

2. Roussel, P.H. Numerical aspects of the implementation of effective-medium approximation models in spectroscopic ellipsometry regression software/ P.H. Roussel, J. Vanhellefont, H.E. Maes // Thin Solid Films. – 1993. – Vol. 234. – P. 423–427.

3. Головань, Л.А. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем / Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – № 6. – С. 619–638.

4. Пшеницын, В.И. Эллипсометрия в физико-химических исследованиях / В.И. Пшеницын, М.И. Абаев, Н.Ю. Лызлов. – Москва : Изд-во «Химия», 1986. – 152 с.

5. Исследование наноразмерных слоев на спектрофотометре Photon RT / А.Б. Сотский [и др.] // Материалы Всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием «Спектрометрические методы анализа». Казань, 26 сентября 2013 г. – 2013. – С.103–107.

**Н.И. Стаськов<sup>1</sup>, В.В. Филиппов<sup>1</sup>, Б.Г. Шулицкий<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Могилевский государственный университет имени А.А. Кулешова», Могилев, Беларусь

<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», Минск, Беларусь

## **СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ СТРУКТУРЫ: ПЛЕНКА ФТО–СТЕКЛЯННАЯ ПЛАСТИНА**

### **Введение**

Пленки проводящих оксидов олова, допированных индием (ИТО) или фтором (ФТО), применяются в различных оптико-электронных устройствах. Основное требование, предъявляемое к этим материалам, – высокая прозрачность в рабочем оптическом диапазоне. В связи с этим, интерес представляют оптические экспресс – методы определения оптических характеристик оксидов олова и подложек, на которые наносятся пленки.

В работе [1] разработан метод итерационного определения оптических характеристик пленки  $n_f(\lambda)$ ,  $k_f(\lambda)$ , находящейся на стеклянной пластине известной толщины  $h_s$  и с известным показателем преломления  $n_s$ , при нормальном ( $\varphi=0$ ) падении света. Для этого измеряются спектры пропускательных и отражательных способностей пластины ( $T_s(\lambda)$ ,  $R_s(\lambda)$ ) и пластины с пленкой ( $T_f(\lambda)$ ,  $R_f(\lambda)$ ,  $R_b(\lambda)$ ). Свет источника спектрофотометра должен иметь длину когерентности значительно меньшую, чем толщина пластины, но большую по

сравнению с толщиной пленки  $h_f$ . Показано, что поглощение света в пластине можно оценить по безразмерному параметру

$$\alpha_s = 4\pi k_s h_s / \lambda \quad (\lambda - \text{длина волны света в вакууме}). \quad (1)$$

В работе [2] при расчете спектров  $T_t(\varphi, \lambda)$ ,  $R_t(\varphi, \lambda)$  и  $Rb_t(\varphi, \lambda)$  многослойных интерференционного покрытия на подложке конечной толщины учитывалась аппаратная функция монохроматора спектрофотометра. Разработанные программы позволяют учесть конечность толщины пластины и поглощение света во всех слоях структуры, в том числе и в пластине.

В данной работе обсуждается возможность аналитического определения по спектрам  $T_s(\varphi, \lambda)$ ,  $R_s(\varphi, \lambda)$ ,  $T_t(\varphi, \lambda)$ ,  $R_t(\varphi, \lambda)$  и  $Rb_t(\varphi, \lambda)$  показателей  $n_f(\lambda)$ ,  $k_f(\lambda)$  пленок FTO и показателей  $n_s(\lambda)$ ,  $k_s(\lambda)$  стеклянных пластин при наклонном ( $\varphi$ ) падении ТЕ поляризованного света.

### 1. Теория

Комплексные показатели преломления пластины и пленки представим в виде  $N_{s,f}(\lambda) = n_{s,f}(\lambda) - k_{s,f}(\lambda)$ . Пропускательные и отражательные способности пластины для некоторого угла падения можно измерить на спектрофотометре или рассчитать по выражениям [1]

$$\begin{aligned} T_s(\lambda) &= T_{vs}^2(\lambda) \exp(\alpha_s(\lambda)) (1 - R_{vs}^2(\lambda) \exp(2\alpha_s(\lambda)))^{-1}, \\ R_s(\lambda) &= R_{vs}(\lambda) + R_{vs}(\lambda) T_{vs}^2(\lambda) \exp(2\alpha_s(\lambda)) (1 - R_{vs}^2(\lambda) \exp(2\alpha_s(\lambda)))^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

