

Cienkowarstwowy czujnik światłowodowy oraz sposób wykonania cienkowarstwowego czujnika światłowodowego

Przedmiotem wynalazku jest cienkowarstwowy czujnik światłowodowy z dwuwarstwową powłoką dielektryczną, zwłaszcza czujnik przeznaczony do wykrywania i pomiaru koncentracji analitów chemicznych i biologicznych, oraz sposób wykonania cienkowarstwowego czujnika światłowodowego z dwuwarstwową powłoką dielektryczną.

Szybko rozwijające się liczne dziedziny przemysłu, inżynierii i nauki wymagają nowych sposobów prowadzenia pomiarów i sprawowania kontroli nad różnorodnymi parametrami. Są to m.in. parametry środowiska/otoczenia (których pomiar pozwala na ocenę np. czystości środowiska lub bezpieczeństwa procesów przemysłowych), parametry procesów zachodzących naturalnie lub parametry prowadzonych procesów technologicznych. Wymienione przykładowe zastosowania w sposób oczywisty nie wyczerpują opisu istniejącego zapotrzebowania na wykorzystanie czujników światłowodowych. Wiadomo jednak, że rola i znaczenie takich czujników na świecie stale rosną, a co się z tym wiąże rośnie także i zapotrzebowanie na nie. Rośnie przy tym zapotrzebowanie zarówno na czujniki, które pozwalają na przeprowadzanie indywidualnych pomiarów, jak również na takie, które umożliwią nieprzerwany, ciągły w czasie rzeczywistym monitoring parametrów.

Znane czujniki światłowodowe są wykonywane w oparciu o światłowody z różnego rodzaju materiałów. Zdecydowanie najczęściej jest to szkło krzemionkowe (zwane też kwarcowym), ale wykonuje się je także w oparciu o inne materiały, jak np. polimery, szkło chalkogenkowe, polikrystaliczne halogenki srebra, szkła fluorocyrcjonianowe, szkła fluoroglinianowe lub monokrystaliczny szafir.

Czujniki te mają różne konstrukcje i wytwarzane są różnymi sposobami. Czujniki światłowodowe można podzielić zasadniczo na tzw. czujniki wewnętrzne

(z przetwarzaniem wewnętrznym) i zewnętrzne (z przetwarzaniem zewnętrznym). W tych pierwszych światłowód transmituje promieniowanie a zarazem następuje w nim modulacja promieniowania, w odpowiedzi na oddziaływanie z otoczeniem (czyli detekcję wybranych parametrów otoczenia). W tych drugich światłowód jedynie transmituje promieniowanie, którego modulacja następuje poza światłowodem.

W przypadku wewnętrznych czujników światłowodowych promieniowanie oddziałuje z otoczeniem poprzez zdefiniowany obszar czynny (obejmujący określony odcinek lub cały światłowód). Oddziaływanie z otoczeniem promieniowania transmitowanego w światłowodzie jest często wywoływane specjalnie/celowo wprowadzaną modyfikacją/zaburzeniem toru transmisyjnego. Wśród wewnętrznych czujników światłowodowych istnieje też duża grupa obejmująca czujniki, których powierzchnie zewnętrzne światłowodu w odcinku oddziałującym z otoczeniem są pokryte cienką powłoką specjalnie dobranego materiału, której obecność wpływa na właściwości optyczne czujnika – są to tzw. cienkowarstwowe czujniki światłowodowe. Podstawowymi parametrami takich cienkich powłok, które muszą być precyzyjnie dobrane do zaplanowanej konstrukcji czujnika, są ich odpowiednie właściwości optyczne (tzn. zespolona przenikalność elektryczna, zespolony współczynnik załamania) oraz grubość. Jednym z rodzajów cienkowarstwowych czujników światłowodowych są czujniki, których powłoki wykonane są z dielektryków.

Znane są m.in. czujniki światłowodowe z cienkimi powłokami dielektrycznymi. Wśród nich znane są m.in. czujniki, które działają w oparciu o efekt rezonansu modów stratnych (LMR) oraz takie, które działają w oparciu o strukturę siatki długookresowej (LPG). Za pomocą powłoki dielektrycznej odpowiedź czujnika jest inicjowana (w czujnikach LMR) lub w sposób celowy modyfikowana (w czujnikach LPG).

W znanych czujnikach tego typu (tzn. czujnikach światłowodowych z cienkimi powłokami dielektrycznymi) cienkowarstwowe powłoki dielektryczne wpływające na właściwości optyczne czujnika są zasadniczo wykonywane z

jednej warstwy nominalnie jednorodnego materiału. Tzn. w przypadku powłok dielektrycznych jest to pojedyncza warstwa dielektryka, przeważnie tlenku metalu lub azotku metalu. Powłoki te są wytwarzane są z pomocą różnych technik osadzania cienkich warstw, dominuje tu osadzanie z użyciem prekursorów chemicznych w fazie gazowej (CVD, ALD) a także fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD).

