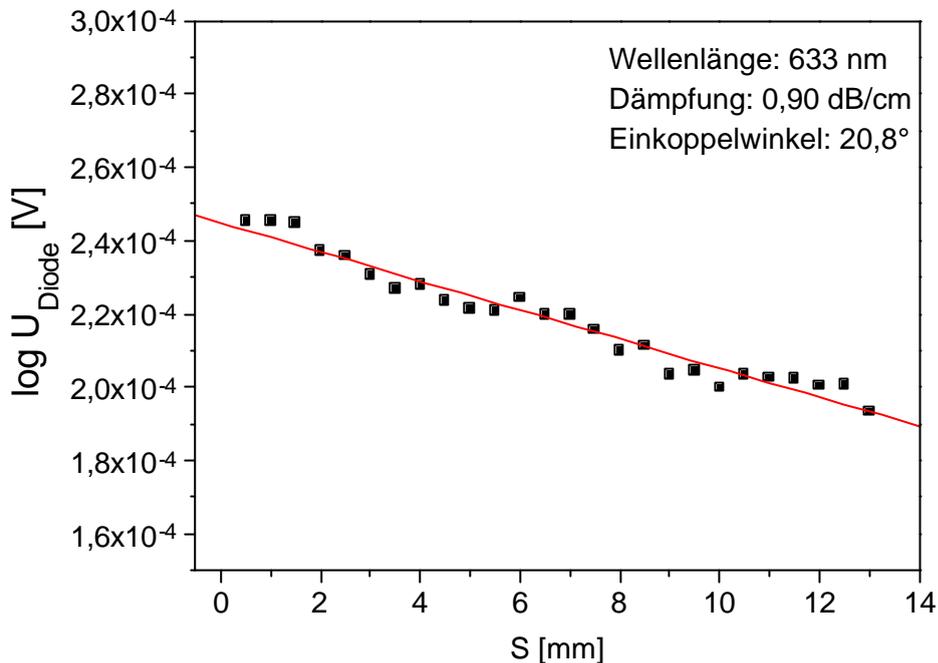
**Tabelle 14: Relative Brechzahlunterschiede von SiO<sub>2</sub> und der mit Aluminiumoxid und Bleioxid dotierten Schichten bei unterschiedlichen Wellenlängen und die nach Gleichung 7 berechnete notwendige Schichtdicke zur Monomodewellenleitung**

Wellenlänge λ [nm]	rel. Brechzahlunterschied ?	Notwendige Schichtdicke [nm]
589,3	$1,62 \cdot 10^{-2}$	1194
1300	$1,15 \cdot 10^{-2}$	3152
1550	$8,87 \cdot 10^{-3}$	4288

Zur Dämpfungsmessung wurde eine mit Bleioxid und Aluminiumoxid dotierte SiO<sub>2</sub>-Schicht (2,5-5,0-92,5 mol-%) auf einem Kieselglasobjektträger mittels Dip-Coating aufgebracht und gemäß des beschriebenen Temperaturprogramms 1 Stunde bei 1000 °C verdichtet. Man erhielt eine 1,5 µm dicke rißfreie Schicht. Nach Tabelle 14 müßte eine Wellenleitung bei 589,3 nm möglich sein. Mittels Prismenkoppler wurde die Dämpfung bestimmt [127]. Die Leistungsverluste in planaren Wellenleitern sind durch Absorption, Volumenstreuung und Streuung an Grenzflächeninhomogenitäten bedingt. Die Streustrahlung ist der Filmwellenleistung proportional und folgt dem Gesetz:

**Gleichung 29:** 
$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

Die Dämpfung auf einer Strecke mit vielen Intensitätswerten wird mit Hilfe einer linearen Regression bestimmt. Man mißt hierbei verschiedene Intensitätswerte  $I(x)$  in Abhängigkeit der dazugehörigen Ortspunkte  $x$ . Folgendes Bild zeigt die Auftragung verschiedener Intensitätswerte und die dazugehörigen Ortspunkte bei der mit Blei- und Aluminiumoxid dotierten Schicht.



**Bild 62: Auftragung der Intensitätswerte (Diodenspannung) gegen die dazugehörigen Ortspunkte zur Bestimmung der Dämpfung.**

Die Dämpfung auf einer Strecke mit vielen Intensitätswerten wird mit Hilfe der linearen Regression bestimmt. Dabei wird Gleichung 29 erst logarithmiert, und man erhält folgende Gleichung:

**Gleichung 30:**  $\log I = \log I_0 - 0,4343 \cdot x$

Diese Beziehung beschreibt eine lineare Funktion der Form:

**Gleichung 31:**  $y = a - bx$

wobei:  $y = \log I$

$a = \log I_0$

$b = 0,4343$

Die lineare Regression wurde mit einem Computerprogramm durchgeführt. Aus der Geradensteigung ist die Dämpfung berechenbar. Aus obigem Bild konnte die Dämpfung zu 0,9 dB/cm berechnet werden. Für eine Bestimmung der Dämpfung

im IR (1300 nm und 1550 nm) müssten dickere Schichten angefertigt werden, wie durch Rechnung in Tabelle 13 angegeben wurde. Die Herstellung von Schichten mit Schichtdicken  $> 2 \mu\text{m}$  erfordert eine Mehrfachbeschichtung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt wurde.

### **5.3.3.3 Einbau von Erbium (aktive Schichten)**

#### **5.3.3.3.1 Solsynthese und Schichtherstellung**

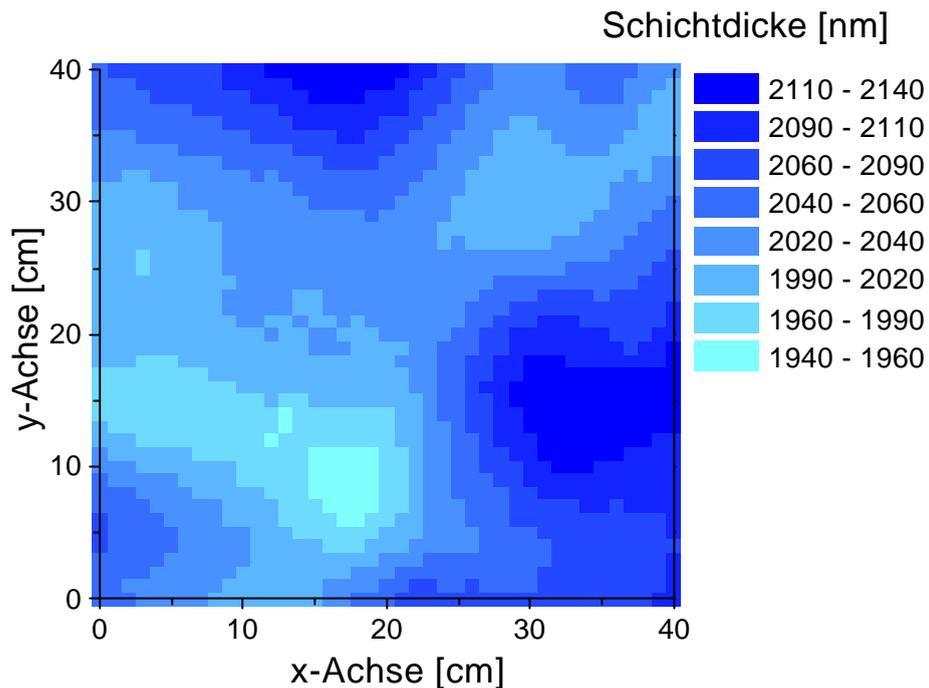
Zum Einbau von Erbium in den Schichten wurde das mit Aluminiumoxid dotierte Sol zusätzlich noch mit einem Erbiumprecursor dotiert. Hierzu wurde in einem ersten Reaktionsschritt das alkalisch stabilisierte Grundsol mit wässriger Salpetersäure sauer gestellt. Anschließend erfolgte die Zugabe des Aluminiumprecursors Aluminiumisopropylat in Form einer Aluminiumisopropylatlösung in THF. Als Erbiumprecursor wurden Erbiumnitrat, Erbiumisopropylat und Erbiumchlorid getestet.

Anschließend erfolgte die Zugabe des organischen Binders PVA. Die Menge an der wässrigen PVA-Lösung berechnet sich jeweils aus dem Feststoffgehalt der Sole. Das Lösungsmittel wurde destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt, bis ein Feststoffgehalt von ca. 10 % erreicht war. Die Sole werden mittels Spin-Coating in einer geschlossenen Spin-Coating-Apparatur auf 4“ Silizium- und 4“  $\text{SiO}_2$ -Wafer aufgebracht. Als Spin-Coating-Programm wurde das gleiche Programm wie für die bleioxiddotierten Schichten verwendet (siehe Kapitel 5.3.3.2.1).

Die Schichten lässt man unter einer Flow-Box im Reinraum bei Raumtemperatur trocknen. Anschließend werden sie bis  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  gemäß des in Kapitel 5.3.3.2.2 beschriebenen Temperaturprogramms verdichtet. Es wurden Sole mit 92,5 mol-%  $\text{SiO}_2$ , 5 mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 2,5 mol-%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  synthetisiert.

Eine Verwendung von Erbium- und Aluminiumisopropylat führte zu rissigen und inhomogenen Schichten nach dem Sintern. Die Risse zeigten sich bei einer Schichtdicke von ca.  $1 \mu\text{m}$ .

Die besten Ergebnisse erzielte man bei der Verwendung von Erbiumnitrat und Aluminiumisopropylat. Hier erreichte man eine Schichtdicke von bis zu  $2,1 \mu\text{m}$ . Folgendes Bild zeigt ein interferometrisch bestimmtes Schichtdickenmapping einer mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Einfachschicht auf einem Silizium-Wafer.

