

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ВИСМУТА

А. И. Уоскин, И. Н. Шкляревский, А. С. Герчиков
и Ю. С. Верлинский

Рассчитаны эффективные показатели преломления n и поглощения k двух серий пленок висмута с резко отличающейся структурой. У островковых пленок k в 10–20 раз меньше, чем k массивного слоя, в то время как n в одном и другом случае по порядку величины одинаково. При слиянии островков n и k приближаются к таковым массивного слоя. Найдена зависимость факторов заполнения от толщины пленок.

В в е д е н и е

В предыдущей работе [1] было показано, что в отличие от благородных металлов, несмотря на гранулярную структуру, тонкие пленки сурьмы в видимой области спектра не обнаруживают «аномальных» полос поглощения. Механизм взаимодействия света с небольшими островками тонких пленок сурьмы и подобных ей металлов далеко не ясен. Теоретическое же рассмотрение вопроса вряд ли может быть плодотворным при почти полном отсутствии соответствующих экспериментальных данных.

В настоящей работе приводятся результаты оптических и структурных исследований тонких пленок висмута. Оптические исследования пленок висмута до сих пор практически не проводились; в [2] авторы ограничились измерением коэффициентов пропускания. Зависимость структуры пленок от условий конденсации висмута довольно полно исследовалась в [3,4]. Согласно [4], пленки висмута в зависимости от условий приготовления могут менять окраску от желтой до темно-синей, т. е. изменение структуры пленок ведет к резкому изменению оптических свойств. В связи с этим оптические и структурные исследования желательнее проводить на одновременно полученных образцах. Заметим, что пленки висмута широко применяются в тонкопленочных приемниках излучения, в связи с чем изучение их свойств представляет практический интерес.

П р и г о т о в л е н и е о б р а з ц о в

Были изготовлены две серии пленок висмута. Первая из них осаждалась на подложку комнатной температуры и сразу же при том же вакууме в течение часа отжигалась при температуре 120°C. Вторая серия осаждалась на нагретую до 120°C стеклянную подложку. Эти режимы приготовления позволили получить две серии пленок с заметно отличающейся окраской: серо-синяя с переходом при малых толщинах в желтоватую у первой серии и интенсивно-желтая у второй серии пленок.

Для максимальной стабилизации условий приготовления серии пленок различной толщины нами использовалась помещенная непосредственно перед подложкой вращающаяся маска, представляющая собой диск с секторными вырезами. Она приводилась во вращение пружиной. Секторные вырезы рассчитывались так, что на стеклянной подложке размером

7×1.5 см осаждалась серия из пяти пленок, «массовые» толщины которых (при неизменном коэффициенте accommodations) относились как 3 : 4 : 6 : 8 : 10. Значительное расстояние (20 см) между испарителем — алундовым тиглем — и подложкой обеспечивало достаточную однородность образца. Стеклоподложки предварительно очищались. Испарение велось в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.; чистота исходного висмута 99.999%.

Осажденные на нагретую подложку пленки висмута отделялись от последней обычным способом. Пленки висмута, приготовленные при комнатной температуре подложки, отделить от последней не удастся. В этом случае получения электронно-микроскопических снимков висмут конденсировался на прозрачные для электронного пучка угольные пленки [5], расположенные рядом со «ступеньками» образца.

Оптические и структурные исследования

Измерение коэффициентов отражения R со стороны воздуха, R' со стороны стеклянной подложки и коэффициентов пропускания T производилось на спектрофотометре СФ-5 со специальной приставкой в спектральной области 400–1000 нм. Методика таких измерений подробно описана в [6]. После нахождения R , R' и T интерферометрическим методом [7] измерялись толщины t пленок.

Как и в случае сурьмы [1], в исследованной спектральной области с ростом толщины пленок коэффициенты пропускания T монотонно падают, а коэффициенты отражения R возрастают. Зависимости $R'(t)$ первой серии пленок имеют глубокий минимум в районе толщин 8.5–8.8 нм. Судя по ходу кривых $R'(t)$ в диапазоне толщин 11–35 нм, вторая серия пленок глубокого минимума не обнаруживает.

