

О.М. Бордун, З.В. Стасюк, І.Й. Кухарський

Вплив кисневих вакансій на дисперсійні властивості тонких плівок Bi_2O_3

Львівський національний університет ім. І.Франка,
вул. Драгоманова, 50, м. Львів, 79005, Україна
e-mail: bordun@wups.lviv.ua

Досліджено дисперсію світла в тонких плівках Bi_2O_3 з моноклінною структурою. Встановлено, що при переході від плівок Bi_2O_3 , відпалених на повітрі, до плівок Bi_2O_3 , відпалених у вакуумі, спостерігається збільшення величини показника заломлення і густини пакування плівок. Визначено параметри одноосцільторної апроксимації, знайдено дисперсійну енергію, ступінь іонності хімічного зв'язку і координаційне число катіонів.

Ключові слова: тонкі плівки, оксид вісмуту, показник заломлення, дисперсія, одноосцільторна апроксимація.

Стаття поступила до редакції 19.01.2004; прийнята до друку 19.05.2004.

I. Вступ

При виготовленні оптичних світлофільтрів і просвітленні оптичних деталей використовуються одно- і багатошарові плівки. Завдяки своїм оптичним і експлуатаційним властивостям у цьому плані широке поширення набувають плівки з оксидів ряду металів, у тому числі оксиду вісмуту Bi_2O_3 . Розробка методів одержання прозорих та напівпрозорих відбивачів або інтерференційних світлофільтрів є практично та теоретично досить важливою задачею. На даний час пошуку різноманітних конструкцій відбиваючих і світлоподільних покриттів присвячена значна кількість робіт із загального числа літературних відомостей про тонкі плівки [1,2]. Хоча в цьому плані дослідження оптичних властивостей тонких плівок Bi_2O_3 проводилось і раніше, наприклад [3,4], однак дисперсійні властивості та їх зв'язок з енергетичною структурою і кристалічними властивостями на даний час детально не вивчені, що і зумовило їх дослідження в даній роботі. Зауважимо також, що не вивчався і зв'язок дисперсійних властивостей тонких плівок Bi_2O_3 з наявністю структурних дефектів, зокрема кисневих вакансій.

II. Методика експерименту

Тонкі плівки Bi_2O_3 товщиною 0,3-1,0 мкм отримано методом дискретного випаровування у вакуумі на підкладках із плавленого кварцу. Після наплення проводився відпал плівок на повітрі і в

вакуумі при 500°C . Рентгенодифракційними дослідженнями виявлено полікристалічну моноклінну структуру ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) з переважаючою орієнтацією в площинах (120), (223) и (033). Невідпалені плівки мали в основному аморфну структуру, відносно невелике пропускання, край фундаментального поглинання розмитий.

Для напівпровідникових і діелектричних плівок при визначенні показника заломлення n , коефіцієнта поглинання d і товщини плівки h найбільш поширеними є спектрофотометричні методики. Суть більшості з них полягає в аналізі спектрів пропускання. Хоч всі вони базуються на спільних теоретичних передумовах, їх застосування до реальних експериментальних даних дає різні результати для одного і того ж зразка. Дане питання розглядалось в роботі [5], де на основі порівняльного аналізу було встановлено, що найбільш оптимальною серед розглянутих спектрофотометричних методик є методика Валєєва [6], яка і була використана нами для визначення оптичних сталих тонких плівок Bi_2O_3 . Спектри пропускання вимірювались на двопроменевому спектрофотометрі Specord M 40.

III. Результати і обговорення

Дисперсійні залежності $n(\lambda)$ для тонких плівок Bi_2O_3 різної товщини, відпалених на повітрі та у вакуумі, наведено на рис. 1.

