

03

Оптические характеристики неоднородного слоя титаната бария, легированного европием

© Н.И. Стаськов¹, А.Б. Сотский¹, Л.И. Сотская², Н.В. Гапоненко³, Е.И. Лашковская³, А.Н. Петлицкий⁴, А.А. Козлов⁵

¹ Могилевский государственный университет им. А.А. Кулешова,
212022 Могилев, Республика Беларусь

² Белорусско-Российский университет,
212000 Могилев, Республика Беларусь

³ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Минск, Республика Беларусь

⁴ Белмикросистемы НТЦ Филиал ОАО Интеграл,
220108 Минск, Республика Беларусь

⁵ Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990 Пермь, Россия

e-mail: ni_staskov@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

В окончательной редакции 24.12.2020 г.

Принята к публикации 26.12.2020 г.

Разработан алгоритм решения обратной задачи многоугловой спектрофотометрии неоднородной поглощающей пленки, основанный на полиномиальных представлениях плотности материала пленки и его комплексного коэффициента рефракции. Алгоритм применен для определения спектральных и пространственных распределений показателей преломления и поглощения пленки титаната бария, легированного европием. Пленка нанесена по золь-гель-технологии на слой диоксида кремния, находящийся на кремниевой подложке. Корректность полученного решения проверена сравнением рассчитанных и измеренных спектров эллипсометрических углов и спектров отражательной способности структуры при нормальном падении света. Легирование европием титаната бария приводит к уменьшению длины волны, соответствующей краю полосы собственного поглощения, увеличению ширины запрещенной зоны материала в приповерхностном слое пленки и снижению концентрации европия вглубь пленки.

Ключевые слова: многоугловая спектрофотометрия, эллипсометрия, неоднородный поглощающий слой, оптические характеристики титаната бария, легированного европием.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50782.287-20

Введение

Известно, что оптические характеристики планарных структур определяются методами их получения [1]. Поэтому использование при проектировании таких структур литературных данных о показателях преломления и поглощения однородных объемных материалов может приводить к ошибочным результатам, в особенности если технологический процесс приводит к образованию неоднородных слоев. В результате возникает проблема определения комплексного показателя преломления слоя $n(\lambda, y)$, где λ — длина волны, y — координата, отсчитываемая от поверхности слоя, которая рассматривается в настоящей работе.

В последнее время большое внимание уделяется золь-гель-синтезу пленок титаната бария (BaTiO_3), которые имеют высокое значение показателя преломления [2] и спонтанную поляризацию, для применений в электронике и нанофотонике [3]. Легирование BaTiO_3 лантаноидами приводит к интенсивной люминесценции в широком температурном диапазоне [4,5]. Наряду с

этим наблюдали изменение оптических характеристик экспериментальных образцов фотонных кристаллов, в которых диоксид кремния (SiO_2) пропитывался титанатами Ba, Sr или Pb, при изменении температуры [6]. Пленки диоксида кремния в сочетании с пленками с более высоким показателем преломления применяются в качестве обкладок планарного волновода, компонентов брэгговских зеркал и микрорезонаторов [7,8]. Дальнейшее развитие технологии формирования структур с титанатом бария требует изучения оптических свойств золь-гель-пленок BaTiO_3 , содержащих люминесцирующие ионы и контактирующие с диоксидом кремния.

Формирование пленок титаната бария при определенном составе геля предполагает центрифугирование, сушку и отжиг. Снимки РЭМ показывают [2] превращение мелкозернистой аморфно-кристаллической структуры пленки BaTiO_3 , отожженной при 450°C , в крупнозернистую структуру пленок, отожженных при 600 и 700°C . В то же время не исключается неоднородность пленок по толщине. В работе [9] отмечается, что точные решения задачи об отражении света от неоднородного

поверхностного слоя найдены для нескольких частных случаев профиля показателя преломления. В литературе чаще всего используется трехслойная электродинамическая модель, в которой принимается, что однородные золь-гель-пленки имеют оболочку в виде однородных переходных слоев с воздухом и подложкой [2]. Однако практика ее применения показала, что комплексные показатели преломления $n(\lambda)$ слоев, восстанавливаемые с использованием этой модели методами спектрофотометрии и спектральной эллипсометрии, существенно различаются. Возможно, это является следствием влияния непрерывной функции $n(\lambda, y)$ золь-гель-пленки на измеряемые параметры в разных по чувствительности оптических методах.

