

УДК 53.088: 535.016

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ НЕОДНОРОДНОГО СЛОЯ ТИТАНАТА БАРИЯ, ДОПИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

*Л. И. СОТСКАЯ¹, Н. И. СТАСЬКОВ², А. Б. СОТСКИЙ²,
Н. В. ГАПОНЕНКО³, Е. И. ЛАШКОВСКАЯ³, Т. Н. ЕЩИК⁴*

¹Белорусско-Российский университет

²МГУ имени А. А. Кулешова

Могилев, Беларусь

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

⁴Белмикросистемы НТЦ Филиал ОАО Интеграл

Минск, Беларусь

UDC 53.088: 535.016

SPECTROPHOTOMETRY OF AN INHOMOGENEOUS LAYER OF BARIUM TITANATE DOPED WITH EUROPIUM

*L. I. SOTSKAYA, N. I. STASKOV, A. B. SOTSKY, N. V. GAPONENKO,
E. I. LASHKOVSKAYA, T. M. ESCHIK*

Аннотация. Разработан алгоритм решения обратной оптической задачи спектрофотометрии неоднородного поглощающего слоя, основанный на полиномиальных представлениях для пространственной и спектральной зависимостей его диэлектрической проницаемости. Применение этой схемы позволило удовлетворительно описать спектрофотометрические эксперименты для слоя титаната бария и определить его оптические характеристики.

Ключевые слова: многоугловая спектрофотометрия, неоднородный поглощающий слой, титанат бария допированный европием.

Abstract. An algorithm for solving the inverse optical problem spectrophotometry of an inhomogeneous absorbing layer, based on polynomial representations for the spatial and spectral dependences of its permittivity, is developed. The use of this scheme has allowed to describe satisfactorily the spectrophotometric experiments for the barium titanate layer and to determine its optical characteristics.

Key words: multi-angle spectrophotometry, non-uniform absorbing layer, europium-doped barium titanate.

При проектировании тонкопленочных покрытий исследователи часто используют литературные данные о показателях преломления и поглощения однородных объемных материалов. Такой подход в ряде случаев приводит к ошибочным результатам, поскольку многие технологии производства покрытий приводят к образованию неоднородных по толщине слоев с характеристиками, отличающимися от известных. В результате возникает проблема контроля комплексного показателя

преломления слоя $n(\lambda, y)$, где λ – длина волны, y – координата, отсчитываемая от поверхности слоя.

В работе исследован слой титаната бария (BaTiO:Eu), нанесенный по золь-гель-технологии на подложку из термически окисленного кристаллического кремния. Для определения оптических характеристик слоя с использованием спектрофотометров MPV SP, Photon RT и спектрального эллипсометра UVISEL 2 (Horiba) были измерены спектры отражательной способности и поляризационных углов. Однако попытки определить оптические характеристики слоя с помощью компьютерных программ, использующих дисперсионные модели однородных слоев, прилагаемых к названным приборам, не позволили удовлетворительно согласовать теорию и эксперимент. В [1] был предложен метод решения более общей обратной задачи отражательной спектрофотометрии неоднородного слоя, основанный на представлении его диэлектрической проницаемости моделью Лорентц-Лоренца. Но алгоритм обработки экспериментальных данных, взятый из [1], также привел к значительному расхождению теории и эксперимента. Авторы связали этот факт с использованием в названном алгоритме приближения $\text{Im } n(\lambda, y) = 0$. Далее предлагается более общая схема решения обратной оптической задачи о спектрофотометрии неоднородного слоя, которая свободна от указанного приближения. Применение этой схемы позволило удовлетворительно описать спектрофотометрические эксперименты для слоя BaTiO:Eu и определить его функцию $n(\lambda, y)$.

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_k , где k пробегает $K = 2NM$ значений (множитель 2 учитывает s - и p -волны, N – число углов падения, M – число использованных длин волн).

