

УДК 66-911.48

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ПРОПУСКАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$

К.С. СУКАЛИН<sup>1</sup>, Т.Ф. РАЙЧЕНОК<sup>2</sup>, Н.В. ГАПОНЕНКО<sup>1</sup>, К.В. ШЕЙДАКОВА<sup>1</sup>,  
И.В. ЛУКОНИНА<sup>1</sup>, П.А. ХОЛОВ<sup>1</sup>, И.В. СВЕШНИКОВ<sup>1</sup>, К.Р.С. СОМА РАДЖИ<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физики им. Б.И. Степанова, Республика Беларусь

<sup>3</sup>Centre for Sol-Gel Coatings, International Advanced Research Centre  
for Powder Metallurgy and New Materials, India

Поступила в редакцию 26 апреля 2018

**Аннотация.** В работе изложены результаты формирования золь-гель методом многослойных покрытий, отличающихся показателем преломления  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , на кварцевых и кремниевых подложках. Показано, что многослойные покрытия после термообработки при температуре 450 °С формируют полосу непрозрачности на спектре пропускания с минимумом 693 нм для 14 пар слоев  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , уменьшая пропускание до 35 %, при этом пропускание в ИК-диапазоне 1000–2000 нм ослабляется до 70–75 %. Пленки являются рентгеноаморфными после термообработки при температурах 450 и 600 °С. Обсуждается перспектива применения разрабатываемых фильтров для оптики и нанопотоники.

**Ключевые слова:** золь-гель метод, титанат бария, фильтр.

**Abstract.** The paper presents a method for the formation of multilayer coatings differing in the refractive index of  $\text{BaTiO}_3 / \text{SiO}_2$  on quartz and silicon substrates. It is shown that multilayer coatings after heat treatment at 450°C create a dip in the optical transmission spectrum at 693 nm for 14 pairs of  $\text{BaTiO}_3 / \text{SiO}_2$  layers, reducing the transmission to 35 %, while the transmission in the IR range of 1000–2000 nm is attenuated to 70–75 %. The films are amorphous for X-ray diffraction analysis after heat treatment at 450 and 600 °C. The prospects of using the developed filters for optics and nanophotonics are discussed.

**Keywords:** sol-gel method, barium titanate, filter.

**Doklady BGUIR. 2018, Vol. 114, No. 4, pp. 58-63**

**Sol-gel synthesis and transmission of  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  multilayer coatings**

**K.S. Sukalin, T.F. Raichenok, N.V. Gaponenko, K.V. Shaidakova,**

**I.V. Lukonina, P.A. Kholov, I.V. Sveshnikov, K.R.C. Soma Raju**

### Введение

Многослойные пленочные структуры, отличающиеся показателями преломления, представляют интерес для разработки интерференционных фильтров [1]. С точки зрения перераспределения плотности оптических мод (плотности фотонных состояний) представляет интерес разработка технологий формирования одномерных фотонных кристаллов и микрорезонаторов, имеющих полосу непрозрачности (фотонную запрещенную зону) [2]. Интенсивно исследуется возможность формирования многослойных структур с интерференционной полосой непрозрачности для изменения спектра люминесценции примесей, повышения и понижения интенсивности мод излучения, а также для уменьшения времени жизни в возбужденном состоянии. Значительные перспективы в области разработки фильтров и структур нанопотоники имеет золь-гель технология [3, 4]. Показатель преломления

формируемого из золя слоя определяется выбором прекурсора. Активная часть микрорезонатора может быть легко легирована примесными люминесцирующими ионами за счет растворения в золе их соединений. Представляет интерес дальнейшая разработка технологии формирования многослойных структур, используя золь-гель метод. Для практического применения также представляет интерес ослабление ИК-излучения за счет формирования покрытий на прозрачных подложках при температурах термообработки, не допускающих деградации подложки, например, не выше 450 °С для стекла [5].

В данной работе исследована морфология и спектры пропускания пленок  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , сформированных золь-гель методом.

