

ДИСПЕРСИОННЫЕ ФУНКЦИИ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ¹

А. В. Шилов, П. А. Холов, А. А. Мухаммедмуратов, Д. А. Роговцов, Н. И. Стаськов
(Учреждение образования «Могилевский государственный университет имени А. А. Кулешова»,
кафедра общей физики)

Спектрофотометрическим методом, основанным на измерениях спектров пропускательной способности и отношения отражательных способностей, определены дисперсионные функции показателей преломления и поглощения отожженных золь-гель пленок титаната бария на кварцевых подложках.

Титанат бария (BaTiO_3) является сегнетоэлектрическим материалом, который в кристаллическом и аморфном состоянии имеет перовскитную структуру со спонтанной электрической поляризацией. Такие пленки благодаря уникальным физическим свойствам могут быть использованы в сочетании с оксидом кремния для синтеза одномерных фотонных кристаллов и интерференционных фильтров, микрорезонаторов и микролазеров с высокой добротностью на модах шепчущей галереи [1]. Оптические характеристики кристаллического BaTiO_3 достаточно исследованы [2]. Известно также [3], что такие характеристики аморфно-кристаллических пленок SrTiO_3 , полученных, например, по золь-гель технологии, зависят от состава геля, толщины пленок, материала подложки и температуры термообработки. В данном сообщении обсуждаются результаты интерполяции известными дисперсионными функциями экспериментально полученных зависимостей $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ пленки BaTiO_3 на кварцевой подложке.

Для формирования пленок титаната бария использовались золи на основе $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ и $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Методом центрифугирования с последующей сушкой и термообработкой при 450°C сформированы пленки на кварцевых подложках ($d=3.5$ мм). Морфологический анализ на растровом электронном микроскопе Hitachi S-4800 показал, что пленки являются рентгеноаморфными. С увеличением температуры отжига уменьшается толщина пленки, при этом ее мелкозернистая структура превращается в крупнозернистую структуру.

Спектры эллипсометрических углов $\psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ пленок в диапазоне от 205 нм до 800 нм измеряли на спектральном эллипсометре UVISEL 2 (HORIBA) при углах падения 52° , 55° (рис. 1, кривая 1) и 58° .

¹ Работа выполнена в рамках задания 1.3.03 ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника».

По спектру $\psi(\lambda)$ рассчитывалось отношение отражательных способностей пленок $R_p(\lambda)/R_s(\lambda)=[\operatorname{tg} \psi(\lambda)]^2$. Спектры пропускательных способностей $T(\lambda)$ (рис. 1, кривая 3) этих же образцов измеряли на спектрофотометре Cary-500 при угле падения 0° . Мы допустили, что в указанной спектральной области кварцевые подложки по оптическим характеристикам идентичны плавленому кварцу.

На рисунке 2 приведены спектры $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ (кривые 1 и 2), полученные в результате решения обратной задачи спектрофотометрии, пленки BaTiO_3 , отожженной при 450°C . По этим кривым рассчитаны теоретические спектры $R_p(\lambda)/R_s(\lambda)$ (кривая 2) и $T(\lambda)$ (кривая 4), приведенные на рисунке 1. Уменьшение пропускательной способности пленки, отожженной при более высокой температуре (до 700°C), объясняется увеличением ее показателей преломления в видимой ($400 \text{ нм} < \lambda < 800 \text{ нм}$) области спектра. С этим связано увеличение $R_p(\lambda)$, $R_s(\lambda)$ и $R_p(\lambda)/R_s(\lambda)$. Монотонное убывание кривых 3 и 4 на рисунке 1 при $400 \text{ нм} < \lambda < 800 \text{ нм}$ вызвано нормальной дисперсией показателя преломления (рис. 2, кривые 1, 3, 4) прозрачной ($k(\lambda) \sim 0$) пленки, которая удачно интерполируется формулой Селлмейера (кривая 3) $n(\lambda)=1.742+1.697\cdot\lambda^2/(\lambda^2-193.232^2)$. В области от 205 нм до 298 нм , где расположена полоса собственного поглощения BaTiO_3 , зависимости $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ интерполировали дисперсионными формулами для аморфных материалов (кривые 4, 5).

$$n_f(E) = n_\infty + [B(E - E_g) + C] \left[(E - E_g)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{-1},$$

$$k_f(E) = \begin{cases} f_j (E - E_g)^2 \left[(E - E_g)^2 + \Gamma_j^2 \right]^{-1}, & E > E_g, \\ 0, & E < E_g, \end{cases}$$

$$B = f_j \Gamma_j^{-1} \left[\Gamma_j^2 - (E_j - E_g)^2 \right], \quad C = 2 f_j \Gamma_j (E_j - E_g),$$

