

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТОЖЖЕННЫХ ПЛЕНОК ТИТАНАТА БАРИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Н. И. Стаськов<sup>1\*</sup>, А. Б. Сотский<sup>1</sup>, С. С. Михеев<sup>1</sup>,  
Н. В. Гапоненко<sup>2</sup>, П. А. Холов<sup>2</sup>, Т. Ф. Райченко<sup>3</sup>

УДК 543.42.062:539.231

<sup>1</sup> Могилевский государственный университет им. А. А. Кулешова, 212022, Могилев, Беларусь; e-mail: ni\_staskov@mail.ru

<sup>2</sup> Белорусский университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Институт физики НАН Беларуси, 220072, Минск, Беларусь

(Поступила 6 марта 2020)

Методами спектрофотометрии и спектроэллипсометрии в области полос собственного поглощения исследованы золь-гель пленки титаната бария на кварцевых подложках, отожженные при температурах 450, 600 и 700 °С. Оценены толщины пленок и переходных слоев на границах пленка-воздух и пленка-подложка. Установлено, что повышение температуры отжига приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны материала, пористости и толщины пленок, а также к увеличению их показателей преломления и поглощения. Спектральные зависимости показателей преломления и поглощения пленок интерполированы новыми дисперсионными формулами для аморфных материалов.

**Ключевые слова:** оптические характеристики золь-гель пленок BaTiO<sub>3</sub>, дисперсионные формулы, обратные оптические задачи, спектральная эллипсометрия, спектрофотометрия, тонкие пленки на подложках конечной толщины.

Using the methods of spectral ellipsometry and spectrophotometry in the region of intrinsic absorption bands of sol-gel barium titanate films on quartz substrates annealed at temperatures of 450, 600, and 700°C we determined the thicknesses of surface layers, films, and film-substrate transition layers. A decrease in the porosity, thickness, and band gap of the films as well as an increase in their refractive indices and absorption with an increase in the annealing temperature were established. The spectra of refractive indices and absorption are interpolated by the dispersion formulas of new amorphous materials.

**Keywords:** optical characteristics of BaTiO<sub>3</sub> sol-gel films, dispersion formulas, inverse optical problems, spectral ellipsometry, spectrophotometry, thin films on substrates of finite thickness.

**Введение.** В последнее время большое внимание уделяется развитию золь-гель технологии получения и исследованию оптических свойств пленок титаната бария (BaTiO<sub>3</sub>). Комбинируя такие высокопреломляющие пленки и пленки с малым показателем преломления (SiO<sub>2</sub>), можно создавать одномерные фотонные кристаллы, антиотражающие покрытия, фотопреобразователи и другие элементы лазерной техники и оптического приборостроения [1, 2]. Надмолекулярная структура, однородность и толщина отдельных пленок могут варьироваться путем изменения вязкости и концентрации золя, скорости нанесения, режимов термообработки, природы подложки и других факторов [3]. В связи с этим актуально развитие оптических методов исследования золь-гель пленок, которые поз-

---

## OPTICAL CHARACTERISTICS OF ANNEALED BARIUM TITANATE FILMS FORMED BY THE SOL-GEL METHOD

N. I. Staskov<sup>1\*</sup>, A. B. Sotsky<sup>1</sup>, S. S. Miheev<sup>1</sup>, N. V. Gaponenko<sup>2</sup>, P. A. Kholov<sup>2</sup>, T. F. Raichenok<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup> Mogilev State A. Kulshov University, Mogilev, 212022, Belarus; e-mail: ni\_staskov@mail.ru; <sup>2</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013, Belarus; <sup>3</sup> B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072, Belarus)

воляют определять их толщину и универсальные оптические характеристики (спектральные зависимости (далее — спектры) показателей преломления  $n(\lambda)$  и поглощения  $k(\lambda)$ , ширину запрещенной зоны  $E_g$ , энергию Урбаха  $E_u$ ). Для получения этих характеристик необходимы измерения спектров пленок BaTiO<sub>3</sub> в УФ и видимой областях ( $200 \leq \lambda \leq 800$  нм) [4]. По ряду причин спектры пропускательных способностей  $T$  ( $280 \leq \lambda \leq 2000$  нм) [5] и спектры эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$  ( $248 \leq \lambda \leq 800$  нм) [6] золь-гель пленок титаната бария измерены с длинноволнового края полосы поглощения. Методами многоугловой спектральной эллипсометрии и комбинированным методом спектрофотометрии установлено [4], что для пленки BaTiO<sub>3</sub>, отожженной при 450 °С, максимумы  $k(\lambda)$  и  $n(\lambda)$  находятся на  $\lambda = 238$  и 286 нм, а край полосы поглощения на  $\lambda = 363$  нм. В силу физических особенностей в отличие от спектрофотометрии пропускания толщина пленки не ограничивает область экспериментальных спектров  $\psi$  и  $\Delta$ .

