

Конвертним методом визначено оптичні константи тонких плівок TiO_2 та $TiO_2:Mn$ виготовлених методом електронно-променевого випаровування у вакуумі. Досліджено вплив термічної обробки на оптичні властивості тонких плівок

Ключові слова: TiO_2 , оптичні властивості, легування, конвертний метод

Конвертным методом определены оптические константы тонких пленок TiO_2 и $TiO_2:Mn$ изготовленных методом электронно-лучевого испарения в вакууме. Исследовано влияние термической обработки на оптические свойства тонких пленок

Ключевые слова: TiO_2 , оптические свойства, легирование, конвертний метод

The envelope method was employed to determine optical constants of thin films of TiO_2 and $TiO_2: Mn$ produced by electron-beam evaporation in a vacuum. The effect of thermal treatment on the optical properties of thin films was investigated

Keywords: TiO_2 , optical properties, doping, envelope method

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $TiO_2:Mn$ ДО І ПІСЛЯ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

А.І. Мостовий

Аспірант*

Контактний тел.: 098-770-25-29

E-mail: mostovysya@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, м. 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

Останнім часом все більшу увагу як об'єкти дослідження привертають оксидні матеріали, які характеризуються унікальними властивостями і широкими областями застосування. До таких сполук відносяться діоксид титану TiO_2 : будучи хімічно стабільним, нетоксичним і відносно недорогим матеріалом, він широко використовується для створення газових сенсорів, діелектричної кераміки, барвників і т. д. [1]. Крім того, діоксид титану володіє унікальними фотокаталітичними властивостями [2].

Легування плівок TiO_2 різними металами, зокрема Mn, дозволяє змінювати ширину забороненої зони матеріалу, що є актуальним при застосуванні у фотоелектричних приладах.

В даній роботі для визначення оптичних констант матеріалу досліджуваних тонких плівок застосовано конвертний метод [3 – 5]. 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 $\alpha(\lambda)$, екстинції $k(\lambda)$.

2. Експериментальна частина

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

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

Потужність електронного променя, швидкість напилення та товщина плівки контролювалися за допомогою контролера напилення тонких плівок INFICON XTC.

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

Спектри пропускання шойно напилених та відпалених тонких плівок TiO_2 та $TiO_2 - Mn$ отримано за допомогою спектрофотометра СФ-2000. Експеримен-

тальні точки знімалися в області довжин хвиль 200 – 1100 нм з кроком 1 нм.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 1 представлено спектри пропускання чистої скляної підкладки, тонких плівок TiO_2 та суміші $TiO_2 - Mn$ (вміст Mn: 1%). Подібні спектри пропускання було отримано після відпалу даних плівок. З рисунка видно, що в області власного поглинання тонких плівок підкладка залишається прозорою. Така умова забезпечує однозначність інтерпретування отриманих результатів. На спектрі пропускання тонких плівок TiO_2 та суміші $TiO_2 - Mn$ (вміст Mn: 1%) видно періодичні піки та впадини, які обумовлені інтерференційними явищами. Це свідчить про хорошу однорідність та якість поверхні тонких плівок.

Оптичні коефіцієнти тонких плівок (товщина плівок d , показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ та екстинції $k(\lambda)$) можуть бути визначені із спектрів пропускання з інтерференційними ефектами, використовуючи конвертний метод. Даний метод можна застосовувати за умови слабого поглинання тонкими плівками та прозорі підкладки, товщина якої набагато більша від товщини плівки. Дані вимоги задовольняються у даній роботі.

