

*Лабораторная работа N___
«Исследование оптических свойств
геля пентаоксида ванадия»*

Лабораторная работа N___ *«Исследование оптических свойств* *геля пентаоксида ванадия»*

Теоретическое введение

1. Общие свойства V₂O₅-гелей

Интерес к изучению таких объектов, как пленочные некристаллические полупроводники, в значительной мере связан с развитием твердотельной электроники, активно использующей аморфные, стеклообразные и полимерные материалы в различных элементах и функциональных устройствах.

Одним из способов получения таких материалов является «золь-гель» (sol-gel) технология. Терминология «золь-гель» пришла из коллоидной химии и за последние годы успешно утвердилась в технологии и физике твердого тела.

Золь (коллоидный раствор) – дисперсная система с предельно высокой дисперсностью, соответствующей размерам частиц 0,1÷10 мкм. Частицы дисперсной фазы в золях не связываются в пространственные структуры и свободно участвуют в интенсивном броуновском движении.

Гель – твердофазная дисперсная система, характеризующаяся пластичностью и даже некоторыми признаками самоорганизации (например, памятью формы). Гели образуются из золь при их коагуляции. Сцепление частиц в гелях происходит в отдельных точках. Остальная же часть поверхности частиц стабилизирована гелеватными слоями среды (а в водных средах – просто сольватирована).

В наше время развитие физикохимии синтеза комплексных металлоорганических соединений позволило получать гели самых разных, в том числе и широко используемых в микроэлектронике, материалов, например таких, как оксиды переходных металлов. После нанесения таких гелей на подложку (методом пульверизации, центрифугированием или просто прямым контактным способом) и проведения некоторых дополнительных технологических операций, можно получить на поверхности подложки тонкие пленки соответствующих составов.

Разновидность золь-гель метода, используемая для получения оксидов ванадия в данной работе, состоит в следующем. Порошок пентаоксида ванадия плавят в алундовом тигле в муфельной печи ($T_{пл} = 670$ °С). Расплав нагревали до $T = 900$ °С и быстро выливали в воду. При этом образуется однородный гелеобразный раствор коричневого цвета. Этот раствор хорошо смачивает подложку и растекается, образуя относительно однородную по толщине пленку. Состав этого коллоидного раствора может быть $V_2O_5 \cdot nH_2O$, где n лежит в пределах от 100 до 1000-1200 (без самопроизвольной коагуляции при $n < 100$). Существует также целый ряд фазовых переходов в жидкой фазе $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Например, при $n = 400$ и $n = 600$. Выше точки $n = 400$, в частности, раствор проявляет свойства жидкого кристалла типа нематика. Низшим продуктом в этом смысле является декаванадиевая кислота $H_6V_{10}O_{28}$ ($n = 3$).

При дальнейшем высушивании получается ксерогель (т.е. гель с частично удаленной водой). Высушенные на воздухе слои представляют собой почти рентгеноаморфную фазу с $n = 1,6\div 1,8$. Они имеют квазиоднородную слоистую структуру, подобно полимерам. При этом слои V_2O_5 образованы спутанными волокнами и соединены мо-

лекулами воды. При нагревании происходит потеря воды в три этапа. При температуре 300÷400 К обратимо удаляется слабосвязанная вода с образованием фазы с $n = 0,5$; при $T = 480\div 540$ К $n = 0,1$; выше 570 К удаляется химически связанная вода ($n = 0$) и происходит кристаллизация пентаоксида ванадия.

2. Исследование оптических свойств

Одним из наиболее распространенных способов исследования оптических свойств прозрачных пленок является измерение спектральной зависимости коэффициента пропускания $T(\lambda)$. Поскольку $R + A + T = 1$ (где R и A – коэффициенты отражения и поглощения соответственно), то, зная R , можно определить спектральную зависимость поглощения. Изучение оптического поглощения в полупроводниках дает информацию об их энергетической зонной структуре, хотя интерпретация этих результатов трудна и часто неоднозначна.