На рис. 2 показані залежності $(n^2-1)^{-1}$ від E^2 для даних плівок. Як видно із рисунку в спектральній

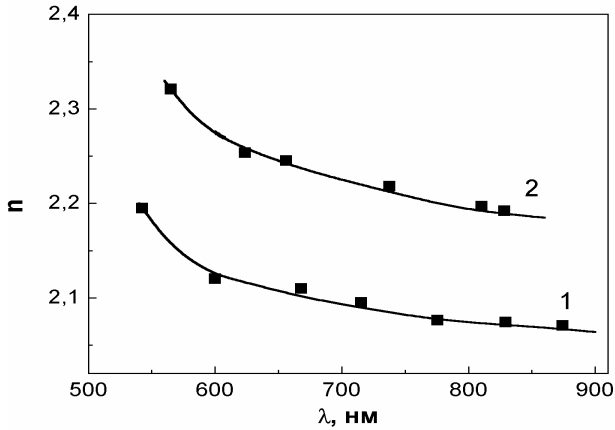


Рис. 1. Дисперсія показника заломлення в тонких плівках Bi_2O_3 , відпалених на повітрі (1) та у вакуумі (2): точки – розрахунок за методикою [6], суцільна крива – апроксимація за формулою (1).

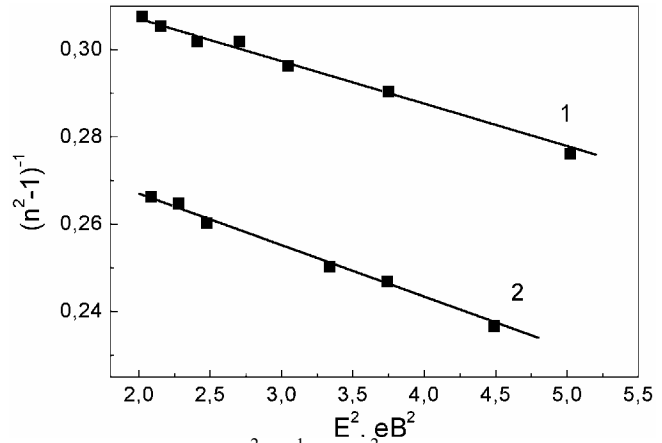


Рис. 2. Залежність $(n^2-1)^{-1}$ від E^2 в тонких плівках Bi_2O_3 , відпалених на повітрі (1) та у вакуумі (2).

області $\lambda = 600$ нм експериментальні точки добре вкладаються на пряму лінію. Це свідчить про те, що дійсна частина комплексної діелектричної проникливості $E_1 = n^2$ в області прозорості з достатнім ступенем точності описується одноосциляторною моделлю [7]

$$\varepsilon_1(E) - 1 = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2}, \quad (1)$$

де

$$E_d = \beta N_c Z_a n_e \quad (2)$$

– параметр, названий дисперсійною енергією,

$$\beta = \begin{cases} 0,26\text{eV} & \text{для іонних сполук} \\ 0,37\text{eV} & \text{для ковалентних сполук} \end{cases}$$

– параметр, що залежить від ступеня іонності хімічного зв'язку f_i , N_c – координаційне число катіона, Z_a – валентність аніона і n_e – кількість валентних електронів на одну формульну одиницю. Величина E_0 визначає спектральне положення максимуму смуги поглинання, яка визначає хід дисперсійної кривої.

На основі визначених значень n для плівок Bi_2O_3 проводилось визначення густини пакування плівок P , яке визначається як відношення густини плівки ρ до густини об'ємного матеріалу ρ_k . Згідно з [8]

$$P = \frac{\rho}{\rho_k} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{n_k^2 + 2}{n_k^2 - 1}, \quad (3)$$

де n – показник заломлення плівки, n_k – показник заломлення об'ємного матеріалу. Враховуючи, що величина n_k для кристалу Bi_2O_3 при $\lambda = 450$ нм рівна 2,42 [9] і з врахуванням апроксимаційного співвідношення (1) знаходимо для плівок Bi_2O_3 відпалених на повітрі $P = 0,89$ і для плівок, відпалених у вакуумі $P = 0,96$. Різниця в густині пакування в обох випадках пояснюється тим, що при відпалі у вакуумі плівки Bi_2O_3 характеризуються більшою кількістю кисневих вакансій. Кристалічна гратка деформується і дещо стискається. В результаті на одиницю об'єму тонких плівок Bi_2O_3 , відпалених у вакуумі, припадає більше атомів вісмуту і менше

атомів кисню, ніж у плівках, відпалених на повітрі з урахуванням того, що молекулярна маса атомів вісмуту набагато переважає молекулярну маса кисню, плівки Bi_2O_3 , відпалені у вакуумі і характеризуються більшою густиною.