### Методика эксперимента

Для формирования пленок керогеля  $\text{SiO}_2$  был приготовлен золь, включающий этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), тетраэтилортосиликат ( $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ), дистиллированную воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ) и соляную кислоту ( $\text{HCl}$ ). Для приготовления золя были смешаны  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и дистиллированная вода, затем полученный раствор довели до  $\text{pH} = 1$  с помощью добавления концентрированной соляной кислоты по каплям. После этого в раствор добавили тетраэтилортосиликат. Для формирования пленок керогеля  $\text{BaTiO}_3$  были приготовлены золи с концентрацией 45–60 мг/мл. Сначала готовили раствор, содержащий изопропоксид титана и уксусную кислоту, который перемешивали до полного растворения всех компонентов. После этого к полученному раствору добавили ацетат бария. Далее полученный золь перемешивали до полного растворения всех компонентов, в результате чего был сформирован устойчивый пленкообразующий золь. Перед нанесением золя подложка подвергалась химической очистке и сушке. Далее методом центрифугирования (скорость 2700 об/мин, время 30 с) на подложку поочередно наносились золи, формирующие  $\text{BaTiO}_3$ , затем  $\text{SiO}_2$ . Существенно, что каждый слой подвергался сушке при температуре 200 °С в течение 10 мин, затем термообработке при температуре 450 °С в течение 30 мин. Спектры пропускания измерялись на спектрофотометре CARY-500 Scan UV-VIS-NIR (Varian, США-Австралия). Рентгенодифракционные исследования проведены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Морфологический анализ пленок проводился на растровом электронном микроскопе Hitachi S-4800.

### Результаты и их обсуждение

По данным эллипсометрии и растровой электронной микроскопии типичная толщина пленок титаната бария после центрифугирования и термообработки составляет 50–100 нм (рис. 1). Толщина трехслойного покрытия  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$  на подложке кремния составляет около 350 нм. Показатель преломления ксерогеля титаната бария уменьшается с увеличением концентрации золя и для концентрации 60 мг/мл в диапазоне длин волн 500–1600 нм изменяется от 1,88 до 1,82 (рис. 2). Существенно, что золь-гель метод формирования многослойных покрытий позволяет легко изменять толщину пленки последовательным наращиванием слоев. На рис. 3 приведено РЭМ-изображение структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$  с двойным слоем ксерогеля оксида кремния. Толщина слоя оксида кремния по сравнению с образцом, изображенным на рис. 1, возросла от 150 до 340 нм.

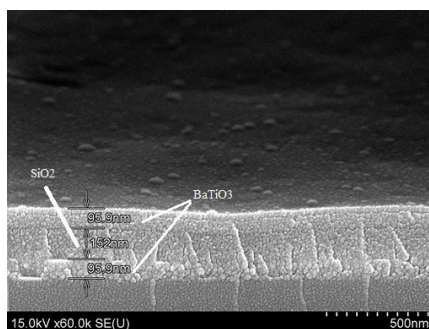


Рис. 1. РЭМ-изображение скола 3х-слойного образца  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{BaTiO}_3$  на подложке кремния

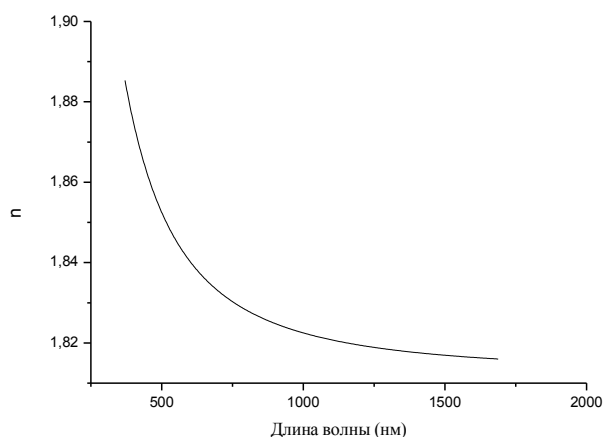


Рис. 2. Зависимость показателя преломления пленки BaTiO<sub>3</sub> от длины волны

