

УДК 621.315.592

Отримано тонкі плівки $TiO_2:Fe$ методом електронно-променевого випаровування, а також досліджено вплив легування та термічної обробки на оптичні властивості тонких плівок

Ключові слова: TiO_2 , оптичні властивості, легування, відпал

Получены тонкие пленки $TiO_2:Fe$ методом электронно-лучевого испарения, а также исследовано влияние легирования и термической обработки на оптические свойства тонких пленок

Ключевые слова: TiO_2 , оптические свойства, легирование, отжиг

The $TiO_2:Fe$ thin films were prepared by the electron-beam evaporation technique, and the influence of alloying and thermal treatment on optical properties of thin films was investigated

Keywords: TiO_2 , optical properties, alloying, annealing

ВПЛИВ ДОМІШКИ Fe ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК TiO_2

М. М. Солован

Аспірант*

Контактний тел.: 096-821-92-43

E-mail: solovan-86@mail.ru

П. Д. Мар'янчук

Доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри Кафедра електроніки і енергетики

*Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна, 58012

Контактний тел.: (03722) 4-68-77

E-mail: p.maryanchuk@chnu.edu.ua

В. В. Брус

Аспірант

Чернівецьке відділення

Інститут 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

Вступ

Діоксид титану (TiO_2) є одним з перспективних провідних оксидів металів.

Значний інтерес до дослідження електричних та оптичних властивостей тонких плівок чистого та легуваного діоксиду титану обумовлений можливістю їх застосування у високоефективних тонкоплівкових сонячних елементах [1]. Легування плівок TiO_2 різними металами, зокрема, Fe дозволяє змінювати ширину забороненої зони матеріалу, що є актуальним при застосуванні у фотоелектричних приладах.

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

В даній роботі досліджуються оптичні властивості тонких плівок чистого TiO_2 та суміші $TiO_2 - Fe$ виготовлених методом електронно-променевого випаровування. Для визначення оптичних констант матеріалу досліджуваної тонкої плівки застосовано конвертний метод [2,3].

2. Експериментальна частина

В даній роботі напильня тонких плівок чистого TiO_2 та суміші $TiO_2 - Fe$ (вміст Fe: 1%) проводилося у універсальній вакуумній установці Laybold – Heraeus L560 за допомогою електронно-променевого випаровування спресованих таблеток з суміші порошку TiO_2 та Fe у відповідних пропорціях.

Розміри таблеток обмежувалися діаметром отвору плунжерної пари (9мм), в яку засипався порошок для формування таблеток. Пресування відбувалося на спеціально обладнаному гідравлічному пресі при навантаженні на поршень плунжерної пари 2000 кг. Цього навантаження було достатньо для формування таблетки з необхідною твердістю без використання додаткової в'язучої речовини, що підвищило чистоту матеріалу і проведення експерименту.

Сформовані таблетки поміщали у мідний тигель з водяним охолодженням і поступово прогрівалися електронним променем у вакуумній камері, що відкачувалась молекулярним насосом до вакууму $6 \cdot 10^{-3}$ Па.

Потужність електронного променя, швидкість напильня та товщина плівки контролювалася за допо-

могою контролера напilenня тонких плівок INFICON ХТС.

Напilenня плівок діоксиду титану та суміші діоксиду титану і заліза у заданих співвідношеннях проводилося на попередньо очищені підкладки покривного скла. Температура підкладок контролювалася системою терпар у вакуумній камері і задавалася за допомогою контролера на панелі управління.

Після закінчення процесу напilenня, наявність плівок TiO₂ на підкладках, фіксувалася за зміною кольору поверхні пластин внаслідок інтерференційних процесів, що мають місце у тонкій плівці. Адгезія до покривного скла – хороша, плівки не відшаровувалися навіть при накладанні зовнішніх механічних навантажень.

Відпал плівок проводили протягом 5 годин при температурі 773 К в атмосфері повітря в електропечі СНОЛ 15/1300 з мікропроцесорним регулятором температури типу RT26-S765.

Спектр пропускання тонких плівок отримано за допомогою спектрофотометра СФ-2000. Експериментальні точки знімалися в області довжин хвиль 200 – 1100 нм з кроком 1 нм.