Особенно информативной является зависимость $A(\lambda)$ в области собственного межзонного поглощения, т.к. в этом случае она позволяет определить ширину запрещенной зоны E_g и особенности энергетического спектра вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны.

Как известно, поглощение света в полупроводнике может происходить только в том случае, если энергия кванта света $h\nu$ больше $h\nu_m = E_g$. Если $h\nu < E_g$, то $A \approx 0$ (пленка почти полностью прозрачна) и $R + T \approx 100\%$. При $h\nu > E_g$ переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости могут быть *разрешенными* или *запрещенными*. Запрещенные переходы соответствуют квантово-механическим правилам отбора для соответствующих атомных уровней. Реализация той или иной ситуации в каждом конкретном случае зависит от того, из каких уровней образованы зоны (s, p, d, f) и от симметрии волновых функций в различных зонах (т.е. от того, = или \neq соответствующий матричный элемент оператора вектора электрического момента D_{mm} для перехода $E_n \rightarrow E_m$). Термин «запрещенный переход» не означает, что данный переход невозможен вообще, просто его вероятность много меньше, чем вероятность разрешенного перехода.

При параболическом законе дисперсии спектральная зависимость поглощения света имеет вид:

$$\alpha \sim \frac{1}{\nu} (\nu - \nu_m)^p, \quad (1)$$

где показатель степени $p = 1/2$ для разрешенных переходов и $p = 3/2$ для запрещенных переходов. Здесь α – линейный коэффициент поглощения (измеряется в см^{-1}), связанный с величиной A законом Бугера-Ламберта:

$$A = 1 - \exp(-\alpha d),$$

где d – толщина пленки.

Формула (1) относится к *прямым* переходам (см. рис. 1). Для *непрямых* переходов:

$$\alpha \sim B(T)(\nu - \nu_m)^2. \quad (2)$$

Заметим, что в этом случае, в отличие от прямых переходов, α зависит от температуры, т.к. процесс поглощения идет с участием фононов.

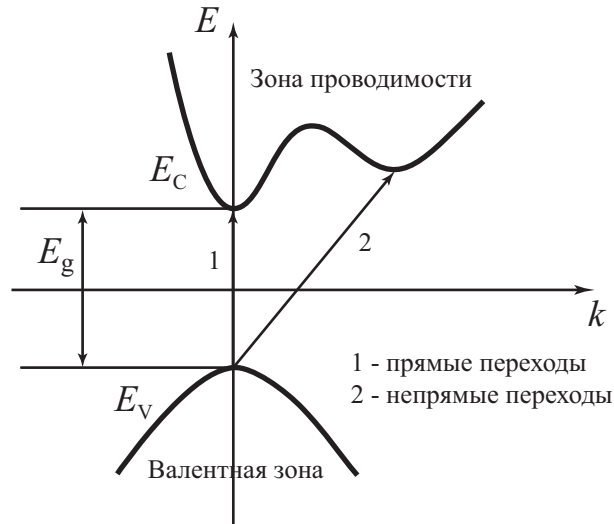


Рис. 1. Прямые и непрямые переходы

Спектр поглощения обычно состоит из резкого края в области $\nu = \nu_m$ и длинноволнового хвоста (рис. 2). Спектральная зависимость поглощения в области хвоста часто подчиняется правилу Урбаха:

$$\alpha \sim \exp\left(\frac{\nu - \nu_m}{\nu_0}\right), \nu_0 = const \quad (3)$$