Абсолютные значения и ход кривых $R(t)$, $R'(t)$ и $T(t)$ в различных участках спектра у пленок первой и второй серии различны и, естественно, соответствуют наблюдаемой окраске. Мы не приводим значений R , R' и T ; при необходимости они могут быть рассчитаны по оптическим постоянным n и k (см. таблицы).

Рис. 1 иллюстрирует наиболее типичные электронно-микроскопические снимки исследованных пленок, увеличение 120 000. Явно выраженные гранулы пленки толщиной 6.2 нм первой серии уже при толщине 8.7 нм сливаются и образуют мозаичную структуру. При толщине 17.5 нм пленка висмута практически сплошная. У пленок второй серии вплоть до толщины 35 нм сохраняется островковая структура. На снимках хорошо видна огранка многих островков.

Расчет оптических постоянных

Эффективные показатели преломления n и поглощения k тонких пленок висмута находились описанным в [1,8] способом. Приближенные формулы [9–11] позволяют рассчитать мнимую $\epsilon_2 = 2nk$ и действительную

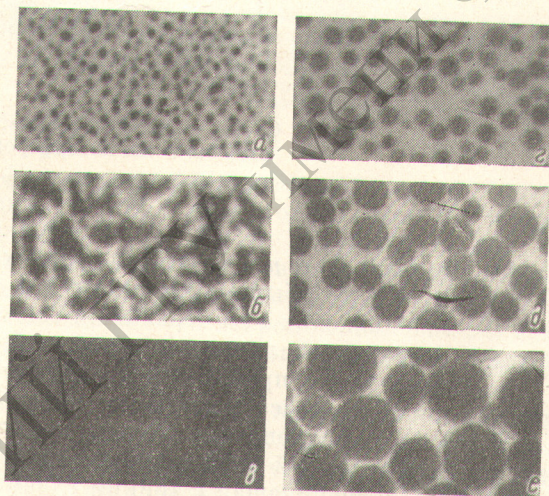


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки пленок висмута.

a, б, в — пленки первой серии толщиной 6.2, 8.7 и 17.5 нм,
г, д, е — пленки второй серии толщиной 11, 18 и 35 нм.

$\epsilon_1 = n^2 - k^2$ части эффективной диэлектрической постоянной пленки по известным значениям R , R' , T и t . Однако выражение для ϵ_1 дает две величины: ϵ_1^+ и ϵ_1^- , связанное с двумя знаками перед радикалом. Как уже указывалось [1,8], без дополнительных соображений нельзя отдать предпочтение какой-либо из них. Для устранения этой неоднозначности по двум парам величин ϵ_1^+ , ϵ_2 и ϵ_1^- , ϵ_2 рассчитывались на две пары оптических

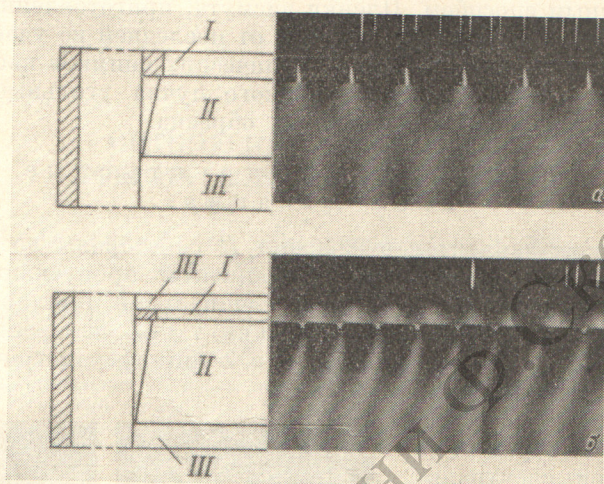


Рис. 2. Слева — схема образцов, справа — соответствующие им интерферогаммы.
а — клинообразная пленка первой серии; б — второй серии.

постоянных n^+ , k^+ и n^- , k^- исследованных пленок. Далее по приближенной формуле [12,1] были рассчитаны две зависимости скачков фаз $\delta^+(t)$ и $\delta^-(t)$, возникающих при отражении света со стороны подложки, и сравнены с экспериментальными величинами.