3. Результати та їх обговорення

Спектри пропускання чистої скляної підкладки, тонких плівок TiO₂ та суміші TiO₂ – Fe зображено на рис. 1. Аналогічно було отримано спектри пропускання для цих самих плівок після відпалу. З рисунку чітко видно, що в області власного поглинання тонкої плівки діоксиду титану підкладка залишається прозорою. Така умова забезпечує однозначність інтерпретування отриманих результатів.

Оптичні властивості тонкої плівки (показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ та екстинції $k(\lambda)$, а також товщина плівки d) 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 $T_{\max}(T_m)(\lambda)$ та $T_{\min}(T_m)(\lambda)$ є базовою частиною конвертного методу. Вони отримуються за допомогою параболічної екстраполяції експериментально визначених точок, що відповідають положенню інтерференційних максимумів та мінімумів (вставка рис. 1).

Отримавши конвертні криві для всіх плівок, можна визначити показник заломлення $n(\lambda)$, використавши наступне рівняння:

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

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, яке використане в якості підкладки $T_s = 0.91$. Тому з рівняння (2) отримуємо, що $n_s = 1.554$.

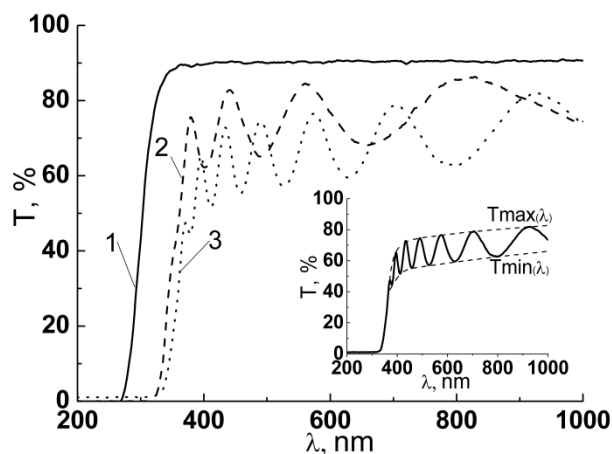


Рис. 1 Спектри пропускання: 1 – чистої підкладки з покривного скла, 2 – тонкої плівки TiO₂, 3 – тонкої плівки TiO₂ – Fe(1%). На вставці приведено спектр пропускання тонкої плівки TiO₂ – Fe(1%) з конвертними кривими для інтерференційних максимумів $T_{\max}(\lambda)$ та мінімумів $T_{\min}(\lambda)$

Як видно з рис. 2 значення показника заломлення $n(\lambda)$ плівок TiO₂, TiO₂:Fe(1%) розраховані з рівняння (1), по мірі збільшення довжини хвилі спадають. Різке зростання значень показника заломлення при довжинах хвиль $\lambda < 500$ нм обумовлене зменшенням пропускання біля краю власного поглинання тонких плівок діоксиду титану. Введення домішки заліза призводить до збільшення показника заломлення, а відпал майже не впливає на нього.

Для визначення показника заломлення в області власного поглинання плівки TiO₂ була застосована екстраполяція розрахованих значень $n(\lambda)$ [2,3].

Використовуючи конвертний метод, наступний крок - це визначення товщини досліджуваних плівок з рівняння (3):

$$d = \frac{\Lambda \lambda_1 \lambda_2}{2[n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1]} \quad (3)$$

де λ_1 та λ_2 – довжини хвиль, які відповідають сусіднім екстремальним точкам на спектрі пропускання, $\Lambda = 1$ для двох сусідніх

екстремумів одного типу (max – max, min – min) і $\Lambda = 0,5$ для двох сусідніх екстремумів протилежного типу (max – min, min – max). Середнє значення товщини плівки TiO₂ розраховане із рівняння (3) для усіх ком-

бінацій екстремальних точок складає 0.385 мкм, а для TiO₂:Fe(1%) 0.621 мкм.