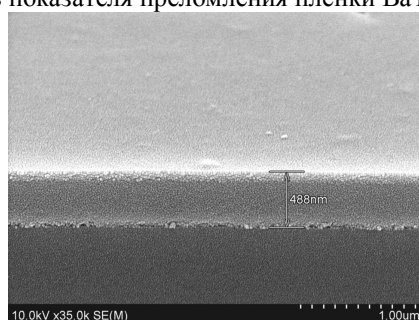


Рис. 3. РЭМ-изображение скола трехслойного образца BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> на подложке кварца, слой SiO<sub>2</sub> наносился дважды подряд

На рис. 4 приведены спектры пропускания кварцевых подложек с покрытиями BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>. Пропускание подложки с однослойным покрытием BaTiO<sub>3</sub> в диапазоне от 1000 до 2000 нм составляет 90–95 %. При нанесении трехслойного покрытия BaTiO<sub>3</sub>| SiO<sub>2</sub>| BaTiO<sub>3</sub> можно наблюдать незначительное ослабление ИК-излучения с несколькими минимумами для длин волн 600 нм и 1088 нм, для которых пропускание уменьшается до 66 и 74 % соответственно. При формировании 7 пар слоев BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> пропускание в ИК-диапазоне 1000–2000 нм ослабляется до 70–75 %. Наблюдается ослабление ИК-излучения с минимумом на длине волны 693 нм, для которого пропускание уменьшается до 36 %. Повышение температуры термообработки образцов до 600 °С не приводит к существенным изменениям спектров пропускания. Отметим, что синтезированная на кварцевой подложке многослойная структура, содержащая 7 пар слоев BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, является рентгеноаморфной как после термообработки при температуре 450 °С, так и при 600 °С (рис. 5).

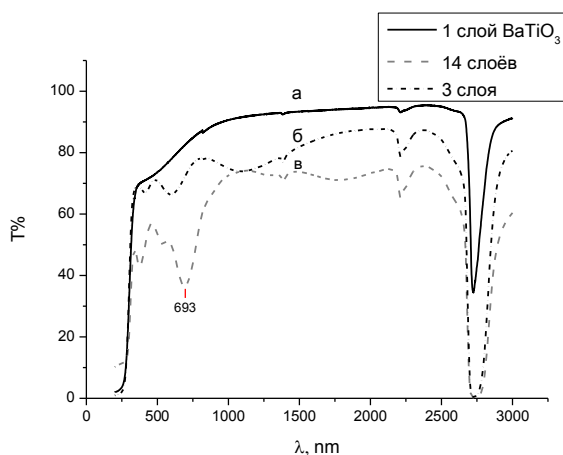


Рис.4. Спектры пропускания на кварцевых подложках: *a* – однослойного образца BaTiO<sub>3</sub>; *б* – 3-х слойного образца BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/BaTiO<sub>3</sub> с двойным слоем SiO<sub>2</sub>; *в* – 14 слоев (7 пар) BaTiO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> на кварце

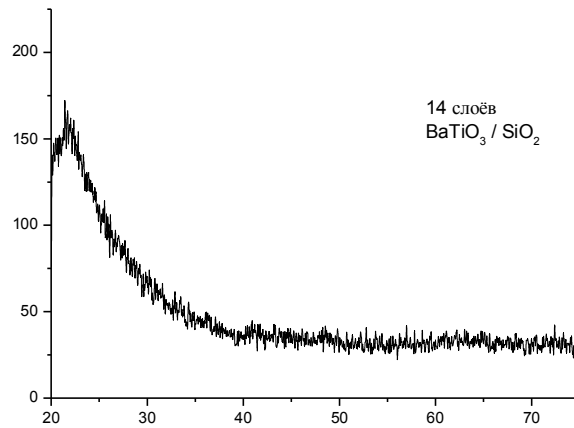


Рис. 5. Рентгенограмма структуры из 7 пар слоёв  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$ , синтезированной на кварцевой подложке