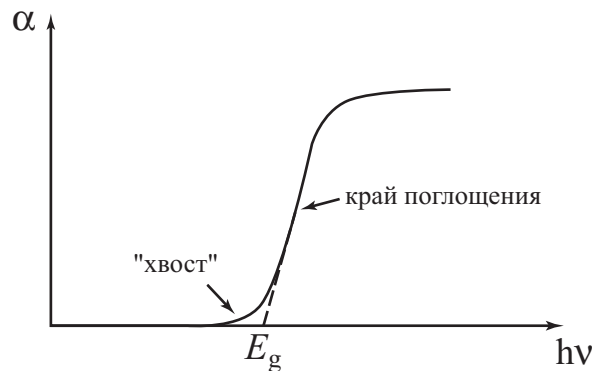


Рис. 2. Типичная зависимость $\alpha(h\nu)$

Для некристаллических (аморфных) материалов зависимость типа (3) может наблюдаться в достаточно широком диапазоне спектра в области собственного поглощения (а не только в области длинноволнового хвоста).

Кроме A и α часто используется также безразмерная величина $k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi}$ – показатель поглощения. Коэффициент отражения дается формулой:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

где n – показатель преломления.

3. Оптические свойства V_2O_5

На рисунке 3 приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения монокристалла V_2O_5 .

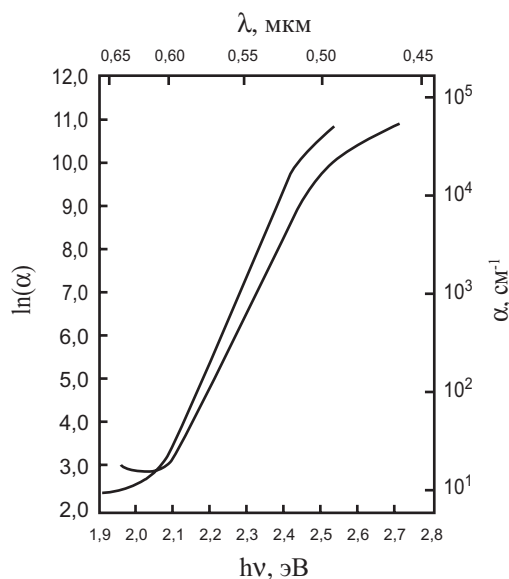


Рис. 3. Край собственного поглощения V_2O_5

Для гелей с $n > 0,8$ спектр поглощения существенно модифицируется в видимой области (рис. 4), однако для ксерогелей энергетический спектр лишь слегка изменяется по сравнению с кристаллическим V_2O_5 , приводя к небольшим изменениям эффективной ширины запрещенной зоны.

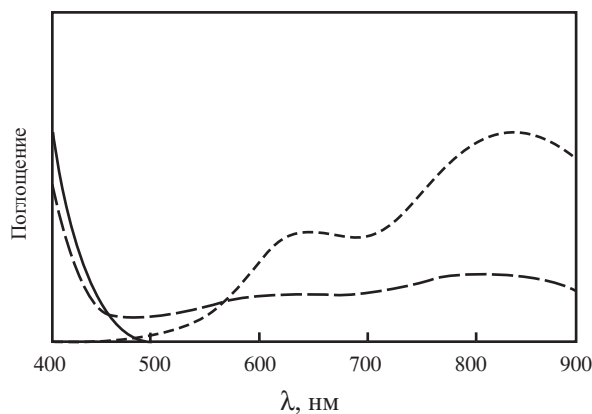


Рис. 4. Спектры поглощения в видимой области (УФ)

Более существенные различия в спектрах V_2O_5 -гелей и кристаллического V_2O_5 наблюдаются в ИК-области (рис. 5(а,б)), что объясняется наличием воды и слоистой структурой гелей.