В настоящей работе методами спектрофотометрии и спектральной эллипсометрии исследована пленка титаната бария, легированного европием (BaTiO:Eu), которая нанесена по золь-гель-технологии на пленку диоксида кремния на кремниевой подложке. Предпринятые нами попытки определить оптические характеристики структуры с помощью стандартных компьютерных программ, использующих дисперсионные модели однородных слоев, прилагаемых к измерительным установкам Photon RT и UVISEL 2, не привели к удовлетворительному совпадению теории и эксперимента. Это явилось стимулом к разработке нового алгоритма решения обратной задачи многоугловой спектрофотометрии, основанного на модели неоднородной поглощающей пленки. Его использование для обработки экспериментальных спектров отражательной способности структуры для волн s - и p -поляризации, измеренных при четырех углах падения света на структуру, обеспечило близкое согласие теории и эксперимента и позволило определить оптические характеристики структуры. Расчет и сравнением с экспериментом спектра отражательной способности структуры при нормальном падении света, а также расчетом и сравнением с экспериментом спектров эллипсометрических углов при нескольких углах падения подтверждена корректность восстановленных вещественной и мнимой частей функции $n(\lambda, y)$.

Теория

В [10] был предложен метод решения обратной задачи отражательной спектрофотометрии неоднородного слоя, основанный на представлении его диэлектрической проницаемости моделью Лорентц-Лоренца. Однако алгоритм обработки экспериментальных спектрофотометрических данных для исследуемой структуры, взятый из [10], так же, как и отмеченные выше подходы, привел к значительному расхождению теории и эксперимента. Мы связали этот факт с использованием в названном алгоритме приближения $\text{Im}n(\lambda, y) = 0$. Ниже предлагается более общая схема решения обратной оптической задачи спектрофотометрии неоднородного слоя, которая свободна от указанного приближения.

Пусть слой занимает область $-d \leq y \leq 0$. В области $y < -d$ находится подложка с известным показателем преломления $n_s(\lambda)$. Плоская волна s - либо p -поляризации падает на слой под углом θ из области $y > 0$, занятой воздухом. Измеряются спектры энергетических коэффициентов отражения R_κ , где κ пробегает $K = 2NM$ значений (множитель 2 учитывает s - и p -волны, N — число углов падения, M — число использованных длин волн).

Расчет значений $R_\kappa = |r_\kappa|^2$, где r_κ — амплитудный коэффициент отражения плоской волны от слоя, проводим методом стратификации. В нем неоднородный слой заменяется последовательностью m однородных слоев. Толщина слоев $\Delta y = d/m$, диэлектрическая проницаемость j -го слоя $\varepsilon_j = n^2[\lambda, -d + \Delta y(j - 0.5)]$ ($j = \overline{1, m}$). Для волн s -поляризации

$$r_\kappa = (ik_y \psi_{m+1} - \psi'_{m+1})(ik_y \psi_{m+1} + \psi'_{m+1})^{-1},$$

где $k_y = k_0 \sqrt{\varepsilon_a - \beta^2}$, $\varepsilon_a = n_a^2$, $k_0 = 2\pi\lambda^{-1}$, $\beta = n_a \sin \theta$, n_a — показатель преломления воздуха, ψ_{m+1} , ψ'_{m+1} рассчитываются по рекуррентным формулам

$$\psi_{j+1} = \psi_j \cos(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \sin(\sigma_j \Delta y) \sigma_j^{-1},$$

$$\psi'_{j+1} = -\psi_j \sigma_j \sin(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \cos(\sigma_j \Delta y), \quad (1)$$

