

**LABORATORIA  
APARATURA  
BADANIA**

ISSN-1427-5619

**2 / 2018**

**DWUMIĘSIĘCZNIK**

Stal - mikrostruktura stali trenowanej z wykorzystaniem czynnika Barkera obserwowana w świetle spolaryzowanym. Zdjęcie przedstawia zniekształconą mikrostrukturę z bliskim kątem zjawiającym się wewnątrz, za ren. Politechniki Śląskiej, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomechanicznych

**Badania  
własności optycznych  
cienkich warstw**

**Zalety prowadzenia  
projektów w laboratorium**



# Badania własności optycznych cienkich warstw

Tomasz Tański, Wiktor Matysiak, Paweł Jarka\*

## Spektroskopia UV-Vis (Ultraviolet/ Visible Spectroscopy)

Spektroskopia UV-Vis jest rodzajem spektroskopii świetlnej wykorzystującej promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie bliskiego ultrafioletu UV oraz światła widzialnego Vis, czyli w zakresie 200-800 nm. Widmo UV/VIS nazywane jest również widmem elektronowym absorpcyjnym. Z uwagi na to, że sumaryczna energia cząsteczki złożona jest z energii elektronowej, oscylacyjnej i rotacyjnej, w rzeczywistości jest widmem elektronowo-oscyłacyjno-rotacyjnym. W przypadku materiałów organicznych absorpcja promieniowania w przedziale UV/Vis powoduje zmiany energetycznych stanów elektronów walencyjnych, co wpływa na transfer elektronu z atomowego orbitalu na orbital o wyższej energii. Wyróżnia się przy tym przejścia związane z transferem elektronów wiązań pojedynczych  $\sigma$ , wielokrotnych  $\pi$  oraz elektrony wolnych par elektronowych  $n$ . Absorpcja promieniowania z zakresu UV-Vis występuje w przypadku związków organicznych zawierających grupy chromoforowe w pobliżu których możliwe jest występowanie przejść elektronowych ze stanu podstawowego na stan wzbudzony.

## Pomiar absorpcji przy użyciu spektroskopii UV-Vis

Pomiar widm absorpcji wykonywany jest przy użyciu spektrofotometru UV-Vis, umożliwiającego rejestrowanie widm – w zależności od konstrukcji urządzenia – w zakresie od bliskiego nadfioletu, przez zakres światła widzialnego do bliskiej podczerwieni w zakresie długości fal od 200 do 1000 nm. Podczas badania określa się przedział absorpcji charakterystyczny dla danego materiału. Dla ułatwienia analizy przedział absorpcji podaje się w skali obejmującej długość absorbowanej fali lub wartości długości fali, które przelicza się na energię fotonu za pomocą wzoru:

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

gdzie:

$h$  – stała Planca ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  J·s),  
 $c$  – prędkość światła w próżni ( $299792458$  m·s<sup>-1</sup>),  
 $\lambda$  – długość fali w metrach.

Badania optyczne w zakresie UV-Vis służą do wyznaczenia zmienności transmisji promieniowania elektromagnetycznego przechodzącego przez badaną próbkę w funkcji długości fali. Transmisja  $T$  jest zdefiniowana zależnością:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

gdzie:

$I_0$  – intensywność wiązki padającej,

$I$  – intensywność wiązki po przejściu przez badaną warstwę materiału,

$T$  – transmisja, malejąca wraz z grubością warstwy, zgodnie z zależnością:

$$T = \exp(-ad) \quad (3)$$

gdzie:

$a$  – współczynnik absorpcji,

$d$  – grubość warstwy.

W badaniach materiałów organicznych częściej wykorzystuje się absorbancję  $A$ , która jest zdefiniowana zależnością:

$$A = \log(1/T) \quad (4)$$

Z porównania wzorów (3) i (4) wynika, że

$$A = 2,303 (ad). \quad (5)$$

Widma absorpcji w zakresie UV-Vis przedstawiają zmienność absorpcji padającej wiązki po przejściu przez badaną warstwę w funkcji długości fali. Wykorzystanie spektrofotometru UV-Vis umożliwia pomiar poziomu absorpcji cienkich warstw, np. warstw aktywnych blend MePc-PTCDA stosowanych w ogniach fotowoltaicznych.