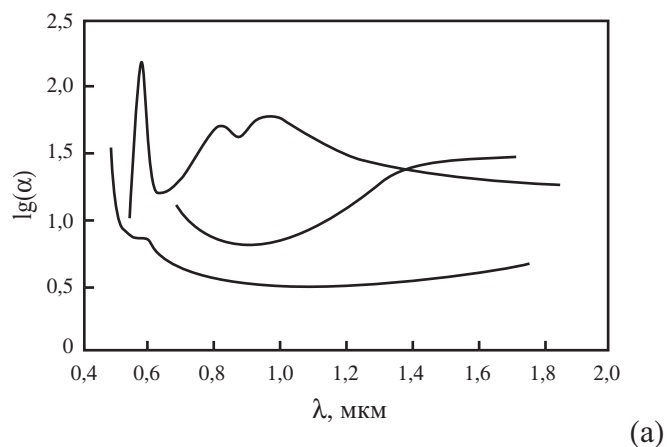


Рис. 5а. Спектр кристаллического V_2O_5 в ИК-области

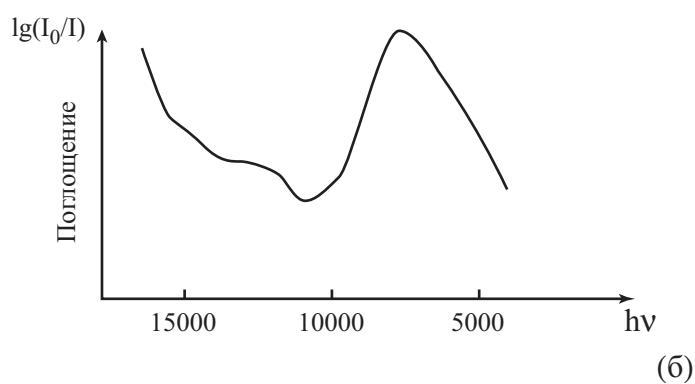


Рис. 5б. Спектр V_2O_5 -геля в ИК-области

В ряде работ по исследованию оптического поглощения в V_2O_5 было показано, что зависимость $\alpha(h\nu)$ удовлетворительно описывается формулой (1) с $p = \frac{3}{2}$, что соответствует прямым запрещенным переходам. Для аморфного оксида ванадия часто наблюдается экспоненциальная зависимость (3) коэффициента поглощения от энергии квантов света.

Методика измерений и обработка результатов

- 1) Провести измерения $T(\lambda)$ образца (пленка V_2O_5 -геля на стекле) в диапазоне длин волн от 350 до 900 нм (в области 450÷600 нм – с шагом 10 нм).
- 2) В области прозрачности ($\lambda > \lambda_m$) определить коэффициент отражения, считая $A \approx 0$: $R = 1 - T$. Для исследуемого материала $k \ll n$, а показатель преломления меняется слабо в данной области спектра. Поэтому можно считать $R = \text{const}$.
- 3) Вычислить для каждой точки в области собственного поглощения значения A и ad (толщина пленки неизвестна, но это не важно, т.к. зависимость $ad(\lambda)$ повторяет спектральную зависимость поглощения).
- 4) Построить зависимость $\alpha(h\nu)$ в различных координатах: по формулам (1) с $p = 1/2$ и $p = 3/2$, (2) и (3). Например, для (1) с $p = 3/2$ надо строить зависимость в координатах $(\alpha h\nu)^{2/3}$ от $h\nu$ и т.д.
- 5) Сделать выводы о характере поглощения света в данном образце V_2O_5 -геля и определить ширину запрещенной зоны.

Порядок действий при измерении коэффициента пропускания

1. Установить ручкой длину волны и записать её.
2. Сдвинуть рукоятку влево до упора.
3. Нажать «Г».
4. Нажать «П».
5. Убедиться, что на табло значение 100,0 ($\pm 0,2$) [Если на табло установилось значение с большим отклонением, повторно нажать «Г», а затем «П»].
6. Открыть крышку, нажать «НУЛЬ», закрыть крышку.
7. Нажать «П», выполнить п.5.
8. Сдвинуть рукоятку вправо до упора.
9. Записать коэффициент пропускания, отобразившийся на табло.
10. Повторить пункты 2-9 для получения 3 значений коэффициента пропускания на данной длине волны.
11. Повторить пункты 1-10 для всех указанных в методичке длин волн.