где $\psi_1 = 1$, $\psi'_1 = -\sigma_s$, $\sigma_j = k_0 \sqrt{\varepsilon_j - \beta^2}$, $\sigma_s = k_0 \sqrt{\varepsilon_s - \beta^2}$, $\varepsilon_s = n_s^2$. Для волн p -поляризации $\psi_1 = 1$, $\psi'_1 = i\sigma_s \varepsilon_s^{-1}$,

$$r_\kappa = (ik_y \psi_{m+1} - n_a^2 \psi'_{m+1})(ik_y \psi_{m+1} + n_a^2 \psi'_{m+1})^{-1},$$

$$\psi_{j+1} = \psi_j \cos(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \varepsilon_j \sin(\sigma_j \Delta y) \sigma_j^{-1},$$

$$\psi'_{j+1} = -\psi_j \sigma_j \varepsilon_j^{-1} \sin(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \cos(\sigma_j \Delta y). \quad (2)$$

Модель Лорентц-Лоренца подразумевает задание комплексной диэлектрической проницаемости неоднородного слоя в виде [10]

$$\varepsilon(\lambda, y) = [1 + 2\rho(\lambda)f(\eta)][1 - \rho(\lambda)f(\eta)]^{-1}, \quad (3)$$

где $\eta = yd^{-1}$, d — толщина слоя, $\rho(\lambda)$ и $f(\eta)$ — комплексный коэффициент рефракции и вещественная функция плотности материала слоя. Поскольку $\rho(\lambda)$ и $f(\eta)$ входят в (3) в виде произведения, функция $f(\eta)$ определена с точностью до произвольного множителя. Далее ее нормировка выбрана в соответствии с условием

$$\int_{-d}^0 f(\eta) d\eta = 1.$$

Функции $\rho(\lambda)$ и $f(y)$ ищем в форме полиномов

$$\rho(\lambda) = \sum_{j=1}^{LL} \rho_j PL(j, \lambda), \quad f(\eta) = 1 + \sum_{j=1}^{LY} f_j PY(j, \eta),$$

где $PL(j, \lambda) = [(\lambda - \bar{\lambda})(B - \bar{\lambda})^{-1}]^{j-1}$, $PY(j, \eta) = \eta^j + (-1)^{j+1}(j+1)^{-1}$, $\bar{\lambda} = 0.5(A+B)$, A и B — границы спектрального диапазона, $LL-1$ и LY — порядки полиномов, d, ρ_j, f_j — параметры, подлежащие определению. Они находятся методом наименьших квадратов с целевой функцией

$$I(p_1, \dots, p_l) = \sum_{\kappa=1}^K (R_\kappa - |r_\kappa(p_1, \dots, p_l)|^2)^2 \quad (4)$$

от $2LL+LY+1$ вещественных переменных p_1, \dots, p_l . Здесь $l = 2LL + LY + 1 \ll K$, $p_1 = d$, $p_j = \text{Re}\rho_{j-1}$ при $j=2, \dots, LL+1$, $\rho_j = \text{Im}\rho_{j-LL-1}$, $j = LL+2, \dots, 2LL+2$, $p_j = f_{j-2LL-1}$, $j = 2LL+2, \dots, l$, R_κ — эксперимент. Для отыскания минимума функции (4) использована итерационная схема [10]

$$p_j^{(k+1)} = p_j^{(k)} + \sum_{i=1}^l (\mathbf{Q}^{-1})_{ji}(\mathbf{B})_i,$$

$$(\mathbf{Q})_{ij} = \sum_{\kappa=1}^K \text{Re} \left(r_\kappa^* \frac{\partial r_\kappa}{\partial p_i} \right) \text{Re} \left(r_\kappa^* \frac{\partial r_\kappa}{\partial p_j} \right),$$

$$(\mathbf{B})_i = 0.5 \sum_{\kappa=1}^K (R_\kappa - |r_\kappa|^2) \text{Re} \left(r_\kappa^* \frac{\partial r_\kappa}{\partial p_i} \right),$$

где k — номер итерации, матрица \mathbf{Q} и вектор \mathbf{B} соответствуют $p_j = p_j^{(k)}$. Применение этой схемы позволило удовлетворительно описать спектрофотометрические эксперименты для структуры $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}-\text{SiO}_2-\text{cSi}$ и определить ее оптическую функцию $n(\lambda, y)$.

