

Research Paper

X-ray Photoelectron Spectroscopy of TiO₂ Optical Thin Films at Managed Annealing Process¹

Received: 2021.06.13

Revised: 2021.10.10

Accepted: 2021.11.07

Alireza Bananej^{*2}, Zohreh Parsa³, Mahdiah Khatiri⁴ and Hadi Adelkhani⁵

Abstract

Titanium dioxide (TiO₂) is widely used in optical coating technology because of its stability and high index of refraction. The homogeneity of the chemical composition (stoichiometry) of the optical thin films plays an important role in the quality of the layers. Increasing the homogeneity increases the transmission coefficient and the laser-induced damage threshold and decreases the absorption coefficient. To increase the homogeneity of the layers, various methods are used during and after the process of film coating. Annealing (heating the deposited films up to a certain temperature) is a common technique. After the coating process, TiO₂ thin film is uniformly heated to 400 °C to obtain the homogenization of the stoichiometry. In this research, the dependence of the homogeneity of the stoichiometry of TiO₂ optical thin films on the rate of heat treatment (a gradual increase of heat treatment temperature over time) is investigated by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) of the samples. So, the 400 nm thick TiO₂ layers are coated on the BK7 optical glass, utilizing an electron gun. Then, each sample is subjected to heat treatment at different rates. The data obtained from the XPS analysis show that the samples subjected to slow heat treatment (2.2 °C per minute, up to a final temperature of 400 °C) have a more homogeneous stoichiometry and contain higher amounts of TiO₂. Based on the results, the laser-induced damage threshold of laser mirrors can be improved in the nanosecond and femtosecond regimes of radiation.

Keywords: *Thin film, X-ray Photoelectron Spectroscopy, heat treatment, Stoichiometry.*

¹ DOI: 10.22051/ijap.2021.36513.1215

² Associate Professor, Photonics and Quantum Technology Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute. (Corresponding Author). Email: abananeg@aeoi.org.ir

³ M. Sc., Kharazmi University, Physics Department, Iran. Email: arbananej@yahoo.com

⁴ Student, Photonics and Quantum Technology Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute. Email: arbananej@yahoo.com.

⁵ Associate Professor, Nuclear Fuel Cycle Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute. Email: hadelkhani@aeoi.org.ir



طیف‌نگاری فوتوالکترونی پرتو X لایه‌های نازک اپتیکی

TiO₂ در عملیات حرارتی مدیریت شده^۱

علیرضا بنانج^{۲*}، زهره پارسا^۳، مهدیه خطیری^۴، هادی عادلخانی^۵

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۲۳

تاریخ بازنگری: ۱۴۰۰/۰۷/۱۸

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۸/۱۶

فصلنامه علمی فیزیک کاربردی ایران

دانشکده فیزیک شیمی، دانشگاه الزهرا

سال یازدهم، پیاپی ۲۶، پاییز ۱۴۰۰

صص ۷-۱۴

چکیده:

یکنواختی ترکیب شیمیایی (استوکیومتری) لایه‌های نازک اپتیکی نقش مهمی در کیفیت لایه‌ها دارد و افزایش آن موجب افزایش ضریب عبوردهی و آستانه تخریب لیزری و کاهش ضریب جذب می‌شود. روش‌های متفاوتی هنگام عملیات لایه‌نشانی و پس از آن برای افزایش یکنواختی لایه‌ها به کار گرفته می‌شود. انجام عملیات حرارتی، یعنی گرم کردن لایه‌های نازک پس از عملیات لایه‌نشانی، یکی از متداول‌ترین این روش‌هاست. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) به‌عنوان ماده‌ای با ضریب شکست بالا، یکی از پرکاربردترین مواد در فناوری لایه‌نشانی اپتیکی است. به‌منظور یکنواختی ترکیب شیمیایی لایه نازک دی‌اکسید تیتانیوم، پس از عملیات لایه‌نشانی، تا دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به‌طور یکنواخت گرم می‌شود. در این تحقیق، وابستگی یکنواختی ترکیب شیمیایی لایه‌های نازک اپتیکی TiO₂، به نرخ عملیات حرارتی (افزایش تدریجی دمای عملیات حرارتی نسبت به زمان) از طریق تحلیل طیف فوتوالکترونی پرتو X نمونه‌ها بررسی می‌شود. بدین‌منظور، پس از لایه‌نشانی TiO₂ به ضخامت ۴۰۰ نانومتر توسط تفنگ الکترونی روی شیشه اپتیکی BK7، هریک از نمونه‌ها تحت عملیات حرارتی با نرخ‌های متفاوت قرار گرفتند. داده‌های به‌دست‌آمده از طیف فوتوالکترونی پرتو X نشان می‌دهد که نمونه‌هایی که تحت عملیات حرارتی کند (۲/۲) درجه سانتیگراد در هر دقیقه، تا دمای نهایی (400°C) قرار گرفته‌اند، ترکیب شیمیایی یکنواخت‌تری دارند و در آنها مقادیر بیشتری از ترکیب شیمیایی TiO₂ موجود است. با استفاده از نتایج حاصل می‌توان آستانه تخریب لیزری آینه‌های لیزری را در رژیم تابشی نانو ثانیه و فمتو ثانیه بهبود بخشید.

