

09,13

## Оптические свойства многослойных пленочных структур $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированных золь–гель-методом

© Н.В. Гапоненко<sup>1,2</sup>, П.А. Холов<sup>1</sup>, К.С. Сукалин<sup>1</sup>, Т.Ф. Райченко<sup>3</sup>, С.А. Тихомиров<sup>3</sup>,  
R. Subasri<sup>4</sup>, K.R.C. Soma Raju<sup>4</sup>, A.B. Мудрый<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>4</sup> Centre for Sol-Gel Coatings, International Advanced Research Centre for Powder Metallurgy and New Materials (ARCI), Balapur, Hyderabad, Telangana State, India

<sup>5</sup> Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

E-mail: nik@nano.bsuir.edu.by

(Поступила в Редакцию 4 июля 2018 г.)

В окончательной редакции 17 августа 2018 г.)

Золь–гель-методом с последовательной термообработкой синтезированы многослойные пленочные структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$ , содержащие до 14 пар слоев. Показано, что синтезированные структуры являются рентгеноаморфными. Продемонстрировано формирование в спектрах пропускания и отражения полос, обусловленных интерференционными эффектами. Для более регулярной структуры показано наличие фотонной запрещенной зоны (полосы непрозрачности) в видимом диапазоне с основным минимумом 636 nm с соответствием экстремумов в спектрах пропускания и отражения. Исследованы дисперсионные характеристики пленок титаната бария, различающихся концентрацией исходных зольей и продемонстрировано увеличение показателя преломления с увеличением концентрации золя. Для золя с концентрацией 60 mg/ml значение показателя преломления составляет 1,88–1,81 в спектральном диапазоне 390–1600 nm. Обсуждаются перспективы золь–гель-технологии формирования структур  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  для нанофотоники и конверторов солнечного излучения.

Работа выполнена при поддержке белорусско-индийского гранта ГКНТ № Ф 17 ИНДГ-001.

DOI: 10.21883/FTT.2019.03.47246.197

### 1. Введение

Интерес к разработке и совершенствованию методов формирования многослойных пленочных структур с периодически меняющимися показателями преломления слоев обусловлен в первую очередь широким спектром прикладных задач, решаемых с использованием таких структур. Многослойные интерференционные покрытия, известные также как брэгговские зеркала или одномерные фотонные кристаллы, с полосой отражения, локализованной в различных областях оптического диапазона, широко используются в лазерной технике и оптическом приборостроении в качестве лазерных зеркал, просветляющих покрытий, интерференционных фильтров и др. Отражающие ИК и пропускающие видимое излучение многослойные покрытия, сформированные на поверхности стекол, представляют значительный интерес для применения в помещениях и автомобилях при изготовлении окон, что особенно существенно в странах с высокой среднегодовой температурой. Компоненты покрытий (слои) могут содержать при этом люминес-

цирующие ионы лантаноидов, излучающие в различных областях спектра. Снижение коэффициента отражения в широкой спектральной области отражения в комбинации с интенсивной люминесценцией инкорпорированных ионов в области чувствительности солнечных элементов используется для повышения эффективности фотопреобразователей с помощью таких покрытий [1].

С другой стороны структуры типа брэгговское зеркало/микрорезонатор с возбужденными ионами/брэгговское зеркало представляют большой интерес для решения фундаментальных проблем исследования спонтанного испускания возбужденных центров свечения в условиях модификации плотности фотонных состояний [2].

Технологии формирования многослойных структур с периодически изменяющимся показателем преломления из различных диэлектрических и полупроводниковых материалов постоянно развиваются. Используется магнетронное и электронно-лучевое испарение [3,4], плазмохимическое газофазное осаждение [5], электрохимическое формирование пористого кремния [6–8] и золь–гель-метод [9–12].

