

Визначено товщину та оптичні константи тонкої плівки TiO_2 виготовленої методом реактивного магнетронного розпилення при постійній напрузі використовуючи конвертний метод. Встановлено, що тонка плівка діоксиду титану є непрямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони $E_g=3.15$ eV

Ключові слова: TiO_2 , магнетрон, оптичні властивості

Определена толщина и оптические константы тонкой пленки TiO_2 , зготовленої методом реактивного магнетронного распыления при постоянном напряжении, используя конвертный метод. Установлено, что тонкая пленка диоксида титана является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g=3.15$ eV

Ключевые слова: TiO_2 , магнетрон, оптические свойства

The envelope method was employed to determine the thickness and optical properties of the TiO_2 thin film deposited by DC reactive magnetron sputtering. The titanium dioxide thin film was established to be an indirect semiconductor with the band gap energy $E_g=3.15$ eV

Key words: TiO_2 , magnetron, optical properties

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК TiO_2 ЗА ДОПОМОГОЮ КОНВЕРТНОГО МЕТОДУ

В. В. Брус

Аспірант

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
вул. Ірини Вільде, 5, м. Чернівці, Україна, 58000

Контактний тел.: (0372) 55-12-32

E-mail: victorbrus@mail.ru

1. Вступ

Діоксид титану (TiO_2) є одним з найперспективніших матеріалів серед елементарних прозорих, провідних оксидів [1]. Тонкі плівки TiO_2 широко використовуються у різних оптичних та фотоелектричних пристроях завдяки високому коефіцієнту пропускання світла у видимому діапазоні довжин хвиль, великому значенню показника заломлення, широкому діапазону значень питомого електричного опору, стабільності параметрів у часі. Такі властивості роблять можливим використання плівок діоксиду титану в якості: про-світлюючих покриттів, оптичних фільтрів, широко-зонних фронтальних шарів сонячних елементів.

Для виготовлення тонких плівок діоксиду титану використовують ряд технологій, зокрема, магнетронне розпилення, електронно – променеве випаровування, пульверизація з наступним піролізом та ін.

Детальне дослідження структурних, електричних, оптичних та ін. властивостей тонких плівок TiO_2 є запорукою їх ефективного практичного використання.

В даній роботі досліджуються оптичні властивості тонкої плівки TiO_2 виготовленої методом реактивно-го магнетронного розпилення при постійній напрузі. Для визначення оптичних констант матеріалу досліджуваної тонкої плівки застосовано конвертний метод [2]. Конвертний метод був розроблений для аналізу

спектрів пропускання з екстремальними точками які обумовлені інтерференційними явищами у тонких плівках з метою визначення товщини плівок d , показника заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$ та екстинції $k(\lambda)$.

2. Експериментальна частина

Нанесення плівок TiO_2 проводилося на підкладки з покривного скла в універсальній вакуумній установці Laybold – Heraeus L560 за допомогою реактивного магнетронного розпилення мішені чистого титану у атмосфері суміші газів аргону та кисню при постійній напрузі.

Титанова мішень - шайба діаметром 100мм і товщиною 5мм, розміщується на столику магнетрона з водяним охолодженням на відстані 7см під підкладами.

Попередньо очищені підкладки покривного скла розміщувалися над магнетроном з подальшим обертанням столика для забезпечення однорідності плівок по товщині. Перед початком процесу наплення вакуумна камера відкачувалася до залишкового тиску $5 \cdot 10^{-3}$ Па.

Формування газової суміші аргону та кисню в необхідній пропорції відбувалося з двох незалежних джерел.

Використовувалося короткочасне протравлювання бомбардуючими іонами аргону поверхні мішені та підкладки для видалення неконтрольованого забруднення.

Протягом процесу наплення парціальні тиски у вакуумній камері склали 0,5 Па для аргону та 0,02 Па для кисню. Встановлена потужність магнетрона - 350 Вт. Процес наплення тривав 20 хв. при температурі підкладок 250°C.

