

## Фотонные кристаллы $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированные золь-гель методом

© Н.В. Гапоненко<sup>1,2</sup>, П.А. Холов<sup>1,3</sup>, Ю.Д. Корнилова<sup>1</sup>, Е.И. Лашковская<sup>1</sup>, В.А. Лабунов<sup>1,2</sup>,  
И.Л. Мартынов<sup>2</sup>, Е.В. Осипов<sup>2</sup>, А.А. Чистяков<sup>2</sup>, Н.И. Каргин<sup>2</sup>, Т.Ф. Райченко<sup>4</sup>, С.А. Тихомиров<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
220013 Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,  
115409 Москва, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана,  
734063 Душанбе, Таджикистан

<sup>4</sup> Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси,  
220072 Минск, Беларусь

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

Поступила в Редакцию 12 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Впервые показано, что многослойные периодические структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированные золь-гель методом, являются перестраиваемыми фотонными кристаллами с зависимостью фотонной запрещенной зоны от температуры образца. Сдвиг минимума в спектре отражения в области фотонной запрещенной зоны наблюдается от 616 до 610 нм в диапазоне температур образца от +184 до +24 °С соответственно и воспроизводится для нескольких образцов, синтезированных при температуре 450 °С.

**Ключевые слова:** золь-гель, титанат бария, перестраиваемый фотонный кристалл.

DOI: 10.21883/FTR.2021.10.51443.42

### 1. Введение

Фотонные кристаллы с перестраиваемой фотонной запрещенной зоной представляют интерес для контроля за распространением электромагнитного излучения и подавления спонтанного излучения возбужденных атомов, молекул и ионов [1–4]. Разрабатываются методы формирования перестраиваемых фотонных кристаллов, используя электрооптический эффект [1], а также на основе материалов, имеющих фазовый переход в интервале температур в области точки Кюри [2,3]. В качестве фотонных кристаллов с полосой непрозрачности в оптическом диапазоне могут выступать структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированные золь-гель методом [5–7].

Золь-гель технология получения покрытий на кремнии и полупроводниковых соединениях  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  используется для формирования источников диффузии, планарных волноводов и микрорезонаторов [8–11]. Так как титанат бария является сегнетоэлектриком при температуре ниже точки Кюри и параэлектриком при более высокой температуре [3,12], он является перспективным материалом для получения фотонных кристаллов с перестраиваемой фотонной запрещенной зоной, зависящей от температуры образца и других внешних воздействий. В связи с этим представляет интерес развитие технологии формирования микрорезонаторов и одномерных фотонных кристаллов с пленками титаната бария на подложках различных материалов.