Расчет значений $R_k = |r_k|^2$, где r_k – 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

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

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

$$\begin{aligned}\psi_{j+1} &= \psi_j \cos(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \sin(\sigma_j \Delta y) \sigma_j^{-1}; \\ \psi'_{j+1} &= -\psi_j \sigma_j \sin(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \cos(\sigma_j \Delta y),\end{aligned}\quad (1)$$

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

Для волн p поляризации $\psi_1 = 1$, $\psi'_1 = i\sigma_s \varepsilon_s^{-1}$,

$$\begin{aligned}r_k &= (ik_y \psi_{m+1} - n_a^2 \psi'_{m+1})(ik_y \psi_{m+1} + n_a^2 \psi'_{m+1})^{-1}; \\ \psi_{j+1} &= \psi_j \cos(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \varepsilon_j \sin(\sigma_j \Delta y) \sigma_j^{-1}; \\ \psi'_{j+1} &= -\psi_j \sigma_j \varepsilon_j^{-1} \sin(\sigma_j \Delta y) + \psi'_j \cos(\sigma_j \Delta y).\end{aligned}\quad (2)$$

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

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

где $\eta = yd^{-1}$; d – толщина слоя; $\rho(\lambda)$ и $f(\eta)$ – комплексный коэффициент рефракции и вещественная функция плотности материала слоя. 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

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

$2LL + LY + 1$ вещественных переменных $p_1, \dots, p_l$. Здесь $l = 2LL + LY + 1 \ll K$; $p_1 = d$; $p_j = \operatorname{Re} \rho_{j-1}$ при $j = 2, \dots, LL + 1$; $p_j = \operatorname{Im} \rho_{j-LL-1}$; $j = LL + 2, \dots, 2LL + 2$; $p_j = f_{j-2LL-1}$; $j = 2LL + 2, \dots, l$; R_{κ} – эксперимент. Для отыскания минимума функции (4) использована итерационная схема [1]

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

$$(Q)_{ij} = \sum_{\kappa=1}^K \operatorname{Re} \left(r_{\kappa}^* \frac{\partial r_{\kappa}}{\partial p_i} \right) \operatorname{Re} \left(r_{\kappa}^* \frac{\partial r_{\kappa}}{\partial p_j} \right), \quad (B)_i = 0,5 \sum_{\kappa=1}^K (R_{\kappa} - |r_{\kappa}|^2) \operatorname{Re} \left(r_{\kappa}^* \frac{\partial r_{\kappa}}{\partial p_i} \right),$$

где k – номер итерации, матрица Q и вектор B соответствуют $p_j = p_j^{(k)}$.

Для получения слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ использовали золь, в котором концентрации титаната бария (BaTiO_3) и оксида европия (Eu_2O_3) составляли соответственно 56,6 и 2,209 мг/мл. Слой наносился на термически окисленную кремниевую подложку, которая предварительно очищалась хромпиком и промывалась дистиллированной водой. Золь наносили центрифугированием при 1600 об/мин в течение 30 с. Затем образец сушился при температуре 150 °С в течение 10 мин и отжигался при температуре 450 °С в течение 30 мин.

О морфологии полученного слоя позволяет судить снимок его скола, полученный на электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800 (рис. 1).