Для наклонного падения света выражение (1), входящее в систему (2) принимает вид

$$\alpha_s(\varphi, \lambda) = 4\pi k_s(\lambda) h_s (\lambda \sqrt{1 - n_s^{-2} \sin^2 \varphi})^{-1}. \quad (3)$$

Пропускательные и отражательные способности границ раздела воздух – пластина (vs) при падении ТЕ поляризованного света находятся по выражениям

$$\begin{aligned} T_{vs}(\lambda) &= \left( \frac{2\sqrt{n_s^2 - \sin^2 \varphi}}{\sqrt{n_s^2 - \sin^2 \varphi} + \cos \varphi} \right)^2 \frac{\cos \varphi}{\sqrt{n_s^2 - \sin^2 \varphi}}, \\ R_{vs}(\lambda) &= \left( \frac{\sqrt{n_s^2 - \sin^2 \varphi} - \cos \varphi}{\sqrt{n_s^2 - \sin^2 \varphi} + \cos \varphi} \right)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Для большинства стеклянных пластин  $k_s(\lambda) \sim 10^{-7}$ . Тогда, в видимой области спектра для  $h_s \leq 3 \cdot 10^6 \text{ nm}$  параметр  $\alpha_s(\varphi, \lambda) < 0,1$ . Это позволяет в системе (2) выразить  $R_{vs}(\lambda)$ , пренебречь множителем  $\exp(\alpha_s(\lambda))$  и с учетом (4) найти дисперсионную зависимость

$$n_s(\lambda) = \sqrt{\sin^2 \varphi + \left( \frac{\cos \varphi \left( 1 + \sqrt{\frac{R_s(\lambda)}{1+T_s(\lambda)}} \right)}{1 - \sqrt{\frac{R_s(\lambda)}{1+T_s(\lambda)}}} \right)^2}. \quad (5)$$

После этого можно рассчитать  $T_{vs}(\lambda)$  и  $R_{vs}(\lambda)$  и с учетом измеренных  $T_s(\lambda)$  и  $R_s(\lambda)$  по выражению из работы [1] определить  $\exp(\alpha_s(\lambda))$ , т. е.

$$\exp(\alpha_s(\lambda)) = \frac{T_{vs}(\lambda)}{2R_{vs}(\lambda)} \frac{1-R_s(\lambda)}{T_s(\lambda)} \left( \sqrt{1 + \frac{4R_{vs}(\lambda)}{T_{vs}^2(\lambda)} \left( \frac{T_s(\lambda)}{1-R_s(\lambda)} \right)^2} - 1 \right). \quad (6)$$

Это позволяет при известном параметре  $h_s$  по выражению (3) найти  $k_s(\lambda)$ .

Рассмотрим второй подход к определению  $k_s(\lambda)$  стеклянной пластины. С одной стороны, поглощательную способность пластины можно определить из закона сохранения

$$T_s(\lambda) + R_s(\lambda) + A_s(\lambda) = 1,$$

а с другой стороны – по выражению  $A_s(\lambda) = 1 - \exp(\alpha_s(\lambda))$ . Если  $\alpha_s(\varphi, \lambda) \sim 10^{-2}$ , то  $A_s(\lambda) = \alpha_s(\lambda)$ . Тогда, пользуясь выражением (3) получаем

$$k_s(\lambda) = A_s(\lambda) \lambda \sqrt{1 - n_s^2 \sin^2 \varphi} (4\pi h_s)^{-1}. \quad (7)$$

Предположим, что при тех же экспериментальных условиях измерены спектры  $T_t(\varphi, \lambda)$ ,  $R_t(\varphi, \lambda)$  и  $Rb_t(\varphi, \lambda)$  пластины с пленкой. Выражения для  $T_t(\varphi, \lambda)$ ,  $R_t(\varphi, \lambda)$  и  $Rb_t(\varphi, \lambda)$  при  $\varphi=0$  приведены в работе [1]. Они содержат френелевские коэффициенты пропускания и отражения границы раздела воздух – пластина ( $T_{vs}(\varphi, \lambda)$ ,  $R_{vs}(\varphi, \lambda)$ ) и пленки на безграничной подложке ( $T_f(\varphi, \lambda)$ ,  $R_f(\varphi, \lambda)$  и  $Rb_f(\varphi, \lambda)$ ). Для наклонного падения ТЕ поляризованного света выражения для этих коэффициентов приведены в монографии [3]. Проанализируем выражение для определения дисперсии  $k_f(\lambda)$  пленки [1]

$$k_f(\lambda) = \frac{\lambda}{4\pi h_f} \ln \left( \frac{x(\lambda)}{2R_{vf}(\lambda)} \sqrt{1 + \frac{4R_{vf}(\lambda)}{x^2(\lambda)}} - \frac{x(\lambda)}{2R_{vf}(\lambda)} \right), \quad (8)$$