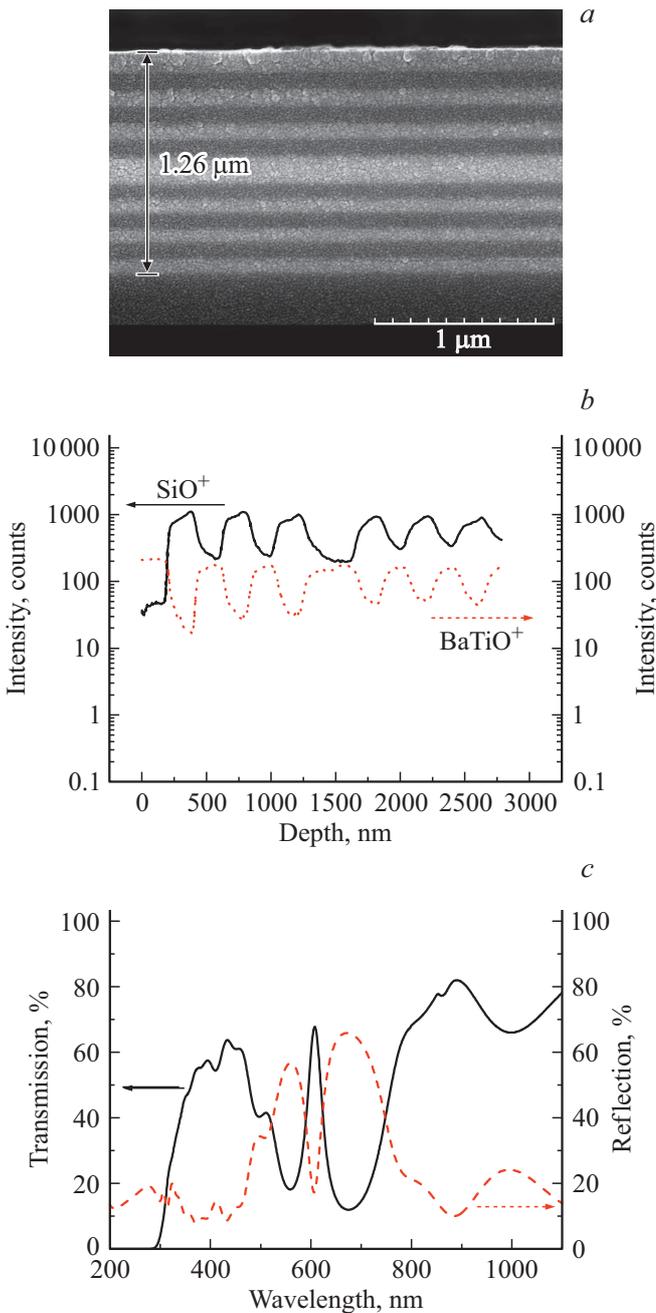
В данной работе приведены результаты исследований морфологии, распределения компонентов по толщине

образца и смещения фотонной запрещенной зоны для образцов фотонных кристаллов  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированных золь-гель методом.

### 2. Методика эксперимента

На подложках кварцевого стекла золь-гель методом с помощью методики, описанной в работах [5,7], центрифугированием были сформированы два типа многослойных структур  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ . Первый тип структур представлял собой два брэгговских зеркала с тремя парами слоев  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , между которыми был сформирован двойной (полуволновой) слой  $\text{BaTiO}_3$  толщиной 165 нм (рис. 1, а). Как было показано ранее [5], термообработка каждого из формируемых центрифугированием слоев при температуре 450 °С позволяет избежать перемешивания слоев ксерогелей титаната бария и оксида кремния, что обеспечивает контраст показателей преломления четвертьволновых слоев и образование фотонной запрещенной зоны. Второй тип структур представлял собой набор из 5 чередующихся слоев  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ . Образцы подвергались дополнительной термообработке в диапазоне температур 450–850 °С на воздухе. Толщина структур не превышала 1.3 мкм.

Морфология торцевой части образцов анализировалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе Hitachi-S4800 после стандартного напыления тонкого слоя платины.



**Рис. 1.** РЭМ-изображение (*a*), ВИМС-профиль распределения примесей (*b*) и спектры пропускания и отражения (*c*) многослойной структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ .

Спектры отражения и пропускания измерялись на спектрофотометре Cary-500 ScanUV-VIS-NIR (Varian США-Австралия) и спектрофотометре MS122 (PROSCAN Special Instruments, Belarus).

Профили распределения компонентов титаната бария и оксида кремния измерялись методом вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС) на установке SIMS (TOFSIMS 5, IONTOF, Munster, Germany). Вторичные положительные ионы образовывались при обработке ионами  $\text{Bi}^+$  с энергией 30 кэВ. Травление образца осу-