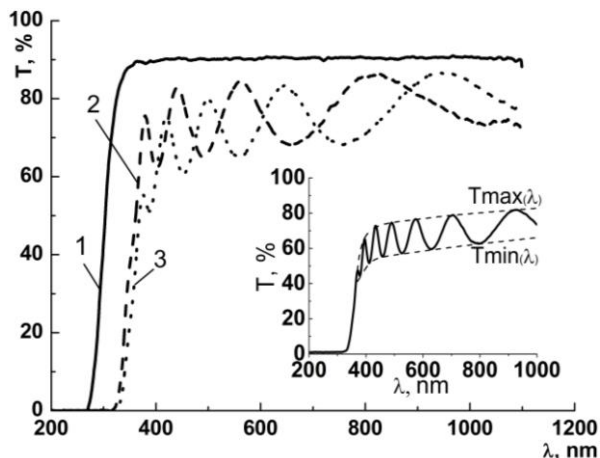


Рис. 1. Спектри пропускання: 1 – чистої підкладки з покривного скла, 2 – тонкої плівки TiO_2 , 3 – тонкої плівки $TiO_2:Mn(1\%)$. На вставці – спектр пропускання тонкої плівки $TiO_2:Mn(1\%)$ та конвертні криві для інтерференційних максимумів $T_{max}(\lambda)$ та мінімумів $T_{min}(\lambda)$

Базовою частиною конвертного методу служать конвертні криві $T_{max}(\lambda)=T_M(\lambda)$ та $T_{min}(\lambda)=T_T(\lambda)$. Вони отримуються за допомогою параболічної екстраполяції експериментально визначених точок, що відповідають положенню інтерференційних максимумів та мінімумів (вставка рис. 1).

Отримавши конвертні криві, можна визначити показник заломлення $n(\lambda)$ тонкої плівки TiO_2 та суміші $TiO_2 - Mn$ (вміст Mn: 1%) до і після відпалу, 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, яке практично постійне в області прозорості.

Для покривного скла, що використане в якості підкладки, $T_s = 0.91$. Тоді з рівняння (2) отримаємо, що $n_s = 1.554$.

Значення показника заломлення $n(\lambda)$ плівок TiO_2 та $TiO_2:Mn(1\%)$, розраховане за рівнянням (1), по мірі збільшення довжини хвилі спадає і стабілізується при довжинах хвиль $\lambda > 600$ нм, що добре видно з рис. 2. Різке зростання значень показника заломлення при довжинах хвиль $\lambda < 500$ нм обумовлене різким зменшенням пропускання біля краю власного поглинання тонких плівок TiO_2 та $TiO_2:Mn(1\%)$. Домішка марганцю, яка введена в TiO_2 , дещо збільшує показник заломлення. Як видно з рис. 2, відпал теж збільшує показник заломлення $n(\lambda)$.

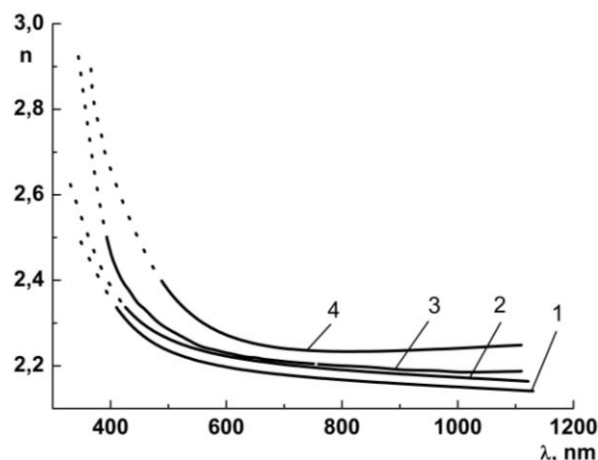


Рис. 2. Графік залежності $n(\lambda)$ для тонких плівок: 1 – тонкої плівки TiO_2 до відпалу; 2 - тонкої плівки TiO_2 після відпалу; 3 - тонкої плівки $TiO_2:Mn(1\%)$ до відпалу; 4 - тонкої плівки $TiO_2:Mn(1\%)$ після відпалу. Суцільна лінія – значення $n(\lambda)$ розраховані за допомогою рівняння (1), штрихована лінія – екстраполяція отриманих даних

Так як формулу (1) не можна застосовувати за межами зони інтерференції для визначення показника заломлення в області власного поглинання плівки TiO_2 та суміші $TiO_2 - Mn$ (вміст Mn: 1%) була застосована екстраполяція розрахованих значень $n(\lambda)$ [3 – 5].

