

А.І. Мостовий¹, В.В. Брус^{1,2}, П.Д. Мар'янчук¹, О.А. Парфенюк¹

Фізичні властивості тонких плівок TiO₂ і TiO₂:Mn

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, Україна 58012, e-mail: mostovyysya@mail.ru
²Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, D-12489 Berlin, Germany

Конвертним методом визначені оптичні константи тонких плівок TiO₂ та TiO₂:Mn виготовлених методом електронно-променевого випаровування у вакуумі. Досліджено вплив термічної обробки на оптичні та електричні властивості тонких плівок.

Ключові слова: TiO₂, оптичні властивості, електричні властивості, легування, конвертний метод.

Стаття постуила до редакції 20.02.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

Вступ

Останнім часом все більшу увагу як об'єкти дослідження привертають оксидні матеріали, що характеризуються унікальними властивостями і широкими областями застосування. До таких сполук відноситься діоксид титану TiO₂: будучи хімічно стабільним, нетоксичним і відносно недорогим матеріалом, він широко використовуються для створення газових сенсорів, діелектричної кераміки, барвників і т. д. [1]. Крім того, діоксид титану володіє унікальними фотокаталітичними властивостями [2].

Легування плівок TiO₂ різними металами, зокрема Mn, дозволяє змінювати ширину забороненої зони матеріалу [3, 4] і електричні властивості, що актуально при застосуванні в фотоелектричних приладах [5, 6].

У даній роботі досліджуються оптичні та електричні властивості тонких плівок. Для визначення оптичних констант матеріалу досліджуваних тонких плівок застосований конвертний метод [4-7]. Конвертний метод був розроблений для аналізу спектрів пропускання з екстремальними точками, які обумовлені інтерференційними явищами в тонких плівках, з метою визначення товщини плівок d , показника заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$ і екстинції $k(\lambda)$.

I. Експериментальна частина

У даній роботі напилення тонких плівок чистого TiO₂ і TiO₂:Mn (вміст Mn: 1 %) проводилося на підкладки зі скла в універсальній вакуумній

установці Leybold – Heraeus L560 за допомогою електронно-променевого випаровування спресованих таблеток із суміші порошку TiO₂ і Mn у відповідних пропорціях.

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

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

Відпал проводили протягом 5 годин при температурі ~ 770 К в атмосфері повітря в електротопці СНОЛ 15/1300 з мікропроцесорним регулятором температури типу RT26-S765.

Спектри пропускання свіжо напилених і відпалених тонких плівок TiO₂ та TiO₂:Mn отримані за допомогою спектрофотометра СФ-2000. Експериментальні точки знімалися в області довжин хвиль 200 – 1100 нм з кроком 1 нм.

Вимірювання температурної залежності електричного опору досліджуваних тонких плівок проводили за допомогою електрометричного підсилювача з електричним опором 10^{12} Ом. Контроль температури зразка здійснювали за допомогою мідь-константанової термопари. Нагрівання зразка здійснювали електричною пічкою, яка живилася від джерела стабілізованої напруги. Для підтримки постійної температури зразка використовувався терморегулятор. Вимірювання зводилися до визначення падіння напруги на еталонному опорі R ($10^3 - 10^{10}$ Ом) і досліджуваному зразку.

II. Електричні властивості тонких плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$

Оскільки в процесі вимірювання температурних залежностей можлива зміна параметрів плівки внаслідок незворотних процесів, дослідження проводилися як в напрямі зростання температури, так і її зниження. Температурні залежності опору плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) при двох напрямках зміни температури наведено на рис. 1 і 2, відповідно. Видно, що після процесу нагрівання в плівках відбуваються зміни, які призводять до збільшення їх опорів, причому в плівці $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) зміна R менша, ніж у плівці TiO_2 . Енергії активації процесів, визначені на основі прямолінійних ділянок отриманих експериментальних залежностей на початку вимірного циклу, близькі між собою (0,33 eV і 0,38 eV для плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%), відповідно). Велика енергія активації процесу (0,42 eV), отримана із залежності $\lg(R) = f(10^3/T)$ при охолодженні плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%), відповідає нерівноважному стану матеріалу.