Среди различных методов формирования многослойных покрытий как нелегированных, так и легированных лантаноидами, особый интерес вызывает золь-гель-метод. Метод не требует энергозатратного вакуумного оборудования и, соответственно, может быть реализован на больших площадях при относительно низкой стоимости. Показатель преломления и толщина пленки могут варьироваться путем выбора прекурсора, вязкости и концентрации золя, скорости нанесения, режимов термообработки и других факторов. Для формирования многослойной периодической структуры существенно, чтобы золь не менял своих свойств в течение достаточно длительного времени, так как любые изменения в процессе изготовления структуры влекут неконтролируемые изменения толщин пленок, что в итоге приводит к ухудшению качества многослойной структуры. Представляет интерес развитие золь-гель-технологий формирования многослойных структур высокого качества. Компоненты фотонных кристаллов должны отличаться показателями преломления. Сравнительно высокие значения показателей преломления (около двух) имеют перовскиты — алюмоиттриевые композиты, титанат стронция, титанат бария и др., однако их применение для синтеза фотонных кристаллов в отличие от диоксида титана [9–11] исследовано недостаточно. Значения показателей преломления тонких пленок зависят от способов их получения, режимов термообработки и других факторов.

В настоящей работе приведены результаты анализа оптических спектров пропускания и отражения многослойных пленочных структур титанат бария/оксид кремния ( $BaTiO_3/SiO_2$ ), сформированных золь-гель-методом с использованием центрифугирования и термообработки.

## 2. Методика эксперимента

Для формирования пленок керогеля  $SiO_2$  был приготовлен золь, включающий этанол ( $C_2H_5OH$ ), тетраэтилортосиликат ( $Si(C_2H_5O)_4$ ), дистиллированную воду ( $H_2O$ ) и соляную кислоту ( $HCl$ ). Для приготовления золя смешивались этанол и дистиллированная вода, затем полученный раствор доводился до  $pH = 1$  с помощью добавления концентрированной соляной кислоты. После этого в раствор добавлялся тетраэтилортосиликат.

Для формирования пленок керогеля  $BaTiO_3$  были приготовлены золи с концентрацией 45, 50, и 60 mg/ml. Сначала готовился раствор, содержащий изопропоксид титана и уксусную кислоту, который тщательно перемешивался до полного растворения всех компонентов. После этого к полученному раствору добавлялся ацетат бария, в результате чего формировался устойчивый пленкообразующий золь.

Пленки титаната бария и оксида кремния наносились методом центрифугирования со скоростью 2700 rpm в

течение 30 s. Каждый слой подвергался сушке при температуре  $200^\circ C$  в течение 10 min, затем термообработке при температуре  $450^\circ C$  в течение 30 min.

Многослойная структура, содержащая 14 чередующихся слоев  $BaTiO_3$  и  $SiO_2$ , формировалась на подложке из кварцевого стекла с использованием золя титаната бария с концентрацией 60 mg/ml. В процессе изготовления образца регистрировались спектры пропускания после добавления каждой пары слоев  $BaTiO_3/SiO_2$  и последующей термообработки. После формирования 14 слоев была проведена дополнительная термообработка при  $600^\circ C$  длительностью 30 min, после чего морфология образца анализировалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Был сформирован также образец № 2 с измененной технологией нанесения слоев. Сначала наносился один слой  $BaTiO_3$ , после сушки которого и термообработки при температуре  $450^\circ C$  в течение 30 min наносился второй слой  $BaTiO_3$ . Затем проводилась сушка и термообработка второго слоя  $BaTiO_3$  так же при температуре  $450^\circ C$  в течение 30 min. После формирования по такой методике пленки титаната бария в аналогичном режиме формировалась пленка оксида кремния. В итоге была сформирована пятислойная структура  $BaTiO_3/SiO_2/BaTiO_3/SiO_2/BaTiO_3$ , в которой каждый слой материала состоял из двух последовательно нанесенных слоев.