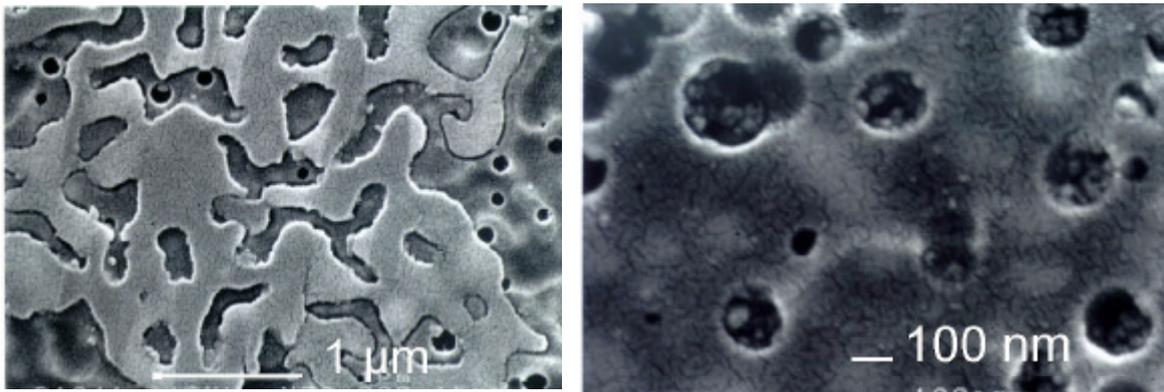


**Bild 63: Interferometrisch gemessenes Schichtdickenmapping einer mit Erbiumoxid und Aluminiumoxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schicht.**

Die Schichthomogenität der dotierten Schicht beträgt auf einer Fläche von  $8 \text{ cm}^2 \pm 0,1 \mu\text{m}$ . Es konnten sowohl auf Silizium als auch auf Kieselglas Schichten mit einer maximalen Schichtdicke von bis zu  $2 \mu\text{m}$  rißfrei hergestellt werden.

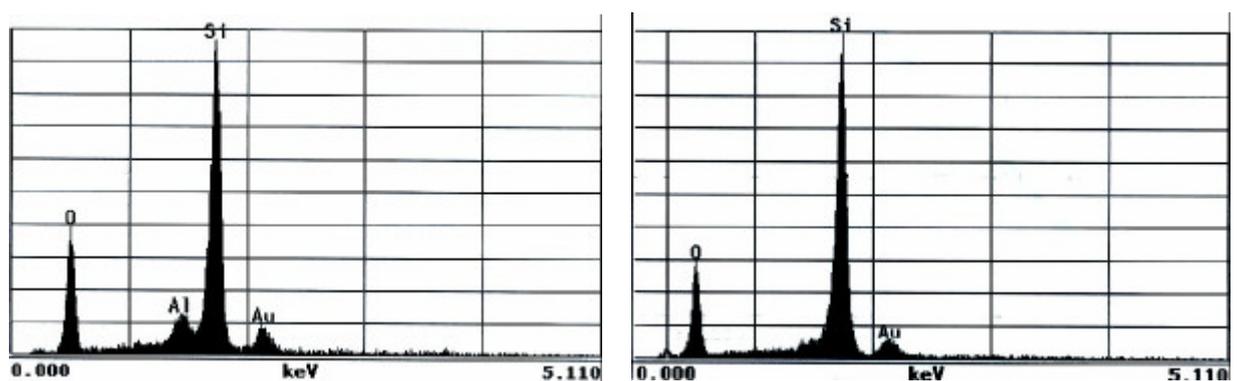
#### 5.3.3.3.2 Verdichtung der Schichten

Die Sole wurden mittels Spin-coating auf  $\text{SiO}_2$ - bzw. auf Silizium-Wafer aufgetragen und gemäß des für aluminiumoxid- und bleioxid-dotierte  $\text{SiO}_2$ -Schichten entwickelten Temperaturprogramms (siehe Kapitel 5.3.3.2.2) verdichtet. Da nach einer einstündigen Verdichtung bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  keine vollständig verdichteten Schichten vorlagen – die Werte der gemessenen Brechzahlen lagen unter den theoretisch berechneten – wurden die Schichten eine Stunde bei  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  verdichtet. Nach einer einstündigen Verdichtungsendtemperatur von  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  der Schicht waren mit bloßem Auge Inhomogenitäten der Schicht erkennbar. Zur genaueren Untersuchung wurde die Schicht mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (H-REM) untersucht. Folgende Bilder zeigen H-REM-Aufnahmen der Schicht.



**Bild 64: H-REM Aufnahmen der bei 1100°C 1 h lang verdichteten Schicht. Linkes Bild 20 000-fache Vergrößerung, rechtes Bild 65 000-fache Vergrößerung**

In den H-REM-Aufnahmen ist eine Entmischung der Schicht deutlich erkennbar. Man erkennt ein Durchdringungsgefüge im linken Bild und ein Lochgefüge im rechten Bild. Das rechte Bild ist eine vergrößerte Aufnahme der Zwischenräume (gut erkennbar im rechten Teil des linken Bildes.) Mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX) kann die Zusammensetzung der Schicht untersucht werden. In der Schicht konnte sowohl Aluminium als auch Silizium qualitativ und quantitativ nachgewiesen werden. Folgende Bilder zeigen die EDX-Spektren des Durchdringungsgefüges und des Lochgefüges.

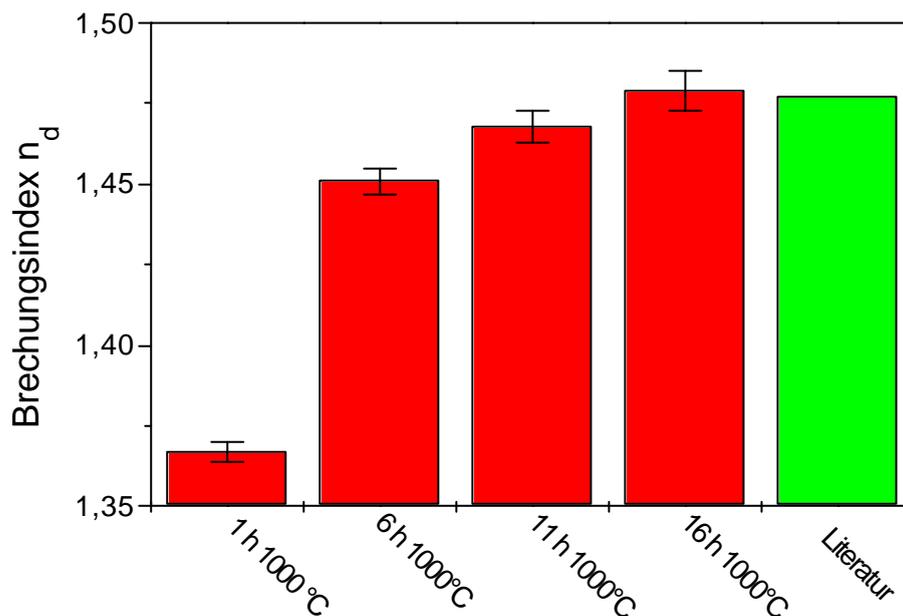


**Bild 65: EDX-Spektren des Durchdringungsgefüges, linkes Spektrum und des Lochgefüges, rechtes Spektrum.**

Erbium konnte nicht detektiert werden. Eine quantitative Auswertung mittels EDX zeigte eine Anreicherung von Aluminium im Durchdringungsgefüge sowie eine Verarmung an Aluminium im Lochgefüge. Es ist somit wahrscheinlich, daß sich die Schichten bei Temperaturen bis 1100 °C entmischen und sogar teilweise kristallisieren.

Zur Vermeidung der Entmischung der Schicht bei einer Verdichtung bei 1100 °C wurden in weiteren Versuchen die Schichten nur noch bei einer Verdichtungsendtemperatur von 1000 °C 1 h lang ausgeheizt. Als Maß für die Verdichtung wurde die Brechzahl der Schichten ellipsometrisch bestimmt. Eine theoretische Berechnung der Brechzahl nach Appen [115, 116] eines Systems mit 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,5 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergab:  $n_D = 1,4774$ .

Nach einer Verdichtung von 1 h bei 1000 °C betrug die Brechzahl  $n_D$  jedoch nur 1,367, was auf eine nicht vollständige Verdichtung schließen läßt. Durch eine weitere Temperaturbehandlung konnte ein Brechzahlanstieg beobachtet werden.

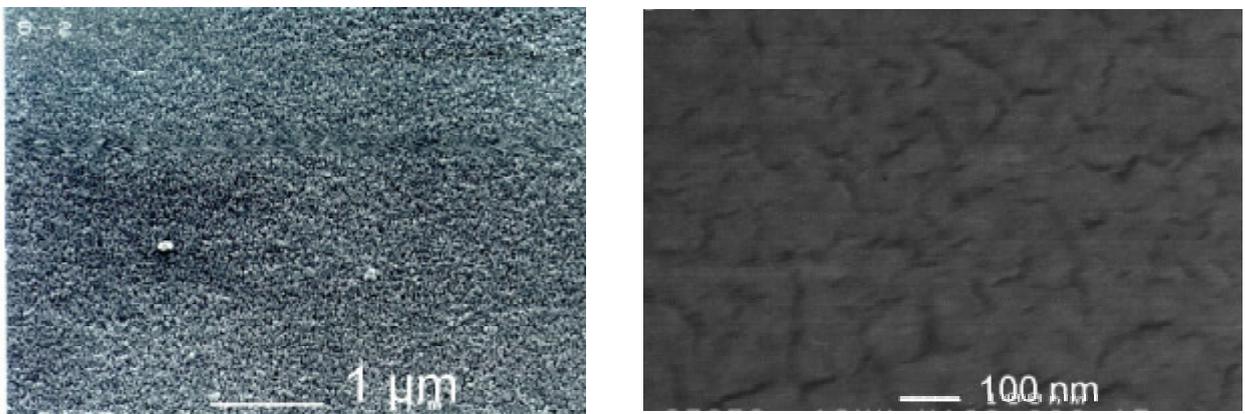


**Bild 66: Brechzahlanstieg mit zunehmender Verdichtungsdauer einer Schicht der Zusammensetzung 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit Aluminiumisopropylat und Erbiumnitrat als Precursor.**

Eine Zunahme der Brechzahl  $n_D$  mit zunehmender Verdichtungsdauer ist erkennbar. Nach einer 16-stündigen Verdichtung der Schicht bei 1000 °C ist der Brechwert  $n_D$  der Schicht 1,479. Der theoretisch berechnete Brechwert eines Systems entsprechender Zusammensetzung nach Appen beträgt 1,477. Im

Rahmen der Meßgenauigkeit kann davon ausgegangen werden, daß die Schicht bei einer 16-stündigen Verdichtung bei 1000 °C vollständig verdichtet ist, wenn man die Brechzahl als Maß für die Verdichtung ansieht.