واژگان کلیدی: لایه نازک، عملیات حرارتی، طیف‌نگاری فوتوالکترونی.

¹ DOI: 10.22051/ijap.2021.36513.1215

^۲ دانشیار، پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران. (نویسنده مسئول). Email: abananeg@aeoi.org.ir

^۳ دانشجو، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه خوارزمی، تهران، ایران. Email: arbananj@yahoo.com

^۴ کارشناس ارشد آزمایشگاهی، پژوهشکده فوتونیک و فناوری‌های کوانتمی، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران. Email: arbananj@yahoo.com

^۵ دانشیار، پژوهشکده سوخت، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران، ایران. Email: hadelkhani@aeoi.org.ir

۱. مقدمه

همزمان با ساخت و پیشرفت لیزرها، تلاش برای ساخت لایه‌های نازک با کیفیت بالا ادامه دارد، زیرا تنها عامل محدودکننده در ساخت لیزرهای پرتوان (با استفاده از تکنیک تقویت پالس تیز شده)^۱ و لیزرهایی با پهنای پالس در حد فمتوثانیه، آستانه تخریب لیزری لایه‌های نازک مورد استفاده در قطعات اپتیکی موجود در آنهاست [۱].

لایه‌نشانی اپتیکی یک شیوه افزایش توان در لیزرهای پرتوان با استفاده از تکنیک فوق است. در این فناوری که در ساخت آینه‌های لیزری و فیلترهای نوری به کار می‌رود، از لایه‌های نازک با ضخامت اپتیکی در حد ربع طول موج نور لیزر تابشی، که از جنس موادی با ضرایب شکست بالا یا پایین هستند، استفاده می‌شود. دی‌اکسید سیلیسیم (SiO_2) به عنوان ماده‌ای با ضریب شکست پایین، و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به عنوان ماده‌ای با ضریب شکست بالا گزینه‌های مناسبی برای تهیه لایه‌های نازک مذکور هستند. این مواد به دلیل برخورداری از سختی کافی و خواص اپتیکی مناسب، از جمله شفافیت در محدوده طیف مرئی و مادون قرمز نزدیک، کاربرد فراوانی در حوزه فناوری لایه‌نشانی سخت دارند. لایه‌های نازک اپتیکی با تکنیک‌های مختلفی از جمله پرتو الکترونی ساخته می‌شوند. این روش به مدت چندین دهه مورد توجه بوده است.

ساخت لایه نازک یکنواخت دشوار است. از سوی دیگر، هنگام تابش لیزرهایی که پهنای پالس آنها در حدود نانوثانیه است، اثرات گرمایی‌ای که ناشی از جذب انرژی پرتو در مکان نقایص بلوری در لایه نازک هستند، لایه را تخریب می‌کنند. یکی از عوامل ایجاد نقایص بلوری، غیریکنواختی و وجود عیوب استوکیومتری در سطح لایه نازک است. به طور کلی، در روند پیچیده لایه‌نشانی، عوامل ناخواسته‌ای مانند تغییرات ناگهانی فشار و دما در محفظه لایه‌نشانی و یا تغییر آهنگ لایه‌نشانی می‌توانند باعث ایجاد عیوب استوکیومتری در سطح لایه شوند. این پدیده یکی از مهمترین عوامل کاهش آستانه تخریب لیزری لایه‌هاست [۲].