Відомо, що провідність діоксиду титану

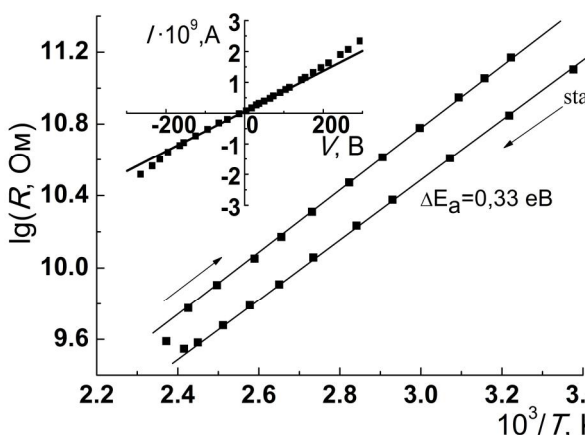


Рис. 1. Температурна залежність опору плівки TiO_2 при двох напрямках вимірювання. На вставці ВАХ плівки TiO_2 при кімнатній температурі.

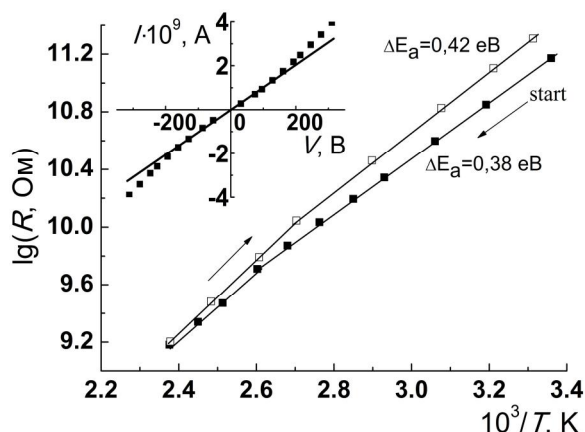


Рис. 2. Температурна залежність опору плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) при двох напрямках вимірювання. На вставці ВАХ плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%).

визначається в основному концентрацією власних дефектів донорного типу – V_o (вакансії кисню). При нагріванні на повітрі їх концентрація зменшується, що є причиною спостережуваного нами збільшення опору.

Відсутність можливості вивчення структури досліджуваних плівок робила неоднозначним вибір моделі для пояснення механізму струмопереносу в них. Можна допустити, що досліджувані плівки TiO_2 і $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) були аморфно-дрібнокристалічними[8]. Наявність великої кількості пасток для носіїв, утворених власними дефектами, домішковими атомами і міжкристалічними зернами, дає підстави вважати, що в таких матеріалах слід очікувати нелінійні залежності струму від напруги, викликані струмами, обмеженими просторовими зарядами (ТОПЗ), а також залежність енергії іонізації захоплених пастками носіїв від величини прикладеного поля (залежність Френкеля-Пула). На вставках на рисунках 1 і 2 наведені експериментальні залежності ВАХ для плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%).

Вольт-амперні характеристики для обох плівок схожі: лінійність при менших значеннях U і перехід до зверх лінійної залежності при вищій напрузі. Симетричність ВАХ при двох полярностях прикладеної напруги вказує на омичність контактів і те, що не вони є причиною відхилення ВАХ від лінійності. Відомо, що при протіканні струму ТОПЗ виміряні значення залежності струму від напруги в координатах $\lg(I) = f(\lg V)$ повинні розміщуватися на прямих лініях. У разі виконання закону Френкеля-Пула прямолінійні ділянки будуть виникати при використанні координат $\lg(I) = f(V^{0.5})$.

На рисунках 3 (а, б) і 4 (а, б) наведені залежності $I(V)$ в координатах, які використовують, відповідно, при механізмі струмопереносу Френкеля-Пула і ТОПЗ.

Бачимо, що в обох випадках спостерігаються лінійні ділянки. Однак, на рис. 3 вона значно коротша і спостерігається тільки при високих напругах. Прямолінійність ВАХ в значно більш широкій області напруг з використанням координат, які використовують при допущенні ТОПЗ, вказує на те, що даний механізм струмопереносу в досліджуваних плівках більш ймовірний.