Zur weiteren Charakterisierung wurden von Schichten, die 1 bzw. 16 Stunden lang bei 1000 °C verdichtet wurden, H-REM Aufnahmen angefertigt, um zu überprüfen, ob nach einer 16-stündigen Verdichtungsdauer eine Entmischung festgestellt werden kann. Folgende Bilder zeigen H-REM-Aufnahmen der entmischten Schichten sowie der Schichten, die 1 bzw. 16 Stunden bei 1000 °C verdichtet wurden.

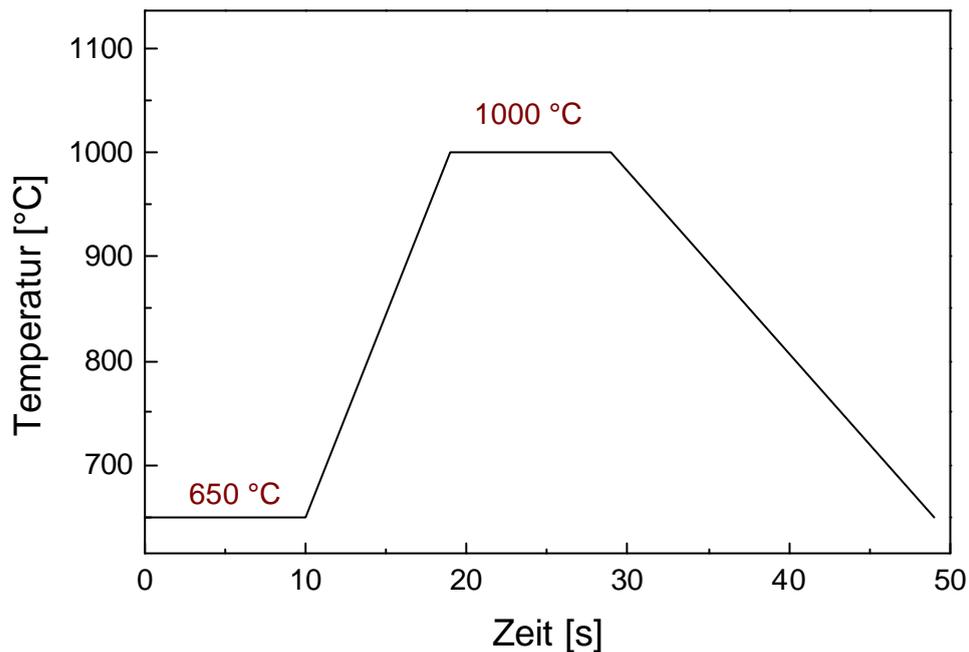


**Bild 67: H-REM-Aufnahmen der dotierten Schichten, die 1 h (links) und 16 h (rechts) bei 1000 °C verdichtet wurden**

Durch die niedriger gewählte Verdichtungstemperatur war keine Entmischung oder Kristallisation der Schichten erkennbar.

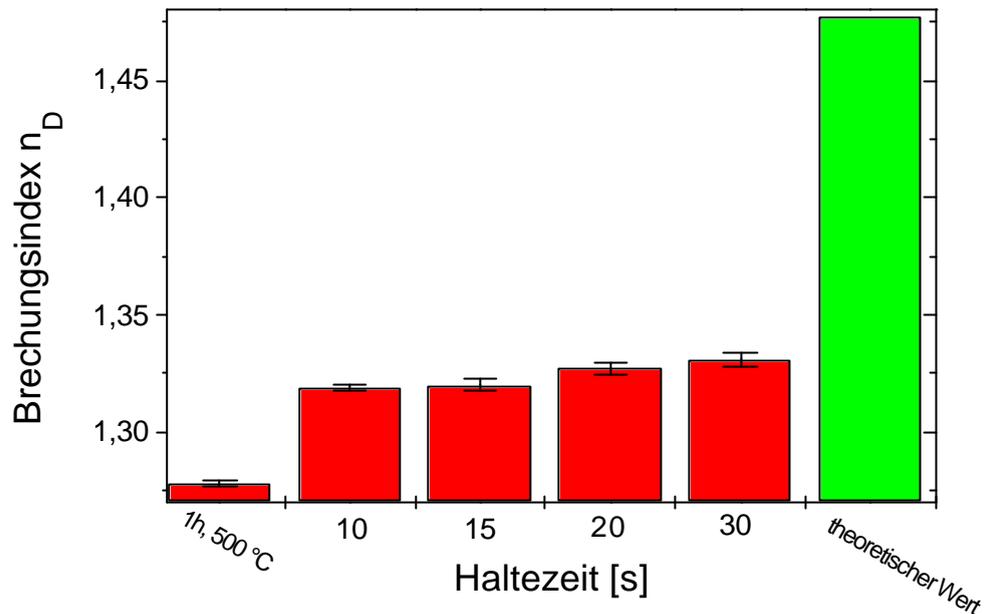
#### **5.3.3.3 Rapid Thermal Annealing der erbiumdotierten Schichten**

Rapid Thermal Annealing-Versuche wurden an erbiumdotierten Schichten durchgeführt. Hierzu wurden die Schichten 1 h lang einer thermischen Vorbehandlung bei 500 °C unterzogen, um die Organik aus den Schichten zu entfernen. In IR-Spektren konnten nach einer 1-stündigen Temperaturbehandlung von 500 °C keine CH-Schwingungen mehr nachgewiesen werden, wie in Kapitel 5.3.1.1 für undotierte Schichten gezeigt wurde. Zur Verdichtung der Schichten wurde folgendes RTA-Programm gewählt:



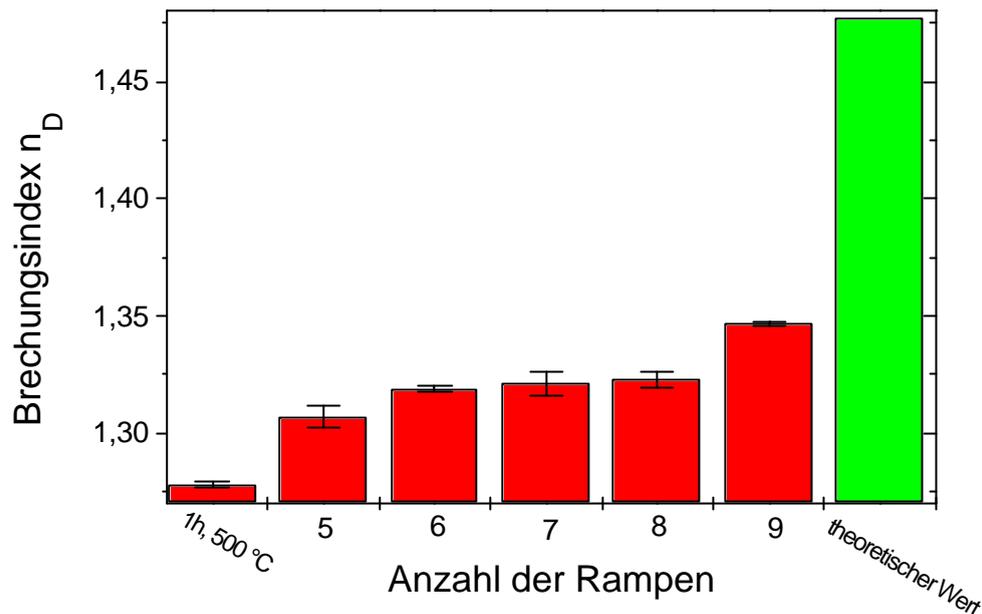
**Bild 68: RTA-Profil einer Rampe. Die Maximaltemperatur beträgt 1000 °C, es wurde innerhalb von 9 s auf 1000 °C aufgeheizt.**

Obiges Bild zeigt das Profil einer Rampe des Annealing-Programms. Während des Rapid Thermal Annealings wurden verschiedene Variationen vorgenommen: Es wurden 6 Rampen gefahren, wobei die Zeit der Temperaturspitze von 10 auf 30 s erhöht wurde. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Dauer der Temperaturspitze bei 1000 °C konstant gehalten (10 s), und die Rampenanzahl wurde von 5 bis zu 9 Rampen erhöht. Nach dem Rapid Thermal Annealing wurde mittels Ellipsometer die Brechzahl der Beschichtungen bestimmt und mit der theoretischen Brechzahl verglichen, um das Maß der Verdichtung zu bestimmen. Folgende Bilder zeigen das Ergebnis der Brechzahlbestimmung der Schichten.



**Bild 69:** Ellipsometrisch bestimmte Brechzahl  $n_D$  der Beschichtungen, die mittels RTA verdichtet wurden. Es wurden 6 Rampen gefahren, wobei die Haltezeit an der Temperaturspitze von 10 auf 30 s erhöht wurde.

Nach einem Rapid Thermal Annealing-Prozeß von 6 Rampen à 30 s erhält man keine vollständig verdichteten Schichten. Weitere Versuche wurden mit einer konstanten Rampendauer von 10 s durchgeführt, wobei die Anzahl der gefahrenen Rampen von 5 auf 9 erhöht wurde. Anschließend erfolgte auch hier eine Brechzahlbestimmung, um den Grad der Verdichtung zu bestimmen. Folgendes Bild zeigt den Brechungsindex  $n_D$  der mittels RTA verdichteten Beschichtungen sowie den nach Appen theoretisch berechneten Wert eines Glases entsprechender Zusammensetzung.