Эксперимент

На четырехдюймовой пластине кристаллического кремния толщиной $395 \mu\text{m}$ была выращена пленка оксида кремния методом влажного термического оксидирования в установке РЕО-601 компании АТV. Процесс окисления происходит при температуре 1100°C в течение 13 h. Для получения пленки $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ использовали золь, приготовленный по методике [5], в котором концентрации титаната бария (BaTiO_3) и оксида европия (Eu_2O_3) составляли соответственно 56.6 и 2.209 mg/ml. Золь наносили центрифугированием при скорости 1600 turn/min в течение 30 s на пленку оксида кремния, которая для лучшей адгезии очищалась в растворе дихромата натрия и промывалась дистиллированной водой. Затем образец сушился при температуре 150°C в течение 10 min и отжигался при температуре 450°C в течение 30 min.

О морфологии пленки $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ на слое SiO_2 позволяет судить снимок его скота, полученный на электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800 (рис. 1).

Снимок позволяет оценить толщину слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ значением $\sim 76 \text{ nm}$, а толщину подслоя SiO_2 — значением $\sim 560 \text{ nm}$.

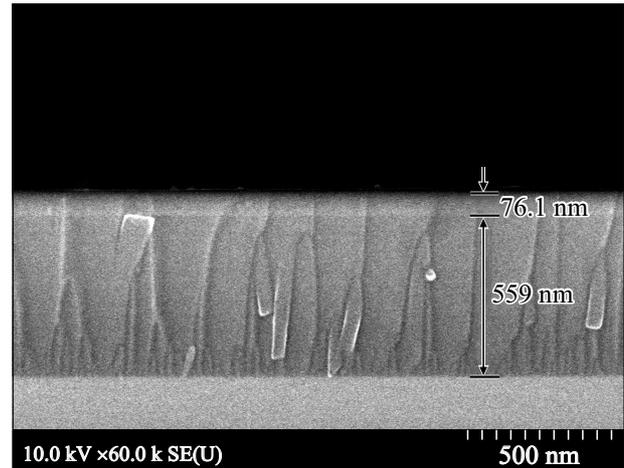


Рис. 1. РЭМ-снимок структуры $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}-\text{SiO}_2-\text{cSi}$.

Исследование оптических свойств рассматриваемой структуры выполнено на спектрофотометре Photon RT (ЭссентОптикс, Беларусь), микроспектрофотометре MPV-SP (Leico, Германия) и спектроэллипсометре UVISEL2 (HORIBA, Франция). На спектрофотометре Photon RT измерены спектры R_κ для s - и p -волн в области от 200 до 950 nm с шагом 2 nm при углах падения $\theta = 10, 20, 50, 70^\circ$ ($K = 2952$). По этим данным рассчитаны спектры действительной и мнимой частей функции $n(\lambda, y)$ структуры $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}-\text{SiO}_2-\text{cSi}$. На рис. 2, а представлены измеренные спектры R_s (1 — Photon RT, $\theta = 70^\circ$) и R (3 — MPV-SP, $\theta = 0^\circ$). Расчеты соответствующих спектров 2 и 4 выполнены с использованием функции $\eta(\lambda, y)$. На рис. 2, б представлены измеренные (1, 3 — UVISEL2, $\theta = 70^\circ$) и рассчитанные (2, 4) с использованием функции $n(\lambda, y)$ спектры функций эллипсометрических углов $\tan(\psi)$ (1, 2) и $\cos(\Delta)$ (3, 4). Приведенные данные позволяют судить, с одной стороны, о соответствии теории и эксперимента (невязка не превышает 0.01) на разных оптических приборах, а с другой стороны, являются доказательством корректности численных расчетов (рис. 3) функции $n(\lambda, y)$.