Спектр пропускання тонкої плівки TiO₂ отримано за допомогою спектрофотометра СФ-2000. Експериментальні точки знімалися в області довжин хвиль 190 – 1100 нм з кроком 1 нм.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 зображено спектри пропускання чистої скляної підкладки та структури підкладка - тонка плівка TiO₂. Як видно з рисунка в області власного поглинання тонкої плівки діоксиду титану підкладка залишається прозорою. Така умова забезпечує однозначність інтерпретування отриманих результатів. На спектрі пропускання тонкої плівки TiO₂ видно періодичні піки та впадини які обумовлені інтерференційними явищами, що свідчить про хорошу однорідність та якість поверхні тонкої плівки.

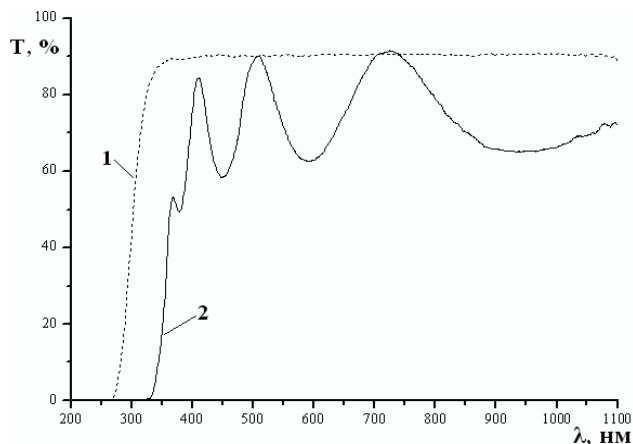


Рис. 1. Спектри пропускання: 1 – чистої підкладки з покривного скла, 2 – тонкої плівки TiO₂ нанесеної на цю підкладку

Оптичні властивості тонкої плівки (товщина плівки *d*, показник заломлення *n*(λ), коефіцієнт поглинання *α*(λ) та екстинції *k*(λ)) можуть бути визначені із спектра пропускання з інтерференційними ефектами використовуючи конвертний метод. Даний метод можна застосовувати за умови слабого поглинання тонкою плівкою та прозорої підкладки товщина якої набагато більша від товщини плівки. Ці вимоги задовольняються у даній роботі.

Конвертні криві *T_{max}(T_M)(λ)* та *T_{min}(T_m)(λ)* є базовою частиною конвертного методу. Вони отримуються за допомогою параболічної екстраполяції експериментально визначених точок, що відповідають положенню інтерференційних максимумів та мінімумів (рис. 2).

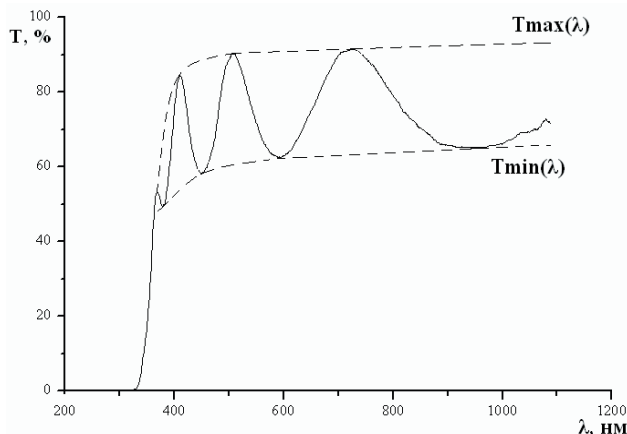


Рис. 2. Спектр пропускання тонкої плівки діоксиду титану напленої на скляну підкладку з конвертними кривими для інтерференційних максимумів *T_{max}(λ)* та мінімумів *T_{min}(λ)*

Отримавши конвертні криві можна визначити показник заломлення *n*(λ) тонкої плівки TiO₂ використавши наступне рівняння:

$$n(\lambda) = \left[\left(\frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right) + \sqrt{\left(\frac{2n_s(T_M(\lambda) - T_m(\lambda))}{T_M(\lambda)T_m(\lambda)} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \right)^2 - n_s^2} \right]^{1/2} \quad (1)$$

де *n_s* – це показник заломлення підкладки, що визначається за виразом:

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2} - 1} \quad (2)$$

де *T_s* - пропускання підкладки, що практично постійне в області прозорості.