**Bild 70: Gemessene Brechzahl  $n_D$  der Beschichtungen nach RTA bei einer Variation der Rampenanzahl. Die Temperaturspitze bei 1000 °C wurde jeweils 10 s gehalten.**

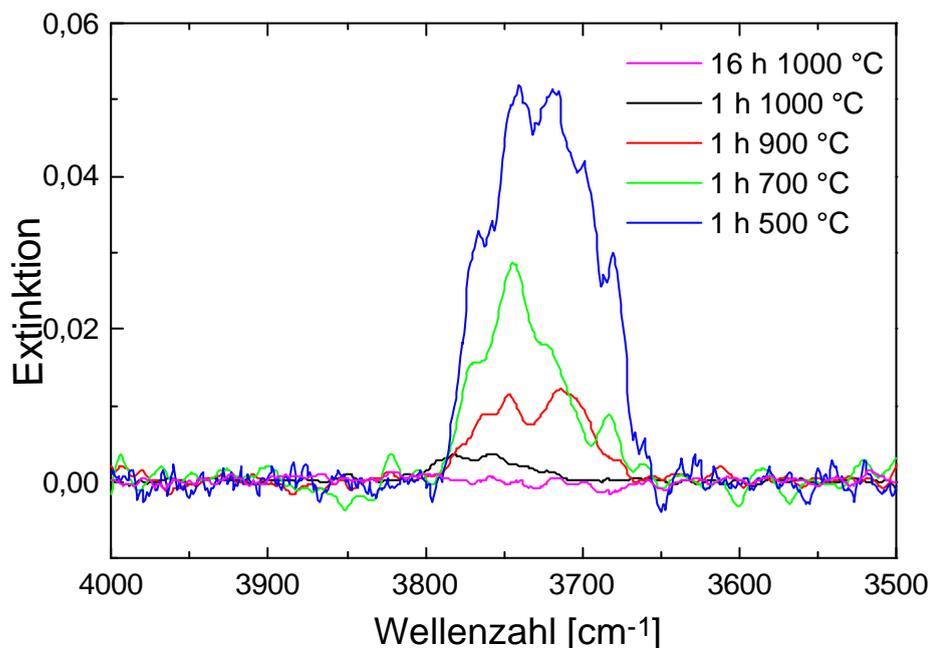
Durch eine Erhöhung der Rampenanzahl konnte ein wesentlich höherer Verdichtungsgrad erzielt werden als durch eine Erhöhung der Haltezeit der Temperaturspitze. Eine Erhöhung der Haltezeit der Temperaturspitze führte nach 6 Rampen von jeweils 30 s zu einer Brechzahl von 1,331. Eine Erhöhung der Rampenanzahl bei einer konstanten Haltezeit der Temperaturspitze von 10 s führte dagegen zu einer Brechzahl  $n_D = 1,347$ , was einer einstündigen Verdichtung im Muffelofen bei 1000 °C entspricht ( $n_D = 1,346$ ). Aus den Untersuchungen zeigte sich, daß bei der Verdichtung der „dicken“ Schichten der Rapid Thermal Annealing-Prozeß nicht die geeignete Methode ist. Auch im Falle der SiO<sub>2</sub>-Schichten konnten, wie auch hier bei den mit Erbiumoxid und Aluminiumoxid dotierten Schichten, nach Rapid Thermal Annealing keine vollständig verdichteten Schichten erhalten werden (siehe auch Kapitel 5.3.1.4) so daß ein Nachverdichtungsschritt im Muffelofen unumgänglich ist.

#### 5.3.3.3.4 IR-Untersuchungen an den wellenleitenden Schichten

Für die Anwendung der dotierten Schichten als Wellenleiterverstärker ist ebenfalls ein niedriger OH-Gehalt von entscheidender Wichtigkeit, da Kombinationsschwingungen von OH- mit CH-Gruppen bei etwa 1,5 µm Wellenlänge

auftreten können. Für Schichten, die als aktive Bauteile dienen sollen und somit mit Erbium dotiert sind, ist bei OH-Gehalten in der Schicht ein Energietransfer der OH-Gruppen zu den angeregten Erbiumionen zu erwarten, wie in Kapitel 2.3.4.1 näher beschrieben wurde, so daß ein Fluoreszenzquenchingeffekt erfolgt. Daher ist die Minimierung des Si-OH-Anteils wichtig.

Zur Bestimmung des OH-Gehaltes in wellenleitenden Schichten wurden mit Erbium- und Aluminiumoxid dotierte  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Silizium-Wafer aufgebracht und mit unterschiedlichen Endtemperaturen verdichtet. Die zur Berechnung erforderlichen Schichtdicken wurden interferometrisch bestimmt. Folgende Bild zeigt die IR-Spektren von bei 500 °C, bei 700 °C, bei 900 °C und bei 1000 °C 1 h lang und 16 h lang verdichteten Beschichtungen.



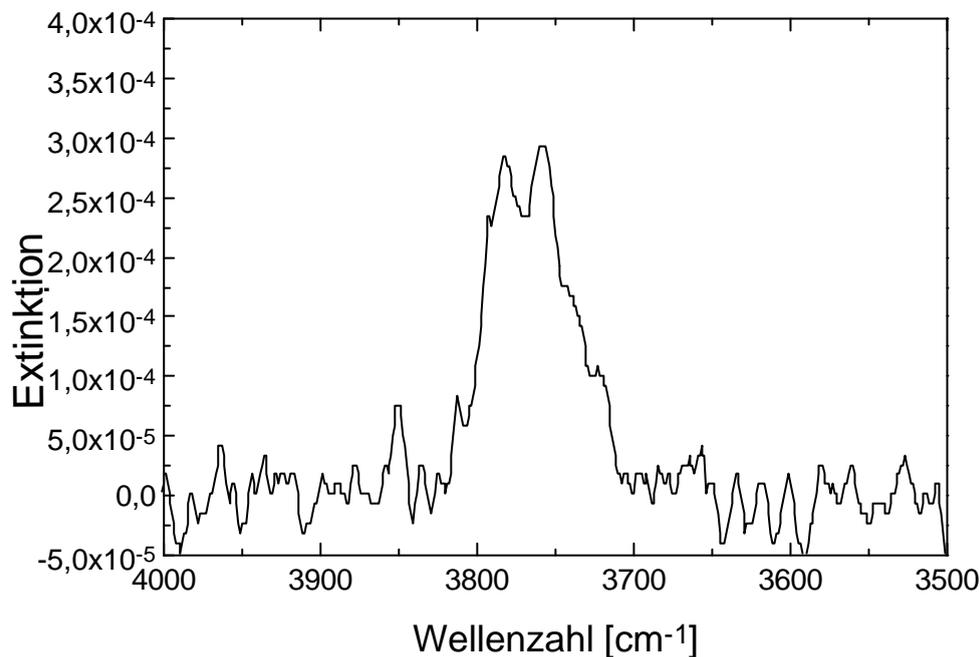
**Bild 71: IR-Spektren von mit Erbium- und Aluminiumoxid dotierten  $\text{SiO}_2$ -Schichten auf Silizium-Wafer, die bei der jeweiligen Temperatur verdichtet wurden. Als Referenz diente ein Silizium-Wafer.**

Bei den Proben, die bis 900 °C verdichtet wurden, erkennt man zwei Absorptionsbanden für die assoziierten und die isolierten OH-Gruppen mit den Maximumlagen bei ca.  $3676 \text{ cm}^{-1}$  und  $3747 \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Schicht, die bei 1000 °C verdichtet wurde, ist lediglich die Bande der isolierten OH-Gruppen erkennbar. Aus der Summe der optischen Dichten kann der Gesamtgehalt an OH-Gruppen gemäß Gleichung 23 abgeschätzt werden:

**Gleichung 23:**

$$c(OH) = \frac{k_a \cdot k_i}{77,5 \cdot d \cdot 10^{24}} \text{ mol/l}$$

Die OH-Konzentration der Schicht, die bei 500 °C verdichtet wurde, berechnet sich zu 5 mol/l. Der OH-Gehalt der bei 700 °C verdichteten Schicht beträgt 2,36 mol/l. Bei Erhöhung der Verdichtungstemperatur auf 900°C erniedrigt sich der OH Gehalt in der Schicht auf 0,96 mol/l. Nach einer 1-stündigen Verdichtung bei 1000 °C beträgt der OH-Gehalt 0,2 mol/l. Folgendes Bild zeigt das IR-Spektrum einer Schicht, die 16 h bei 1000 °C verdichtet wurde.

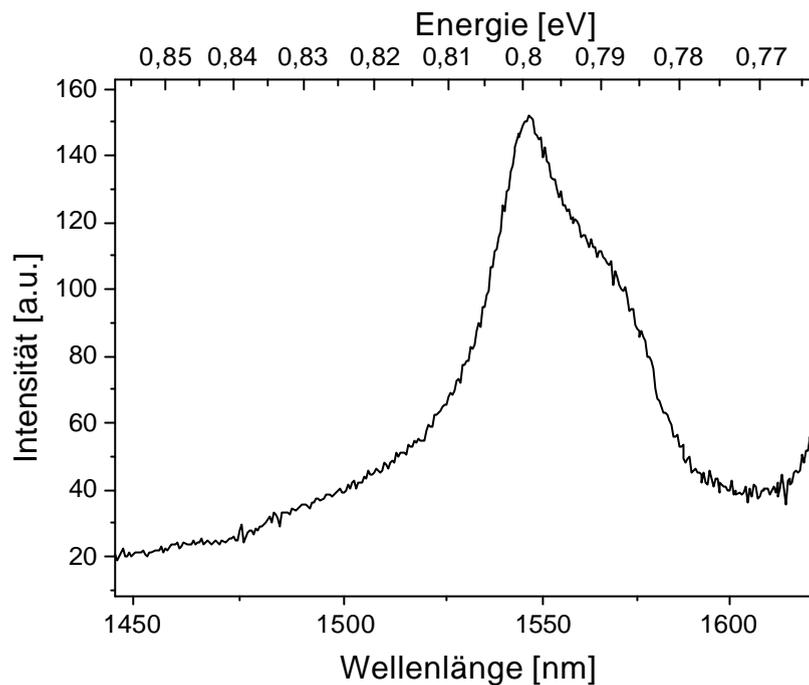


**Bild 72: IR-Spektrum der bei 1000 °C 16 Stunden verdichteten aluminium- und erbiumdotierten Schicht. Die Schichtdicke beträgt 908 nm. Als Referenz diente ein unbeschichteter Wafer.**

Der OH-Gehalt der 16 h bei 1000 °C verdichteten Schicht berechnet sich aus obigem Spektrum zu 0,082 mol/l. Eine Umrechnung des OH-Gehaltes in ppm kann nur bei der Kenntnis der Dichte der Schicht erfolgen. Mit der Annahme einer komplett verdichteten Schicht nach einer 16-stündigen Verdichtung bei 1000 °C berechnet sich die Dichte zu 2,494 g/cm<sup>3</sup>. Damit erhält man einen OH-Gehalt von 545,2 ppm. Eine weitere Reduktion des OH-Gehaltes könnte durch eine Verdichtung unter Inertgas erfolgen.