Спектральные зависимости эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$  определяют отношение амплитудных коэффициентов отражения образца:

$$r_p r_s^{-1} = \operatorname{tg} \psi e^{i\Delta}. \quad (1)$$

Кроме спектрофотометрической характеристики, которой является отношение энергетических коэффициентов отражения  $p$ - и  $s$ -поляризованного света  $R_p R_s^{-1} = \operatorname{tg}^2 \psi$ , методом эллипсометрии определяют спектральную зависимость изменения фазы  $\Delta$ . Правая часть основного уравнения эллипсометрии (1) задается измеренными  $\psi$  и  $\Delta$ , левая рассчитывается по параметрам электродинамической модели, которые подлежат определению, — толщины планарных структур и их  $n$  и  $k$ . Левая часть основного уравнения спектрофотометрии содержит квадрат модуля амплитудных коэффициентов отражения или пропускания, которые зависят от параметров электродинамической модели, правая часть задается измеренными величинами  $R$  или  $T$ . Спектрофотометрические методы используют простейшую электродинамическую модель — однородная пленка на однородной подложке [4, 5]. В работах [6, 7] отмечается высокая чувствительность спектров  $\psi$  и  $\Delta$  к параметрам поверхностных и переходных слоев на пленках и подложках. Кроме того, основные характеристики пленок, определенные разными оптическими методами, могут значительно различаться [4—6, 8]. В связи с этим сравнивать рассчитанные характеристики пленок можно с характеристиками кристаллического титаната бария [9, 10]. При решении обратных оптических задач, сущность которых сводится к определению численными методами параметров  $d$ ,  $n$ ,  $k$  по измеренным характеристикам образца, необходимо учитывать ограниченную точность экспериментальных спектров ( $\pm 10^{-3}$ ), которая позволяет рассчитать оптические характеристики с такой же точностью.

Спектрофотометрический метод [5], основу которого составляет теория огибающих спектра  $T$  [11], применим для пленок толщиной порядка длины волны  $\lambda$ , находящихся на прозрачных подложках ( $k = 0$ ). Этим методом определены [12] спектр  $n$  (330—800 нм) и толщина  $d$  пленок BaTiO<sub>3</sub>, полученных высокочастотным магнетронным напылением.

Для расчета оптических характеристик в области полосы поглощения используют два подхода. Первый основан на оценке бугеровского коэффициента поглощения  $\alpha$  и расчете ширины запрещенной зоны для прямых межзонных электронных переходов в аморфных и кристаллических пленках [5, 9]. Во втором используются дисперсионные формулы Тауца—Лорентца [13], которые удачно описывают  $n$  и  $k$  аморфных полупроводников, и формулы [6], полученные из уравнений Форухи—Блумера. В [14] рассматривается проблема оценки толщины,  $n$  и  $k$  тонких пленок на толстых подложках по спектру отражения  $R$  при нормальном падении света. Показано, что спектр  $R$  обеспечивает лучший поиск показателя преломления,  $\alpha$  лучше определять по спектру пропускания  $T$ . В [15, 16] используется многоугловая спектрофотометрия отражения и пропускания для численного определения толщин, спектров  $n$  и  $k$  планарных структур на тонких (<1 мм) подложках. В области прозрачности подложек дисперсия оптических характеристик пленок задается формулами Тауца—Лорентца. В [4] использован комбинированный метод численного расчета параметров золь-гель пленок BaTiO<sub>3</sub>, основанный на измерениях спектра  $T$  при нормальном падении света и на измерениях двух спектров  $\psi$  при двух углах падения. Фактически это спектрофотометрический метод, когда пропускательные и отражательные способности пленок определяются с помощью двух разных приборов. В области прозрачности кварцевых подложек (225—800 нм) и области полосы поглощения BaTiO<sub>3</sub> спектры  $n$  и  $k$  [4] удачно аппроксимированы дисперсионными функциями новых аморфных материалов:

$$\begin{aligned}
 n(E) &= n_{\infty} + [B(E - E_j) + C] [(E - E_j)^2 + \Gamma_j^2]^{-1}, \\
 k(E) &= \begin{cases} f_j (E - e_g)^2 [(E - E_j)^2 + \Gamma_j^2]^{-1}, & E > e_g, \\ 0, & E \leq e_g, \end{cases} \\
 B &= f_j \Gamma_j^{-1} [\Gamma_j^2 - (E_j - e_g)^2], \\
 C &= 2f_j \Gamma_j (E_j - e_g).
 \end{aligned} \tag{2}$$

Предполагается, что при энергии фотона  $E > e_g$  ( $e_g$  — энергия фотона для края полосы поглощения) пленка поглощает свет. Область прозрачности пленки определяется условием  $E \leq e_g$ . Край полосы поглощения находят по формуле  $\lambda_g = 1240e_g^{-1}$  ( $\lambda$  в нм, если  $E$  в эВ). За полосой поглощения ( $E \leq e_g$ )  $k$  монотонно убывает с увеличением  $\lambda$  [4]. Формулы (2) получены из уравнений Форухи—Блумера [17]. Индекс  $j = 1, 2, 3$  указывает на возможность моделирования сред в виде набора осцилляторов с разными характеристиками.