Якісна подібність отриманих на плівках TiO_2 і $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) залежностей і близькі значення їх параметрів вказують на те, що електричні властивості плівок залежать в основному від власних структурних дефектів і вплив домішки Mn при такій концентрації є другорядним.

При відпалі плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) їх опір виріс на декілька порядків, що свідчить про перехід структури плівок від аморфної до полікристалічної [9-11]. В результаті відпалу вимірювання $R(T)$ проводити за допомогою електрометричного підсилювача з електричним опором 10^{12} Ом стало неможливим. Тому після відпалу плівки не досліджувалися.

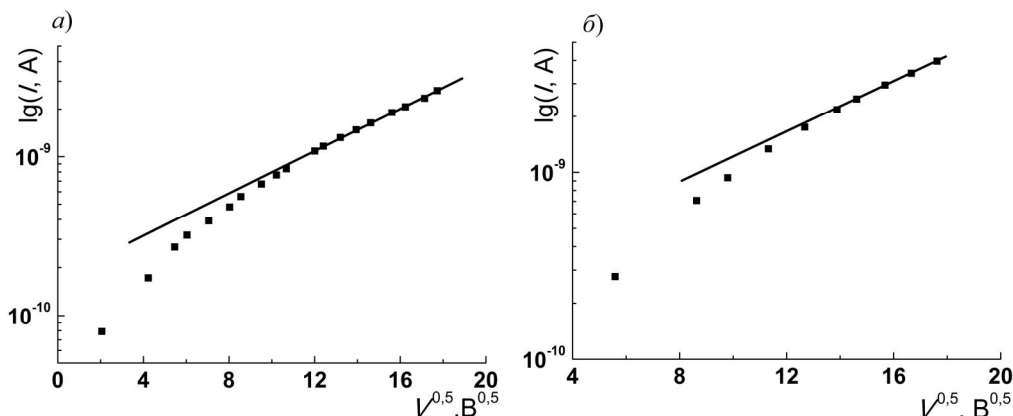


Рис. 3. ВАХ плівок TiO_2 (а) і $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) (б) в координатах $\lg(I) = f(V^{0.5})$ (закон Френкеля-Пула).

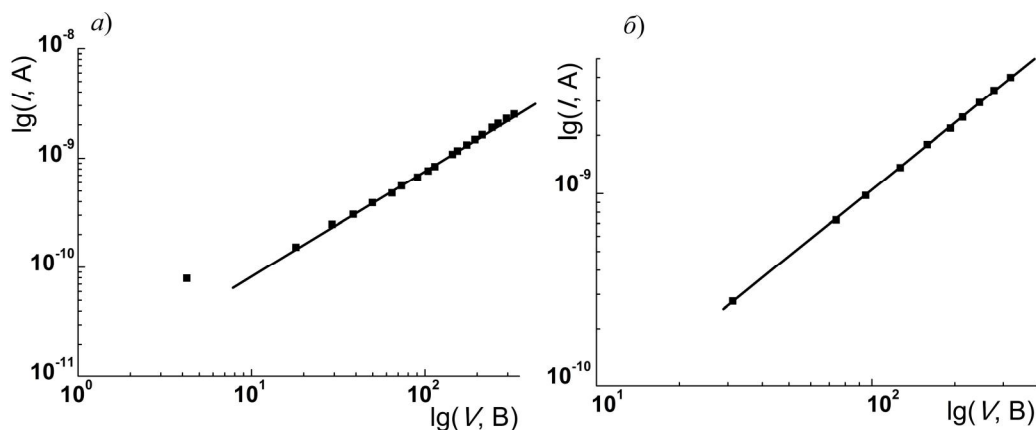


Рис. 4. ВАХ плівок TiO_2 (а) і $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) (б) в координатах $\lg(I) = f(\lg U)$ (ТОПЗ).