Для покривного скла, що використане в якості підкладки *T_s* = 0.91 тому з рівняння (2) отримуємо, що *n_s* = 1.554.

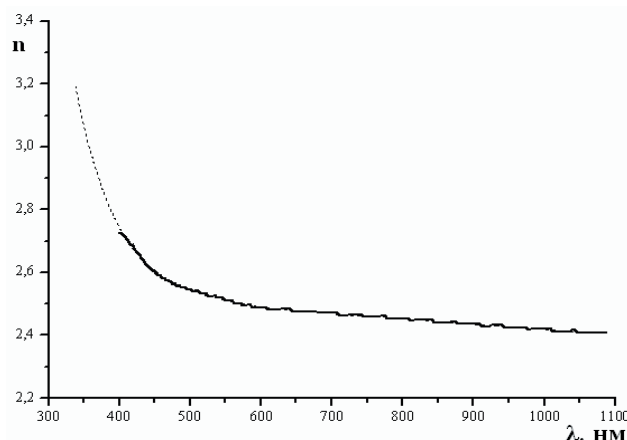


Рис. 3. Графік залежності *n*(λ) для тонкої плівки TiO₂. Суцільна лінія – значення *n*(λ) розраховані з рівняння (1), штрихована лінія – екстраполяція отриманих даних

Як видно з рис. 3, значення показника заломлення *n*(λ) плівки TiO₂, розрахована з рівняння (1) (суцільна лінія), по мірі збільшення довжини хвилі спадає і

стабілізується при довжинах хвиль $\lambda > 600$ нм. Різке зростання значень показника заломлення при довжинах хвиль $\lambda < 500$ нм обумовлене різким зменшенням пропускання біля краю власного поглинання тонких плівок діоксиду титану.

Так як формулу (1) не можна застосовувати за межами зони інтерференції для визначення показника заломлення в області власного поглинання плівки TiO_2 була застосована екстраполяція розрахованих значень $n(\lambda)$ (штрихована лінія) [2].

Екстрапольовані значення показника заломлення $n_{\text{ext}}(\lambda)$ добре узгоджуються з опублікованими даними [3, 4].

Існує наступна лінійна залежність між густиною та показником заломлення тонких плівок TiO_2 [5]:

$$\rho = \frac{n(550) - 0.91933}{0.42751} \quad (3)$$

де ρ – густина (г/см^3), $n(550)$ – значення показника заломлення тонкої плівки TiO_2 виміряне при довжині хвилі $\lambda = 550$ нм.

Для тонкої плівки TiO_2 у цій роботі $n(550) = 2.51$ (рис. 3).

Густина тонкої плівки діоксиду титану розрахована за формулою (3) складає 3.72 г/см^3 .

Для порівняння, густина монокристалів TiO_2 для алотропних модифікацій рутилу та анатазу складає 4.26 та 3.84 г/см^3 , відповідно [1]. У випадку тонкої плівки діоксиду титану її густина завжди менша від густини монокристалічних зразків і сильно залежить від умов напilenня.

Слідуючи конвертному методу наступний крок це визначення товщини плівки TiO_2 з рівняння (4):

$$d = \frac{A\lambda_1\lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (4)$$

де λ_1 та λ_2 – довжини хвиль, які відповідають сусіднім екстремальним точкам на спектрі пропускання, $A = 1$ для двох сусідніх екстремумів одного типу (max – max, min – min) і $A = 0,5$ для двох сусідніх екстремумів протилежного типу (max – min, min – max). Середнє значення товщини плівки діоксиду титану розраховане з рівняння (4) для усіх комбінацій екстремальних точок складає 0.315 мкм.