یک راه برای کاستن از عیوب ساختاری و بهبود ساختار لایه‌ها، انجام عملیات حرارتی پس از لایه‌نشانی است. انرژی حاصل از عملیات حرارتی می‌تواند سبب تغییر در جایگزیدگی اتم‌ها و ایجاد فازهای جدید از ماده در سطح لایه شود [۳]. در عملیات حرارتی مدیریت شده، افزایش دما

¹ Chirped Pulse Amplification (CPA)



تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد تابعی از زمان است. این روش دارای مزایایی همچون افزایش آستانه تخریب لیزری لایه‌هاست [۴۳].

در این تحقیق، لایه‌های نازک TiO_2 با استفاده از تفنگ الکترونی لایه‌نشانی شدند و سپس طیف XPS مربوط به لایه‌هایی که تحت عملیات حرارتی مدیریت‌شده قرار داشتند، بررسی گردید. همان‌طور که در مرجع [۳] مشاهده شد، نتایج حاصل از طیف‌سنجی فوتوالکترونی پرتو X نشان‌دهنده بهبود یکنواختی ساختار شیمیایی لایه‌ها، و نیز بهبود آستانه تخریب لیزری است. در انتها، بهترین روش عملیات حرارتی برای ساخت لایه‌هایی با کیفیت بیشتر و نواقص استوکیومتری کمتر معرفی می‌گردد.

۲. تهیه لایه نازک TiO_2 و انجام عملیات حرارتی

لایه‌های نازک TiO_2 روی زیرلایه‌های BK7 به روش تبخیر فیزیکی و با استفاده از تفنگ الکترونی لایه‌نشانی شده‌اند. اطلاعات مربوط به فرایند لایه‌نشانی در جدول ۱ ارائه شده است. بعد از اتمام لایه‌نشانی، نمونه‌ها در فشار یک اتمسفر (فشار هوای معمولی)، به مدت ۳ ساعت در شرایط ذکر شده در جدول ۲ و با گرادیان‌های دمایی مختلف تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند.

جدول ۱ اطلاعات مربوط به لایه‌نشانی تک‌لایه TiO_2

پارامترهای لایه‌نشانی	مقادیر عددی
فشار پایه محفظه خلأ	10^{-5} (Torr)
فشار جزئی اکسیژن	6×10^{-5} (Torr)
نرخ لایه‌نشانی	0.1 nm/s
دمای لایه‌نشانی	200°C
ضخامت فیزیکی	400 nm

جدول ۲ چگونگی اعمال عملیات حرارتی بر روی نمونه‌ها

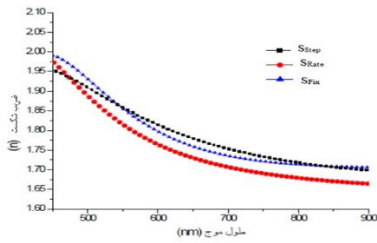
شناسه نمونه	روند عملیات حرارتی	تغییرات دمایی
S _{Rate}	دمای کوره تا حداکثر دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد، هر دقیقه ۲،۲ درجه سانتیگراد، افزایش یافته است.	کند
S _{Step}	کوره به مدت ۱ ساعت، به ترتیب، در دماهای ۳۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده است.	سریع
S _{Fix}	کوره در دمای ثابت ۴۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳ ساعت تنظیم شده است.	خیلی سریع (عملیات حرارتی مرسوم)

(از آنجا که تأکید این مقاله روی ترکیب شیمیایی لایه‌هاست و تصاویر میکروسکوپ‌های SEM و AFM اطلاعاتی از ترکیب شیمیایی نمی‌دهند، از ارائه این تصاویر صرف نظر شده است. همچنین، طیف XRD مربوط به جابجایی قله‌ها و ارتفاع در اثر عملیات حرارتی آنها، همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، در شکل ۶ مرجع [۳] در دسترس است.)