Наступний крок конвертного методу – це визначення товщини плівки TiO_2 та суміші $TiO_2 - Mn$ (вміст Mn: 1%) з рівняння (3):

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

де λ_1 та λ_2 – довжини хвиль, які відповідають сусіднім екстремальним точкам на спектрі пропускання, $A=1$ 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 TiO_2 розраховане з рівняння (3) для усіх комбінацій екстремальних точок складає 0.385 мкм, а для $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ 0.415 мкм

За допомогою рівняння (4) можна обчислити коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ для тонких плівок:

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

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ як функцію від довжини хвилі зображено на рис. 3. Можна бачити різке збільшення коефіцієнта поглинання в короткохвильовій області поблизу краю власного поглинання, а також плавне зменшення значення коефіцієнта поглинання при збільшенні довжини хвилі ($\lambda > 500$ nm). Легування марганцем призводить до збільшення коефіцієнта поглинання. Відпал також підвищує коефіцієнт поглинання.

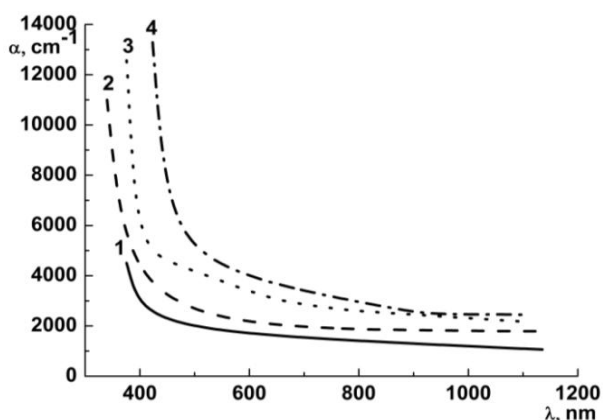


Рис. 3. Графік залежності $\alpha(\lambda)$: 1 – тонкої плівки TiO_2 до відпалу; 2 – тонкої плівки TiO_2 після відпалу; 3 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ до відпалу; 4 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ після відпалу

Використовуючи рівняння $k(\lambda) = \frac{\lambda\alpha(\lambda)}{4\pi}$, визначали коефіцієнт екстинції (рис. 4).

Як видно з рис. 4 коефіцієнт екстинції теж різко зростає поблизу області краю власного поглинання досліджуваних плівок. В області прозорості ($\lambda > 500$ nm) значення коефіцієнта екстинції, на відміну від коефіцієнта поглинання, практично не залежить від довжини хвилі. Легування марганцем призводить до збільшення коефіцієнта екстинції. Відпал також підвищує коефіцієнт екстинції.

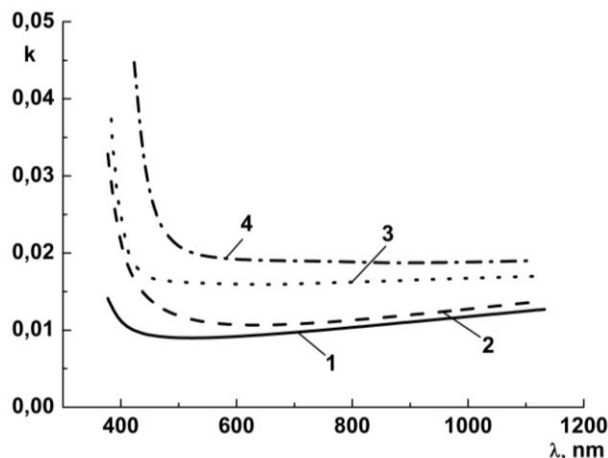


Рис. 4. Графік залежності $k(\lambda)$: 1 – тонкої плівки TiO_2 до відпалу; 2 – тонкої плівки TiO_2 після відпалу; 3 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ до відпалу; 4 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ після відпалу