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ для плівки TiO₂ може бути розрахований з рівняння (4):

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(n(\lambda)-1)(n(\lambda)-n_s) \left[\left(\frac{T_m(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]}{(n(\lambda)+1)(n(\lambda)+n_s) \left[\left(\frac{T_m(\lambda)}{T_m(\lambda)} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]} \right] \quad (4)$$

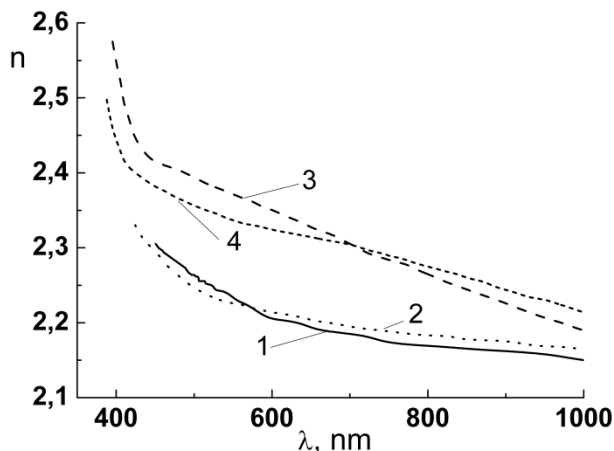


Рис. 2 Залежності показника заломлення від довжини хвилі: 1 – тонкої плівки TiO₂ до відпалу, 2 – тонкої плівки TiO₂ після відпалу, 3 – тонкої плівки TiO₂:Fe(1%) до відпалу, 4 – тонкої плівки TiO₂:Fe(1%) після відпалу

Показник поглинання $\alpha(\lambda)$ зображено рис. 3. Можна бачити різке збільшення коефіцієнту поглинання поблизу області краю власного поглинання, а також плавне зменшення значення показника поглинання при збільшенні довжини хвилі. Введення домішки заліза призводить до збільшення показника поглинання. Після відпалу показник поглинання також збільшується в обох випадках.

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

Коефіцієнт екстинції теж різко зростає поблизу області краю власного поглинання досліджуваних плівок рис. 4. Але в області прозорості ($\lambda > 500$ нм) спостерігається незначне зростання значення показника екстинції. Введення домішки заліза призводить до збільшення коефіцієнта екстинції при всіх довжинах хвиль падаючого випромінювання. Після відпалу коефіцієнт екстинції також зростає. 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 TiO₂, повністю прозора підкладка та $n^2 \gg k^2$ (TiO₂ є непрямозонним напівпровідником з малим значенням показника екстинції [3,4]). Таким чином показник поглинання $\alpha(\lambda)$ в області власного поглинання тонкої плівки TiO₂ може бути визначеним з наступного виразу:

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R_1(\lambda))(1-R_2(\lambda))(1-R_{12}(\lambda))}{T(\lambda)} \right] \quad (5)$$

Де T - пропускання. R1, R12, R2 – це коефіцієнти відбивання від границь: повітря – плівка, плівка – підкладка, підкладка – повітря, відповідно:

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

Шляхом перетину екстрапольованих лінійних ділянок залежностей $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = f(h\nu)$ з віссю енергії $h\nu$

(рис. 5). визначено ширину забороненої зони тонкої плівки TiO₂: до відпалу $E_{g1}=3.41$ еВ, після відпалу $E'_{g1}=3.28$ еВ, та суміші TiO₂-Fe (вміст Fe: 1%): до відпалу $E_{g2}=3.13$ еВ, після відпалу $E'_{g2}=3.04$ еВ. Визначені значення ширини забороненої зони добре узгоджені з опублікованими даними [4,5]

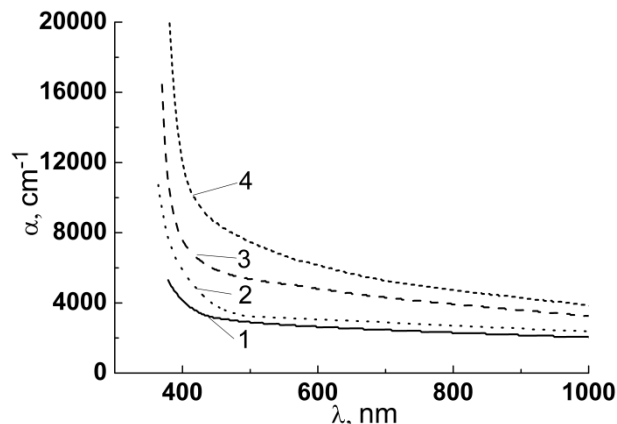


Рис. 3 Залежності коефіцієнта поглинання від довжини хвилі: 1 – тонкої плівки TiO₂ до відпалу, 2 – тонкої плівки TiO₂ після відпалу, 3 – тонкої плівки TiO₂:Fe(1%) до відпалу, 4 – тонкої плівки TiO₂:Fe(1%) після відпалу

