

09

Аппроксимация показателя поглощения пленки при хромогенном эффекте

© В.И. Шаповалов, А.Е. Комлев, А.А. Комлев, А.А. Морозова

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
„ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина)
E-mail: vishapovalov@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2013 г.

Предложен новый метод аппроксимации с помощью распределения Брейта–Вигнера дисперсии показателя поглощения пленки, слабо поглощающей в видимом диапазоне длин волн после осаждения и окрашенной в результате хромогенного эффекта. Используются авторское аналитическое описание спектра пропускания образца и методика вычисления дисперсии оптических констант по экспериментальному спектру пропускания. Метод иллюстрируется на примере электрохромного эффекта в пленках WO_{3-x} .

Более сорока лет хромогенные свойства пленок различных материалов привлекают внимание специалистов [1]. Эффект обратимого окрашивания возникает в них под воздействием водородосодержащей среды (газохромизм), электрического поля (электрохромизм), УФ-излучения (фотохромизм) или нагрева (термохромизм). В частности, к таким материалам относятся некоторые простые оксиды переходных металлов: молибдена [2], ванадия [3,4], вольфрама [5] и их твердые растворы [6].

Общеизвестно, что при любом из перечисленных внешних воздействий в пленке формируются F -центры окраски [7]. В результате межвалентного переноса электронов в видимом диапазоне оптического спектра пленки возникает широкая полоса поглощения. При обесцвечивании спектр пленки восстанавливается [8].

В данной работе предложен новый метод аппроксимации дисперсии показателя поглощения пленки, слабо поглощающей в видимом диапазоне длин волн после осаждения и окрашенной в результате хромогенного эффекта. При изложении осажденную и обесцвеченную пленку будем считать идентичными объектами, поэтому в подстрочном обозначении различных величин для них будем использовать индекс b

(bleached — обесцвеченный). Для окрашенных (colored) пленок используем индекс c .

В нашей работе [9] на основе электродинамического подхода получено аналитическое выражение, описывающее оптический спектр коэффициента пропускания $T_b(\lambda)$ (здесь λ — длина волны) образца „пленка–подложка“. При известных оптических параметрах пленки и подложки это выражение позволяет построить теоретический спектр $T_b(\lambda)$ образца. С другой стороны, оно дает возможность определить по экспериментальному спектру $T_b^*(\lambda)$ дисперсию результирующего показателя преломления пленки, который в общем случае является комплексным:

$$\tilde{n}_{fb}(\lambda) = n_{fb}(\lambda) - ik_{fb}(\lambda), \quad (1)$$

где $n_{fb}(\lambda)$ — дисперсия действительного показателя преломления; $k_{fb}(\lambda)$ — дисперсия показателя поглощения.

Компоненты результирующего показателя (1), вычисленные по спектру $T_b^*(\lambda)$ в ряде точек λ_i , $i = 1, 2, \dots, N$ ($n_{fb}^*(\lambda_i)$ и $k_{fb}^*(\lambda_i)$), часто аппроксимируют нелинейными выражениями [9]:

$$n_{fb}(\lambda) = \frac{a_n}{\lambda^{b_n}} + n_{f0}. \quad (2)$$

$$k_{fb}(\lambda) = \frac{a_k}{\lambda^{b_k}} + k_{f0}, \quad (3)$$

где a_n , b_n , n_{f0} , a_k , b_k , k_{f0} — параметры, которые вычисляют методом наименьших квадратов (МНК) по значениям $n_{fb}^*(\lambda_i)$ и $k_{fb}^*(\lambda_i)$, $i = 1, 2, \dots, N$. Выражения (2) и (3) задают нормальную дисперсию оптических констант пленки.

Будем далее считать, что окрашенная пленка имеет только одну полосу поглощения. Учтем ее аддитивно:

$$k_{fc}(\lambda) = k_{fb}(\lambda) + A_k \Delta_k(\lambda), \quad (4)$$

где $k_{fc}(\lambda)$ — дисперсия показателя поглощения окрашенной пленки; A_k — эмпирическая константа, описывающая степень изменения показателя поглощения; $\Delta_k(\lambda)$ — спектральная линия, возникшая в результате окрашивания.