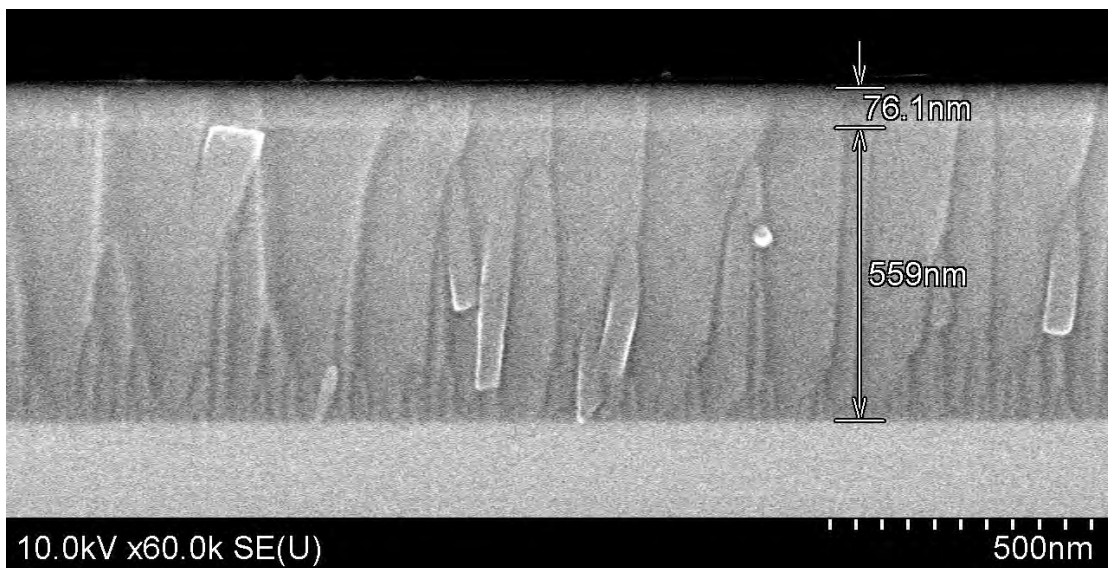


Рис. 1. РЭМ-снимок слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ на кремниевой подложке

На снимке видно, что слой $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ состоит из плотной поверхностной пленки, толщиной около 76 нм и более рыхлого подслоя толщиной около 559 нм.

Исследование оптических свойств слоя выполнено на спектрофотометре Photon RT (ЭссентОптикс, Беларусь). Измерены спектры R_k для s - и p -волн в области от 200 до 950 нм с шагом 2 нм при $\theta = 10, 30, 50, 70^\circ$ ($K = 2952$). Некоторые из них представлены на рис. 2, который позволяет также судить о соответствии теории и эксперимента.

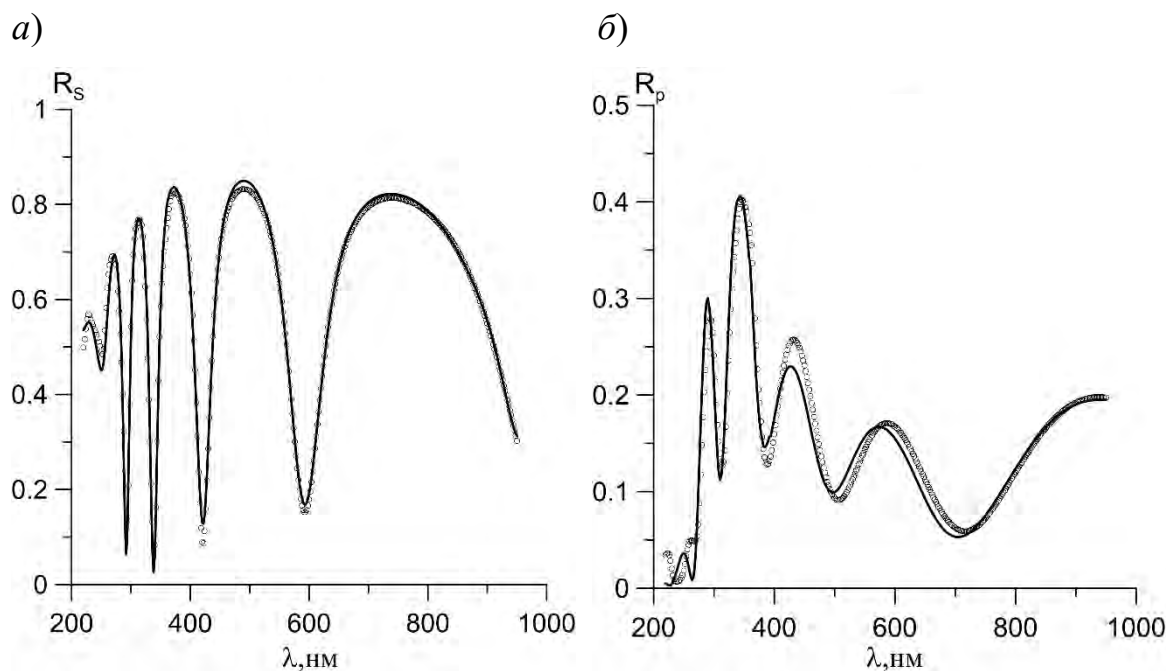


Рис. 2. Отражательные способности слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ для s -волн (а) и p -волн (б) при $\theta = 70^\circ$. Дискретные точки – эксперимент, кривые – теория

Дисперсионные свойства материала слоя иллюстрирует рис. 3. Он соответствует диапазону $d \leq y \leq 0$, где найденное значение $d = p_1 = 610$ нм.