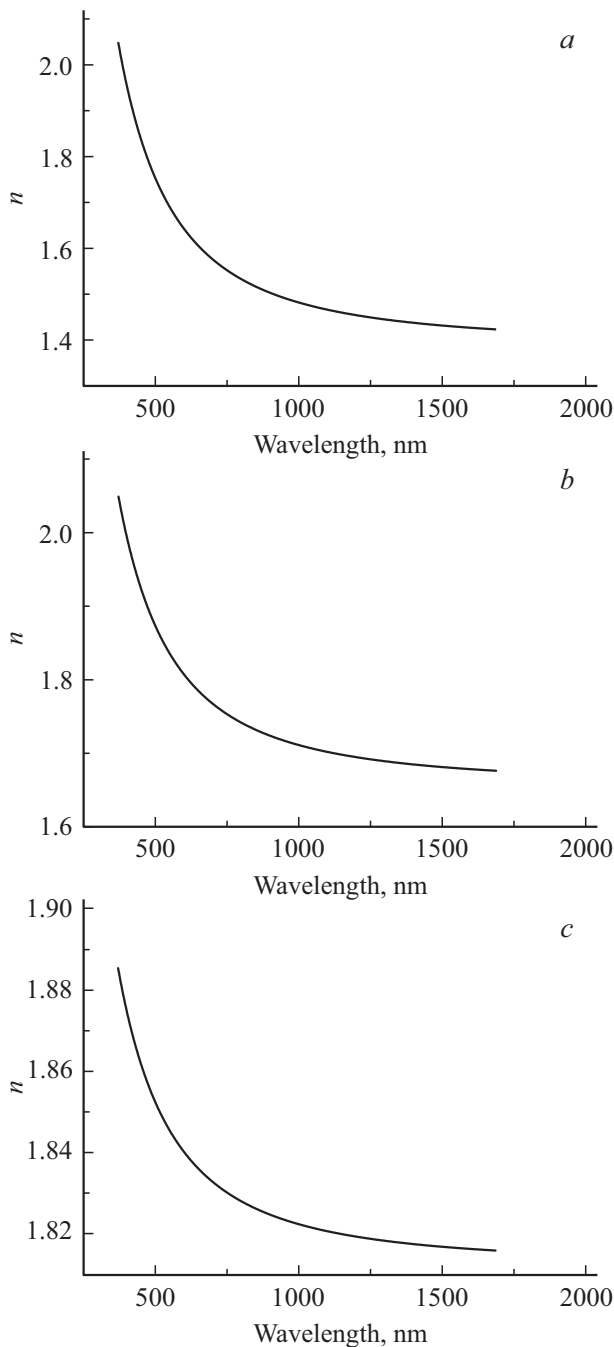
Для эллипсометрических измерений формировались однослойные пленки титаната бария на полированных подложках монокристаллического кремния размером приблизительно  $15 \times 15$  mm, используя золи с концентрацией 45, 50 и 60 mg/ml.

Толщина пленок и показатель преломления измерялись на эллипсометре M-2000V, J.A. Woollam Inc., USA в диапазоне 350–1700 nm. Обработка данных осуществлялась с использованием модели Коши. Спектры пропускания измерялись на спектрофотометре CARY-500 Scan UV-VIS-NIR (Varian, США–Австралия). Рентгеноструктурные исследования проведены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического  $CuK_\alpha$ -излучения. Морфологический анализ пленок проводился на растровом электронном микроскопе Hitachi S-4800.

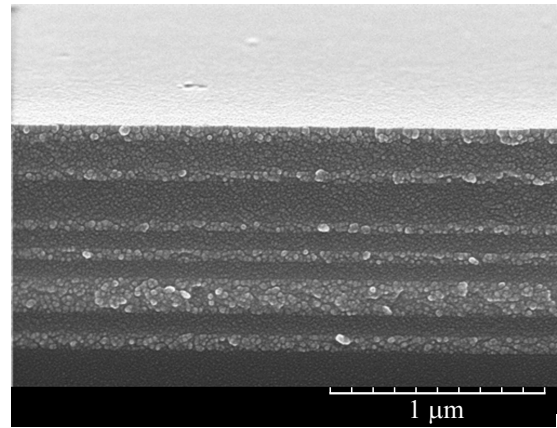
Спектры оптического отражения снимались на монохроматоре МДР-23У, оснащенный дифракционной решеткой 1200 lines/mm. Спектральное разрешение составляло  $0.5 \text{ \AA}$ . Источником света являлась вольфрамовая лампа с ленточным накалом мощностью до 170 W. В качестве детектора оптических сигналов использовался фотоэлектронный умножитель R9110 (фирма „Hamamatsu“, Japan). Спектры корректировались с учетом спектральной зависимости чувствительности приемника излучения, спектральной характеристики источника света и монохроматора.