Выразим $\Delta_k(\lambda)$ в (4) через распределение Брейта–Вигнера, которое обычно применяют для описания теплового уширения спектральной

линии [10]:

$$P(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (5)$$

где $P(E)$ — энергетический спектр квантово-механической системы; Γ — ширина распада; E_0 — энергия стационарного состояния.

Запишем выражение для $\Delta_k(\lambda)$, используя (5) и известное соотношение между энергией кванта E в электрон-вольтах и величиной λ в микрометрах ($E = 1.242/\lambda$):

$$\Delta_k(\lambda) = \frac{\Delta\lambda}{2.484\pi\lambda_0^2 \left[\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0} \right)^2 + \frac{\Delta\lambda^2}{4\lambda_0^4} \right]}, \quad (6)$$

где $\Delta\lambda$ — величина уширения спектральной линии; λ_0 — положение максимума полосы поглощения.

Теперь задачу можно сформулировать следующим образом. Пусть измерен спектр пропускания образца с окрашенной пленкой $T_c^*(\lambda)$. Необходимо оценить дисперсию ее показателя поглощения (4). Для этого, во-первых, следует измерить спектр пропускания $T_b^*(\lambda)$ образца с обесцвеченной пленкой и оценить по нему оптические константы (2) и (3). Во-вторых, используя (2)–(4) и (6) при заданной λ_0 , необходимо подобрать такие значения A_k и $\Delta\lambda$, которые дают аналитический спектр $T_c(\lambda)$, адекватный экспериментальному $T_c^*(\lambda)$.

Проиллюстрируем предложенный метод на примере пленок WO_{3-x} . Нами исследовался электрохромизм аморфных пленок, осажденных на кварцевое стекло (SiO_2) с предварительно нанесенным проводящим слоем $In-Sn-O$ (ITO) толщиной 50 nm, выполняющим в электрохромном устройстве (ЭХУ) роль нижнего электрода. Пленки WO_{3-x} толщиной 460 nm были изготовлены методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе. Источником ионов и ионным проводником в ЭХУ служила капля раствора 1M H_2SO_4 . Противоелектрод был изготовлен из графита. Для измерения спектров пропускания образцов в диапазоне 400–1000 nm использован спектрометр ISM3600 (разработки СПбГЭТУ „ЛЭТИ“), имеющий спектральное разрешение не более 2.0 nm и абсолютную ошибку измерения длины волны не более ± 0.5 nm. Источником излучения служила галогеновая лампа.

На рис. 1 точками представлены экспериментальные спектры пропускания $T_b^*(\lambda)$ (при $Q_{inj} = 0$) и $T_c^*(\lambda)$ (при $Q_{inj} > 0$) образца

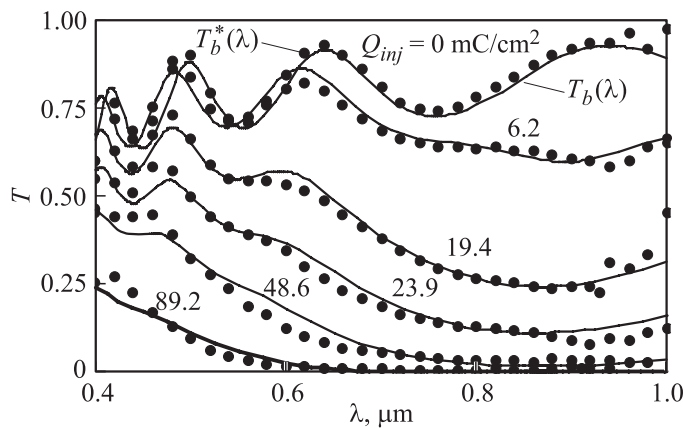


Рис. 1. Спектры образца $\text{WO}_3/\text{ITO}/\text{SiO}_2$, при разной плотности инжектированного в пленку WO_3 заряда (точки — экспериментальные спектры, сплошные линии построены по аналитическому выражению).

$\text{WO}_{3-x}/\text{ITO}/\text{SiO}_2$ при разной плотности инжектированного заряда Q_{inj} . Качественно в изменениях спектров на рис. 1 можно отметить две особенности. Одна из них представляет суть электрохромизма в пленках WO_{3-x} , при котором существенно уменьшается коэффициент пропускания в красной области и ближнем ИК-диапазоне. Поэтому пленка окрашивается в синий цвет. Другая особенность состоит в том, что спектры незначительно сдвигаются в коротковолновую область.