Функция $f(y)$ на рис. 3, а согласуется с данными рис. 1. Низкая плотность слоя в области $y < 100$ нм свидетельствует о наличии в нем пустот.

Рис. 4 иллюстрирует дисперсию комплексного показателя преломления исследованного слоя. Согласно приведенным данным, дисперсия объемного кристаллического BaTiO_3 существенно отличается от дисперсии материала слоя.

Но, согласно [2], показатель преломления слоя при $y = -14$ нм близок к показателю преломления золь-гель-пленки BaTiO_3 , не допированной европием. Отсюда следует, что на поверхности кремния образуется

градиентный слой, в котором европий вступает в соединение с титанатом бария.

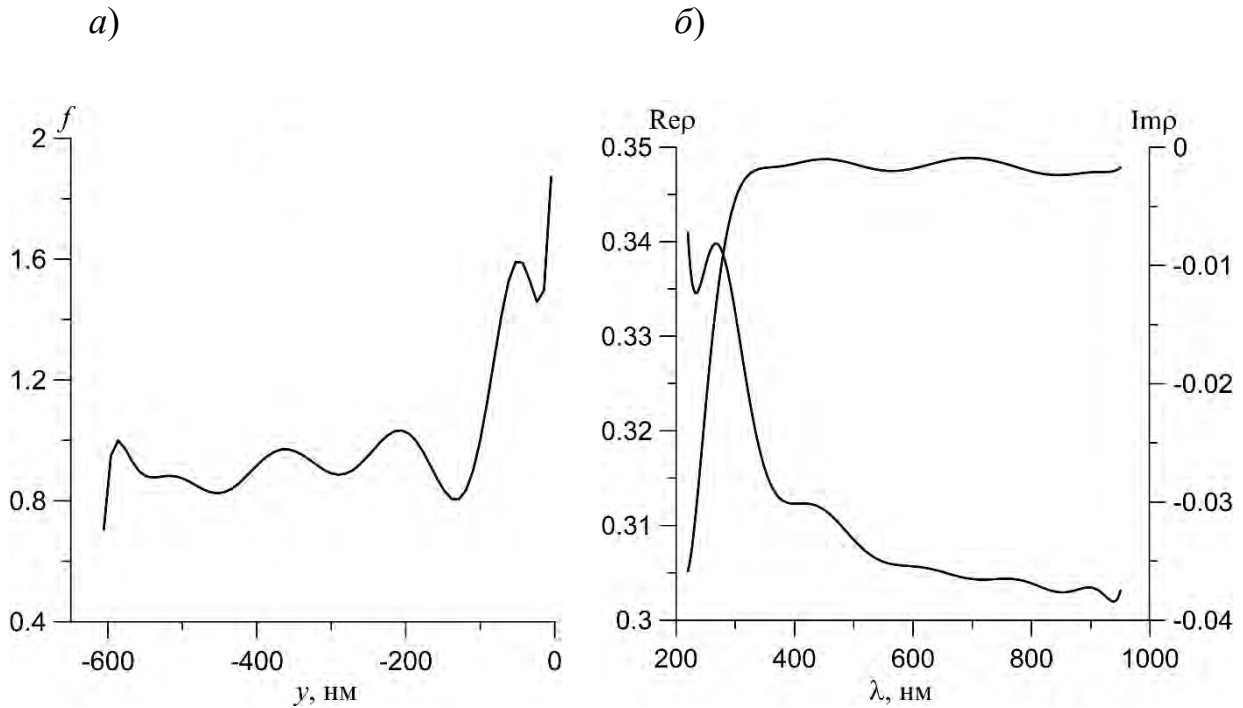


Рис. 3. Восстановленные функция плотности (а) и коэффициент рефракции (б) слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$