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 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$, повністю прозора підкладка та $n^2 \gg k^2$ (TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ є непрямозонними напівпровідниками з малими значеннями показника екстинції [5]). Таким чином показник поглинання $\alpha(\lambda)$ в області власного поглинання тонкої плівки TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ до і після відпалу 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; R_1, R_{12}, R_2 – це коефіцієнти відбивання від границь: повітря – плівка, плівка – підкладка, підкладка – повітря. $R_1 = \left(\frac{n(\lambda)-1}{n(\lambda)+1} \right)^2$,

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

Коефіцієнт поглинання для тонких плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ до і після відпалу добре узгоджується із наступною залежністю:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2, \quad (6)$$

де B – константа. Також визначено ширину забороненої зони тонкої плівки TiO_2 $E_g=3.41$ eV та суміші $\text{TiO}_2 - \text{Mn}$ (вміст Mn: 1%) $E_g=3.1$ eV до відпалу і $E_g=3.28$ eV та $E_g=2.75$ eV після відпалу відповідно шляхом перетину екстрапольованої лінійної ділянки кривої $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ з віссю енергії $h\nu$ (рис.5).

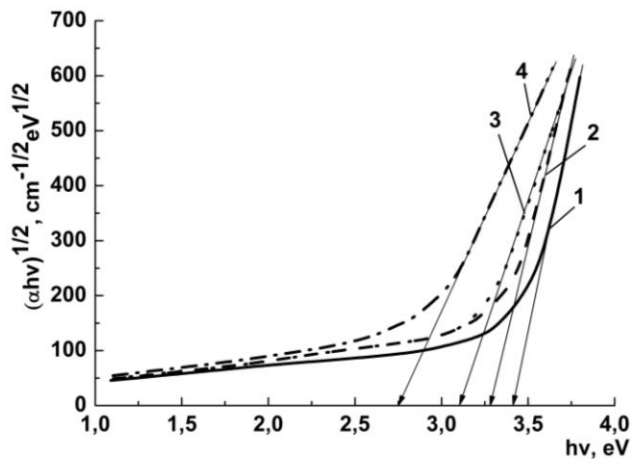


Рис. 5 Графік залежності $(\alpha h\nu)^{1/2}=f(h\nu)$: 1 – тонкої плівки TiO_2 до відпалу; 2 - тонкої плівки TiO_2 після відпалу; 3 - тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ до відпалу; 4 - тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}(1\%)$ після відпалу

4. Висновки

Виготовлено тонкі плівки TiO_2 та суміші $\text{TiO}_2 - \text{Mn}$ (вміст Mn: 1%) методом електронно-променевого випаровування на підкладки з покривного скла.

Проведено відпал тонких плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2 - \text{Mn}$ протягом 5 годин при температурі 773 К.

Виміряно спектри пропускання щойно напилених та відпалених тонких плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2 - \text{Mn}$. Застосовано конвертний метод для визначення товщини плівки d та основних оптичних констант, зокрема, показник заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ та екстинції $k(\lambda)$ в залежності від довжини хвилі.

Визначено ширини заборонених зон тонких плівок TiO_2 до відпалу $E_g=3.41$ еВ, після відпалу $E_g=3.28$ еВ та суміші $\text{TiO}_2 - \text{Mn}$ (вміст Mn: 1%) до відпалу $E_g=3.1$ еВ, після відпалу $E_g=2.75$ еВ.

Література

1. Коленько Ю. В. Синтез нанокристаллических материалов на основе диоксида титана с использованием гидротермальных и сверхкритических растворов // Дис. ... к-та хим. наук. МГУ. Москва, 2004.
2. Rajeswar K. Materials aspect of photoelectron-chemical energy conversion // J. Appl. Electrochem. 1985. Vol.15. P.1-22.
3. 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.
4. 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).
5. Brus V. V. Comparison of optical properties of TiO_2 thin films prepared by reactive magnetron sputtering and electron-beam evaporation techniques / V.V. Brus, Z.D. Kovalyuk, O.A. Parfenyuk, N.D. Vakhnyak // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. Vol. 14 (4). (2011), 427-432.
6. Уханов Ю. И. Оптические свойства полупроводников / Ю. И. Уханов – М.: Наука, 1977. – 368 с.