При анализе экспериментальных данных на первом шаге по спектру $T_b^*(\lambda)$ в ряде точек были вычислены значения компонентов результирующего показателя (1), которые обозначены через n_{fb}^* и k_{fb}^* . Результаты, показанные на рис. 2 точками, были аппроксимированы выражениями (2) и (3). Применение метода наименьших квадратов (МНК) привело к следующим формулам:

$$n_{fb}(\lambda) = \frac{1.85 \cdot 10^{-2}}{\lambda^{2.91}} + 2.04, \quad (7)$$

$$k_{fb}(\lambda) = \frac{1.93 \cdot 10^{-4}}{\lambda^{4.3}} + 0.00021. \quad (8)$$

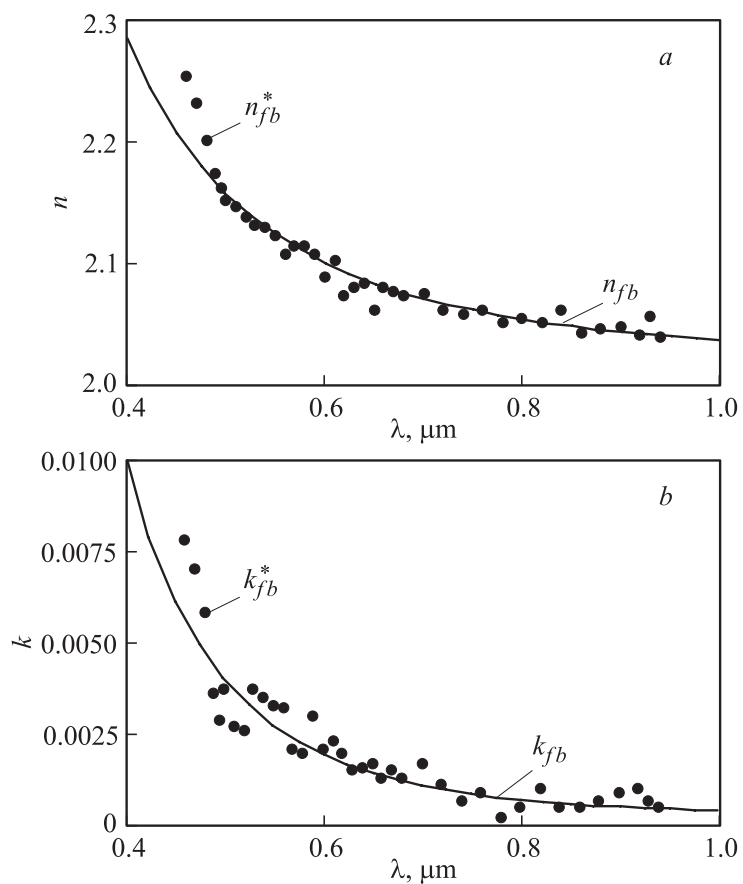


Рис. 2. Дисперсия показателя преломления (а) и поглощения (b) пленки WO_3 после осаждения (точки — результаты вычислений по экспериментальным данным по спектру $T_b^*(\lambda)$, сплошные линии — аппроксимация методом МНК).

На рис. 1 сплошной линией показан спектр $T_b(\lambda)$, построенный по аналитическому выражению с использованием (7) и (8). Следует отметить близость между экспериментальным $T_b^*(\lambda)$ и теоретическим $T_b(\lambda)$ спектрами, что свидетельствует о корректности используемой методики.