где  $x(\lambda) = (1 - R_f(\lambda)) \frac{1 - R_{fs}(\lambda)}{T_{fs}(\lambda)}$ .

Для расчета  $k_f(\lambda)$  необходимо: знать спектры  $n_s(\lambda)$  и  $n_f(\lambda)$ , для границ раздела воздух – пленка (vf) и пленка – стекло (fs) рассчитать френелевские коэффициенты отражения  $R_{vf}(\lambda)$ ,  $R_{fs}(\lambda)$  и пропускания  $T_{fs}(\lambda)$  и по измеренным спектрам  $T_s(\varphi, \lambda)$ ,  $R_s(\varphi, \lambda)$ ,  $T_t(\varphi, \lambda)$ ,  $R_t(\varphi, \lambda)$  и  $Rb_t(\varphi, \lambda)$  рассчитать коэффициент отражения пленки на безграничной стеклянной подложке  $R_f(\varphi, \lambda)$ .

Рассмотрим второй подход к определению  $k_f(\lambda)$  слабо поглощающей пленки. Вычтем из поглощательной способности пластины с пленкой поглоща-

тельную способность пластины и приравняем разность к параметру  $\alpha_f(\lambda)$ . Тогда получим

$$k_f(\lambda) = (A_t(\lambda) - A_s(\lambda))\lambda\sqrt{1 - n_f^{-2} \sin^2 \varphi} (4\pi h_f)^{-1}. \quad (9)$$

## 2. Эксперимент

Пленки FTO осаждались на стеклянные пластины ( $h_s=2,2$  мм). TE поляризованные спектры  $T_s(\varphi, \lambda)$ ,  $R_s(\varphi, \lambda)$ ,  $T_t(\varphi, \lambda)$ ,  $R_t(\varphi, \lambda)$  и  $Rb_t(\varphi, \lambda)$  образцов измеряли на спектрофотометре Photon RT производства ООО «ЭссентОптикс» при угле падения  $8^\circ$  в спектральной области от 400нм до 1000нм со стороны пленки ( $R_t(\varphi, \lambda)$ ) и со стороны подложки ( $Rb_t(\varphi, \lambda)$ ) (рисунок 1). Точность измерения коэффициентов отражения – не хуже 0,1%.

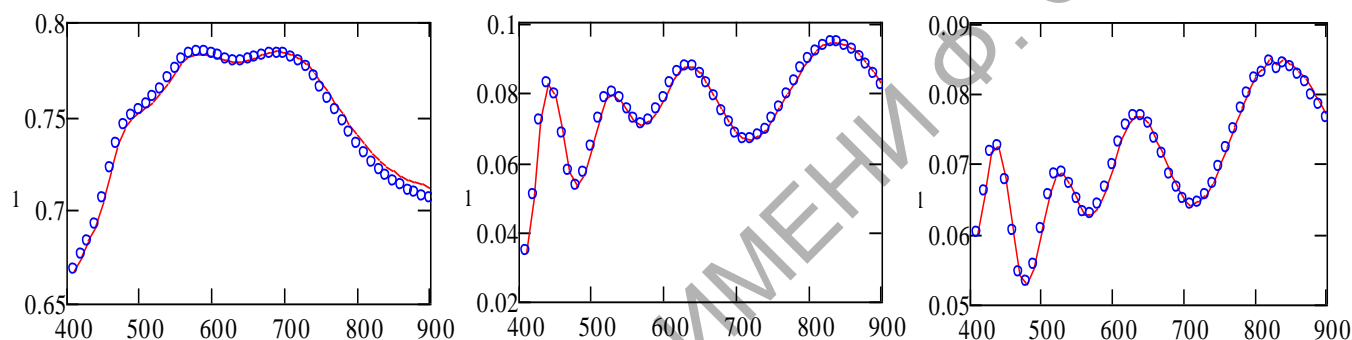


Рисунок 1 – Экспериментальные (кружки) и рассчитанные (сплошные кривые) спектры  $T_t(8, \lambda)$  (левый),  $R_t(8, \lambda)$  (средний) и  $Rb_t(8, \lambda)$  (правый) пленки FTO на стеклянной пластине