III. Оптичні властивості тонких плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$

На рис. 5 зображено спектри пропускання чистої скляної підкладки та тонких плівок TiO_2 та суміші $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (вміст Mn: 1%). Подібні спектри пропускання було отримано також 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 $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (вміст Mn: 1%) видно періодичні піки та впадини, які обумовлені інтерференційними явищами. Це свідчить про хорошу однорідність та якість поверхні тонких плівок.

Параметри 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 прозорої підкладки, товщина якої набагато більша від товщини плівки. Дані вимоги задовольняються у даній роботі. Базовою частиною конвертного метода служать конвертні криві $T_{\max}(\lambda)$ та $T_{\min}(\lambda)$. Вони отримуються

за допомогою параболічної екстраполяції експериментально визначених точок, що відповідають положенню інтерференційних

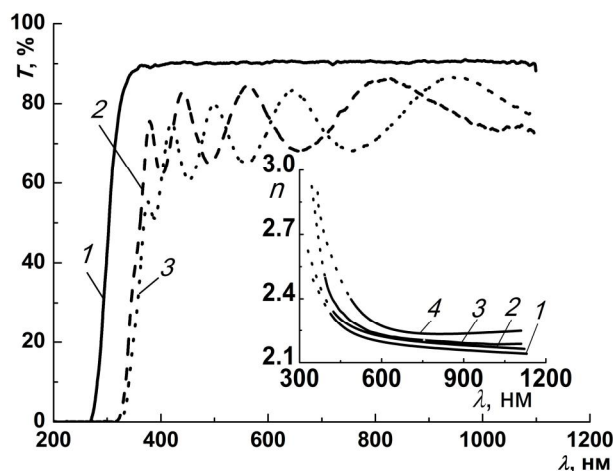


Рис. 5. Спектри пропускання: 1 – чистої підкладки з покривного скла, 2 – тонкої плівки TiO_2 , 3 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%). На вставці – залежність $n(\lambda)$ для тонких плівок: 1 – тонкої плівки TiO_2 до відпалу; 2 – тонкої плівки TiO_2 після відпалу; 3 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) до відпалу; 4 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) після відпалу. Суцільна лінія – значення $n(\lambda)$ розраховані з рівняння (1), штрихована лінія – екстраполяція отриманих даних.

максимумів та мінімумів [7].

Отримавши конвертні криві, можна визначити показник заломлення $n(\lambda)$ тонкої плівки TiO₂ та суміші TiO₂ – Mn (вміст Mn: 1 %) до і після відпалу,

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

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, $T_s = 0,91$. Тоді з рівняння (2) отримаємо, що $n_s = 1,554$.

Значення показника заломлення $n(\lambda)$ плівок TiO₂, TiO₂:Mn(1 %), розраховане за формулою (1), по мірі збільшення довжини хвилі спадає і стабілізується при довжинах хвиль $\lambda > 600$ нм, що добре видно на вставці рис. 5. Різке зростання значень показника заломлення при довжинах хвиль $\lambda < 500$ нм обумовлене різким зменшенням пропускання біля краю власного поглинання тонких плівок TiO₂, TiO₂:Mn(1 %). Домішка марганцю, яка введена в TiO₂, дещо збільшує показник заломлення. Як видно із вставки на рис. 5, після відпалу спостерігається збільшення показника заломлення $n(\lambda)$.

Так як формулу (1) не можна застосовувати за межами зони інтерференції для визначення показника заломлення в області власного поглинання плівки TiO₂ та суміші TiO₂:Mn (вміст Mn: 1 %) була застосована екстраполяція розрахованих значень $n(\lambda)$ [4-7].

Наступний крок конвертного методу – це визначення товщини плівки TiO₂ та суміші TiO₂:Mn (вміст Mn: 1%) з рівняння (3):

$$d = \frac{A I_1 I_2}{2 \left[n(I_1) I_2 - n(I_2) I_1 \right]}, \quad (3)$$

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 TiO₂ розраховане з рівняння (3) для усіх комбінацій екстремальних точок складає 0,385 мкм, а для TiO₂:Mn(1 %) – 0,415 мкм.