### 5.3.3.3.5 Fluoreszenzuntersuchungen an erbiumdotierten Schichten

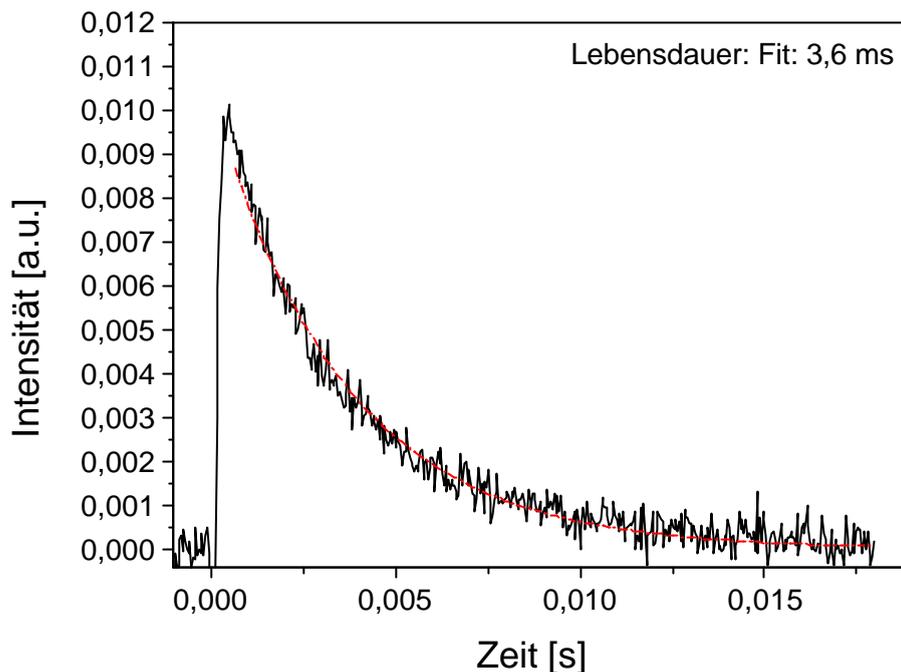
Der Einbau von Erbium<sup>3+</sup> in die Matrix ermöglicht eine lichtverstärkende Wirkung. Zur Bestimmung der Fluoreszenz in der Schicht wurde eine mit Erbiumoxid und Aluminiumoxid dotierte SiO<sub>2</sub>-Schicht (2,5 mol-% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 92,5 mol-% SiO<sub>2</sub>) auf Kieselglasobjektträger mittels Dip-Coating aufgebracht. Die Schicht wurde gemäß des vorgestellten Temperaturprogramms bis 1000 °C verdichtet. Der Fluoreszenzmeßplatz ist im Folgenden näher beschrieben. Die Pumplichtquelle besteht aus einem Neodym-YAG-Laser, der einen optisch parametrischen Oszillator (OPO) pumpt, der Anregungslicht im VIS und NIR zur Verfügung stellt. Die Pulsfrequenz beträgt 10 Hz, die Pulsdauer 8 ns. Die Anregungswellenlänge lag bei 980 nm. Das detektierte Licht wird über einen Monochromator (ARC Acton Research) einem InGaAs-Diodenarray (SI Spectroscopy Instruments) zugeführt. Zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer wurde eine InGaAs-Photodiode mit eingebautem Verteiler und Rauschunterdrückung benutzt. Die maximale Zeitauflösung beträgt 1 µs. Die Proben wurden parallel zum angeregten Strahl, dessen Durchmesser ca. 2 mm betrug, in den Strahlengang gestellt, so daß die Beschichtung im streifenden Einfall angeregt wurde. Die korrekte Ausrichtung der Probe im Strahlengang konnte mit einem IR-Sichtgerät überprüft werden. Senkrecht zum anregenden Strahlengang wird die Fluoreszenz mit einer Sammellinse auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Bei den Proben konnte eine Fluoreszenz beobachtet werden. Folgendes Bild zeigt das Fluoreszenzspektrum einer Schicht mit 2,5 mol-% Erbiumoxid und 5 mol-% Aluminiumoxid.



**Bild 73: Fluoreszenzspektrum einer mit 2,5 mol-% Erbiumoxid und 5 mol-% Aluminiumoxid dotierten SiO<sub>2</sub>-Schicht. Die Anregungswellenlänge betrug 980 nm.**

In dem obigen Bild ist eine Erbium-Emissionsbande mit einem Maximum bei 1545 nm erkennbar.

Die Fluoreszenzlebensdauer der Schicht wurde ebenfalls bestimmt. Zur Bestimmung wurde der Abfall der Fluoreszenzintensität gegen die Zeit aufgetragen. Folgendes Bild zeigt den zeitlichen Abfall.



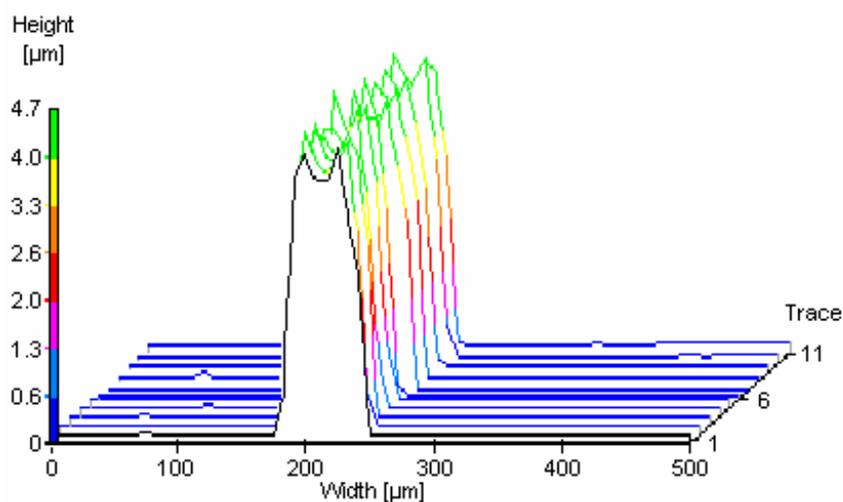
**Bild 74: Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Zeit zur Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer.**

Aus obiger Auftragung der Fluoreszenzintensität gegen die Zeit kann die Fluoreszenzlebensdauer bestimmt werden. Die Fluoreszenzlebensdauer ist definiert als die Zeit, in der die Intensität  $I_0$  auf  $I_0/e$  abfällt. Aus obiger Auftragung und dem Fit berechnet sich die Fluoreszenzlebensdauer zu 3,6 ms. Eine Erhöhung der Fluoreszenzlebensdauer könnte durch eine Erhöhung der Erbiumkonzentration in der Schicht erfolgen. Untersuchungen zur Abhängigkeit der Fluoreszenzlebensdauer von der Erbiumkonzentration könnten eine optimale Erbiumionenkonzentration für eine maximale Fluoreszenzlebensdauer bestimmen. Solche Untersuchungen wären Ausgangspunkt für weiterführende Arbeiten.

#### 5.3.3.4 Direct Laser Writing

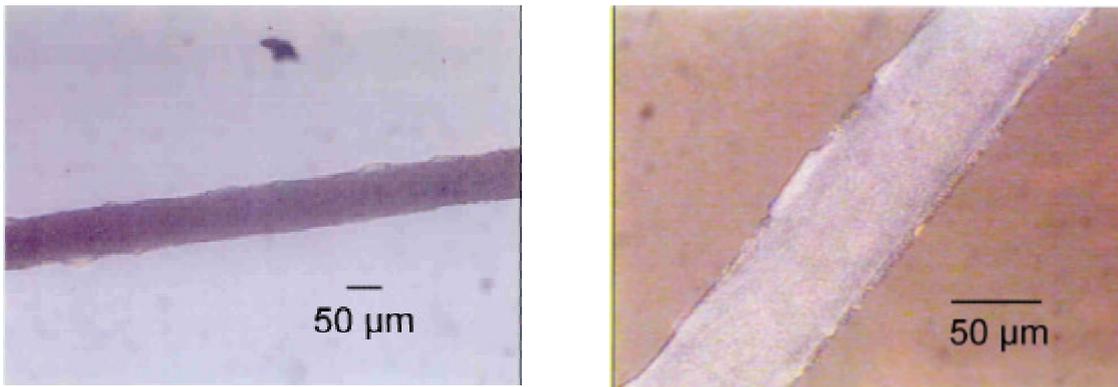
Da sich bei den dotierten Schichten das Problem einer zu geringen Schichtdicke bei der Verdichtung eines kompletten 4" Wafers stellte – es konnten nur Schichtdicken von maximal 2  $\mu\text{m}$  erzielt werden –, es aber lediglich gefordert ist, einen Steg mit den Abmessungen von 5x5  $\mu\text{m}$  zu verdichten, wurden erste Vorversuche zum Direct Laser Writing der dotierten Schichten durchgeführt. Hierzu wurden Schichten mittels Dip-Coating auf  $\text{SiO}_2$ -Objektträger hergestellt und an der Luft vorgetrocknet. Die Schichten wurden mittels Argon-Ionen-Laser

mit unterschiedlichen Laserparametern verdichtet. Hierbei wurde die Wellenlänge, die Laserleistung und die Verfahrensgeschwindigkeit variiert. Nach dem Verdichten wurden die unbehandelten Stellen mit 1 %iger KOH-Lösung im Ultraschallbad entfernt. Die erhaltenen Strukturen wurden nach dem Entfernen der nichtverdichteten Bereiche profilometrisch untersucht. Anschließend erfolgte eine zusätzliche einstündige Verdichtung der Stege im Muffelofen bei 1000 °C, um sicherzustellen, daß die Strukturen komplett verdichtet sind. Folgender Profilometerplot zeigt einen Steg nach der Laserbehandlung und nach der zusätzlichen Verdichtung bei 1000 °C.