Спектроэллипсометрический метод определения оптических характеристик золь-гель пленок  $\text{BaTiO}_3$  [6] основан на использовании дисперсионных формул, которые в отличие от формул Тауца—Лорентца и формул (2) допускают поглощение света ( $k \neq 0$ ) в области  $E < e_g$ . В таком случае в спектре показателя поглощения при  $E = e_g$  находится минимум.

В [18, 19] строго решены обратные задачи многоугловой спектрофотометрии слоя на плоскопараллельной подложке конечной толщины и по спектрам  $n$  и  $k$  исследованы дисперсионные свойства материалов слоя и подложки как вдали, так и в области полос собственного поглощения широкозонных полупроводников. Оценены границы применимости известных приближенных формул для определения спектра показателя поглощения. На примере оксидов цинка и титаната стронция показано, что по спектру  $k$  можно однозначно определить участок Тауца и ширину запрещенной зоны  $E_g$ .

Цель данной работы — определение с помощью программного обеспечения DeltaPsi2 к спектральному эллипсометру UVISEL2 (HORIBA) параметров дисперсионных функций (2) для расчетов основных оптических характеристик в области полосы поглощения золь-гель пленок титаната бария, сформированных на подложках КУ-1, толщин пленок, поверхностных и переходных слоев и исследование влияния температуры отжига в диапазоне 450—700 °С на эти параметры.

**Эксперимент.** Для формирования пленок титаната бария использованы разработанные нами золи на основе  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  и  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  [1]. Золи наносили на три одинаковые подложки из кварцевого стекла КУ1 толщиной 3 мм, поверхности которых обрабатывались стандартными физико-химическими методами. Центрифугированием со скоростью вращения 2700 об/мин с последующей сушкой и термообработкой сформированы три образца однослойных пленок. Сушка пленок проводилась при 200 °С в течение 10 мин. Пленки термически обрабатывались со скоростью 15 °С/мин: первая до 450 °С, вторая до 600 °С и третья до 700 °С. При этих температурах пленки отжигались в течение 30 мин.

Программное обеспечение DeltaPsi2 к спектральному эллипсометру UVISEL2 основано на дисперсионных функциях или табличных данных о материалах исследуемых планарных структур. При использовании дисперсионных функций (2) рассчитываются параметры  $d_1, d_2, d_3, n_{\infty}, E_j, f_j, \Gamma_j, e_g$  и их абсолютные погрешности (последняя строка табл. 1). Абсолютные погрешности определения оптических характеристик пленок  $\Delta n$  и  $\Delta k$  равны  $\pm 0.001$ . Алгоритм вычислений упрощается, если вместо спектра  $\Delta$ , который изменяется от 0 до 360°, рассчитывать спектр  $\cos \Delta$  [6].

Спектры  $T$  пленок на кварцевых подложках измерены на спектрофотометре Cary-500 в области 225—800 нм при угле падения 0°. Спектры  $R$  зарегистрированы на монохроматоре МДР-23У, оснащенном дифракционной решеткой 1200 штр/мм. Спектральное разрешение 0.05 мкм. Источником света служила вольфрамовая лампа с ленточным накалом мощностью 170 Вт. В качестве детектора оптических сигналов использован фотоэлектронный умножитель R9110 (Hamamatsu, Япония). Спектры корректировались с учетом спектральной зависимости чувствительности приемника излучения, спектральной характеристики источника света и монохроматора.