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

використавши наступне рівняння:

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

Коефіцієнт поглинання $\alpha(\lambda)$ як функцію від довжини хвилі зображено на рис. 6. Із рисунка видно різке збільшення коефіцієнта поглинання в короткохвильовій області поблизу краю власного поглинання, а також плавне зменшення значення коефіцієнта поглинання при збільшенні довжини хвилі ($\lambda > 500$ нм). Легування марганцем призводить до збільшення коефіцієнта поглинання. Відпал також підвищує коефіцієнт поглинання.

Використовуючи формулу $k(\lambda) = \lambda \alpha(\lambda) / 4\pi$, можна визначити коефіцієнт екстинції (вставка на рис. 6).

Як видно із вставки на рис. 6, коефіцієнт екстинції теж різко зростає поблизу області краю власного поглинання досліджуваних плівок. В області прозорості ($\lambda > 500$ нм) значення коефіцієнта екстинції, на відміну від коефіцієнта поглинання,

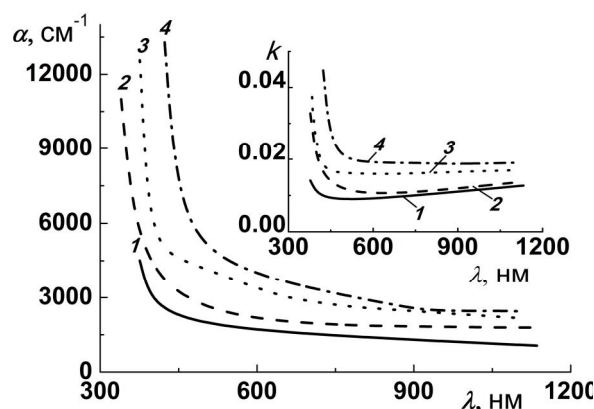


Рис. 6. Графік залежності $\alpha(\lambda)$: 1 – тонкої плівки TiO₂ до відпалу; 2 – тонкої плівки TiO₂ після відпалу; 3 – тонкої плівки TiO₂:Mn (1 %) до відпалу; 4 – тонкої плівки TiO₂:Mn (1 %) після відпалу. На вставці – графік залежності $k(\lambda)$: 1 – тонкої плівки TiO₂ до відпалу; 2 – тонкої плівки TiO₂ після відпалу; 3 – тонкої плівки TiO₂:Mn (1 %) до відпалу; 4 – тонкої плівки TiO₂:Mn (1 %) після відпалу.

практично не залежить від довжини хвилі. Легування марганцем призводить до збільшення коефіцієнта екстинції. Відпал також підвищує коефіцієнт екстинції.

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 [12]). 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 визначено з наступного виразу:

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

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

$$R_1 = \left(\frac{n(I)-1}{n(I)+1} \right)^2, \quad R_{12} = \left(\frac{n_s - n(I)}{n_s + n(I)} \right)^2, \\ R_2 = \left(\frac{1-n_s}{1+n_s} \right)^2 \quad [13]$$

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

$$ahv = B(hv - E_g)^2, \quad (6)$$

де B – константа. На основі цієї залежності шляхом екстраполяції лінійної ділянки залежності $(ahv)^{1/2} = f(hv)$ до перетину з віссю енергії hv (рис. 7) визначено ширину забороненої зони тонкої плівки TiO_2 ($E_g = 3,41$ еВ) та суміші $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (вміст Mn: 1%) ($E_g = 3,1$ еВ) до відпалу і $E_g = 3,28$ еВ та $E_g = 2,75$ еВ після відпалу, відповідно.

Висновки

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

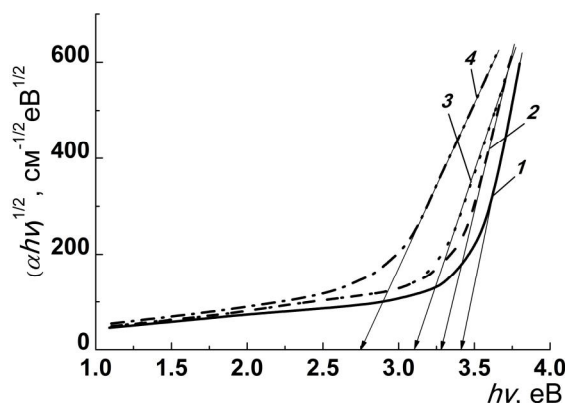


Рис. 7. Графік залежності $(ahv)^{1/2} = f(hv)$: 1 – тонкої плівки TiO_2 до відпалу; 2 – тонкої плівки TiO_2 після відпалу; 3 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) до відпалу; 4 – тонкої плівки $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (1%) після відпалу.