W publikacji: Kosiel Kamil, et al., „Tailoring properties of lossy-mode resonance optical fiber sensors with atomic layer deposition technique” *Optics and Laser Technology* 102 (2018): 213-221 opisano sposób wykonania w obszarach czynnych czujników światłowodowych powłok złożonych z dwóch różnych warstw dielektrycznych (azotku krzemu (Si_xN_y) i tlenku tantalu (Ta_xO_y)). W opisanym sposobie, powłokę nakładano dwuetapowo. Najpierw nałożono pierwszą warstwę o wstępnie określonej grubości, wykonano pomiary odpowiedzi czujnika, a dopiero później nałożono warstwę drugą. Opisany sposób stwarza możliwość wykonania drugiej warstwy dokładnie o takich parametrach, które określono wstępnie za pomocą narzędzia teoretycznego, jakim jest modelowanie odpowiedzi czujnika, na podstawie wyniku pomiaru odpowiedzi czujnika pokrytego pierwszą warstwą. Tzn. według tego sposobu możliwe jest otrzymanie pełnej/kompletnej powłoki realizującej zaplanowaną odpowiedź czujnika – co najmniej w zakresie położenia sygnałów rezonansowych na osi długości fali - po osadzeniu obu warstw składowych tej powłoki, to jest Si_xN_y i Ta_xO_y . Natomiast w publikacji: Kosiel Kamil, et al., „Alkali-resistant low-temperature atomic-layer-deposited oxides for optical fiber sensor overlays” *Nanotechnology* 29 (2018) 135602 (13 pp) wykazano, że powierzchnie warstw dielektrycznych, Ta_xO_y , Hf_xO_y , Zr_xO_y , wykonanych metodą ALD w odpowiednich warunkach są hydrofilowe (tj. mają kąt zwilżania w wodzie mniejszy niż 90°), co pozwala na ich funkcjonalizację metodą silanizacji. Jednocześnie wykazano, że warstwy te są odporne na działanie środowiska zasadowego (co najmniej do pH o wartości 9), co pozwala na usuwanie warstwy funkcjonalizacji wykonanej metodą silanizacji (regenerację

powierzchni wyjściowej dielektryka pokrywającej czujnik) i ponowne nałożenie świeżej warstwy funkcjonalizacji, a następnie na powtórne wykonanie pomiaru za pomocą tego samego czujnika. Natomiast w publikacji: Piestrzyńska Monika, et al., „Ultrasensitive tantalum oxide nano-coated long-period gratings for detection of various biological targets” *Biosensors and Bioelectronics*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.006> opisano przeprowadzanie regeneracji takiej powłoki czujnika celem przygotowania go do wykonania kolejnych pomiarów oraz opisano możliwość wielokrotnego wykonywania pomiarów z użyciem tego samego czujnika.

Reasumując, powłoki pełniące rolę optyczną w czujnikach światłowodowych standardowo wykonuje się z pojedynczej warstwy dielektryka, ale znany jest sposób wykonania powłoki dielektrycznej dwuwarstwowej, gdzie pierwszą nakładaną na rdzeń światłowodu warstwą jest warstwa Si_xN_y a drugą warstwą jest warstwa Ta_xO_y .

Celem wynalazku jest opracowanie taniego, cienkowarstwowego czujnika światłowodowego, przeznaczonego do wykrywania i pomiaru koncentracji analitów chemicznych i biologicznych, oraz sposób wykonania tego czujnika.

Cienkowarstwowy czujnik światłowodowy według wynalazku ma na rdzeniu lub na płaszczu światłowodu w obszarze czynnym czujnika, dwuwarstwową powłokę dielektryczną, a warstwą wewnętrzną powłoki jest warstwa Si_xN_y . Warstwa wewnętrzna powłoki ma grubość co najmniej 10 nm, natomiast warstwa zewnętrzna powłoki, którą jest warstwa Hf_xO_y lub warstwa Zr_xO_y lub warstwa Ta_xO_y , ma grubość co najmniej 1 nm. Przy czym współczynnik załamania każdej z warstw powłoki dielektrycznej jest większy niż współczynnik załamania rdzenia włókna światłowodowego.