$E = 1240\lambda^{-1}$ – энергия фотона в электрон-вольтах (длина волны λ берется в нанометрах). В области «хвоста» Урбаха от 297 нм до 325 нм наблюдается аномальное увеличение $n(\lambda)$. Постоянное значение функции $k(\lambda)$ в области прозрачности, возможно, указывает на потери энергии при рассеянии света на зернистой структуре золь-гель пленок BaTiO_3 . После расчета спектра коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)=4\pi k(\lambda)/\lambda$ появляется возможность на основании экстраполяции Тауца $(\alpha(\lambda)E)^m = B(E - E_g)$ определить E_g – ширину запрещенной зоны BaTiO_3 . Пересечение линейного участка зависимостей $(\alpha(\lambda)E)^m$ с осью E дает оценку $E_g = 4.17 \text{ эВ}$ для $m = 1.5$. Так как $\alpha(\lambda) = \alpha(\lambda_g) \exp[(E - E_g)/E_u]$, то энергию Урбаха $E_u = 0.346 \text{ эВ}$ определили по точке пересечения линейного участка кривой $\ln[\alpha(\lambda)]$ с осью E . Величина m указывает, что поглощение света вызвано не прямозонными переходами электронов. Наличие длинноволнового «хвоста» Урбаха на спектре $k(\lambda)$ может быть связано не только с электронными уровнями в запрещенной зоне, но и с неоднородностями структуры пленок, которые приводят к рассеянию света. Приведенные данные показывают, что спектры $n(\lambda)$, $k(\lambda)$ золь-гель пленок BaTiO_3 в области полосы поглощения интерполируются дисперсионными формулами для аморфных материалов ($205 \text{ нм} < \lambda < 297 \text{ нм}$), Урбаха ($297 \text{ нм} < \lambda < 325 \text{ нм}$) и Селлмейера ($400 \text{ нм} < \lambda < 800 \text{ нм}$).

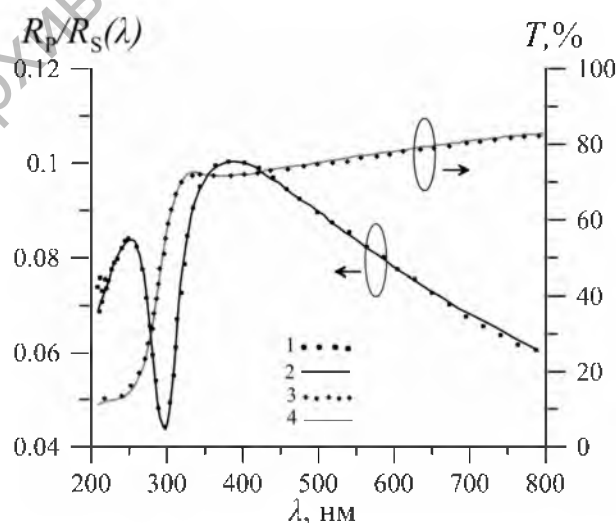


Рисунок 1. Измеренные (1, 3) и рассчитанные (2, 4) спектры $R_p(\lambda)/R_s(\lambda)$ (1, 2) и $T(\lambda)$ (3, 4) пленки

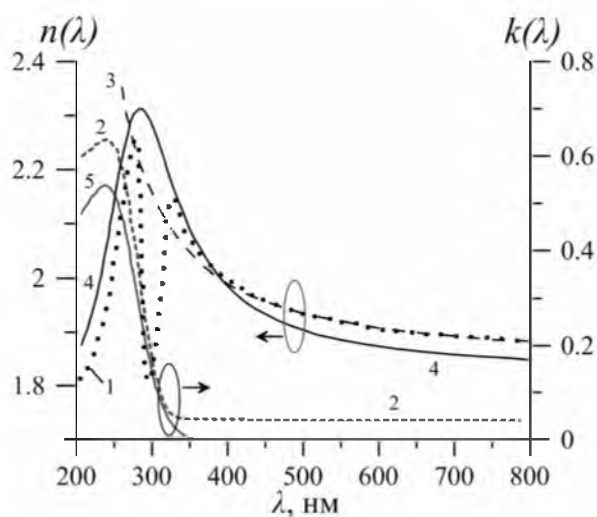


Рисунок 2. Спектры $n(\lambda)$ (1, 3, 4), $k(\lambda)$ (2, 5) пленки

Литература

1. Холов, П. А. Золь-гель синтез и перспективы применения пленок титаната бария / П. А. Холов, М. В. Руденко, Н. В. Гапоненко // Доклады БГУИР. – 2017. – № 4(106). – С. 32–36.
2. Palik, Edward, D. Handbook of optical constants of solids / Edward D. Palik. – Academic press, 1988. – P. 230.
3. Стаськов, Н. И. Оптические характеристики пленок титаната стронция, полученных золь-гель методом / Н. И. Стаськов, А. Б. Сотский, Л. И. Сотская, И. В. Ивапкевич, А. И. Кулак, Н. В. Гапоненко, М. В. Руденко, А. Н. Петлицкий // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, вып. 4. – С. 473–478.