Для решения оптических задач использована пятислойная электродинамическая модель: бруггемановский поверхностный слой толщиной  $d_1$  (50 % воздуха и 50 % титаната бария), пленка  $\text{BaTiO}_3$  толщиной  $d_2$ , бруггемановский переходный слой толщиной  $d_3$  (50 %  $\text{BaTiO}_3$  и 50 % КУ1), кварцевая

пластина  $d_4 = 3$  мм и бруггемановский переходный слой толщиной  $d_5$  (50 % КУ1 и 50 % воздуха). Пять слоев находились на воздушной подложке. При измерении спектров  $\psi$  и  $\Delta$  пленок удалось разделить световые пучки, отраженные от верхней и нижней поверхностей 3-мм пластины. В этом случае упростили обратную задачу эллипсометрии путем измерения пучка лучей, отраженных от поверхности пластины с пленкой. Для расчетов параметров пленки пятислойную модель заменили трехслойной, не учитывали толщину подложки и слой на ее нижней поверхности. Пятислойная модель необходима для расчетов спектров  $T$  и  $R$  при нормальном падении света. Параметры кварцевых подложек с поверхностями, обработанными физико-химическими методами, определены ранее [20] методами эллипсометрии. Это позволило уменьшить количество неизвестных параметров используемых моделей. Морфология пленок исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi S-4800.

**Результаты и их обсуждение.** На РЭМ-снимках (рис. 1) видно, что пленка, полученная при температуре 450 °С, имеет мелкозернистую структуру. Это может быть признаком нанокристаллической микроструктуры. С увеличением температуры отжига увеличивается размер зерен. В результате этого мелкозернистая структура пленок становится крупнозернистой.



Рис. 1. РЭМ-снимки пленок, отожженных при 450 (а), 600 (б) и 700 °С (в) на кварцевых подложках

По измеренным эллипсометрическим спектрам  $\psi$  и  $\Delta$  с использованием программного обеспечения DeltaPsi2 определены неизвестные параметры  $d_1, d_2, d_3, n_\infty, E_j, f_j, \Gamma_j, e_g$  функций (2) трехслойной и параметры  $d_1, d_2, n_\infty, E_j, f_j, \Gamma_j, e_g$  двухслойной моделей пленок (табл. 1). В табл. 2 приведены экстремумы, которые определяют  $n$  и  $k$  этих пленок в оптическом диапазоне.

**Т а б л и ц а 1. Параметры дисперсионных функций, толщины слоев и пленок BaTiO<sub>3</sub>**

$T, ^\circ\text{C}$	$n_\infty$	$e_g, \text{эВ}$	$f_j$	$E_j, \text{эВ}$	$\Gamma_j, \text{эВ}$	$d_1, \text{нм}$	$d_2, \text{нм}$	$d_3, \text{нм}$	$\chi^2$
450	1.828	3.630	0.198	4.693	0.819	3.2	49.2	19.0	0.073
600	1.828	3.584	0.201	4.666	0.793	5.0	43.3	19.5	0.071
700	1.842	3.576	0.200	4.693	0.804	2.2	40.7	21.2	0.066
600	1.818	3.406	0.140	4.777	0.722	4.9	49.3	—	0.133
$\Delta$	$\pm 0.001$	$\pm 0.006$	$\pm 0.002$	$\pm 0.006$	$\pm 0.004$	$\pm 0.1$	$\pm 0.01$	$\pm 0.1$	

**Т а б л и ц а 2. Оптические характеристики отожженных пленок**

$T, ^\circ\text{C}$	$n(E \rightarrow 0)$	$k(E \rightarrow \infty)$	$n(E_j)$	$k(E_j + \Gamma_j)$	$n(e_g)$	$n(632.8)$	$n(E \rightarrow \infty)$	$\lambda_g, \text{нм}$	$E_g, \text{эВ}$
450	1.866	0.198	2.342	0.522	2.085	1.908	1.828	341.6	4.52
600	1.872	0.201	2.378	0.563	2.103	1.918	1.828	346.0	4.48
700	1.888	0.200	2.396	0.569	2.119	1.936	1.842	346.7	4.48

На рис. 2 представлены измеренные при углах падения 52, 55 и 58° и рассчитанные по формуле (1) спектры  $\psi$  и  $\cos\Delta$  трехслойной модели пленки ( $T = 600$  °С) с указанными в табл. 1 параметрами. Невязка  $\chi^2$  измеренных и рассчитанных углов  $\psi, \Delta$  для всех моделей приведена в табл. 1. Кривые 7—9 рассчитаны для трехслойной модели пленки с оптическими характеристиками (рис. 3), найденными численно по спектрам  $R$  и  $T$ .