Параметры окрашенной пленки

$Q_{inj}, \text{mC/cm}^2$	$A_k, \mu\text{m}^{-1}$	$\Delta\lambda, \mu\text{m}$	n_{f0}
6.2	0.05	0.37	2.02
19.4	0.23	0.53	1.94
23.9	0.45	0.66	1.88
48.6	0.75	0.68	1.75
89.2	1.50	0.75	1.50

На втором шаге были определены теоретические спектры пленки во всех окрашенных состояниях. Для каждого спектра $T_c^*(\lambda)$, изображенного точками на рис. 1, вычисляли теоретический спектр, используя для показателя преломления $n_{fb}(\lambda)$ выражение (7), а для показателя поглощения $k_{fc}(\lambda)$ — выражение (4) с учетом (6) и (8), предполагая, что полоса поглощения расположена при $\lambda_0 = 0.91 \mu\text{m}$. При вычислениях осуществлялся подбор значений эмпирической константы A_k и величины уширения спектральной линии $\Delta\lambda$, которые обеспечивали наилучшее совпадение спектров $T_c^*(\lambda)$ и $T_c(\lambda)$. Однако оказалось, что сдвиг спектров, отмеченный выше, требует изменения в выражении (7) и величины $n_{f0} = 2.04$. В таблице сведены результаты вычислений, а на рис. 1 сплошными линиями показаны теоретические спектры пленки в окрашенном состоянии.

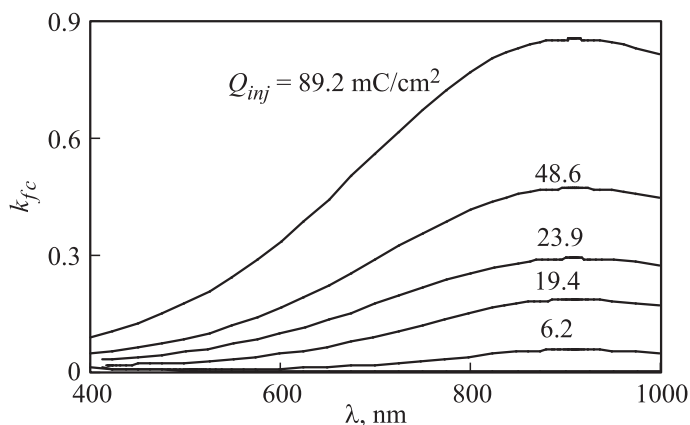


Рис. 3. Дисперсия показателя поглощения окрашенной пленки WO_3 за счет инжекции заряда.

Кривые на рис. 3 отображают дисперсии показателя поглощения пленки в окрашенных состояниях, построенные по выражению (4) с учетом (6), (8), значений A_k и $\Delta\lambda$ (см. таблицу).

Выполненные исследования позволили установить:

1) применение распределения Брейта–Вигнера дает возможность аппроксимировать дисперсию показателя поглощения пленки, слабо поглощающей в видимом диапазоне длин волн после осаждения и окрашенной в результате хромогенного эффекта;

2) использование предложенного метода для пленок WO_{3-x} , окрашенных в результате электрохромного эффекта, позволило установить, что: дисперсия показателя поглощения пленки значительно изменяется, приобретая экстремум; степень изменения показателя поглощения возрастает примерно пропорционально Q_{inj} ; возрастание величины уширения спектральной линии при увеличении Q_{inj} имеет насыщение; асимптотическое значение дисперсии показателя преломления уменьшается примерно пропорционально Q_{inj} .

Исследования проводятся при поддержке РФФИ (грант 12-03-00731-а).

Список литературы

- [1] *Deb S.K.* // Appl. Opt. 1969. V. 8. P. 192–195.
- [2] *Gavrilyuk A., Tritthart U., Gey W.* // Sol. Ener. Mater. Sol. Sells. 2011. V. 95. P. 1846–1851.
- [3] *Patil C.E., Jadhav P.R., Tarwal N.L.* et al. // AIP Confer. Proc. 2013. V. 1536. P. 517–518.
- [4] *Najdoski M., Koleva V., Demiri S.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 737–743.
- [5] *Шаповалов В.И., Латишин А.Е., Комлев А.Е.* и др. // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 9. С. 73–83.
- [6] *Patil C.E., Jadhav P.R., Tarwal N.L.* et al. // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 126. P. 711–716.
- [7] *Giannouli M., Leftheriotis G.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2011. V. 95. P. 1932–1939.
- [8] *Songara S., Gupta V., Patra M.K.* et al. // J. Phys. Chem. Solid. 2012. V. 73. P. 851–857.
- [9] *Babybin A.A., Shapovalov V.I.* // Inter. J. Opt. 2010. V. 2010. Art. ID 137572.
- [10] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1989. 768 с.