Согласно данным моделирования, полученным для показателей преломления  $n = 1,9$  для  $\text{BaTiO}_3$  и  $n = 1,45$  для  $\text{SiO}_2$ , с увеличением толщины каждого из слоёв  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  полоса непрозрачности смещается из видимого диапазона в длинноволновую область, и для толщин  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  250 нм формируется широкая полоса отражения в области 1400–1900 нм (рис. 6). При этом прозрачность структуры в видимом диапазоне сохраняется достаточно высокая, что имеет практический интерес для разработки фильтров, отражающих тепловое ИК-излучение.

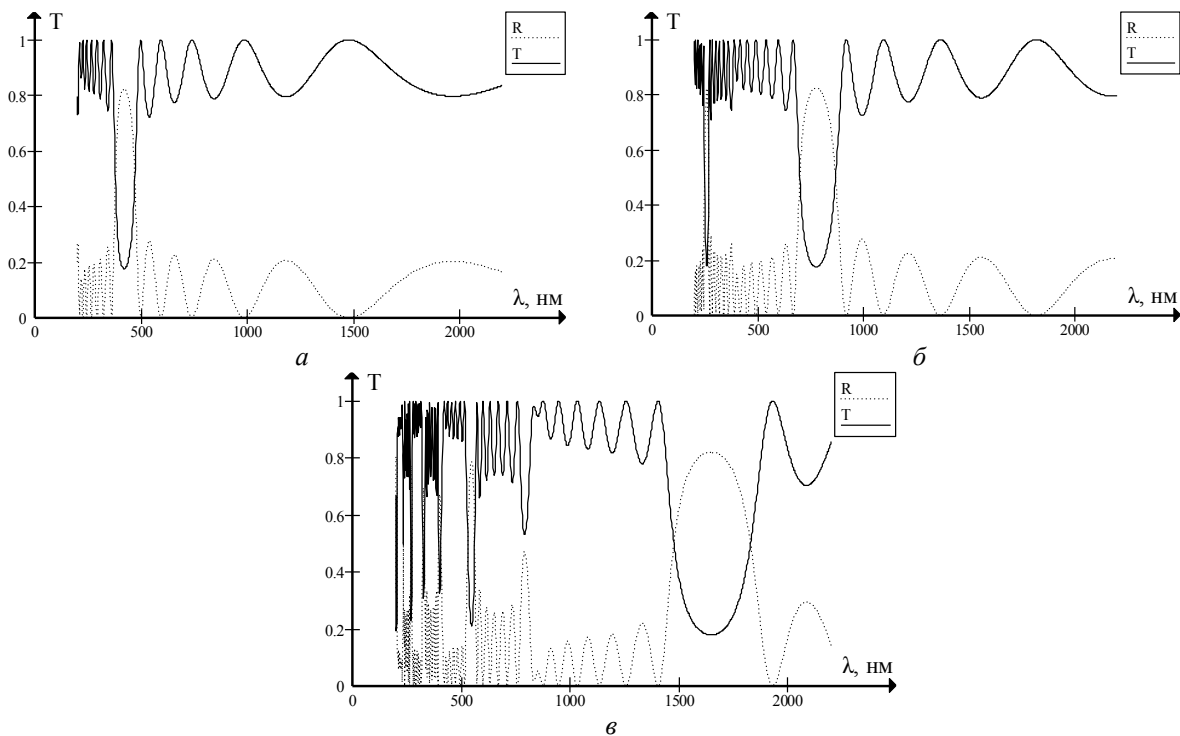


Рис. 6. Результаты моделирования пропускания ( $T$ ) и отражения ( $R$ ) для образца семислойной структуры  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  с различной толщиной слоёв:  $a$  –  $\text{BaTiO}_3$  90 нм;  $\text{SiO}_2$  110 нм;  $б$  –  $\text{BaTiO}_3$  60 нм;  $\text{SiO}_2$  70 нм;  $в$  –  $\text{BaTiO}_3$  250 нм;  $\text{SiO}_2$  250 нм

### Заключение

Таким образом, технология формирования многослойных покрытий  $\text{BaTiO}_3/\text{SiO}_2$  золь-гель методом представляет интерес для получения многослойных фильтров с полосой непрозрачности, регулируемой режимами формирования, наряду с другими более изученными покрытиями  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Разработанный золь для формирования пленок  $\text{BaTiO}_3$  сохраняет стабильность в течение нескольких месяцев.