Оптические характеристики слоя

Дисперсионные свойства материалов слоев иллюстрирует рис. 3. Он соответствует диапазону $d \leq y \leq 0$, где найденное значение $d = p_1 = 610 \text{ nm}$. Дисперсия объемного кристаллического BaTiO_3 [11] (штриховая кривая) существенно отличается от дисперсии материала слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$. Вблизи границы раздела воздух- $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ ($y = -14 \text{ nm}$) показатель преломления слоя в видимой спектральной области близок к показателю преломления чистой золь-гель-пленки BaTiO_3 , которая была получена при температуре отжига 450°C [2]. Отличие наблюдается в УФ области, где расположена полоса собствен-

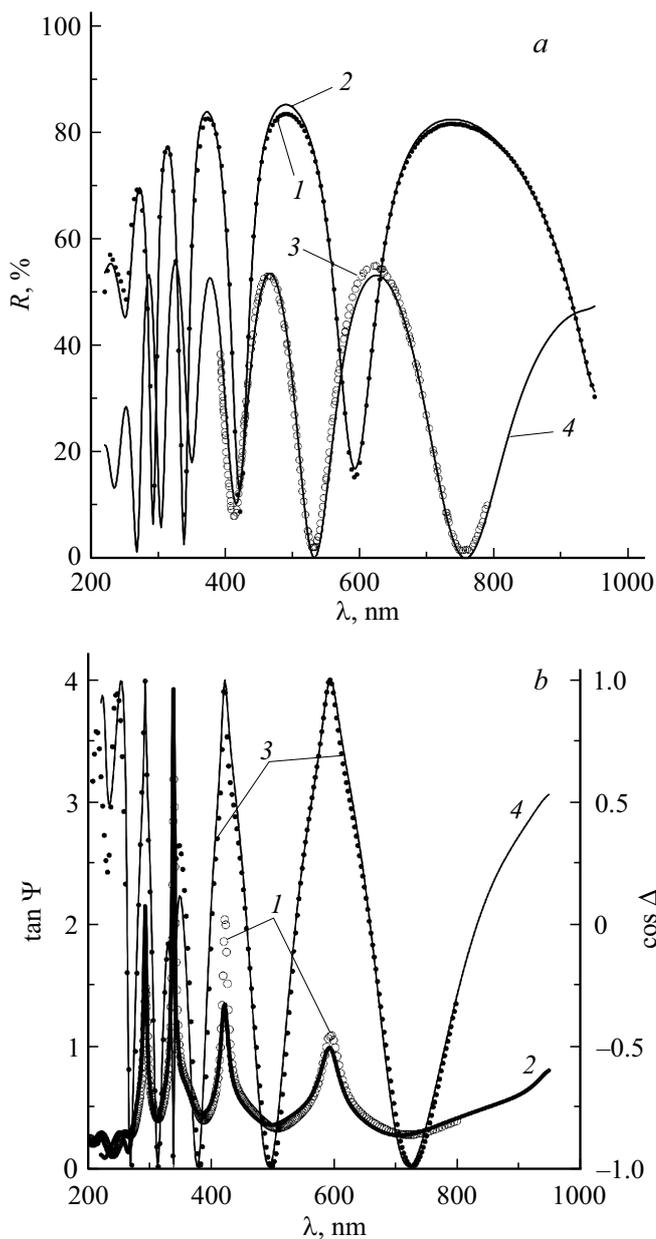


Рис. 2. Отражательные способности (а) и эллипсометрические параметры (б) структуры BaTiO₃:Eu–SiO₂–cSi. 1, 3 — эксперимент; 2, 4 — теория.