### 3. Результаты и обсуждение

Дисперсионные графики, полученные для пленок, сформированных из трех зольей титаната бария на монокристаллическом кремнии, приведены на рис. 1. По данным эллипсометрии толщина пленок титаната бария составляет от 48 до 63 nm, при этом монотонно увеличивается с увеличением концентрации золя (таблица). Показатель преломления также зависит от концентрации



**Рис. 1.** Зависимости показателя преломления пленок  $\text{BaTiO}_3$ , синтезированных из зольей с концентрацией 45–60 mg/ml, от длины волны: *a* — 45 mg/ml; *b* — 50 mg/ml; *c* — 60 mg/ml.



**Рис. 2.** РЭМ-изображение структуры, содержащей 14 слоев  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , после термообработки при температуре  $600^\circ\text{C}$ .

золя и для концентрации 60 mg/ml изменяется в пределах 1.8–1.9.

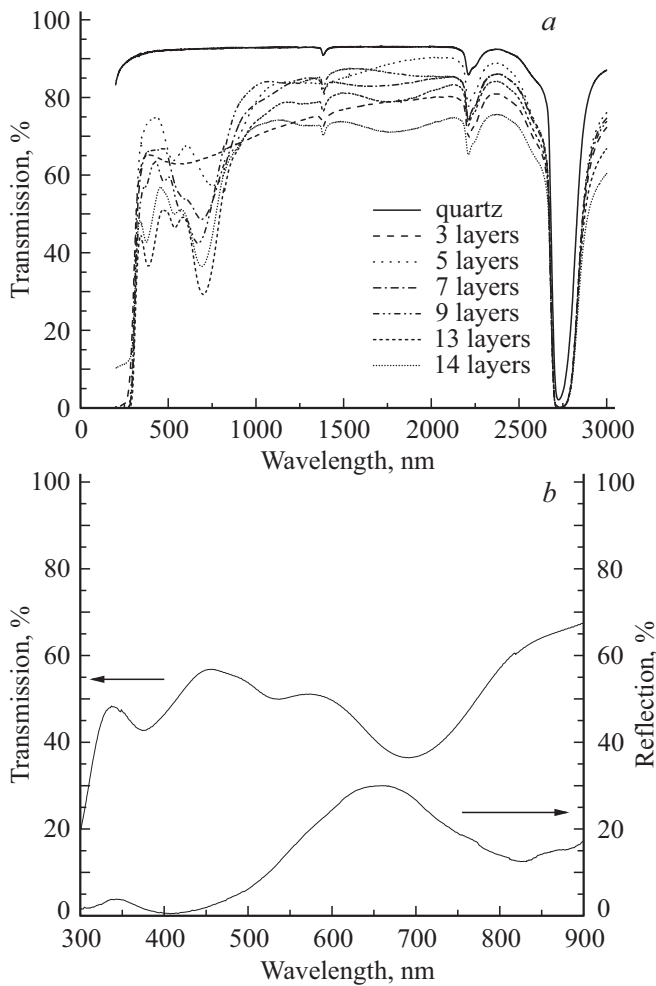
РЭМ-изображение структуры, содержащей 14 слоев, приведено на рис. 2. Нерегулярность структуры может быть вызвана изменением вязкости зольей в процессе изготовления структуры, что требует дополнительных исследований. Структура является рентгеноаморфной как после термообработки  $450^\circ\text{C}$ , так и  $600^\circ\text{C}$ .

По мере наращивания числа слоев в спектрах пропускания формируется полоса непрозрачности, интенсивность которой увеличивается с ростом числа слоев. Для конечного образца, имеющего 14 пар слоев, минимум полосы лежит при 693 nm (рис. 3, *a*), и ей соответствует широкая полоса в спектре отражения (рис. 3, *b*). Наличие этих полос обусловлено, на наш взгляд, интерференцией излучения на многослойной слоистой структуре. Несовпадение минимума пропускания и максимума отражения в соответствующих спектрах (рис. 3, *c*) говорит о недостаточном качестве структуры, о чем свидетельствует и полученное РЭМ-изображение (см. рис. 2).