*Работа выполнена при поддержке белорусско-индийского проекта ГКНТ № Ф17ИНДГ-001.*

## Список литературы

1. Борисевич Н.А., Верещагин В.Г., Валидов М.А. Инфракрасные фильтры. М.: Наука и техника, 1971. 228 с.
2. Gaponenko S.V. Introduction to Nanophotonics. UK: Cambridge University Press, 2010. 465 p.
3. Eu<sup>3+</sup> -doped microcavities fabricated by sol-gel process / J. Bellessa [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2142–2144.
4. Strongly enhanced Tb luminescence from titania xerogel solids mesoscopically confined in porous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76, № 8. P. 1006–1008.
5. Effect of heat treatment on the optical properties of sol-gel derived, fully dielectric solar control coatings on glass / S. Manasa, R. Subasri // J. Coat. Technol. Res. 2016. Vol.13 (4). P. 623–628.

## References

1. Borisevich N.A., Vereshhagin V.G., Validov M.A. Infrakrasnye fil'try. M.: Nauka i tehnika, 1971. 228 s. (in Russ.)
2. Gaponenko S.V. Introduction to Nanophotonics. UK: Cambridge University Press, 2010. 465 p.
3. Eu<sup>3+</sup> -doped microcavities fabricated by sol-gel process / J. Bellessa [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. P. 2142–2144.
4. Strongly enhanced Tb luminescence from titania xerogel solids mesoscopically confined in porous anodic alumina / N.V. Gaponenko [et al.] // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76, № 8. P. 1006–1008.
5. Effect of heat treatment on the optical properties of sol-gel derived, fully dielectric solar control coatings on glass / S. Manasa, R. Subasri // J. Coat. Technol. Res. 2016. Vol.13 (4). P. 623–628.

## Сведения об авторах

Гапоненко Н.В., д.ф.-м.н., профессор, заведующий НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Сукалин К.С., инженер-технолог НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Райченко Т.Ф., к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики инфракрасных лучей Института физики им. Б. Степанова НАН Беларуси.

Шейдакова К.В., инженер-электроник НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Луконина И.В., студентка Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Холлов П.А., м.н.с. НИЛ 4.5 НИЧ Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Свешников И.В., аспирант Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники.

Сома Раджи К.Р.С., техник центра золь-гель покрытия Международного центра передовых исследований в области порошковой металлургии и новых материалов.

## Information about the authors

Gaponenko N.V., D.Sci, professor, head of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Sukalin K.S., engineer-technologist of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Raichenok T.F., PhD, leading researcher of laboratory of infrared physics of Institute of physics of Belarus NAS named after B. Stepanov.

Shaidakova K.V., electronics engineer of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Lukonina I.V. student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Kholov P.A., junior researcher of SRL 4.5 of R&D department of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Sveshnikov I.V., PG student of Belarusian state university of informatics and radioelectronics.

Soma Raju K.R.C., technical officer of International advanced research centre for powder metallurgy and new materials.

**Адрес для корреспонденции**

220013, Республика Беларусь,  
г. Минск, ул. П. Бровки, 6,  
Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники  
тел. +375-17-293-88-75;  
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by  
Гапоненко Николай Васильевич

**Address for correspondence**

220013, Republic of Belarus,  
Minsk, P. Brovka st., 6,  
Belarusian state university  
of informatics and radioelectronics  
tel. +375-17-293-88-75;  
e-mail: nik@nano.bsuir.edu.by  
Gaponenko Nikolai Vasilievich