ного поглощения титаната бария. Это указывает на изменении ширины запрещенной зоны при легировании BaTiO₃ европием. Уменьшение длины волны, которая характеризует край полосы поглощения на спектрах $|Im n|$, свидетельствует об увеличении ширины запрещенной зоны материала неоднородного слоя с удалением от поверхности. На глубине $y = -415$ nm показатель преломления неоднородного слоя в видимой спектральной области близок к показателю преломления термически окисленного слоя SiO₂ [12]. Золь-гель-пленки из чистого BaTiO₃, отожженные при 450°C, прозрачны ($|Im n| = 0$) в видимой области спектра [2]. Легирование

европием титаната бария нарушает прозрачность этих пленок. Наиболее поглощающим оказывается приповерхностный слой ($y = -14$ nm). С удалением от поверхности показатель поглощения неоднородного слоя уменьшается.

Функция $f(y)$ на рис. 4, а, характеризующая распределение плотности материала по толщине слоя, согласуется с данными рис. 1. С удалением от поверхности ($y = 0$) плотность неоднородного слоя уменьшается, затем достигает максимума и снова уменьшается. Такое поведение функции $f(y)$ можно объяснить шероховатостью поверхности слоя BaTiO₃:Eu, частичным разруше-

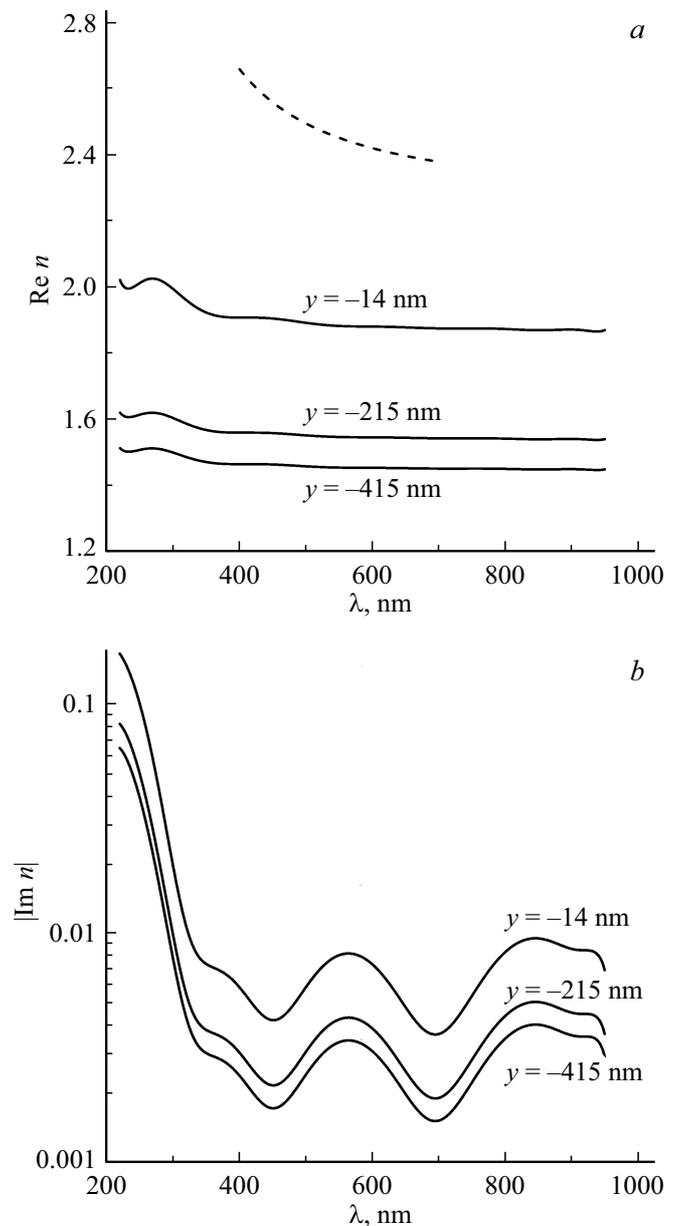


Рис. 3. Сплошные кривые — восстановленные спектры вещественной (а) и мнимой (б) частей показателя преломления BaTiO₃:Eu–SiO₂ при указанных y . Штриховая кривая — известный из литературы спектр показателя преломления кристалла BaTiO₃ [11].