Визначення параметрів апроксимації E_0 і E_d проводилось з використанням регресивного аналізу. В результаті проведених розрахунків було отримано для плівок, відпалених на повітрі $E_0 = 5,97$ еВ і $E_d = 18,43$ еВ, а для плівок, відпалених у вакуумі $E_0 = 4,96$ еВ і $E_d = 17,11$ еВ.

Згідно з розрахунками електронної енергетичної структури Bi_2O_3 різних поліморфних модифікацій [10,11], в моноклінній $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ переходи з валентної зони, зумовленої гібридизацією 2р-станів кисню і бр-станів вісмуту в зону провідності, що складається в основному із р-станів вісмуту повинні лежати в області 3-8 еВ. Отримане значення E_0 для плівок Bi_2O_3 , відпалених на повітрі, попадає саме на середину густини міжзонних переходів, а в плівках Bi_2O_3 , відпалених у вакуумі, воно має дещо менше значення, хоча також попадає в даний інтервал. Такі розбіжності в обох типах плівок Bi_2O_3 можуть бути пояснені розбіжністю в гібридизації 2р-станів кисню і бр-станів вісмуту, що формують верх валентної зони, внаслідок недостатку кисню в плівках Bi_2O_3 , відпалених у вакуумі.

Для визначення ступеня іонності хімічного зв'язку використаємо співвідношення [12]

$$f_i = \sqrt{\frac{E_0}{E_d}} \quad (4)$$

В результаті для плівок, відпалених на повітрі $f_i = 0,56$ і для плівок, відпалених у вакуумі $f_i = 0,54$.

Оцінимо також значення ступеня іонності зв'язку Vi-O за рівнянням Полінга [13]

$$f_i = 1 - \exp[0,18 \cdot (X_O - X_{\text{Vi}})^2] \quad (5)$$

де X – електронегативність елемента. Враховуючи, що $X_O = 3,5$ а $X_{\text{Vi}} = 1,8$, отримаємо для Vi-O $f_i = 0,52$. Значення f_i визначені різними методами, достатньо близькі між собою і вказують на значну ступінь іонності, що є характерним для оксидів.

Із співвідношення (2) визначимо координаційне число першої координаційної сфери катіона N_c . Враховуючи, що Bi_2O_3 є речовиною з частково іонним і частково ковалентним зв'язком, для параметра β використовуємо співвідношення

$$\beta = 0,26f_i + 0,37(1 - f_i) \quad (6)$$

На основі знайденого значення β і прийнявши до уваги, що $Z_a = 2$ і $n_c = 12$, отримаємо для плівок Bi_2O_3 , відпалених на повітрі $N_c = 2,48$, і для плівок Bi_2O_3 відпалених у вакуумі $N_c = 2,30$. Аналіз кристалічної структури $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [10] показує, що в даній структурі існує два типи атомів вісмуту з найближчим оточенням із 5 і 6 атомів кисню. При цьому розраховані індекси зв'язків для кристалографічно нееквівалентних атомів вісмуту показали наявність трьох сильних взаємодій вісмут-кисень [10]. У зв'язку з цим в межах найближчого оточення вісмуту можна вважати координаційне число атомів вісмуту рівне трьом, так як для трьох атомів кисню, із п'яти і шести можливих, спостерігається максимальна взаємодія. Отримані нами значення N_c досить близькі до трьох, а відхилення, найбільш імовірно, зумовлені аніонними вакансіями як невід'ємним елементом структури Bi_2O_3 . Це підтверджується і зменшенням N_c в плівках, відпалених у вакуумі, відносно плівок, відпалених на повітрі.