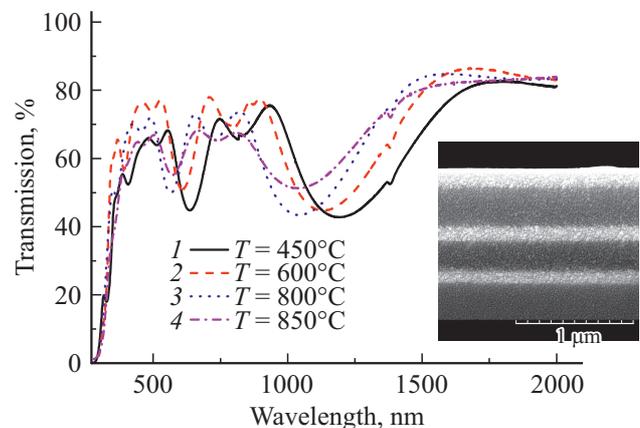
ществлялось сфокусированным ионным лучом ионов  $\text{Cs}^+$  с энергией 2 кэВ и растром на поверхности образца  $150 \text{ мкм}^2$ .

Для регистрации спектров отражения в интервале температур от  $+24$  до  $+184^\circ\text{C}$  использовался спектрометр Ocean Optics USB2000+, укомплектованный волоконным зондом отражения и галогеновой лампой [13]. При проведении измерений исследуемый образец размещался горизонтально на нагревательном столике, температура поверхности образца контролировалась с помощью термодпары.

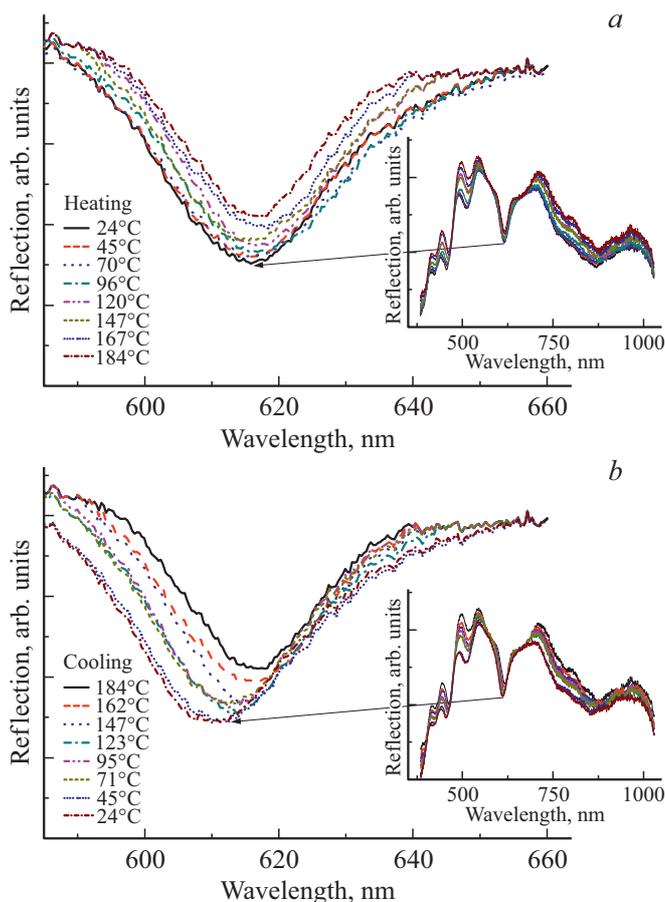
### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* и *b* приведены РЭМ-изображение одного из образцов микрорезонатора  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированного при термообработке каждого слоя при температуре  $450^\circ\text{C}$ , и ВИМС-профиль распределения примесей. Периодичность структуры, резкая граница раздела и отсутствие перемешивания между слоями  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  подтверждается методами РЭМ и ВИМС. Спектры отражения и пропускания демонстрируют образование фотонной запрещенной зоны и резонансной моды на длине волны  $608 \text{ нм}$  (рис. 1, *c*).