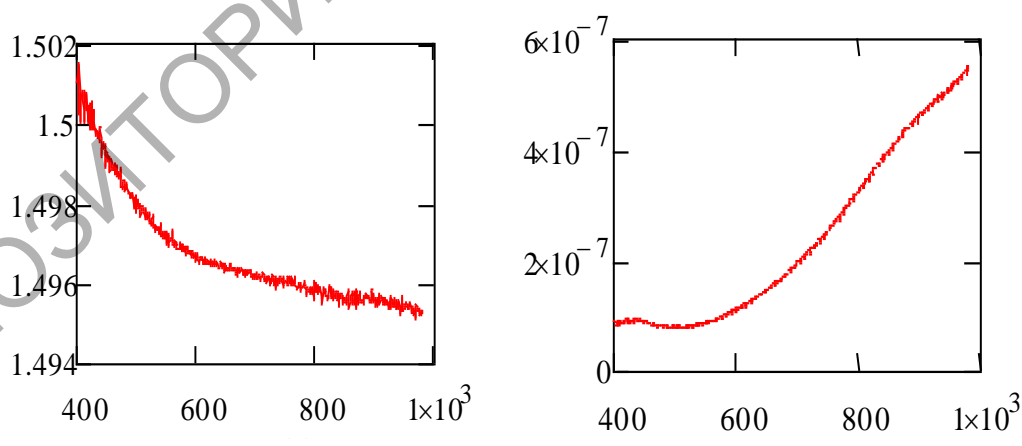


Рисунок 2 – Спектры  $n_s(\lambda)$  и  $k_s(\lambda)$  стеклянной пластины

На рисунке 2 представлены спектры  $n_s(\lambda)$  (левый) и  $k_s(\lambda)$  (правый) стеклянной пластины, которые были рассчитаны соответственно по измеренным  $T_s(\varphi, \lambda)$ ,  $R_s(\varphi, \lambda)$ , входящим в выражения (5), (3) и (7). Кривые  $k_s(\lambda)$ , рассчитанные по выражениям (3) и (7) практически совпадают. Моделирование пластин из стекла К8, для которого с большой точностью известны спектры  $n_s(\lambda)$  и  $k_s(\lambda)$ , показывает, что в средней области спектра  $\Delta k_s(\lambda)k_s^{-1}(\lambda) < 0,3\%$  и  $\Delta n_s(\lambda)n_s^{-1}(\lambda) < 0,05\%$ . Влияние величины показателя преломления подложки ( $1,4 < n_s < 1,5$ ) на параметр  $\alpha_s$  обсуждалось в работе [1].

На рисунке 3 представлены спектры  $n_f(\lambda)$  [4] и  $k_f(\lambda)$  пленки FTO, которая была нанесена на стеклянную пластину. Спектры показателя поглощения был рассчитан по выражению (8) (верхняя кривая) и (9) (нижняя кривая).