Для того чтобы проследить изменение скачка фазы от толщины, мы воспользовались описанным ранее методом [13,1]. На одну сторону плоскопараллельного лепестка слюды, как показано на рис. 2, наносился частично прозрачный слой серебра, на вторую — клинообразная пленка висмута (II), граничащая с тонким слоем серебра (I) и чистой поверхностью слюды (III). Такой образец помещался перед щелью спектрографа ДФС-4 по схеме Толанского и фотографировалась интерференционная

Таблица 1

| λ , нм | t , нм | | | | | | | | | | | | | |
|----------------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 6.2 | | 7.2 | | 8.7 | | 9.8 | | 10.6 | | 17.5 | | 300 | |
| | n | k | n | k | n | k | n | k | n | k | n | k | n | k |
| 400 | 2.09 | 0.33 | 0.91 | 1.15 | 1.50 | 1.36 | 1.61 | 1.67 | 1.66 | 1.92 | 1.43 | 2.10 | 1.40 | 2.78 |
| 450 | 1.86 | 0.34 | 1.64 | 1.03 | 1.59 | 1.46 | 1.85 | 1.70 | 1.82 | 2.13 | 1.50 | 2.32 | 1.46 | 3.26 |
| 500 | 1.90 | 0.37 | 1.99 | 0.68 | 1.68 | 1.55 | 1.90 | 1.85 | 1.86 | 2.30 | 1.59 | 2.58 | 1.53 | 3.34 |
| 550 | 2.37 | 0.36 | 2.18 | 0.70 | 1.86 | 1.58 | 1.97 | 2.06 | 1.97 | 2.57 | 1.67 | 2.90 | 1.58 | 3.55 |
| 600 | 1.94 | 0.35 | 2.15 | 0.76 | 2.05 | 1.61 | 1.93 | 2.15 | 2.14 | 2.72 | 1.82 | 3.15 | 1.82 | 3.92 |
| 650 | 1.96 | 0.39 | 2.02 | 0.84 | 2.23 | 1.62 | 2.51 | 2.17 | 2.42 | 2.93 | 1.98 | 3.48 | 1.97 | 4.41 |
| 700 | 1.97 | 0.30 | 2.35 | 0.66 | 2.43 | 1.59 | 2.63 | 2.30 | 2.48 | 3.17 | 2.28 | 3.69 | 2.52 | 4.99 |
| 750 | 2.03 | 0.30 | 2.40 | 0.67 | 2.45 | 1.70 | 2.73 | 2.42 | 3.20 | 3.02 | 2.68 | 3.81 | 2.68 | 5.11 |
| 800 | 2.13 | 0.28 | 2.35 | 0.63 | 2.52 | 1.70 | 2.84 | 2.54 | 3.34 | 3.09 | 3.04 | 3.87 | 3.05 | 5.36 |
| 850 | 2.03 | 0.23 | 2.59 | 0.55 | 2.68 | 1.60 | 2.94 | 2.64 | 3.30 | 3.38 | 3.41 | 3.90 | 3.18 | 5.44 |
| 900 | 2.18 | 0.20 | 2.28 | 0.58 | 2.89 | 1.48 | 3.29 | 2.54 | 3.58 | 3.34 | 3.63 | 4.00 | 3.56 | 5.71 |
| 950 | 2.44 | 0.11 | 2.52 | 0.50 | 3.04 | 1.41 | 3.47 | 2.40 | 4.13 | 3.04 | 3.84 | 4.07 | 3.65 | 5.70 |
| 1000 | 2.48 | 0.18 | 2.44 | 0.51 | 3.24 | 1.37 | 3.56 | 2.50 | 4.00 | 3.31 | 3.86 | 4.28 | 4.07 | 5.92 |

картина в проходящем свете в диапазоне длин волн $400 \div 700$ нм. Поскольку вид интерференционных линий во всей области спектра качественно одинаков, мы приводим интерферограммы для небольших участков спектра. Искривление линий равного хроматического порядка соответствует изменению скачков фаз от $\delta < 180^\circ$ у основания клина до $\delta = 360^\circ$ при $t \rightarrow 0$. Как и в [13], предполагается скачкообразное изменение δ на 2π при появлении пленки.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости $\delta^+(t)$ и $\delta^-(t)$ для первой ($\lambda = 700$ нм) и второй ($\lambda = 500$ нм) серии пленок. Сплошные линии проведены в соответствии с экспериментально найденной зависимостью $\delta(t)$ (рис. 2).