На вставке к рис. 2 приведено РЭМ-изображение фотонного кристалла  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированного термообработкой при температуре  $450^\circ\text{C}$ . Увеличение температуры термообработки такого фотонного кристалла от  $450$  до  $850^\circ\text{C}$  приводит к смещению фотонной запрещенной зоны в коротковолновую область (см. рис. 2). Измерения проводились для одного и того же образца после дополнительной окончательной термообработки. Наблюдаемое смещение фотонной запрещенной зоны можно объяснить уплотнением пленок обоих материалов и уменьшением их толщины [5,14,15], несмотря на незначительное увеличение показателя преломления как диоксида кремния [14], так и титаната бария [16]. Увеличение показателя преломления без изменения толщины



**Рис. 2.** Спектры пропускания пятислойной структуры при температурах отжига образца от  $450$  до  $850^\circ\text{C}$ . На вставке приведено РЭМ-изображение структуры.



**Рис. 3.** Спектры отражения многослойной структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  при нагреве (а) и охлаждении (б) в диапазоне температур от  $+24$  до  $+184^\circ\text{C}$ .

пленки вызвало бы длинноволновое смещение фотонной запрещенной зоны. В дальнейшем контролируемое смещение фотонной запрещенной зоны и резонансной моды в коротковолновую область при увеличении температуры обработки фотонного кристалла  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  может быть использовано для совмещения резонансной моды с максимумом полосы излучения внедренных люминофоров — например, лантаноидов или квантовых точек [17,18]. При этом отметим, что разработка микрорезонаторов с лантаноидами не требует жестких температурных ограничений при золь-гель синтезе по сравнению с квантовыми точками.

Для отдельных образцов было проведено исследование смещения фотонной запрещенной зоны, вызванное изменением температуры образца (см. рис. 3). Наибольшее смещение резонансной моды, от 616 до 610 нм, наблюдается при охлаждении образцов от температуры  $+184$  до  $+24^\circ\text{C}$ . Эффект воспроизводится при хранении образца в комнатных условиях в течение 1.5 лет, а также для двух образцов, приготовленных в этот период.

Требуются дальнейшие исследования для изучения влияния состава золя, термообработки и толщины слоев на смещение фотонной запрещенной зоны и резонансной

моды в температурном диапазоне в области точки Кюри титаната бария  $+120^\circ\text{C}$  [12]. Можно предположить, что увеличение толщины слоев титаната бария и образование тетрагональной фазы в фотонных кристаллах усилит наблюдаемый эффект смещения фотонной запрещенной зоны, вызванный изменением температуры образца.

#### 4. Заключение

Таким образом, исследованы оптические свойства фотонных кристаллов  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированных золь-гель методом на подложках кварцевого стекла. Показано, что в диапазоне температур обработки  $450\text{--}850^\circ\text{C}$  многослойная периодическая структура  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  сохраняет фотонную запрещенную зону со сдвигом в коротковолновую область при увеличении температуры обработки. Обнаружено смещение резонансной моды при охлаждении образца (синтезированного при температуре обработки каждого слоя  $450^\circ\text{C}$ ) от  $+184$  до  $+24^\circ\text{C}$  на 6 нм в коротковолновую область, что может представлять интерес для развития технологии формирования датчиков физических величин на перестраиваемых фотонных кристаллах.

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь Т19-МЛДГ и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований Х20Р-388 (совместный грант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники и Института физики микроструктур РАН, РФФИ 20-52-00039 Бел\_а).

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность М.В. Степиховой и А.Н. Яблонскому (Институт физики микроструктур РАН) за полезную дискуссию.

Авторы выражают благодарность сотрудникам открытого акционерного общества „Интеграл“ (Joint Stock Company „Integral“) за ВИМС-анализ образцов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] K. Busch, S. John. Phys. Rev. Lett., **83**, 967 (1999).
- [2] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kuryukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. Appl. Phys. Lett., **79**, 2127 (2001).
- [3] Ji Zhou, C.Q. Sun, K. Pita, Y.L. Lam, Y. Zhou, S.L. Ng, C.H. Kam, L.T. Li, Z.L. Gui. Appl. Phys. Lett., **78**, 661 (2001).
- [4] S.V. Gaponenko. *Introduction to Nanophotonics* (Cambridge, Cambridge University Press, 2010).