IV. Висновки

Проведені дослідження свідчать, що дисперсійні властивості тонких плівок Bi_2O_3 визначаються кристалохімічними властивостями даних плівок і особливостями кристалічної структури. При переході від плівок Bi_2O_3 , відпалених на повітрі, до плівок Bi_2O_3 , відпалених у вакуумі, спостерігається збільшення величини показника заломлення і густини пакування плівок. В обох випадках дисперсійна залежність апроксимується одноосциляторною моделлю, параметри якої знайдено в даній роботі.

Бордун О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізичної і біомедичної електроніки;
Стасюк З.В. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри фізичної і біомедичної електроніки;
Кухарський І.Й. – інженер кафедри фізичної і біомедичної електроніки.

- [1] И.Е. Джоветт. *Технология тонких и толстых пленок для микротехнологии*. Пер. с англ., Москва (1980).
- [2] И. Броудай, Дж. Меррей. *Физические основы микротехнологии*. Пер. с англ., Москва (1985).
- [3] V. Dologan, F. Iova. Optical properties of Bi_2O_3 thin films // *Phys. Status Solidi A*, **64**, pp. 755-759 (1981).
- [4] Л.В. Ермакова, В.Н. Стрекаловский, Э.Г. Вовкотруб, В.Г. Бамбуров. Структурные превращения в кристалле Bi_2O_3 и твердых растворах на его основе в интервале температур 25-750°C // *Журн. прикл. спект.*, **69**(1), сс. 130-133 (2002).
- [5] Б.Ф. Биленький, Р.Я. Волощук, Ю.В. Данилюк. О применимости методик расчета оптических параметров тонких полупроводниковых пленок на прозрачных подложках // *Опт. и спект.*, **65**, сс. 1150-1153 (1989).
- [6] А.С. Валеев. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев // *Опт. и спект.*, **15**, сс. 500-535 (1963).
- [7] S.H. Wemple, M.Di Domenico. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials // *Phys. Rev. B*, **3**, pp. 1338-1351 (1971).
- [8] D.F. Bezuidenhout. The optical properties of evaporated Y_2O_3 films // *Thin Solid Films*, **138**, pp. 121-132 (1986).
- [9] Н.М. Суйковская. *Химические методы получения тонких прозрачных пленок*. Химия, Ленинград (1971).
- [10] В.П. Жуков, В.М. Жуковский, В.М. Зайнуллина, Н.И. Медведева. Электронная структура и химическая связь в полиморфных модификациях оксида висмута // *Журн. структ. химии*, **40**, сс. 1029-1036 (1999).
- [11] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. Эффект кластеризации дефектов и транспортные свойства оксидных и фторидных ионных проводников со структурой флюорита. Квантовохимический подход // *Физ. тверд. тела*, **43**, сс. 1619-1631 (2001).
- [12] M.S. Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys. Status Solidi B*, **41**, pp. k61-k64 (1970).
- [13] С.С. Бацанов. *Структурная рефрактометрия*. Наука, Москва (1982).

О.М. Бордун, З.В. Стасюк, І.Й. Кухарський

O.M. Bordun, Z.V. Stasjuk, I.Yo. Kukharsky

The Influence of Oxygen Vacancy in Dispersion Properties of Thin Bi₂O₃ Films

*Lviv Ivan Franko National University,
50, Drahomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine*

Dispersion of light is studied in thin Bi₂O₃ films with monoclinic structure. At transition from Bi₂O₃ films, which anneal in air to Bi₂O₃ films, which anneal in vacuum, observed the greater value of refractive index and density packed of films was established. Parameters of the one-oscillator approximation are determined, dispersion energy, ionicity and coordination number are calculated.