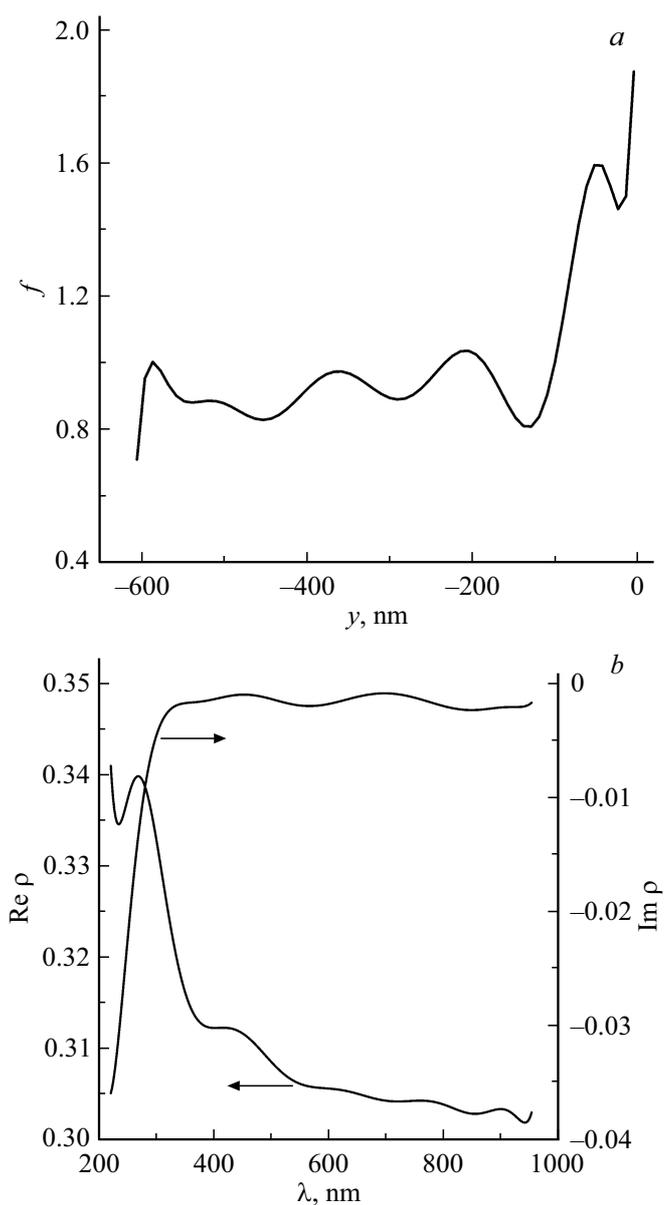


Рис. 4. Восстановленные функция плотности (а) и коэффициент рефракции (b) неоднородного слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}-\text{SiO}_2$.

нием приповерхностного слоя при химической очистке поверхности пленки диоксида кремния и уменьшением концентрации европия по толщине слоя при удалении от его поверхности.

Заключение

Предложен метод обработки спектров отражательной способности неоднородного поглощающего слоя, измеряемых для волн s - и p -поляризаций при нескольких углах падения света на слой, в котором для представления показателя преломления слоя используется модель Лорентц–Лоренца с полиномиальными представлениями

функции плотности материала слоя и комплексного коэффициента рефракции.

Вычислительные эксперименты по расчету названных спектров для различных неоднородных поглощающих слоев с последующим определением их параметров принятым методом показали, что он эффективен в случае достаточно толстых слоев, спектры отражательных способностей которых имеют как минимум один интерференционный экстремум на экспериментальном интервале длин волн. Это ограничение аналогично тому, которое было отмечено в [10] при исследовании неоднородных прозрачных слоев. Его причиной является естественное снижение чувствительности спектров отражения к деталям профиля показателя преломления слоя по мере уменьшения его толщины [10].