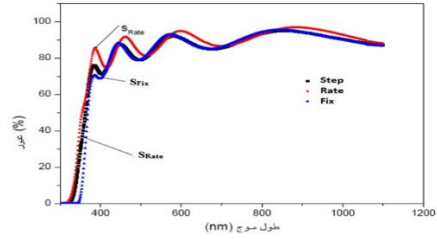
۳. طیف عبوری و ضریب شکست

با استفاده از دستگاه طیف‌سنج در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک (Vis., NIR)، طیف عبوری لایه‌ها به دست آمد. نتایج در شکل ۱-الف نشان داده شده است. با توجه به منحنی طیف عبوری درمی‌یابیم که گذردهی با کاهش سرعت عملیات حرارتی در ناحیه مرئی به‌طور جزئی افزایش یافته است. این نتیجه از یک سو حاکی از افزایش شفافیت در ناحیه مرئی است و از سوی دیگر، می‌توان آن را به افزایش همگنی ساختار لایه مربوط دانست. منحنی ضریب شکست نمونه‌ها برحسب طول موج با استفاده از روش پوش در شکل ۱-ب رسم شده است [۵]. این نمودار نشان می‌دهد که ضریب شکست نمونه‌ها با افزایش طول موج کاهش می‌یابد. ضریب شکست نمونه‌های مورد بررسی تفاوت جزئی با یکدیگر دارند. زیرا ضریب شکست به‌طور مستقیم با نرخ عملیات حرارتی متناسب است و این امر باعث جابجایی قله‌ها در طیف‌های عبوری می‌شود.





(ب)



(الف)

شکل ۱ الف: منحنی طیف عبوری بر حسب طول موج، ب: ضریب شکست بر حسب طول موج. در هر دو نمودار نقاط آبی، مشکی و قرمز، به ترتیب، مربوط به روند حرارتی خیلی سریع، سریع و کند هستند. در هر دو نمودار یکسان بودن روند کلی منحنی‌هایی که اختلاف کمی با یکدیگر دارند، گویای یکسان بودن ترکیبات شیمیایی است.

۴. تحلیل طیف XPS لایه‌های نازک TiO_2

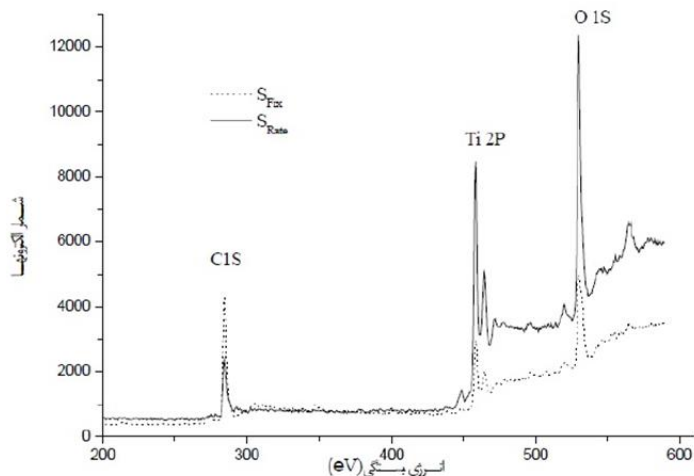
طیف XPS نمونه‌ها توسط دستگاه طیف‌سنج فوتوالکترونی، با مشخصات EA 10 plus و تحلیل گر نیم‌کروی متحدالمرکز با آنند Al در انرژی 1486.6 eV ، به دست آمد. داده‌های XPS برای تعیین استوکیومتری ترکیب اتمی لایه‌های نازک مورد آزمایش در محفظه‌ی خلأ با فشار 10^{-9} Torr استفاده گردید.

شکل ۲ نشان‌دهنده طیف XPS مربوط به نمونه‌های S_{Rate} و S_{Fix} است. از انجام آزمایش XPS برای حالت S_{Step} صرف‌نظر شد، زیرا با توجه به نمودارهای طیف عبوری و ضریب شکست، نمونه S_{Step} در حالت میانی S_{Rate} و S_{Fix} قرار می‌گیرد. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود، در سطح نمونه‌ها عناصر کربن، تیتانیوم و اکسیژن موجود است. وجود عنصر کربن به دلیل آلودگی‌های جزئی در سطح نمونه است.