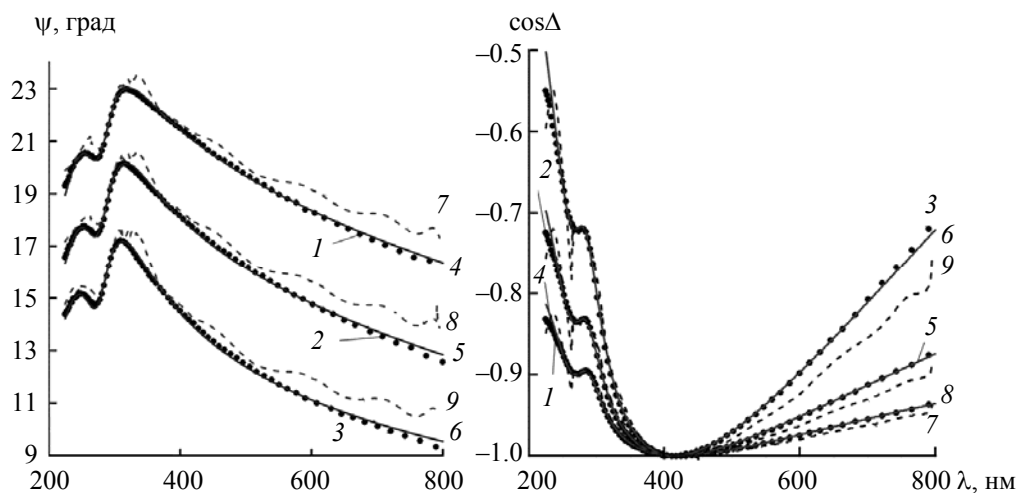


Рис. 2. Измеренные (1—3) и рассчитанные (4—9) спектральные зависимости отоженной пленки

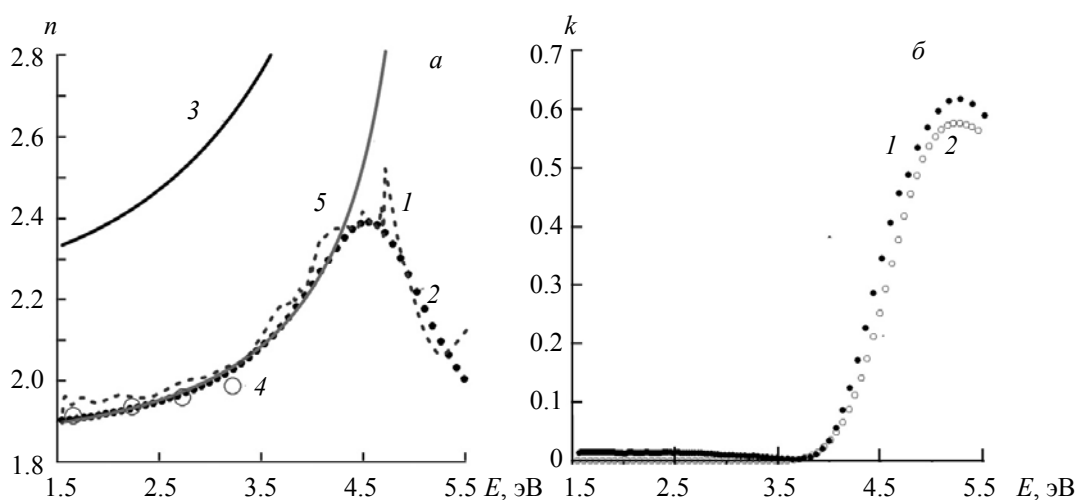


Рис. 3. Зависимости  $n(E)$  (а) и  $k(E)$  (б) пленки  $\text{BaTiO}_3$  ( $T = 600^\circ\text{C}$ )

Сравним оптические характеристики трех пленок (табл. 1 и 2), полученные с использованием модели шероховатый слой—пленка—переходный слой. Параметр  $k(E \rightarrow \infty)$  или  $f_j$  не зависит от температуры. С ростом температуры отжига пленок по всему спектру увеличиваются  $n$  и  $k$ . В связи с этим увеличиваются  $R$  и уменьшаются  $T$  пленок. Толщина пленок при возрастании температуры отжига снижается с 49.2 до 40.7 нм. Такое поведение  $n$  и  $d_2$  можно объяснить уменьшением пористости от 45 до 42 % или соответствующим увеличением плотности в процессе кристаллизации пленок  $\text{BaTiO}_3$ . Оценка пористости пленок выполнена по формуле [5], в которую подставляли  $n(632.8)$  и  $n_d(632.8) = 2.4$  кристаллической пленки (рис. 3, а, кривая 3). Показатели преломления пленки (кривые 1 и 2) на  $\lambda = 632.8$  нм близки к полученным в [5, 12] (кривая 4) и меньше показателей преломления пленок  $\text{BaTiO}_3$  из [6]. С повышением температуры отжига пленок край полосы поглощения смещается в длинноволновую область (эффект красного смещения  $\lambda_g$ ). Подобный эффект отмечался ранее в [5].