W sposobie według wynalazku, dwuwarstwową powłokę dielektryczną której warstwa wewnętrzna jest warstwą Si_xN_y , osadza się na rdzeniu lub płaszczu włókna światłowodowego. W sposobie tym, warstwę wewnętrzną o grubości co najmniej 10nm osadza się w temperaturze nie wyższej niż 200°C metodą PECVD,

a po osadzeniu tej warstwy prowadzi się osadzanie metodą ALD zewnętrznej warstwy powłoki z Hf_xO_y lub z Zr_xO_y lub z Ta_xO_y o grubości co najmniej 1 nm, przy czym osadzanie prowadzi się w temperaturze nie wyższej niż 150°C , stosując, korzystnie tetrakis(etylometyloamino)hafn (IV) jako prekursor hafnu, tetrakis(etylometyloamino)cyrkon (IV) jako prekursor cyrkonu, pentachlorek tantalum jako prekursor tantalum, wodę dejonizowaną jako prekursor tlenu oraz argon o czystości 6N jako gaz nośny.

Czujnik według wynalazku ma powłokę dielektryczną, która może być funkcjonalizowana metodą silanizacji i dodatkowo może podlegać regeneracji a dzięki temu czujnik może być czujnikiem wielokrotnego użytku co znacznie obniża koszty eksploatacji. Dodatkowo, sposób wykonania powłoki za pomocą dwóch różnych technik osadzania powoduje obniżenie kosztu wytwarzania czujnika oraz czasu wytwarzania czujnika.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony na przykładzie cienkowarstwowego czujnika światłowodowego LMR z powłoką dwuwarstwową, przeznaczonego do pomiaru stężenia białka w środowisku wodnym.

Przykładowy czujnik wykonany jest na włóknie światłowodowym, którego oryginalna średnica wynosiła $840\ \mu\text{m}$. Na włóknie tym znajduje się obszar czynny o długości 25 mm. W obszarze tym usunięto polimerowy płaszcz światłowodu (*cladding*) 3 wraz z zewnętrzną polimerową osłoną (*outer polymer coating, jacket*) 4, odsłaniając rdzeń (*core*) 5 światłowodu. Na tym odcinku światłowodu, bezpośrednio na rdzeniu światłowodu, który ma średnicę $400\ \mu\text{m}$ znajduje się dielektryczna powłoka, o grubości 460 nm. Powłoka ta składa się z leżącej bezpośrednio na rdzeniu 5 warstwy wewnętrznej 2 o grubości około 410 nm wykonanej z Si_xN_y oraz z leżącej na warstwie 2 warstwy zewnętrznej 1 o grubości 50 nm wykonanej z Hf_xO_y (ale może to być również warstwa Zr_xO_y lub Ta_xO_y o nieco mniejszej, lecz określonej ściśle grubości). Przy czym każda z warstw powłoki ma współczynnik załamania większy niż współczynnik załamania rdzenia światłowodu (a ściśle: wartość części rzeczywistej współczynnika załamania w zakresie promieniowania widzialnego).

Według przykładowego sposobu dla wykonania tego czujnika najpierw przeprowadzono teoretyczną analizę odpowiedzi spektralnej (zależności natężenia promieniowania transmitowanego przez włókno w funkcji długości fali) dla zakresu współczynników załamania środowiska zewnętrznego od 1 do 1,45, wybranego zgodnie z zapotrzebowaniem aplikacyjnym, którym było wykonanie biosensora z powłoką dwuwarstwową pokrywającą rdzeń światłowodu a zbudowaną z Si_xN_y (warstwa wewnętrzna) i Hf_xO_y (warstwa zewnętrzna) i mającego sygnał rezonansowy w zakresie promieniowania obejmującego promieniowanie widzialne i bliską podczerwień. Po określeniu grubości obu warstw niezbędnej do uzyskania zaplanowanej odpowiedzi spektralnej czujnika, przystąpiono do osadzania dwuwarstwowej powłoki. Najpierw na włóknie światłowodowym typu *polymer-clad silica* (PCS) o średnicy 840 μm zmodyfikowano odcinek o długości 25 mm. Modyfikacja ta polegała na usunięciu z tego odcinka polimerowego płaszcza światłowodu wraz z zewnętrzną polimerową osłoną, w wyniku czego powstał odsłonięty rdzeń o średnicy 400 μm . Na tym odcinku rdzenia osadzono dwuwarstwową dielektryczną powłokę, o grubości 460 nm. Przy czym najpierw, bezpośrednio na rdzeniu, metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej wspomaganego plazmą (PECVD) osadzono warstwę wewnętrzną powłoki o zaplanowanej grubości około 410 nm z Si_xN_y . Osadzanie to prowadzono w temperaturze 200°C z prekursorów chemicznych: silanu (prekursora krzemu) i z amoniaku (prekursora azotu), w urządzeniu do PECVD Oxford Plasmalab 80 Plus, w formie procesu RF PECVD. Włókno światłowodowe było umieszczone na specjalnym uchwycie, w odległości około 5 mm od elektrody. Proces RF PECVD na włóknie poprzedzono przeprowadzoną procedurą trwającego 1 minutę oczyszczania za pomocą plazmy argonowej, a następnie prowadzono właściwy proces osadzania z zastosowaniem następujących parametrów: przepływ SiH_4 500 sccm, przepływ NH_3 50 sccm, moc 50 W, ciśnienie w reaktorze 1,2 Torr. Temperatura elektrody wynosiła 200°C i była kontrolowana podczas całego procesu. Szybkość osadzania warstwy wynosiła około 1,2 nm/s. Następnie włókno z osadzoną warstwą wewnętrzną