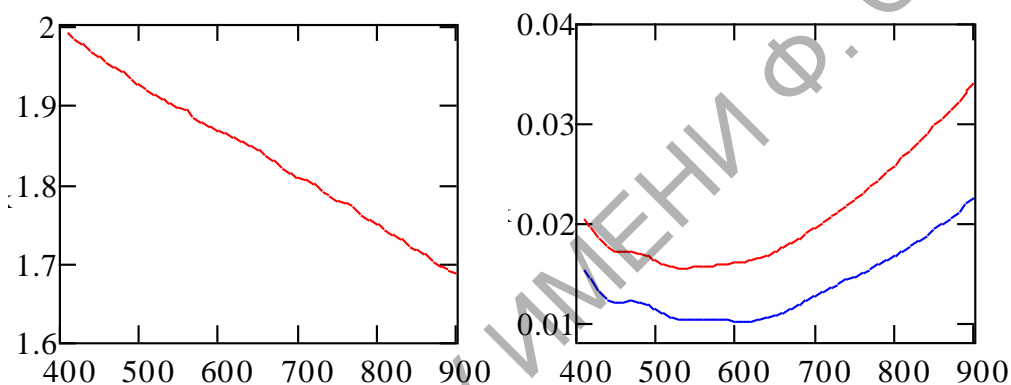


Рисунок 3 – Спектры  $n_f(\lambda)$  и  $k_f(\lambda)$  пленки FTO

Максимумы и минимумы на экспериментальных спектрах  $T_t(8, \lambda)$ ,  $R_t(8, \lambda)$  и  $Rb_t(8, \lambda)$  (рисунок 1) указывают на то, что толщина пленки соизмерима с длиной волны. Для ее оценки мы использовали формулу [5]

$$h_f = \frac{i\lambda_v \lambda_{v+1}}{2(\lambda_v \sqrt{n_f^2(\lambda_{v+1}) - \sin^2 \varphi} - \lambda_{v+1} \sqrt{n_f^2(\lambda_v) - \sin^2 \varphi})}$$

где  $\lambda_v$ ,  $\lambda_{v+1}$  – длины волн максимумов в спектрах отражения,  $n_f(\lambda_v)$ ,  $n_f(\lambda_{v+1})$  – показатели преломления пленки для соответствующих длин волн. Толщина пленки оказалась равной 620 нм.

По-видимому, из-за большой величины показателя поглощения пленки ( $k_{f \text{ ср.}}(600) \sim 0,013$ ) спектры  $k_f(\lambda)$ , рассчитанные по выражениям (8) и (9) (рисунок 3) не совпадают.

На рисунке 1 кроме экспериментальных спектров приведены ТЕ поляризованные спектры  $T_t(8, \lambda)$ ,  $R_t(8, \lambda)$  и  $Rb_t(8, \lambda)$ , рассчитанные по значениям  $n_s(\lambda)$ ,  $k_s(\lambda)$ ,  $h_s$ ,  $n_f(\lambda)$ ,  $k_{f \text{ ср.}}(\lambda)$ ,  $h_f$ ,

## Заклучение

Для стеклянных пластин оценку показателя поглощения можно проводить по упрощенному выражению (7). Для толстых пластин проще использовать углы падения ТЕ поляризованного света, не превышающие  $10^0$ . Удовлетворительное совпадение измеренных и рассчитанных соответствующих пропускательных и отражательных способностей указывает на достаточную точность и надежность аналитической оценки оптических характеристик тонких пленок FTO методом спектрофотометрии.

## Литература

1. Vriens, L. Optical constants of absorbing thin solid films on a substrate / L. Vriens, W. Rippens // *Applied Optics*. – 1983. – Vol. 22. – № 24. – P. 4105–4110.
2. Разработка программного обеспечения для расчета спектров отражения и пропускания интерференционных покрытий на подложках конечной толщины: Отчет по НИР / Могилев. гос. университет; рук. Н. И. Стаськов. – Могилев, 2011. – 71 с. – № ГР 20113127 от 09.09.2011.
3. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М: Наука, 1970. – 856 с.
4. Supplementary Information for «Optical Properties and Limiting Photocurrent of Thin-Film Perovskite Solar Cells» / J.M. Ball [et al.] // *Energy & Environmental Sci*. – 2012. – Article Online DOI: 10.1039/C4EE03224A.
5. Стаськов, Н.И. Аналитическое решение обратной спектрофотометрической задачи для прозрачного слоя на поглощающей подложке / Н.И. Стаськов // *Проблемы физики, математики и техники*. – 2015. – № 4(25). С. 31–37.

**Simona Streckaite<sup>1</sup>, Marius Franckevicius<sup>1</sup>, Domantas Peckus<sup>2</sup>,  
Kipras Redeckas<sup>3</sup>, Mikas Vengris<sup>3</sup> and Vidmantas Gulbinas<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Center for Physical Sciences and Technology, Vilnius, Lithuania

<sup>2</sup>Institute of Materials Science, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

<sup>3</sup>Vilnius University, Faculty of Physics, Laser Research Centre, Vilnius, Lithuania

## **NONLINEAR OPTICAL RESPONSE OF RESONANTLY COUPLED SILVER NANOPARTICLE-ORGANIC DYE COMPLEXES**

### **Abstract**

Influence of metal nanoparticles on linear and nonlinear optical properties of molecules has been widely investigated. Here we report investigation of nonlinear