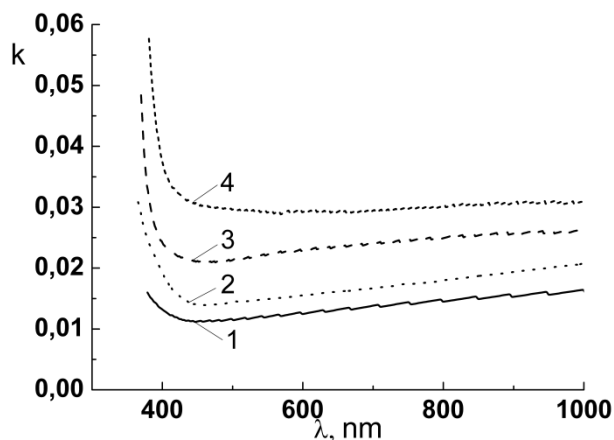


Рис. 4 Залежності коефіцієнта екстинції від довжини хвилі: 1 – тонкої плівки TiO₂ до відпалу, 2 – тонкої плівки TiO₂ після відпалу, 3 – тонкої плівки TiO₂:Fe(1%) до відпалу, 4 – тонкої плівки TiO₂:Fe(1%) після відпалу

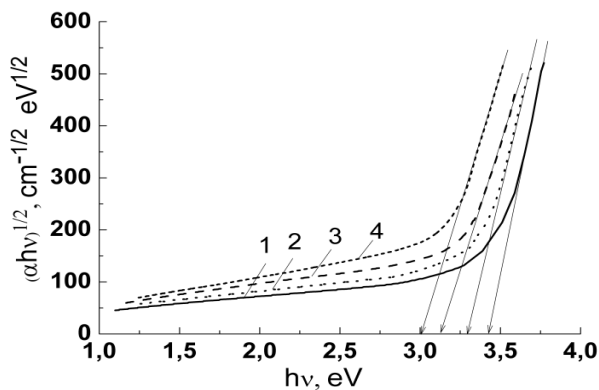


Рис. 5 Графік залежності $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = f(h\nu)$. 1 – тонкої плівки TiO_2 до відпалу, 2 – тонкої плівки TiO_2 після відпалу, 3 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Fe}(1\%)$ до відпалу, 4 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Fe}(1\%)$ після відпалу

4. Висновки

Отримано тонкі плівки TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ методом електронно-променевого випаровування.

Виміряно спектр пропускання плівки діоксиду титану в діапазоні довжин хвиль від 200 до 1100 нм.

За допомогою конвертного методу визначено основні оптичні константи плівок чистого TiO_2 та суміші $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ вміст Fe (1%), напилених на підкладки з покривного скла, а також встановлено ширину забороненої зони досліджуваних плівок: $E_{g1}=3.41$ eV і $E_{g2}=3.13$ eV відповідно. Зменшення ширини забороненої зони TiO_2 пов'язане з впливом легуючої домішки Fe.

Відпал тонких плівок TiO_2 та суміші $\text{TiO}_2:\text{Fe}$ протягом 5 годин при температурі 773 K привів до зменшення ширини забороненої зони $E'_{g1}=3.28$ eV і $E'_{g2}=3.04$ eV відповідно. Зменшення ширини забороненої зони після відпалу відбувається внаслідок зміни аморфної структури досліджуваних плівок на полікристалічну [7,8].

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. Брус В.В. Визначення оптичних властивостей тонких плівок TiO_2 за допомогою конвертного методу/ В.В. Брус – Східно-європейський журнал передових технологій. 47(5), 13 (2010).
4. 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.
5. Eiamchai P. A spectroscopic ellipsometry study of TiO_2 thin films prepared by ion-assisted electron – beam evaporation / P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, P. Limsuwan // Current Applied Physics 9 (2009) 707–712
6. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов – М.: Наука, 1977. – 368 с.
7. Bendavid A. Deposition and modification of titanium dioxide films by filtered arc deposition / A. Bendavid, P. J. Martin, H. Takikawa // Thin Solid Films 360 (2000) 241.
8. Lobl P. Nucleation and growth in TiO_2 films prepared by sputtering and evaporation / P. Lobl, M. Huppertz, D. Mergel // Thin Solid Films 251 (1994) 72.