Дополнительное увеличение температуры термообработки с  $450^\circ\text{C}$  до  $600^\circ\text{C}$  приводит к значительному смещению минимума с 693 на 652 nm и уменьшению пропускания в широком диапазоне. Как оказалось, увеличение температуры термообработки приводит к растрескиванию верхнего слоя, что снижает пропускание из-за диффузного рассеяния. Наблюдаемое при этом смещение спектра может быть связано, согласно моделиро-

Значения толщины однослойных пленок  $\text{BaTiO}_3$ , полученных из зольей с различной концентрацией, измеренных в трех точках каждого образца

Концентрация золя, mg/ml	Толщины слоя, nm
45	48; 48; 49
50	56; 57; 58
60	61; 61; 63



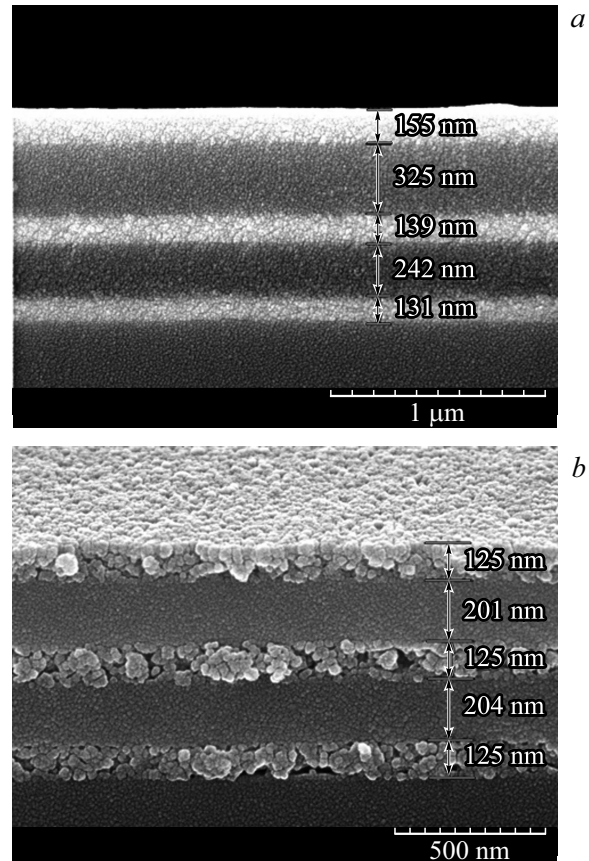
**Рис. 3.** Оптические спектры структуры, содержащей от 3 до 14 слоев  $BaTiO_3/SiO_2$  на кварцевой подложке, после термообработки каждого слоя при температуре  $450^\circ C$ : *a* — пропускание для 3–14 слоев, *b* — пропускание и отражение для 14 слоев.

ванию, проведенному методом матричных элементов, с изменением оптической толщины пленок в результате повышения температуры термообработки.

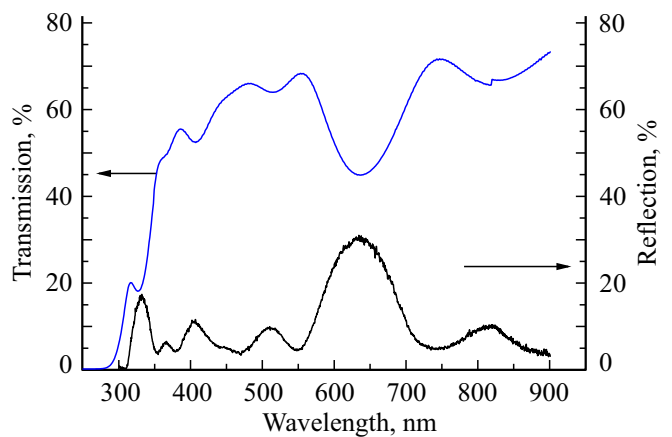
На рис. 4 приведены РЭМ-изображение образца № 2. После термообработки при температуре  $450^\circ C$  он также является рентгеноаморфным и демонстрирует в сравнении с образцом № 1, содержащим 14 слоев, более четкую полосу непрозрачности с минимумом  $636\text{ nm}$  и соответствующую ей полосу в спектре отражения (рис. 5). Следует обратить внимание, что экстремумы для спектров отражения и пропускания образца № 2 совпадают. Наблюдаемое монотонное увеличение толщины слоев обоих материалов от границы раздела с подложкой к поверхности образца (рис. 4, *a*) может быть вызвано как увеличением вязкости золь, так и меньшим числом операций термообработки верхних слоев по сравнению с нижними. Учет этих факторов может привести к более высокой воспроизводимости толщины пленок. Дополнительная термообработка сформирован-

ной структуры при  $800^\circ C$  уменьшает разброс толщины слоев  $BaTiO_3/SiO_2$  (рис. 4, *b*).