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ для плівки TiO_2 може бути розрахований з рівняння (5):

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n(\lambda)-1)(n(\lambda)-n_s) \left[\left(\frac{T_m(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]}{(n(\lambda)+1)(n(\lambda)+n_s) \left[\left(\frac{T_m(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]} \right] \quad (5)$$

На рис. 4 зображено показник поглинання $\alpha(\lambda)$ як функції від довжини хвилі. Можна бачити різке збільшення коефіцієнту поглинання в короткохвильовій області поблизу краю власного поглинання TiO_2 , а також плавне зменшення значення показника поглинання при збільшенні довжини хвилі ($\lambda > 500$ нм).

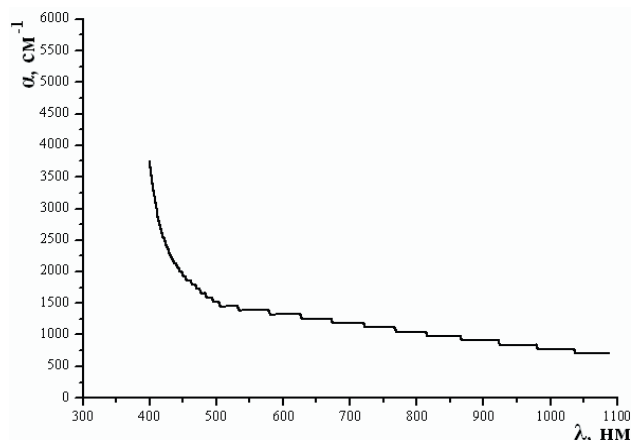


Рис. 4. Графік залежності $\alpha(\lambda)$ для плівки TiO_2

Коефіцієнт екстинції можна легко визначити користуючись рівнянням $k(\lambda) = \frac{\lambda\alpha(\lambda)}{4\pi}$ (рис. 5).

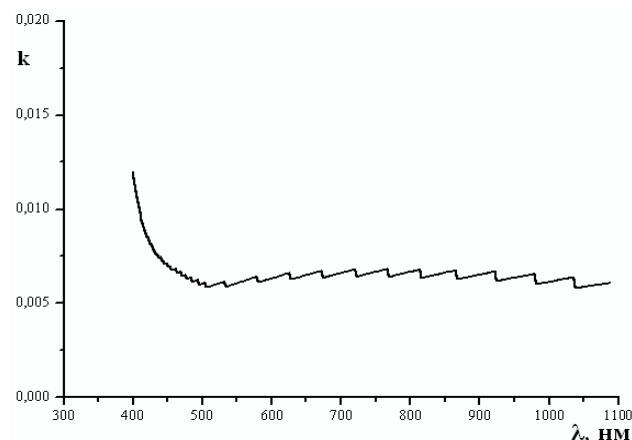


Рис. 5. Графік залежності $k(\lambda)$ для тонкої плівки TiO_2

Як видно з рис. 5 коефіцієнт екстинції теж різко зростає поблизу області краю власного поглинання досліджуваної плівки. Але в області прозорості ($\lambda > 500$ нм) значення коефіцієнту поглинання, на відміну від коефіцієнту поглинання, практично не залежить від довжини хвилі.

Конвертний метод можна застосовувати лише у межах області прозорості тонкої плівки. Тоді як в області власного поглинання виконуються наступні умови: сильне поглинання в тонкій плівці TiO_2 , повністю прозора підкладка та $n^2 \gg k^2$ (TiO_2 є непрямозонним напівпровідником з малим значенням показника екстинції).