Функции  $n(E)$  и  $k(E)$  (см. формулы (2)) на рис. 3 не являются симметричными. Левая часть контура полосы  $k(E)$  на участке от  $E_j + \Gamma_j$  до  $e_g$  похожа на часть контура, который задается формулой Лорентца. На этом же участке спектр  $n(E)$  похож на лорентцеву кривую. Это заключение следует из того, что для одиночной лорентцевой полосы максимум  $k(E)$  приходится на середину области аномаль-

ной дисперсии  $n(E)$  и максимум  $n(E)$  приходится на энергию фотона, которая определяет полуширину полосы поглощения ( $\Gamma_j$ ). В области прозрачности пленки кривую  $n(E)$  интерполировали (0.04 %) трехпараметрической функцией Лорентца (кривая 5):

$$n^2(E) = n_\infty^2 + E_0 E_d (E_0^2 - E^2)^{-1}, \quad (3)$$

которая отличается от двухпараметрической формулы Уэмпла—ДиДоменико [21] неизвестным параметром  $n_\infty^2$ . Этот параметр обеспечивает линейную зависимость функции  $[n^2(E) - n_\infty^2]^{-1}$  от  $E^2$ . По данной зависимости можно определить собственную энергию осциллятора  $E_0$  и дисперсионную энергию  $E_d$ . Кривая 5 на рис. 3 получена для  $n_\infty^2 = 2.44$ ,  $E_0 = 5.26$  эВ,  $E_d = 5.59$  эВ. Собственная энергия осциллятора  $E_0$  близка к энергии, рассчитанной по сумме  $(E_j + \Gamma_j)$  (табл. 1), дисперсионная энергия  $E_d$  в 1.2 раза больше  $E_j$ .

В области полосы поглощения интегральная мнимая часть диэлектрической проницаемости (площадь под кривой)  $2n(E)k(E)$  пленок, отожженных при температурах 600 и 700 °С, в 1.15 раза больше диэлектрической проницаемости пленки, отожженной при 450 °С. По законам термодинамики площадь под кривой полосы собственного поглощения однородного материала должна оставаться постоянной. Обнаруженное изменение величины  $2n(E)k(E)$  при росте температуры отжига до 700 °С является следствием увеличения кристаллической и уменьшения аморфной частей пленки.

Если не учитывать переходный слой между пленкой и подложкой, то соответствующие параметры  $n_\infty$ ,  $E_j$ ,  $f_j$ ,  $\Gamma_j$ ,  $e_g$  функций (2) для двух электродинамических моделей пленки существенно различаются (3 и 5 строки табл. 1). При переходе к упрощенной электродинамической модели невязка измеренных и рассчитанных спектров возрастает в два раза, не изменяется толщина поверхностного слоя ( $d_1$ ) и увеличивается параметр, характеризующий толщину пленки ( $d_2$ ). Возможно, из-за несоответствия электродинамических моделей золь-гель пленок BaTiO<sub>3</sub> различаются параметры, полученные методами эллипсометрии и спектрофотометрии [5, 6].

Исследуем оптические свойства пленок по спектрам  $T$  и  $R$ . Рассчитаны спектры  $T$  и  $R$  трех исследуемых пленок при нормальном падении света. Для этого использована вышеуказанная пяти-слойная электродинамическая модель с параметрами из табл. 1. В области от 225 нм до края полос поглощения  $\lambda_g$  рассчитанные спектры удовлетворительно коррелируют с измеренными. Для выявления причин расхождения кривых  $T$  и  $R$  в видимой области численно, без использования дисперсионной функции (2) решены обратные задачи спектрофотометрии на основе измеренных спектров и простейшей модели — однородная пленка с параметрами  $n$ ,  $k$ ,  $d_2$  на однородной подложке с известными параметрами. Толщина пленки, отожженной при 600 °С, составляет 49.6 нм, что хорошо согласуется со значением, полученным с помощью эллипсометрии (табл. 1, строка 5). Рассчитанные по измеренным  $T$  и  $R$  показатели преломления и поглощения (рис. 3, кривые 1) описываются дисперсионными формулами (2) только в области 225—350 нм, т. е. области полосы поглощения пленки BaTiO<sub>3</sub>. Функция  $k(\lambda)$  (кривая 1) имеет минимум на  $\lambda = 336$  нм. Минимум  $k(\lambda)$  обнаружен при эллипсометрическом исследовании золь-гель пленок в [6]. При  $\lambda > \lambda_g$  значения  $k(\lambda)$  из [6] почти в два раза больше показателя поглощения, рассчитанного по спектрам  $T$  и  $R$ . Объяснить неравенство  $k(\lambda) \neq 0$  в области прозрачности пленки можно, предположив, что ослабление излучения вызывается не только поглощением ( $k(\lambda)$ ), но и рассеянием ( $\sigma(\lambda)$ ) на кристаллитах. В области полосы поглощения BaTiO<sub>3</sub> потери из-за рассеяния малы по сравнению с поглощением, т. е.  $\sigma(\lambda) \ll k(\lambda)$ . В области прозрачности пленок  $\sigma(\lambda) > k(\lambda) \cong 0$ .