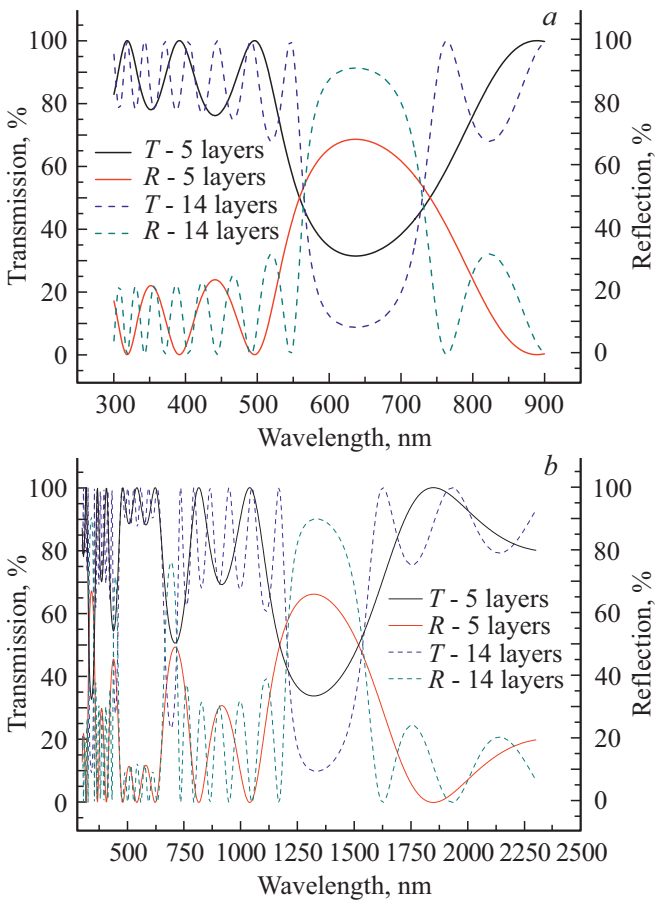
Полученные результаты показывают, что многослойные структуры  $BaTiO_3/SiO_2$  при дальнейшем совершенствовании золь-гель-технологии, могут быть востребованы для формирования одномерных фотонных



**Рис. 4.** РЭМ-изображения пятислойной структуры  $BaTiO_3/SiO_2$  (образец № 2): *a* — термообработка каждого слоя при температуре  $450^\circ C$ , *b* — дополнительная термообработка образца при температуре  $800^\circ C$  в течение 30 min.



**Рис. 5.** Спектры оптического пропускания и отражения образца № 2 (пленки  $BaTiO_3/SiO_2/BaTiO_3/SiO_2/BaTiO_3$  на кварце).



**Рис. 6.** Результаты моделирования методом матричных элементов многослойной структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  с показателями преломления 1.9 для  $\text{BaTiO}_3$  и 1.45 для  $\text{SiO}_2$ . Пятислойная структура  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$  (сплошная линия), 14-слойная структура (7 пар слоев)  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  (пунктирная линия): *a* —  $\text{BaTiO}_3$  толщиной 83.8 nm и  $\text{SiO}_2$  толщиной 109.8 nm; *b* —  $\text{BaTiO}_3$  толщиной 142 nm и  $\text{SiO}_2$  толщиной 283 nm.