Таким чином показник поглинання $\alpha(\lambda)$ в області власного поглинання тонкої плівки TiO_2 може бути визначеним з наступного виразу:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R_1(\lambda))(1-R_2(\lambda))(1-R_{12}(\lambda))}{T(\lambda)} \right] \quad (6)$$

де T – пропускання, R_1, R_2, R_{12} – це коефіцієнти відбивання від границь: повітря – плівка, плів-

ка – підкладка, підкладка – повітря. $R_1 = \left(\frac{n(\lambda)-1}{n(\lambda)+1} \right)^2$, $R_{12} = \left(\frac{n_s - n(\lambda)}{n_s + n(\lambda)} \right)^2$, $R_2 = \left(\frac{1 - n_s}{1 + n_s} \right)^2$ [6].

Коефіцієнт поглинання для тонкої плівки TiO₂ добре узгоджується із наступною залежністю:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \tag{7}$$

де B – константа. Така залежність $\alpha(h\nu)$ свідчить, що матеріал тонкої плівки TiO₂ напленої методом реактивного магнетронного розпилення при постійній напрузі є непрямозонним напівпровідником. Також визначено ширину забороненої зони тонкої плівки TiO₂ E_g=3.15 eV шляхом перетину екстрапольованої лінійної ділянки кривої $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$ з віссю енергії hν. Визначене значення ширини забороненої зони добре узгоджене з опублікованими даними [3,4].

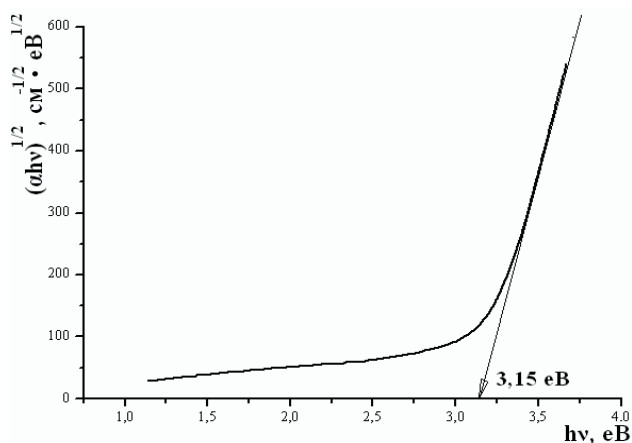


Рис. 6. Графік залежності $\alpha h\nu^{1/2} - h\nu$ для тонкої плівки TiO₂

4. Висновки

Виготовлено тонку плівку TiO₂ методом реактивного магнетронного розпилення на підкладці з покритого скла.

Виміряно спектр пропускання плівки діоксиду титану в діапазоні довжин хвиль від 200 до 1100 нм. На спектрі пропускання в області прозорості тонкої плівки TiO₂ спостерігалися періодичні інтерференційні піки та впадини. Застосовано конвертний метод для визначення товщини плівки d та основних оптичних констант, зокрема, показник заломлення n(λ), коефіцієнт поглинання α(λ) та екстинції k(λ) в залежності від довжини хвилі. Розраховано густину тонкої плівки TiO₂ ρ = 3.72 г/см³.

Встановлено, що тонка плівка діоксиду титану є непрямозонним напівпровідником шириною забороненої зони E_g=3.15 eV.

Література

1. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surface Science Reports. – 43 (2003) 53 – 229.
2. Sanchez-Gonzalez J. Determination of optical properties in nanostructured thin films using the Swanepoel method / J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, A. L. Ortiz // Applied Surface Science 252 (2006) 6013-6017.
3. Karunakaran B. Optical constants of DC magnetron sputtered titanium dioxide thin films measured by spectroscopic ellipsometry / B. Karunakaran, R. T. Rajendra Kumar, C. Viswanathan, D. Mangalaraj // Crystal. Res. Technol. 38 (2003) 773-778.
4. Eiamchai P. A spectroscopic ellipsometry study of TiO₂ thin films prepared by ion-assisted electron – beam evaporation / P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuwan // Current Applied Physics 9 (2009) 707–712.
5. Bendavid A. Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition / A. Bendavid, P.J. Martin, H. Takikawa // Thin Solid Films, vol. 360, pp. 241–249, 2000.
6. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов – М.: Наука, 1977. – 368 с.