wyjęto z reaktora i prowadzono analizę odpowiedzi spektralnej (zależności natężenia promieniowania transmitowanego przez włókno w funkcji długości fali) dla zakresu wartości współczynników załamania środowiska zewnętrznego od 1 do 1,45, wybranego zgodnie z zapotrzebowaniem aplikacyjnym, którym było wykonanie biosensora mającego sygnał rezonansowy w zakresie długości fali obejmującej promieniowanie widzialne i bliską podczerwień. Ustalono zależność położenia sygnałów rezonansowych widma transmisyjnego czujnika na osi długości fali, w funkcji zmian współczynnika załamania środowiska zewnętrznego. Otrzymaną odpowiedź spektralną skonfrontowano z parametrami warstwy uzyskanymi w modelu teoretycznym, który wiąże odpowiedź spektralną czujnika z parametrami warstwy (z jej współczynnikiem załamania oraz grubością) i stwierdzono, że w wyniku przeprowadzonego procesu otrzymano warstwę Si_xN_y o grubości 410 nm i o współczynniku załamania o wartości powyżej 2,1 w zakresie spektralnym 350-900 nm. Na tej podstawie, przy znanej już wartości współczynnika załamania warstwy wewnętrznej i jej grubości określono niezbędną do uzyskania zaplanowanej odpowiedzi spektralnej czujnika, grubość warstwy zewnętrznej (o również wiadomej wartości współczynnika załamania), która dla przykładowego czujnika wynosiła 50 nm. W kolejnym kroku, przystąpiono do osadzania na warstwie wewnętrznej Si_xN_y , zewnętrznej warstwy Hf_xO_y , (ale może to być warstwa również warstwa Zr_xO_y lub warstwa Ta_xO_y o nieco mniejszej, lecz konkretnej grubości, co pozwala na otrzymanie czujnika o zbliżonych właściwościach czujnikowych). Osadzanie warstwy zewnętrznej Hf_xO_y prowadzono za pomocą techniki ALD, w temperaturze 100°C , stosując argon o czystości 6N jako gaz nośny, z prekursorów chemicznych tetrakis(etylometyloamino)hafnu (IV) jako prekursora hafnu i wody dejonizowanej jako prekursora tlenu. Proces osadzania obejmował 345 cykli ALD. Po wykonaniu powłoki powierzchnię powłokę poddano funkcjonalizacji opartej na procesie silanizacji, dla pomiaru stężenia białka w środowisku wodnym.

Wykonanie warstwy wewnętrznej Si_xN_y (osadzanej metodą PECVD) jest zdecydowanie tańsze niż w przypadku warstw Hf_xO_y lub Zr_xO_y lub Ta_xO_y osadzanych metodą ALD. Dodatkowo osadzanie warstwy wewnętrznej metodą PECVD jest o około dwa rzędy wielkości szybsze (nm/s), niż osadzanie warstw Hf_xO_y lub Zr_xO_y lub Ta_xO_y metodą ALD, co znacznie skraca czas wytworzenia powłoki a tym samym czujnika. Zastosowane procesy osadzania są bezpieczne dla trwałości włókna i zapewniona jest kontrolę właściwości optycznych powłoki poprzez kontrolę grubości warstwy wewnętrznej i zewnętrznej oraz gładkości jej powierzchni.

Odpowiednio zaprojektowane i wykonane powłoki dwuwarstwowe mogą być zastosowane również do innych rodzajów czujników światłowodowych, których działanie opiera się na innych efektach niż te, z których korzysta się w czujnikach LMR.

RZECZNIK PATENTOWY

Magdalena Jung

Sieć Badawcza Łukasiewicz -
Instytut Technologii Elektronowej
DYREKTOR


dr inż. Piotr Dumania

Sieć Badawcza Łukasiewicz -
Instytut Technologii Elektronowej
02-668 Warszawa, al. Lotników 32/46
REGON 000038971