**Bild 75: Profilometerplot eines Steges ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ) nach Laserbehandlung (Laserparameter: Single-Line 514 nm, 1,8 W, 0,05 mm/s) und zusätzlicher 1 stündiger Verdichtung bei 1000 °C auf  $\text{SiO}_2$ .**

Nach einer zusätzlichen thermischen Verdichtung bei 1000 °C erhielt man komplett verdichtete Stege mit einer Steghöhe von fast 5 µm und einer Stegbreite von 100 µm. Folgende Bilder zeigen Mikroskopaufnahmen der Stege ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ) nach Laserbehandlung und zusätzlicher 1-stündiger Verdichtung bei 1000 °C auf  $\text{SiO}_2$ .



**Bild 76: Mikroskopaufnahmen eines Steges ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ) nach Laserbehandlung (Laserparameter: Single-Line 514 nm, 1,8 W, 0,05 mm/s) und zusätzlicher 1-stündiger Verdichtung bei 1000 °C auf  $\text{SiO}_2$ .**

In den oben gezeigten Mikroskopaufnahmen konnten keine Risse in der Struktur festgestellt werden.

Diese Versuche zur Laserverdichtung zeigten die Möglichkeit, die organischen Komponenten aus der Schicht zu entfernen, ohne daß die Strukturen eine Reißbildung zeigten. Weiterhin bietet die Laserverdichtung den Vorteil, daß eine größere Steghöhe erreicht werden kann. So konnten mit den optimierten Laserparametern Stege von fast 5 µm rißfrei verdichtet werden. Im Gegensatz hierzu konnte bei der Verdichtung eines komplett beschichteten 4"  $\text{SiO}_2$ -Wafers lediglich eine Schichtdicke von 2 µm rißfrei verdichtet werden. Das Direct Laser Writing zeigte somit die prinzipielle Möglichkeit zur Herstellung von Stegen mit Steghöhen von ca. 5 µm.

### 5.3.3.5 Zusammenfassende Diskussion

Im Vergleich zum vorherigen Kapitel, das die Herstellung von Wellenleitern mittels des Rapid Thermal Processings beschreibt, konnte durch den Einsatz eines organischen Bindemittels und einer Abmischung von Kieselolen mit unterschiedlicher Teilchengröße eine Buffer-Einfachschichtdicke auf Silizium-Wafer von 4 µm erzielt werden. Mit einer Mehrfachbeschichtung erzielte man Schichtdicken von bis zu 6,7 µm rißfrei in optischer Qualität. Die Verdichtung erfolgte hierbei konventionell gemäß eines aus thermoanalytischen Daten entwickelten Temperaturprogramms im Muffelofen. Im Vergleich zur Literatur, wobei die Sol-Gel-Synthese von  $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten von Tetraethoxysilan ausgeht, konnten durch das neuartige Konzept Schichtdicken von

Einfachbeschichtungen erzielt werden, die bis zu 40 mal höher sind. Eine ähnliche Herstellung dicker SiO<sub>2</sub>-Schichten für optische Anwendungen konnte bisher in der Literatur nicht gefunden werden. Mittels spektraler Ellipsometrie wurde die Brechzahl der Beschichtungen bestimmt. Die Brechzahl betrug nach einer 1-stündigen Verdichtung bei 1100 °C  $n_D = 1,475 \pm 0,01$ , was mit der von erschmolzenem SiO<sub>2</sub> übereinstimmt. Nach 1 Stunde Verdichtung bei 1100 °C erhält man vollständig verdichtete Schichten. Im Vergleich zu den SiO<sub>2</sub>-Bufferschichten, die mittels RTA auf Silizium-Wafer aufgetragen wurden, hat man mit der Syntheseroute über die Teilchenabmischung und über den Binderzusatz die Möglichkeit, in einem Beschichtungsvorgang bis zu 4 µm dicke Schichten herzustellen. Dadurch konnte die Zahl der Fehlstellen reduziert werden. Im Gegensatz dazu ist die Schichthomogenität der dicken Einfachschichten im Vergleich zu den Multilayerschichten wesentlich schlechter, was sich durch das Spin-Coating und die anschließende Trocknung begründen lässt. Durch eine neue Syntheseroute konnte das basische SiO<sub>2</sub>-Grundsol mit Aluminiumoxid und Bleioxid für die Anwendung als passive Wellenleiter dotiert werden. Es konnten Dotierungskonzentrationen von 5 mol-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 2,5 mol-% PbO erreicht werden. Ellipsometrische Bestimmungen der Brechzahl der bis zu 2 µm dicken Schichten zeigen nach einer Verdichtung von 1 h bei 1000 °C einen ausreichend hohen Brechzahlhub für eine Wellenleitung im IR. Mittels Prismenkoppler konnte bei 633 nm Wellenleitung nachgewiesen werden. Die Dämpfung konnte zu 0,9 dB/cm bestimmt werden.

Eine zusätzliche Dotierung mit Erbium führte zur Synthese von aktiven wellenleitenden Schichten. Mit dem Solsystem konnten Erbiumoxidkonzentrationen von 2,5 mol-% und Aluminiumoxidkonzentrationen von 5 mol-% erzielt werden. Eine Verdichtung der Schichten bei einer Verdichtungsendtemperatur von 1100°C führte zu einer Entmischung in der Schicht, was durch hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie, die mit energiedispersiver Röntgenstreuung gekoppelt ist, nachgewiesen werden konnte. Eine Reduktion der Verdichtungsendtemperatur und eine Erhöhung der Verdichtungsdauer der Schichten konnte dieses Problem beheben. Eine maximale Schichtdicke von 2 µm konnte erreicht werden. Mittels ellipsometrischen Messungen an den vollständig verdichteten, mit 2,5 mol-% Erbiumoxid und 5 mol-% Aluminiumoxid dotierten Schichten konnte ein Brechzahlhub der dotierten Schichten im Vergleich zu den SiO<sub>2</sub>-Bufferschichten von  $\Delta n = 0,021$  nachgewiesen werden. An den Schichten wurden

Fluoreszenzmessungen durchgeführt. Eine Fluoreszenz bei 1540 nm ist erkennbar. Die Fluoreszenzlebensdauer konnte zu 3,6 ms bestimmt werden.

Erste Versuche zum Direct Laser Writing an den Gelschichten zeigten eine gute Ausgangsbasis für weiterführende Untersuchungen. So konnte eine Steghöhe von bis zu 4,7  $\mu\text{m}$  erzielt werden, was die Möglichkeit bietet, Wellenleiter und Wellenleiterverstärker mit unterschiedlichen geometrischen Dimensionen in einem rationellen Verfahren herstellen zu können.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Das Gesamtziel der Arbeit bestand in der Herstellung von Sol-Gel-Materialien für den späteren Einsatz in der optischen Nachrichtenübertragung. Zu Beginn der Untersuchungen wurde der Einbau von Erbium in organisch-anorganische Nanokompositmaterialien untersucht. Ausgehend von Methacryloxypropyltrimethoxysilan und einem Dimethacrylat konnte ein Matrixmaterial mit der geforderten niedrigen Dämpfung entwickelt werden. Da eine Abschirmung der Erbiumionen von der energiereichen Matrix nötig war, wurde versucht, Erbium als Komplexe in diese Matrix einzubauen. Der Einbau der synthetisierten Erbiumkomplexe gelang, es zeigte sich aber keine Fluoreszenz des hergestellten Materials.

So wurde im zweiten Teil der Arbeit, aufbauend auf den gewonnenen Erkenntnissen zur Herstellung von erbiumhaltigen Nanokompositen, Erbium in phononenarme anorganische Matrices eingebaut. Parallel zu den erbiumdotierten Matrices sollten im Hinblick auf die Herstellung eines kompletten Wellenleiterverstärkers dicke  $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten hergestellt werden. Als Ausgangsbasis für die Synthese der dicken  $\text{SiO}_2$ -Schichten diente ein nanopartikuläres  $\text{SiO}_2$ -Sol, das mittels Spin-Coating und anschließenden Rapid Thermal Annealing durch einen Mehrfachbeschichtungsprozeß bis zu 4  $\mu\text{m}$  dicke  $\text{SiO}_2$ -Schichten ergab. Im Vergleich zu Literaturdaten [26-33] konnte durch die Nanokompositierung eine bis zu 7-fach höhere Einzelschichtdicke erzielt werden. Die Dotierung zum Erzielen eines Brechzahlhubes erfolgte mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid. Die Materialien zeigten eine ausreichende Brechzahldifferenz zwischen Bufferschicht und wellenleitender Schicht, und das Einkoppeln mittels Prismenkoppler gelang. Die Verluste lagen jedoch nicht im Rahmen der Erwartungen, was sich eventuell durch die niedrige Bufferschichtdicke erklären läßt. Bedingt durch die niedrige Einzelschichtdicke waren jedoch bis zu 26 Beschichtungsschritte nötig, um ein Buffer-Core-Schichtsystem mit einer Gesamtschichtdicke von 7,5  $\mu\text{m}$  herzustellen, was das Verfahren teuer und unrentabel macht.

Aufbauend auf diesen Versuchen wurden im dritten Teil der Arbeit  $\text{SiO}_2$ -Bufferschichten und wellenleitende Schichten mittels eines neuartigen Synthesekonzeptes mit dem Ziel, eine höhere Einzelschichtdicke zu erzielen, hergestellt. Die Synthese der Schichten verlief ausgehend von nanopartikulären

SiO<sub>2</sub>-Solen und einer organischen Binderkomponente, die während der thermischen Behandlung der Schichten ausbrennt und die poröse Schicht durch weitere Temperaturbehandlung zu einer vollständig verdichteten Schicht zusammensintert. So gelang die Herstellung von rißfreien SiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Schichtdicke von 6,7 µm durch eine Doppelbeschichtung.