شکل‌های ۳ و ۴ طیف گسترده XPS را در محدوده Ti_{2p} و O_{1s} نشان می‌دهند. به دلیل جفت‌شدگی اسپین-مدار، تراز $2p$ در شکل ۳ به دو قسمت $2p_{1/2}$ و $2p_{3/2}$ ، به ترتیب، با انرژی‌های بستگی 464 eV و 458 eV شکافته می‌شود که تطابق خوبی با مراجع [۶] و [۷] دارند. عدم وجود پیک در حوالی انرژی 458 eV در هر دو طیف، نشانه عدم وجود Ti^{3+} در ترکیب Ti_2O_3 و در نتیجه، اثر مطلوب هر دو نوع عملیات حرارتی است. سطح زیر منحنی پیک‌های

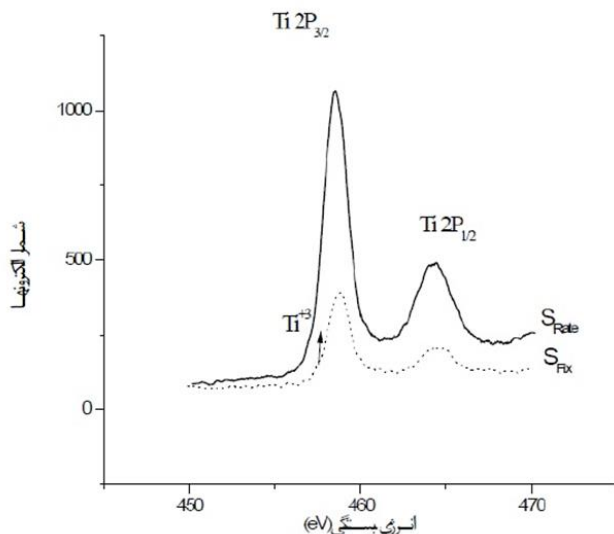
شکل ۲ در $2p_{3/2}$ و $2p_{1/2}$ مقدار Ti^{4+} ، یعنی وجود ترکیب TiO_2 ، را نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مشاهده می‌شود که این مقدار در نمونه S_{Rate} به مراتب بیش از نمونه S_{Fix} است. شکل ۴ نشان‌دهنده پیک O_{1s} ، یا همان O^{2-} (اکسیژن‌های موجود در لایه نازک)، در انرژی‌های 530 eV و 532 eV نیز هست که با نتایج مرجع [۷] به خوبی تطابق دارد. در این منحنی، انرژی کمتر مربوط به وجود اکسیژن در ترکیبات TiO_2 و Ti_2O_3 و انرژی بالاتر مربوط به O_{1s} در گروه هیدروکسیل‌هاست.

سطح زیر منحنی O_{1s} برای هر یک از نمونه‌ها نشان‌دهنده وجود اکسیژن O^{2-} است. با توجه به شکل، مقدار O^{2-} در نمونه S_{Rate} افزایش چشمگیری دارد و پیک مربوط به هیدروکسیل‌ها نیز در این نمونه از بین رفته است. گروه‌های هیدروکسیل، ناخالصی و عاملی آلاننده برای لایه‌های TiO_2 هستند و حذف آنها باعث بهبود کیفیت لایه‌های نازک TiO_2 می‌شود [۷]. همچنین، با توجه به جذب بالای هیدروکسیل در ناحیه طیفی مادون قرمز، کاهش این ترکیب باعث کاهش جذب انرژی لیزر در ناحیه ۱ میکرون و در نتیجه افزایش آستانه تخریب لیزری TiO_2 می‌شود.