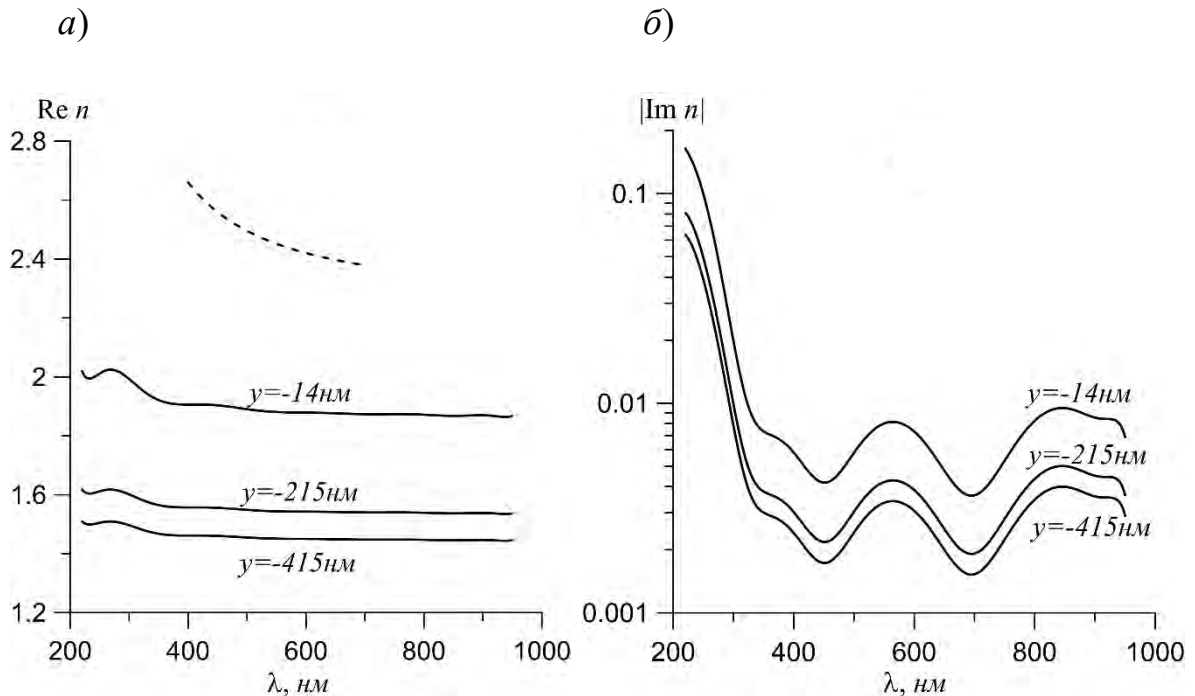


Рис. 4. Сплошные кривые – восстановленные спектры вещественной (а) и мнимой (б) частей показателя преломления слоя $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}$ при указанных y . Штриховая кривая – известный из литературы спектр показателя преломления кристалла BaTiO_3

Разработанный метод обработки спектров отражательной способности неоднородного поглощающего слоя, основанный на модели Лорентц-Лоренца, позволяет определить геометрические и оптические характеристики золь-гель-слоя $\text{BaTiO}_3\text{:Eu}$ и термически окисленного слоя SiO_2 .

Работа выполнена в рамках задания ГПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника», НГР 20161316 и ГПНИ РБ, НГР 20200132.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Модель Лорентц-Лоренца в обратной задаче спектрофотометрии неоднородного слоя / А. Б. Сотский [и др.] // ЖПС. – 2016. – Т. 83, № 5. – С. 809–817.
2. Характеристики пленок титаната бария / Н. И. Стаськов [и др.] // Проблемы взаимодействия излучения с веществом: материалы V Междунар. науч.-техн. конф. – Гомель: ГГУ, 2018. – Т. 2. – С. 223–227.