Таким образом, для тонких пленок первой серии физический смысл имеют оптические постоянные n^+ , k^+ , а для более толстых — n^- , k^- . Переход от одной пары к другой совершается при толщинах, для которых $\epsilon_1^+ = \epsilon_1^-$, т. е. когда подкоренное выражение в формуле для ϵ_1 обращается в нуль [10, 11, 1]. В исследованном случае эти толщины тем больше, чем больше длина волны. Так, для пленок толщиной 7.2, 9.8 и 10.6 нм упомянутый переход происходит при длинах волн, соответственно равных 450, 700 и 900 нм. Для пленок второй серии, как и для сурьмы [1], справедливы величины n^+ , k^+ в исследованной области толщин.

Найденные нами оптические постоянные пленок висмута первой серии приведены в табл. 1. Сюда же включены n и k пленки с $t = 17.5$ нм и непрозрачного слоя висмута ($t \sim 300$ нм), осажденных в таких же условиях, как и пленки первой серии. У сплошной пленки с $t = 17.5$ нм (рис. 1) показатели преломления практически не отличаются от аналогичных величин непрозрачного слоя, показатели же поглощения примерно на 30% ниже.

В табл. 2 приведены n и k пленок висмута второй серии. Оптические постоянные более толстых пленок этой серии рассчитать не удалось из-за непригодности приближенных формул [9].

Таким образом, по мере слияния островков у пленок первой серии их оптические постоянные приближаются к оптическим постоянным массивных слоев висмута. У пленок островковой структуры второй серии оптические постоянные практически не зависят от толщины, а следовательно, и размеров гранул в диапазоне толщин $11 \div 18$ нм. Любопытно отметить, что оптические постоянные островковых пленок с $t = 6 \div 7$ нм

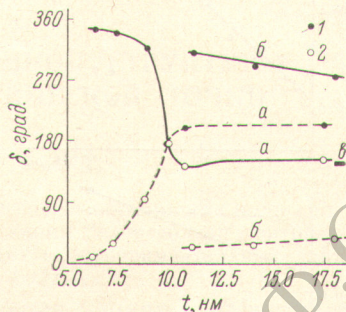


Рис. 3. Рассчитанные зависимости $\delta(t)$ пленок висмута. 1 — δ^+ , 2 — δ^- ; а — пленки первой серии, б — второй серии, в — массивный слой висмута.

Таблица 2

| λ , нм | t , нм | | | | | |
|----------------|----------|------|------|------|------|------|
| | 11 | | 14 | | 18 | |
| | n | k | n | k | n | k |
| 400 | 1.94 | 0.38 | 1.87 | 0.37 | 1.87 | 0.42 |
| 450 | 1.96 | 0.30 | 1.81 | 0.29 | 1.85 | 0.32 |
| 500 | 1.82 | 0.27 | 1.80 | 0.25 | 1.83 | 0.28 |
| 550 | 1.81 | 0.24 | 1.78 | 0.22 | 1.85 | 0.25 |
| 600 | 1.83 | 0.21 | 1.78 | 0.19 | 1.85 | 0.20 |
| 650 | 1.87 | 0.18 | 1.77 | 0.16 | 1.88 | 0.16 |
| 700 | 1.83 | 0.15 | 1.69 | 0.14 | 1.81 | 0.16 |
| 750 | 1.62 | 0.16 | 1.54 | 0.14 | 1.68 | 0.14 |
| 800 | 1.28 | 0.19 | 1.28 | 0.15 | 1.61 | 0.14 |
| 850 | 1.28 | 0.17 | 1.28 | 0.14 | 1.61 | 0.12 |
| 900 | 1.28 | 0.16 | 1.28 | 0.13 | 1.45 | 0.13 |
| 950 | 1.28 | 0.15 | 1.28 | 0.12 | 1.51 | 0.12 |
| 1000 | 1.28 | 0.13 | 1.28 | 0.10 | 1.52 | 0.10 |

первой серии по порядку величины такие же, как у пленок второй серии в 2 ÷ 3 раза более толстых. Если эффективный показатель поглощения k островковых пленок на порядок меньше k массивного слоя висмута, то порядок величины n сохраняется.