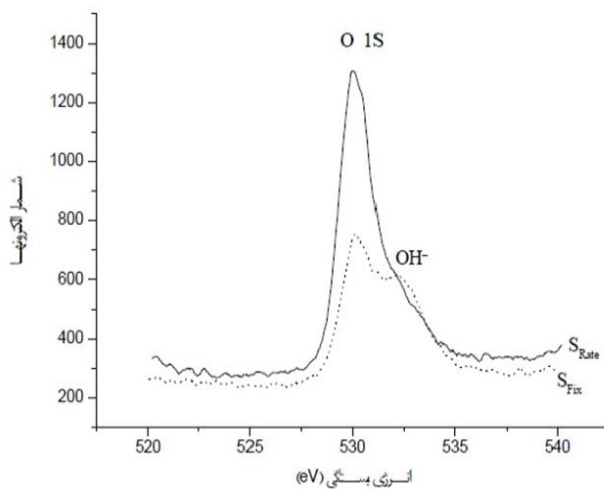


شکل ۲ طیف گسترده XPS، به دست آمده از لایه‌های TiO_2 ، برای نمونه‌هایی که تحت عملیات حرارتی سریع و کند قرار گرفته‌اند. وجود سه پیک بزرگ نشان‌دهنده وجود عناصر اکسیژن، تیتانیوم و کربن است.





شکل ۳ طیف XPS با اسکن دقیق برای لایه‌های TiO_2 در محدوده $\text{Ti}2p$ دیده می‌شود. به دلیل جفت‌شدگی اسپین-مدار، تراز $2p$ به دو قسمت $2p_{3/2}$ و $2p_{1/2}$ شکافته می‌شود که در انرژی‌های بستگی 458 eV و 464 eV قرار می‌گیرند.



شکل ۴ طیف XPS با اسکن دقیق برای لایه‌های TiO_2 در محدوده $\text{O} 1s$. در این منحنی، انرژی کمتر مربوط به وجود اکسیژن در ترکیبات TiO_2 و Ti_2O_3 و انرژی بیشتر مربوط به $\text{O} 1s$ در گروه هیدروکسیل‌هاست.

۵. نتیجه گیری

با توجه به طیف XPS حاصل از نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت نمونه‌ای که تحت عملیات حرارتی کند قرار گرفته، یعنی افزایش دمای آن نسبت به زمان با سرعت کمتری رخ داده است، ترکیب شیمیایی یکنواخت‌تری دارد. پیشنهاد می‌شود به‌منظور بهبود آستانه تخریب لیزری آینه‌های لیزری، که در آنها از TiO_2 به‌عنوان ماده‌ای با ضریب شکست بالا استفاده می‌شود، به‌جای عملیات حرارتی مرسوم، از این نوع عملیات حرارتی مدیریت شده استفاده شود.

۶. تقدیر و تشکر

نویسندگان در پایان از پرسنل آزمایشگاه آستانه تخریب لیزری پژوهشکده فتونیک و فناوری‌های کوانتومی پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای سازمان انرژی اتمی تشکر می‌کنند.

منابع

- [1] Chvykov V., New generation of ultra-high peak power and average power laser systems, *Intech open access*, DOI: 10.5772/intechopen.70720, 2017.
- [2] Yao J., Shao J., He H., and Fan Z., Effects of annealing on laser-induced damage threshold of TiO_2/SiO_2 high reflectors, *Applied Surface Science*, **253** (22), 8911-8914, 2007.
- [3] Hassanpour A., Bananej A., The effect of time-temperature gradient annealing on microstructure, optical properties and laser-induced damage threshold of TiO_2 thin films, *Optik*, **124.1**, 35-39, 2013.
- [4] Bananej A., Hassanpour A., Modification of laser induced damage threshold of ZrO_2 thin films by using time - temperature gradient annealing, *Applied surface science*, **258** (7), 2397-2403, 2012.
- [5] Mcleod H.A., Thin film optical filters, *CRC press*, 2017. Institute of physics publishing (IOP), Bristol and Philadelphia, 2001.
- [6] Bharti B., Kumar S., Lee H.N, and Kumar R., Formation of oxygen vacancies and Ti^{+3} state on TiO_2 thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment, *Sci Rep*, **6**, 32355, 2016.
- [7] Babelon P., SDequiedt A., Mostéfa-Sba H, Bourgeois S., Sibillot P., and Sacilotti M., SEM and XPS studies of titanium dioxide thin film grown by MOCVD, *Thin solid films*, **322**, 63-67, 1998.