Die Herstellung von dotierten Schichten verlief für passive Bauteile ausgehend von Aluminiumoxid um Bleioxid; für aktive Bauteile wurden die SiO<sub>2</sub>-Sole mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid dotiert. Die entwickelte Syntheseführung erlaubte die Herstellung von dotierten Schichten mit 5 mol-% Aluminiumoxid und 2,5 mol-% Bleioxid bzw. Erbiumoxid. Durch die eingebrachten Dotierungsreagentien konnte ein ausreichend hoher Brechzahlhub zwischen dotierter Schicht und Bufferschicht erreicht werden. Die maximal erzielbare Einzelschichtdicke der dotierten Schichten lag im Bereich von 2 µm. An den mit Aluminiumoxid und Bleioxid dotierten Schichten konnten Dämpfungsmessungen mittels Prismenkoppler bei 633 nm angefertigt werden, die eine Dämpfung von < 2dB/cm ergaben, was im Rahmen der Erwartungen lag. Die mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid dotierten Schichten zeigten Fluoreszenzen bei 1540 nm mit einer Fluoreszenzlebensdauer von bis zu 3,6 ns. Diese Versuche ergeben, daß sich die hergestellten Materialien prinzipiell für eine Anwendung als Wellenleiter und Wellenleiterverstärker eignen. Die Vorteile der Materialein liegen in der einfachen chemischen Synthese und der Möglichkeit, Sole mit unterschiedlichen Dotierungsreagentien und mit hohen Dotierungsgraden synthetisieren zu können. Ein weiterer Vorteil liegt in der relativ hohen Einzelschichtdicke, die erreicht werden konnte.

Erste Versuche zum Direct Laser Writing von luftgetrockneten Gelschichten zeigten ermutigende Ergebnisse. So konnten mit optimierten Laserparametern rißfreie Stege von bis zu 4,6 µm erhalten werden. Diese Verdichtungsmethode könnte zur Herstellung von Streifenwellenleitern und auch Y-Verzweigern angewendet werden, was mit den entwickelten Materialien ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von optischen Komponenten darstellt.

## 7 MATERIALIEN UND METHODEN

### 7.1 Chemikalienverzeichnis

Substanz	Bezugsquelle
Methacryloxypropyltrimethoxysilan	Fluka
Triethylenglycoldimethacrylat	Röhm
Tetraethylenglycoldimethacrylat	Röhm
Bisphenol-A-bis(2-hydroxypropyl-methacrylat)	Röhm
Diurethandimethacrylat	Röhm
1,12-Dodecandioldimethacrylat	Röhm
1,3-Butandioldimethacrylat	Röhm
1,4-Butandioldimethacrylat	Röhm
Irgacure 184	Ciba-Geigy
Acetessigsäureallylester	Merck
Methacrylsäure	Fluka
Erbiumchloridhexahydrat	Aldrich
Erbiummethoxyethanol in Methanol	Aldrich
Erbiumacetat	Aldrich
Erbiumnitratpentahydrat	Aldrich
Butyllithium	Fluka
Orthoameisensäuretrimethylester	Fluka
Zircontetrapropylat	Aldrich
Titanisopropylat	Fluka
Aluminiumsekundärbutylat	Fluka
Tetraethoxysilan	Aldrich

Kieselzol 300/30%	Bayer
Kieselzol Levasil VPAc 4039	Bayer
Kieselzol Levasil VPAc 4038	Bayer
Polyvinylalkohol Moviol 18-88	Höchst
N-Aminopropylaminoethyltrimethoxysilan	ABCR
Bleinitrat	Fluka

Lösemittel	Bezugsquelle
Isopropanol	sds
Tetrahydrofuran	Fluka
Ethanol	Brennerei Eckers
2-Propanol	sds
1-Propanol	Fluka
Dimethylsulfoxid	Fluka
n-Pentan	Fluka

Hilfsschemikalien	Bezugsquelle
wäßrige Ammoniaklösung 25 %	Fluka
HCl konz	Fluka
HNO <sub>3</sub> 1 mol/l	Fluka
HCl 0,1 mol /l	Fluka
HNO <sub>3</sub> konz	Fluka
HF 5%	Fluka

## 7.2 Geräte

Bezeichnung: Gerätename /Typ	Bezugsquelle
UV-Bank Beltron	Beltron
UV-VIS-NIR-Spektrometer Omega	Bruins Instruments
IR-Spektrometer FTIR-IFS-66v	Bruker
Transmissionselektronenmikroskop JEM-2000CX	JEOL
Röntgendiffraktometer D 500	Siemens
Hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop JSM	JEOL
Differentielle Thermoanalyse STA 501	Bähr
Flash Annealer SHS 200MA	AST
Interferometrische Schichtdickenmessung FTP 500	Sentech
Spektralellipsometer ES4G	Sopra
Spin-Coating Geschlossene Spin-Coating-Apparatur	Süß

---

Offene Spin-Coating Apparatur	Convag
Profilometer	Tencor
Dip-Coating Dip-Coating-Apparatur	mech. Werkstatt INM

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Bergmann-Schäfer; Lehrbuch der Experimentalphysik, Band: Optik, Springer-Verlag, Berlin, 1990
- 2 Y. Suematsu, K. Iga; Introduction to optical fiber communications, J. Wiley and Sons, 1982
- 3 D. Jansen; Optoelektronik (1993), Vieweg-Verlag
- 4 P. Geittner; Phys. in uns. Zeit 19 (2) (1988) 37
- 5 N. Keil, B. Strebel, H. Yao; in Micro System Technologies 90, ed. H. Reichl, Springer Verlag
- 6 N. Keil, B. Strebel, H. Yao, C. Zawadzki, W. Hwang; SPIE, Vol. 1774 (1992) 130
- 7 F. Pozzi, S. Morasca, C. DeBernardi, A. Schlösser, T. Tschudi, W. Frank; Proc. 7<sup>th</sup> Eur. Conf. On Int. Opt. (ECIO 95) Paper TuC2
- 8 H. Weber, W. Tomlinson, E. Chandross; Opt. and Quant. Electr. 7 (1975) 465
- 9 B. Boutevin, A. Rousseau, D. Bosc; Fiber and Integrated Optics 13 (1995) 309
- 10 W. Groh, D. Lupo, H. Sixl; Adv. Mater. 11 (1989) 366
- 11 H. Schmidt, H. Krug, N. Merl; Proceedings Topical Meeting on intelligent Glasses, Venezia, 1991
- 12 H. Krug, F. Tiefensee, P.W. Oliveira, H. Schmidt; SPIE 1785, Sol-Gel-Optics II (1992)
- 13 H. Schmidt *et al* in: Hommage to Galileo, Ed. P. Mazzoldi, Coll. of Invited Papers
- 14 K. Shuto *et al*: Electronic Letters 29, Iss 2, (1993) 139
- 15 S. Takahashi; Adv. Mater. 5 (3) (1993) 187
- 16 G. Nykolak *et al*; IEEE Photonics Technology Letters 5, No 9 (1993) 1014
- 17 H. Schneider; Mat. Res. Soc. Symp. 244 (1992) 337
- 18 K Arai *et al*; J. Appl. Phys. 59 (10) (1986) 3430
- 19 N. Sanford, K. Malone, D. Larson R. Hickernell; Optic Letters 16, No. 15 (1991) 1168
- 20 A. Polman *et al*; J. of Appl. Phys. 70, Iss. 7 (1991) 3778

- 21 S. Takahashi; *Adv. Mater.* No. 3 (1993) 187
- 22 S. Zemon *et al*; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 172 (1990) 335
- 23 W. J. Miniscalco *et al*; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc* 172 (1990) 329
- 24 M. J. Weber; *J. of Non-Cryst. Sol.* 123 (1990) 208
- 25 R. Roncone, L. Wellerbrophy, I. Weisenbach; *J. of Non-Cryst. Sol.* 128 (2) (1991) 111
- 26 A. S. Holmes, R. R. A. Syms; *DRAL* (1994); Oxfordshire, England
- 27 A. S. Holmes, R. R. A. Syms, M. Li, M. Green; *Appl. Opt.* 32(25) (1993) 4916
- 28 R. A. Syms; *J. of Non-Cryst. Solids* 167 (1994) 16-20
- 29 R. Syms, V. Schneider, W. Huang, A. Holmes; *Electronic Letters* Vol. 31 No. 21 (1994) 1833
- 30 A. Holmes, R. Syms; *Adv. Sci. And Technol.* 11 (1995) 73
- 31 R. Syms, A. Holme;: *IEEE Photonics Technol. Lett.* Vol. 5 No. 9 (1993) 1077
- 32 R. Syms; *J. of Non-Cryst. Sol.* 167 (1994) 16
- 33 R. Syms, A. Holmes; *J. of Non-Cryst. Sol.* 170 (1994) 223
- 34 F. Lange; *Proc. of the interantional Symp. on Molecular Level Designing of Ceramics*, p. 14 (1991) Nagoya, Japan
- 35 R. Roncone., L. Weller-Brophy, B Zelinski in *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, ed. D. Uhlmann, D. Ulrich, New York, John Wiley & Sons, 1992
- 36 L. Weisenbach B. Zelinski, J. O'Kelly, R. Roncone, J. Burke; *Proc SPIE* 1590 (1991) 50
- 37 L. Yang, S. Saavedra, N. Armstrong, J. Hayes; *Anal. Chem.* 66, (1994) 1254
- 38 D Taylor, B. Fabes; *J Non-Cryst. Sol.* 147&148 (1992) 457
- 39 M. Guglielmi, P. Colombo, L. Manchinelli; *J. Non-Cryst. Sol.* 147&148 (1992) 641
- 40 B. Fabes, B. Zelinski *et al*; *SPIE* Vol. 17 (1992) 227
- 41 Y. Katayama, E. Ando, T. Kawaguchi; *J. of Non-Cryst. Sol.* 147 & 148 (1992) 437
- 42 T. Parrill; *J. Mater. Res.* Vol. 9, No. 3 (1994) 723
- 43 M Matos, A. Carvalho, R. Almeida; *SPIE* Vol. 1748, *Sol-Gel-Optics II* (1992) 77
- 44 T. Parrill; *J. Mater. Res.* Vol. 7, No. 8 (1992) 2230