По результатам решений обратной задачи спектрофотометрии пленка—кварцевая подложка конечной толщины (рис. 3, кривые 1) для углов падения 52, 55 и 58° рассчитаны спектры  $\psi$  и  $\cos\Delta$  (рис. 2, кривые 7—9) трехслойной модели  $d_1 = 5$  нм,  $d_2 = 43.3$  нм,  $d_3 = 19.5$  нм. Существенное расхождение указанных спектров наблюдается в области прозрачности пленки.

Ширина запрещенной зоны  $E_g$  (табл. 2) трех отожженных пленок титаната бария определена на основании экстраполяции Тауца (рис. 4)  $(\alpha(\lambda)E)^2 = B(E - E_g)$ , где  $\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda)(10^{-7}\lambda)^{-1}$  ( $\alpha(\lambda)$  в см<sup>-1</sup>). Функцию  $k(\lambda)$  пленок рассчитывали по формулам (2) с параметрами из табл. 1. При возрастании температуры отжига пленок увеличивается их плотность и уменьшается ширина запрещенной зоны. Подобное явление наблюдалось ранее, когда пленки BaTiO<sub>3</sub> исследовались методом спектрофотометрии [5]. Для всех отожженных пленок разность энергий  $E_g - e_g = E_u$  практически не изменяется и составляет 0.9 эВ. Малое изменение ширины запрещенной зоны и постоянное значение энергии Ур-

баха можно объяснить несущественным уменьшением пористости от 45 до 42 % при росте температуры отжига.

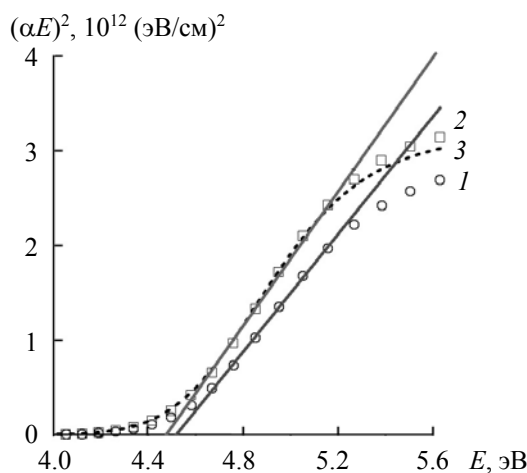


Рис. 4. Определение ширины запрещенной зоны пленок при  $T = 450$  (1),  $600$  (2) и  $700$  °C (3)

**Заключение.** Методами многоугловой спектральной эллипсометрии и спектрофотометрии в области полосы собственного поглощения золь-гель пленок титаната бария, сформированных на подложках КУ-1, определены основные оптические характеристики и установлена возможность применения дисперсионных функций новых аморфных материалов для интерполяции спектров показателей преломления и поглощения. В видимой области спектра показатели преломления золь-гель пленок удовлетворительно согласуются с показателями преломления пленок  $\text{BaTiO}_3$ , полученными высокочастотным магнетронным напылением [12].

Пять подгоночных параметров  $n_\infty$ ,  $e_g$ ,  $E_j$ ,  $f_j$ ,  $\Gamma_j$  определяют экстремальные точки этих функций и обеспечивают наименьшую невязку измеренных и рассчитанных спектральных характеристик  $T$ ,  $R$ ,  $\psi$ ,  $\Delta$ :  $n_\infty = n(E \rightarrow \infty)$ ;  $f_j = k(E \rightarrow \infty)$ ;  $k(E \leq e_g) = 0$ ;  $n_{\max} = n(E_j)$ ;  $k_{\max} = k(E_j + \Gamma_j)$ . В области прозрачности спектр  $n(E)$  интерполируется трехпараметрической формулой Лорентца (3). Собственная энергия осциллятора  $E_0$  близка к энергии, которая рассчитывается по сумме  $(E_j + \Gamma_j)$  в дисперсионных формулах (2), и энергии осциллятора кристаллического  $\text{BaTiO}_3$ . Дисперсионная энергия  $E_d$  больше  $E_j$  и меньше  $E_d$  из [21].

Повышение температуры отжига до  $700$  °C приводит к уменьшению пористости пленок. В результате смещается область прозрачности, в пределах которой увеличивается показатель преломления пленок. При росте температуры отжига пленок ширина запрещенной зоны уменьшается с  $4.52$  до  $4.48$  эВ.