Проведено відпал тонких плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ протягом 5 годин при температурі ~ 770 К.

Причиною зростання опору не відпалених плівок $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (вміст Mn: 1%) при їх нагріванні на повітрі в процесі вимірювань є зменшення в них кількості власних дефектів донорного типу (V_O), обумовлене входженням в плівку кисню з атмосферного повітря.

Не встановлено прямого впливу на електричний опір і стабільність плівок TiO_2 легуючої домішки Mn.

Виміряні спектри пропускання свіжо напилених і відпалених тонких плівок TiO_2 та $\text{TiO}_2:\text{Mn}$. Використано конвертний метод для визначення товщини плівки d і основних оптичних констант, зокрема, показника заломлення $n(\lambda)$, коефіцієнта поглинання $\alpha(\lambda)$ і екстинції $k(\lambda)$ в залежності від довжини хвилі.

Визначено ширину заборонених зон тонких плівок TiO_2 до відпалу $E_g = 3,41$ еВ, після відпалу $E_g = 3,28$ еВ і $\text{TiO}_2:\text{Mn}$ (вміст Mn: 1%) до відпалу $E_g = 3,1$ еВ, після відпалу $E_g = 2,75$ еВ.

Мостовий А.І. – магістр, аспірант кафедри електроніки і енергетики;

Брус В.В. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник кафедри електроніки і енергетики;

Мар'янчук П.Д. – д.ф.-м.н., професор, завідувач кафедри електроніки і енергетики;

Парфенюк О.А. – д.ф.-м.н., професор кафедри електроніки і енергетики.

- [1] U. Diebold, Surface Science Reports 43(53), 229 (2003).
- [2] K. Rajeswar, J. Appl. Electrochem. 15, 1 (1985).
- [3] V.V. Brus, L.I. Pidkamin, A.D. Arkheliuk, Proc. SPIE 8338, 83381A, doi:10.1117/12.920902, (2011).
- [4] V.V. Brus, Z.D. Kovaljuk, P.D. Mar'janchuk, Zhurnal tehnichej fiziki 82(8), (2012).
- [5] V.V. Brus, Solar Energy 86, 786 (2012).
- [6] V.V. Brus, Solar Energy 86, 1600 (2012).
- [7] R. Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16(12), 1214 (1983).
- [8] Y. Zhang, X. Ma, P. Chen, D. Yang, Journal of Crystal Growth. 300, 551 (2007).
- [9] A. Bendavid, P. J. Martin, H. Takikawa, Thin Solid Films. 360(1), 241 (2000).
- [10] P. Lobl, M. Huppertz, D. Mergel, Thin Solid Films. 251(1), 72 (1994).

- [11] M.N. Solovan, P.D. Mar'janchuk, V.V. Brus, O.A. Parfenjuk, *Neorganicheskie materialy* 48(10), 1154 (2012).
- [12] V.V. Brus, Z.D. Kovalyuk, O.A. Parfenyuk, N.D. Vakhnyak, *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics* 14(4), 427 (2011).
- [13] Ju.I. Uhanov, *Opticheskie svoystva poluprovodnikov* (Nauka, Moskva, 1977).

A.I. Mostovyi¹, V.V. Brus^{1,2}, P.D. Maryanchuk¹, O.A. Parfenyuk¹

Physical Properties of TiO₂ and TiO₂:Mn Thin Films

¹*Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsybinsky str., 58012, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: mostovysya@mail.ru*
²*Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, D-12489 Berlin, Germany*

The envelope method was employed to determine optical constants of TiO₂ and TiO₂:Mn thin films deposited by electron-beam evaporation in vacuum. The effect of thermal treatment on the optical and electrical properties of the thin films was investigated.

Keywords: TiO₂, optical properties, electrical properties, doping, envelope method.