- 
- 45 K. Vorotilov, V. Petrovsky, A. Vasiljev; J. of Sol-Gel Sci. and Technol. 2 (1994) 559
- 46 M. Fardad, E. Yeatman, E. Dawnay, M. Green, F. Horowitz; J. of Non-Cryst. Sol. 183 (1995) 260
- 47 F. Horowitz, E. Yeatman, D. Dawnay, A. Farad; SPIE Vol. 2288, Sol-Gel-Optics III (1994) 67
- 48 M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt; SPIE Vol. 1758 Sol-Gel-Optics II (1992) 125
- 49 M. Weber; Handbook on the Chemistry and Physics of Rare Earths; K. A. Gschneidner and L. Eyrind Ed. ; North Holland Publishing Company, Amsterdam Vol 4 (1976) 91
- 50 L. Riseberg, Weber M; Progress in Optics; E. Wolf Ed. North Holland, Amsterdam (1976) Vol. XIV, 91
- 51 K. Yatsimirskii, N. K. Davidenko; Coord. Chem. Rev. 27 (1979) 223
- 52 W. Miniscalco in Rare Earth doped fiber Laser and Amplifiers, ed. M Dignonner, M. Dekker (1993)
- 53 P. Sharma, A. van Doorn, A. Staring; European Pat. Nr. 0622878A1
- 54 N. E. Wolff, R. J. Pressley; Appl. Phys. Lett. Vol. 2 No. 8 (1963) 152
- 55 E. Huffman; Phys. Lett. Vol. 7 No. 4 (1963) 239
- 56 J. I. Dulebohn *et al*; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 180 (1990) 733
- 57 R. B. Lessard, K. A. Berglund, D. G. Nocera; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 155 (1989) 119
- 58 O. A. Gansow *et al*; United States Patent No. 4 257 995
- 59 C. Sanchez. B. Lebeau, B. Viana; SPIE Vol. 2288 Sol-Gel-Optics III (1994) 227
- 60 B. Viana, N. Koslova, P. Aschehoug, C. Sanchez; J. Mater. Chem. 5(5) (1995) 719
- 61 N. Koslova, B. Viana, C. Sanchez; J. Mater. Chem. 3(1) (1993) 111
- 62 L. Matthews, E. Knobbe; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 286 (1993) 259
- 63 E. Bescher: J. Mackenzie, T. Ohtsuki, N. Peyghambarian; MRS Vol 351 (1994) 135
- 64 J. Dulebohn *et al*; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 180 (1990) 733
- 65 M. Genet, V. Brandel. M. Lahalle, E. Simoni; SPIE Vol. 1328 Sol-Gel-Optics (1990) 194

- 66 R. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P Mutin, A. Vioux; J. of Non-Cryst. Sol. 146 (1992) 301
- 67 S. Yuh, E. Bescher, F. Babonneau, J. Mackenzie; Mat. Res. Soc. Proc. 346 (1994) 278
- 68 S. Yuh, E. Bescher, J. Mackenzie; SPIE Vol 2288 Sol-Gel-Optics III (1994) 249
- 69 T. F. Morse *et al*; J. of Non-Cryst. Sol. 129 (1991) 93
- 70 G. Veith; Micro System Technologies 90, H. Reich Ed., Springer Verlag
- 71 A. Bulou *et al*; J. of Non-Cryst. Sol. 161 (1993) 231
- 72 R. Tumminelli, B. Mc. Collum, E. Snitzer; J. of Lightwave Technol. 8(11) (1990) 1680
- 73 B. Jacquier *et al*; J. of Non-Cryst. Sol. 161 (1993) 241
- 74 B. Pedersen, W. J. Miniscalco, R. S. Quimby; IEEE Phot. Techn. Lett. 4(5) (1992) 446
- 75 Y. Miyajima, T. Sugawa, Y. Fukisaku; Electron. Lett. 27 No. 19 (1991) 1706
- 76 K. Arai *et al*; J. Appl. Phys. 59 (19) (1986) 3430
- 77 S. C. Goh; J. of Non-Cryst. Sol. 161 (1993) 277
- 78 Y. Yang, A. Faber; H. de Waal; Opt. Commun. 141 ( 1998) 345
- 79 P. Santa-Cruz *et al*; J. of Non-Cryst. Sol. 190 (1995) 238
- 80 F. Auzel, K. E. Liinska-Kalita, P. Santa-Cruz; Optical Materials 5 (1996) 75
- 81 J. Shmulovich, A. Wong, Y. Wong, P. Becker, A. Bruce, R. Adar; Elec. Lett. 28(13) (1992) 1181
- 82 E. A. J. Pope, J. D. Mackenzie; J. of Non-Cryst. Solids 106 (1988) 236
- 83 W. Moreshead, J. L. Nogue, R. Krabill; J. of Non-Cryst. Sol. 121 (1990) 267
- 84 R. Almeida, X. Orginac, D. Barbier; J. of Sol-Gel-Sci. and Technol. 2 (1994) 465
- 85 T. Fujiyama *et al*; J. of Non-Cryst. Sol. 135 (1991) 198
- 86 I. M Thomas, S. A. Payne, G. D. Wilke; J. of Non-Cryst. Sol. 151 (1992) 183
- 87 T. Fujiyama, M. Hori, M. Sasaki; J. of Non-Cryst. Sol 121 (1991) 273
- 88 I. Thomas, S. Payne, G. Wilke; SPIE, Sol-Gel-Optics II 1786 (1992) 622
- 89 M. Laczka; J. Am. Ceram. Soc. 74 (8) (1991) 1961

- 
- 90 F. Wu *et al*; *Mat. Res. Bull.* 28 (1993) 637
- 91 D. Moutonnet *et al*; *Mat. Sc. Eng. B9* (1991) 455
- 92 J. Bouaziz, D. Bourret, A. Sivade, C. Grill; *J. of Non-Cryst. Sol.* 145 (1992) 71
- 93 K. Sun, W.-H. Lee, W. M. Risen Jr; *J. of Non-Cryst. Sol.* 92 (1987) 145
- 94 A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, J. Mugnier; *Opt. Comm.* 111 (1994) 345
- 95 A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier; *J. of Non-Cryst. Sol.* 202 (1996) 16
- 96 R. Almeida, H. Vasconcelos; *Fundamen. of Glass Sci. and Technol.* (1997) 110
- 97 M. Benatsou, M. Bouazaoui; *Opt. Commun.* 137 (1997) 143
- 98 S.P. Mukherjee, J. Zarzycki, J. P. Traverse; *J. of Mat. Sci.* 11 (1976) 341
- 99 D. Arbeck; *Diplomarbeit*, 1997, Universität des Saarlandes
- 100 A. Gier; *Diplomarbeit*, Universität des Saarlandes, 1996
- 101 K. Yatsimirskii, N.K. Davidenko; *Coord. Chem. Rev.* 27 (1979) 223
- 102 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart
- 103 R.C. Mehrotra, J.M. Batwara; *Inorg. Chem.* Vol 9 no. 11 (1970) 2505
- 104 J. M. Batwara, U. D. Tripathi, R. K. Mehrotra, R. C. Mehrotra; *Chemistry and Industrie* 6 (1966) 1379
- 105 U. Tripathi, J. M. Batwara, R. C. Mehrotra; *J. Chem. Soc. (A)* (1967) 991
- 106 A. Merbach, M. Pitteloud, P. Jaccard; *Helv. Chim. Acta* 55(1) (1972) 44
- 107 L. M. Brown, K. S. Mazdiyasi; *Inorg. Chem.* Vol. 9, No 12 (1970) 2783
- 108 L. M. Brown; K. S. Mazdiyasi; *Anal. Chem.* 41 (1969) 1243
- 109 D. C. Bradley, C. T. Holloway; *Offic. Dig. J. Paint Technol. Eng.* 37 (1965) 487
- 110 D.L. Wood, E.M. Rabinovich; *J. of Non-Cryst. Sol* 82 (1986) 171
- 111 Gmelin; *Handbuch*; Sc, Y, La-Lu D3, Coordination compounds
- 112 G. Jonschker; *Promotion*, 1998, Universität des Saarlandes
- 113 G. W. Scherer; *Proc. of the 8<sup>th</sup> International Symposium on Glasses and Ceramics from Gels*, 1995

- 114 C. J. Brinker, G. W. Scherer; Sol-Gel-Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing, Academic Press, Boston, San Diego, New York
- 115 A. Appen; Ber. Akad. Wiss. UdSSR 69 (1949) 841
- 116 A. Appen, Travaux du IV<sup>e</sup> congrès international du verre; Paris (1956) 36
- 117 A. Moulssen, J. Roberts; Trans. Brit. Ceram. Soc. 59 (1960) 388
- 118 H. Ebdorff-Heidepriem, D. Ehrt; Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 68 (5) (1995) 139
- 119 R. Clasen, Habilitation, 1989, RWTH Aachen
- 120 N. Suyal; private Mitteilung
- 121 A. Frantzen; Untersuchungen zur Promotion, 1996
- 122 M. Mills: Dow Chemicals, Technical Processing Guide
- 123 A. Berni, A. Frantzen, M. Mennig, H. Schmidt; Final report Projekt TIFIO, Mai 2000
- 124 F. Galeener, G. Lucovsky; Phys. Rev. Lett., 37 (22) 1976, 1474
- 125 H. Scholze; Glas, Natur, Struktur, Eigenschaften, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977
- 126 T. Lakatos, L. Johansson, B. Simmingsköld; Glass Technol. 13 (1972) 88-95
- 127 K. Nabil; Technisches Handbuch/Dokumentation: Meßplatz zur Dämpfungsmessung an planaren Wellenleitern INM intern, 1994