Таким образом, переход от сплошных к гранулярным пленкам висмута приводит к иным оптическим свойствам, чем в аналогичной ситуации у благородных металлов, и требует другой теоретической интерпретации.

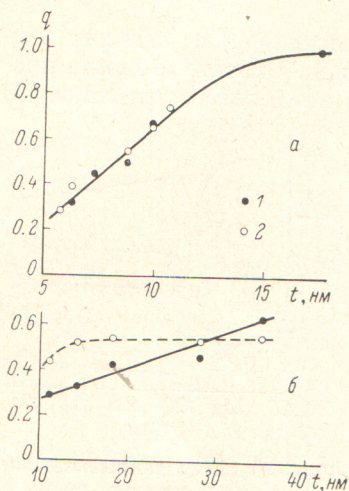


Рис. 4. Измеренные (1) и рассчитанные (2) зависимости $q(t)$ пленок висмута.

a — пленки первой, *b* — второй серии.

Определение факторов заполнения

Применение вращающейся маски при изготовлении серии пленок позволяет удобно рассчитать их факторы заполнения q . Пусть заданные профилем маски «массовые» толщины «ступенек» относятся как $t_{m1} : t_{m2} : t_{m3} : \dots$, а измеренные интерферометрическим методом толщины — как $t_1 : t_2 : t_3 : \dots$. Тогда $t_{mi} = qt_i$. Если известно q для i -й пленки, факторы заполнения q остальных пленок легко рассчитываются. При этом предполагается, что коэффициент аккомодации для всех пленок одинаков. При достаточной плотности молекулярного пучка и невысокой температуре подложки это предположение оправдывается.

На рис. 4 сопоставляются найденные таким образом зависимости $q(t)$ с аналогичными зависимостями, полученными по электронно-микроскопическим снимкам. Рассчитанные величины факторов заполнения привязывались к измеренным в точке с $q \approx 0.5$. Расхождение рассчитанных и измеренных зависимостей $q(t)$ для пленок второй серии, по-видимому, обусловлено тем, что при более высокой температуре подложки коэффициент аккомодации пленок висмута намного сильнее зависит от толщины [14].

Литература

- [1] И. Н. Шкляревский, А. И. Усоскин. Опт. и спектр., 31, 623, 1971.
- [2] G. Soudas. Rev. scient. instr., 36, 1252, 1965.
- [3] Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник. ДАН СССР, 134, 337, 1960.
- [4] Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник. ДАН СССР, 124, 808, 1959.
- [5] К. М. Тowe. Rev. scient. instr., 36, 1247, 1965.
- [6] Л. А. Агеев, И. Н. Шкляревский. Ж. прикл. спектр., 16, 376, 1972.
- [7] И. Н. Шкляревский. Опт. и спектр., 5, 617, 1958.
- [8] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, Т. Г. Гребенник. Опт. и спектр., 31, 414, 1971.
- [9] H. Wolter. Zs. Physik, 105, 269, 1937.
- [10] H. Schorrrer. Zs. Physik, 130, 565, 1951.
- [11] И. Н. Шкляревский, О. И. Шкляревский. Опт. и спектр., 27, 654, 1969.
- [12] И. Н. Шкляревский, О. И. Шкляревский, А. И. Усоскин. Опт. и спектр., 29, 1144, 1970.
- [13] И. Н. Шкляревский, Т. И. Корнеева, Н. А. Носуленко, А. И. Рыбалка. Опт. и спектр., 29, 190, 1970.
- [14] Л. С. Палатник, Ю. Ф. Комник. ДАН СССР, 126, 74, 1959.

Поступило в Редакцию 30 ноября 1971 г.