- [5] N.V. Gaponenko, P.A. Kholov, K.S. Sukalin, T.F. Raichenok, S.A. Tikhomirov, R. Subasri, K.R.C. Soma Raju, A.V. Mudryi. *Phys. Solid State*, **61**, 397 (2019).
- [6] Yu.D. Karnilava, P.A. Kholov, N.V. Gaponenko, T.F. Raichenok, S.A. Tikhomirov, I.L. Martynov, E.V. Osipov, A.A. Chistyakov, N.I. Kargin. *Int. J. Nanosci.*, **18**, 1940044 (2019).
- [7] N.V. Gaponenko, P.A. Kholov, T.F. Raichenok, S.Ya. Prislopski. *Optical Mater.*, **96**, 109265 (2019).
- [8] N. Arnold, R. Schmitt, K. Heime. *J. Phys. D*, **17**, 443 (1984).
- [9] V.E. Borisenko, P.J. Hesketh. *Rapid Thermal Processing Semiconductors* (N. Y., Springer US, 1997).
- [10] M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouazaoui, W. Tchana, J.P. Vilcot. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 428 (1997).
- [11] R.E. Rojas-Hernandez, L.F. Santos, R.M. Almeida. *Optical Mater.*, **83**, 61 (2018).
- [12] A. Karvounis, F. Timpu, V.V. Vogler-Neuling, R. Romolo Savo, R. Grange. *Adv. Optical Mater.*, **8**, 2001249 (2020).
- [13] I.L. Martynov, E.V. Osipov, G.E. Kotkovskii, I.S. Kryukova, Yu.A. Kuzischcin, A.A. Chistyakov. *Proc. SPIE*, **4**, 10802 (2018).
- [14] C.W. Nam, S.I. Woo. *Thin Sol. Films*, **237**, 314 (1994).
- [15] M. Kuisl. *Thin Sol. Films* **157**, 129 (1988).
- [16] N.I. Staskov, A.B. Sotsky, S.S. Miheev, N.V. Gaponenko, P.A. Kholov, T.F. Raichenok. *J. Appl. Spectrosc.*, **87**, 1050 (2021).
- [17] D. Dovzhenko, Y. Martynov, P. Samokhvalov, E. Osipov, Lednev, M.A. Chistyakov, A. Karaulov, I. Nabiev. *Opt. Express*, **28**, 22705 (2020).
- [18] Y. Ji, M. Wang, Z. Yang, H. Qiu, S. Ji, J. Dou, N.V. Gaponenko. *Nanoscale*, **12**, 6403 (2020).

Редактор А.Н. Смирнов

## Sol-gel derived photonic crystals BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>

N.V. Gaponenko<sup>1,2</sup>, P.A. Kholov<sup>1,3</sup>, Yu.D. Karnilava<sup>1</sup>,  
E.I. Lashkovskaya<sup>1</sup>, V.A. Labunov<sup>1,2</sup>, I.L. Martynov<sup>2</sup>,  
E.V. Osipov<sup>2</sup>, A.A. Chistyakov<sup>2</sup>, N.I. Kargin<sup>2</sup>,  
T.F. Raichenok<sup>4</sup>, S.A. Tikhomirov<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Belarusian State University  
of Informatics and Radioelectronics,  
220013 Minsk, Belarus

<sup>2</sup> National Research Nuclear University „MEPh“,  
115409 Moscow, Russia

<sup>3</sup> Umarov Institute of Physics and Technology,  
National Academy of Sciences of Tajikistan,  
734063 Dushanbe, Tajikistan

<sup>4</sup> Stepanov Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Belarus,  
220072 Minsk, Belarus

**Abstract** We report for the first time that multilayer sol-gel derived BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> periodic structures represent the tunable photonic crystals with the dependence of photonic band gap position from the temperature of the sample. The shift in the minimum of reflection spectra of the photonic band gap is observed from 616 to 610 nm for the temperature of the sample ranging from +184 to +24°C accordingly, the observed shift is reproduced for several samples annealed at the temperature 450°C.