кристаллов и микрорезонаторов. Согласно результатам моделирования, проведенного методом матричных элементов, для формирования фотонной запрещенной зоны с экстремумом 636 nm, как у структуры, изображенной на рис. 4, образец № 2, можно рекомендовать оптимизировать синтез многослойной структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  для достижения толщины слоев  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  около 84 и 110 nm соответственно (рис. 6, *a*). Моделирование проведено для пленок с показателями преломления 1.9 (как у аморфной пленки титаната бария) и 1.45 для оксида кремния. При достижении толщины пленок около 142 nm для  $\text{BaTiO}_3$  и 283 nm для  $\text{SiO}_2$  (средние значения слоев структуры, изображенной на рис. 4, *a*, образец № 2) и сохранении толщины слоев, фотонная запрещенная зона, согласно данным моделирования, будет иметь экстремум 1320 nm и 1332 nm для структур из 5 и 14 чередующихся слоев  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, для сформированной золь-гель-методом многослойной структуры, состоящей из 14 пар

слоев  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  продемонстрировано формирование в спектрах пропускания и отражения полос, обусловленных интерференционными эффектами. Усовершенствованным золь-гель-методом сформирована пятислойная структура  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  на подложке кварцевого стекла с полосой непрозрачности в оптическом диапазоне, характеризуемой спектрально совпадающими экстремумами в спектрах пропускания и отражения. Дополнительный прогрев многослойной структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  при температуре 800°C уменьшает отклонение по толщине слоев как  $\text{BaTiO}_3$ , так и  $\text{SiO}_2$ , и в дальнейшем представляет интерес исследовать значение показателей преломления пленок титаната бария, сформированных при высоких температурах обработки. Принимая во внимание интенсивную люминесценцию лантаноидов в пленках оксида кремния [13] и титаната бария [14], сформированных золь-гель-методом, а также низкую себестоимость метода, дальнейшее развитие технологии может быть направлено на создание легированных лантаноидами люминесцентных структур  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  и микрорезонаторов, а также разработке конверторов излучения большой площади, люминесцирующих в видимом и ИК-диапазоне, для солнечных элементов.

## Список литературы

- [1] A. Shalav, B.S. Richards, M.A. Green. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* **1**, 829 (2007).
- [2] S.V. Gaponenko. *Introduction to Nanophotonics.* Cambridge University Press. UK: (2010). 465 с.
- [3] E.F. Schubert, A.M. Vredenberg, N.E.J. Hunt, Y.H. Wong, P.C. Becker, J.M. Poate, D.C. Jacobson, L.C. Feldman, G.J. Zydzik. *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1381 (1992).
- [4] A.M. Vredenberg, N.E.J. Hunt, E.F. Schubert, D.C. Jacobson, J.M. Poate, G.J. Zydzik. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 517 (1993).
- [5] В.Г. Голубев, А.А. Дукин, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, А.В. Селькин, Н.А. Феоктистов. *ФТП* **35**, 1266 (2001).
- [6] Herman A. Lopez, Philippe M. Fauchet. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3704 (2000).
- [7] Y. Zhou, P.A. Snow, P.St.J. Russell. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2440 (2000).
- [8] Е.В. Осипов, И.Л. Мартынов, М.Н. Курьянова, А.А. Чистяков. *Письма в ЖТФ* **44**, 58 (2018).
- [9] A.M. Kapitonov, N.V. Gaponenko, V.N. Bogomolov, A.V. Prokofiev, S.M. Samoilovich, S.V. Gaponenko. *Phys. Status Solidi A* **165**, 119 (1998).
- [10] J. Bellessa, S. Rabaste, J.C. Plenet, J. Dumas, J. Mugnier, O. Marty. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2142 (2001).
- [11] Rui M. Almeida, M.C. Goncalves, S. Portal. *J. Non-Cryst. Solids* **345 & 346**, 562 (2004).
- [12] G.J. Hu, J. Chen, D.L. An, J.H. Chu, N. Dai. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 162905 (2005).
- [13] N.V. Gaponenko, V.M. Parkun, O.S. Katernoga, V.E. Borisenko, A.V. Mudryi, E.A. Stepanova, A.I. Rat'ko, M. Cavanagh, B. O'Kelly, J.F. McGilp. *Thin Solid Films.* **297**, 202 (1997).
- [14] J. Li, M. Kuwabara. *Sci. Technology Adv. Mater.* **4**, 143 (2003).

Редактор К.В. Емцев