Корректное решение обратных оптических задач может быть достигнуто выбором рабочих углов падения света, начальными приближениями рассчитываемых параметров, соответствием электродинамической и дисперсионной моделей реальному образцу и учетом некогерентных световых пучков, которые появляются при наклонном отражении поляризованного света от двух поверхностей стеклянной подложки конечной толщины. Один из способов оценки численных решений — использование методов спектральной эллипсометрии и спектрофотометрии для исследования планарных структур. Решения, полученные методом спектральной эллипсометрии, проверяются расчетами спектрофотометрических характеристик и наоборот.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ РБ №20200132 от 27.01.2020.

[1] N. V. Gaponenko, P. A. Kholov, K. S. Sukalin, T. F. Raichenok, S. A. Tikhomirov, R. Subasri, K. R. Soma Raju, A. V. Mudryi. Phys. Sol. State, **61**, N 3 (2019) 397—401

[2] O. E. Rogach, A. Kornowski, A. M. Kapitonov, N. V. Gaponenko, S. V. Gaponenko, A. Eychmuller, A. L. Rogach. Mater. Sci. Eng. B, **64** (1999) 64—67

[3] Л. П. Борило. Тонкопленочные неорганические наносистемы, Томск, Томск. гос. ун-т (2012) 58

- [4] **Н. И. Стаськов, П. А. Холов, Л. И. Сотская, Н. В. Гапоненко, Н. А. Кречотень.** Материалы V междунар. науч.-тех. конф. “Проблемы взаимодействия излучения с веществом”, 14—16 ноября 2018 г., Гомель, ГГУ, **2** (2018) 223—227
- [5] **H. Basantakumar Sharma.** *Int. J. Mod. Phys. B*, **21**, N 11 (2007) 1837—1849
- [6] **Z. G. Hu, Y. W. Li, M. Zhu, Z. Q. Zhu, J. H. Chu.** *Phys. Lett. A*, **372** (2008) 4521—4526
- [7] **C. L. Mak, B. Lai, K. H. Wong, C. L. Choy, D. Mo, Y. L. Zhang.** *J. Appl. Phys.*, **89**, N 8 (2001) 4491—4496
- [8] **Q. H. Li, D. Zhu, W. Liu, Y. Liu, X. C. Ma.** *Appl. Surf. Sci.*, **254** (2008) 2922—2926
- [9] **F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, E. R. Leite, S. R. de Lazaro, R. Magnani, P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti.** *J. Lumin.*, **104** (2003) 175—185
- [10] **M. J. Weber.** *Handbook of Optical Materials, USA*, CRC Press LLC. (2003) 91
- [11] **R. Swanepoel.** *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16** (1983) 1214—1222
- [12] **M. R. Nenkova, T. G. Pencheva.** *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **42** (2008) 219—228
- [13] **L. Scholtz, P. Šutta, P. Calta, P. Novák, M. Solanská, J. Müllerová.** *Appl. Surf. Sci.*, **461** (2018) 249—254
- [14] **S. D. Ventura, E. G. Birgin, J. M. Martínez, I. Chambouleyron.** *J. Appl. Phys.*, **97** (2005) 043512 (1—12)
- [15] **L. Gao, F. Lemarchand, M. Lequime.** *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Publ.*, **8** (2013) 13010 (1—8)
- [16] **L. Gao, F. Lemarchand, M. Lequime.** *Opt. Express*, **20**, N 14 (2012) 15734—15751
- [17] **A. R. Forouhi, I. Bloomer.** *Phys. Rev. B*, **34**, N 10 (1986) 7018—7026
- [18] **Н. И. Стаськов, А. Б. Сотский, Л. И. Сотская, В. В. Филиппов, Б. Г. Шулицкий, И. А. Кашко.** *Журн. прикл. спектр.*, **85**, № 4 (2018) 658—665 [N. I. Staskov, A. B. Sotsky, L. I. Sotskaya, V. V. Filippov, B. G. Shulicky, I. A. Kashko. *J. Appl. Spectr.*, **85** (2018) 710—716]
- [19] **Н. И. Стаськов, А. Б. Сотский, Л. И. Сотская, И. В. Ивашкевич, А. И. Кулак, Н. В. Гапоненко, М. В. Руденко, А. Н. Петлицкий.** *Опт. и спектр.*, **125**, № 4 (2018) 473—478
- [20] **Н. И. Стаськов, А. А. Мухаммедмуратов, Н. А. Кречотень, С. О. Парашков.** *Журн. прикл. спектр.*, **87**, № 1 (2020) 122—129 [N. I. Staskov, A. A. Mohammedmuradov, N. A. Krekoten, S. O. Parashkov. *J. Appl. Spectr.*, **87** (2020) 105—111]
- [21] **S. H. Wemple, M. Di Domenico Jr.** *Phys. Rev. B*, **3**, N 4 (1971) 1338—1351