Метод с успехом применен к исследованию золь-гель-пленки $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$, расположенной на термически окисленном кремнии, спектры отражательной способности которой имеют около 10 интерференционных экстремумов (рис. 2). Определены геометрические и оптические характеристики пленки. Установлено, что легирование европием титаната бария нарушает прозрачность пленок. Наиболее поглощающим оказывается приповерхностный слой (толщиной около 10 nm) с повышенным содержанием европия. В видимой спектральной области показатель преломления этого слоя близок к показателю преломления чистой золь-гель-пленки BaTiO_3 , отожженной при 450°C . С удалением от поверхности показатели преломления и поглощения неоднородного слоя уменьшаются и плавно переходят к значениям, характерным для термического диоксида кремния.

Возможное изменение концентрации лантаноидов по толщине пленки, формируемой золь-гель-методом, необходимо учитывать ввиду ион-ионного взаимодействия лантаноидов, которое может оказать влияние на их спектрально-люминесцентные свойства за счет эффектов ап-конверсии и кросс-релаксации [13].

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках ГПНИ РБ „Фотоника, опто- и микроэлектроника 3.5.10. Исследование методами спектроскопии и спектроскопии фазового состава, геометрических и оптических дисперсионных характеристик многослойных нанометровых гетероструктур на основе диэлектриков, полупроводников и металлов“ и „Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.2.03. Разработка теории методов оптического контроля наноразмерных тонкопленочных структур“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Tikhonravov A.V., Trubetskov M.K., Amotchkina T.V., DeBell G., Pervak V., Krasilnikova Sytchkova A., Grilli M.L., Ristau D.* // *Applied Optics*. 2011. V. 50. N 9. P. C75. doi 10.1364/AO.50.000C75
- [2] *Стаськов Н.И., Сотский А. Б., Михеев С.С., Гапоненко Н.В., Холов П.А., Райченко Т.Ф.* // *ЖПС*. 2020. Т. 87. № 6. С. 918.
- [3] *Karvounis A., Timpi F., Vogler-Neuling V.V., Savo R., Grange R.* // *Advanced Optical Materials*. 2020. P. 202001249. doi 10.1002/adom.202001249
- [4] *Strek W., Hreniak D., Boulon G., Guyot Y., Pazik R.* // *Optical Material*. 2003. V. 24. N 1-2. P. 15. doi 10.1016/S0925-3467(03)00099-5
- [5] *Гапоненко Н.В., Холов П.А., Райченко Т.Ф., Прислопски С.Я.* // *Optical Materials*. 2019. V. 96. P. 109265. doi 10.1016/j.optmat.2019.109265
- [6] *Kim B.G., Parikh K.S., Ussery G., Zakhidov A., Baughman R.H., Yablonovitch E., Dunn B.S.* // *Appl. Phys. Lett.* 2002. V. 81. P. 4440. doi 10.1063/1.1526163
- [7] *Polman A.* // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 82. N 1. P. 1. doi 10.1063/1.366265
- [8] *Vredenberg A.M., Hunt N.E.J., Schubert E.F., Jacobson D.C., Poate J.M., Zydzik G.J.* // *Phys. Rev. Lett.* 1993. V. 71. P. 517. doi 10.1103/PhysRevLett.71.517
- [9] *Пиеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов Н.Ю.* Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л.: Химия, 1986. 41 с.
- [10] *Сотский А.Б., Кривецкий К.Н., Парашков С.О., Сотская Л.И.* // *ЖПС*. 2016. Т. 83. № 5. С. 809. doi 10.1007/s10812-016-0373-3
- [11] *Wemple S.H., Didomenico E.M., Camlibel I.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 1968. V. 29. P. 1797. doi 10.1016/0022-3697(68)90164-9
- [12] *Стаськов Н.И., Мухаммедмурадов А.А., Крекотень Н.А., Парашков С.О.* // *ЖПС*. 2020. Т. 87. № 1. С. 122. doi 10.1007/s10812-020-00970-y
- [13] *Кенуон А.Д.* // *Progress in Quantum Electronics*. 2002. V. 26. P. 225–284. doi 10.1016/S0079-6727(02)00014-9