W przypadku warstw stanowiących mieszaninę dwóch składników nie reagujących ze sobą, na podstawie rozkładu intensywności widm absorpcyjnych w badanym zakresie długości fal możliwe jest osza-

cowanie udziału składników mieszaniny. W tym przypadku intensywność absorpcji odzwierciedla udział składnika w warstwie, dlatego widmo mieszaniny może być traktowane jako suma widm składowych i obliczane ze wzoru:

$$I_{A-B} = a \cdot I_A + b \cdot I_B \quad (6)$$

gdzie:

$a$  – udział składnika A,

$b$  – udział składnika B,

$I_A$  – wartość absorpcji składnika A,

$I_B$  – wartość absorpcji składnika B.

Przykładem możliwości oszacowania udziału poszczególnych składników mieszaniny jest szacowanie udziału materiałów organicznych PTCDA, NiPc przedstawione na rysunku 1.

## Badanie szerokości przerwy energetycznej warstw przy użyciu badań absorbcyjnych

Zależność współczynnika absorpcji badanego materiału w funkcji energii padającego promieniowania na jego powierzchnię ma postać [1]:

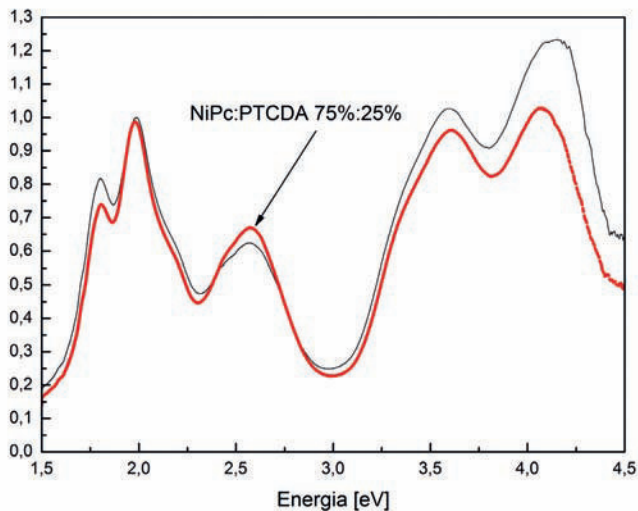
$$ahv = A(hv - E_g)^p, \quad (7)$$

gdzie:

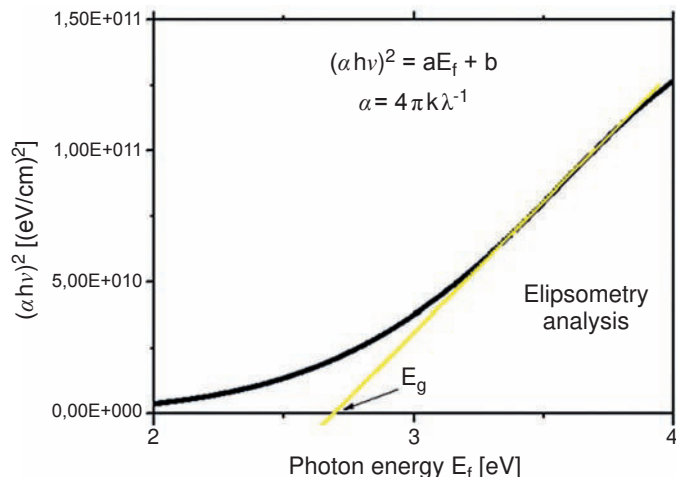
$a$  – współczynnik absorpcji,

$h$  – stała Plancka,

$v$  – częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego,



Rys. 1. Widmo absorpcji cienkiej warstwy organicznej osadzonej z fazy gazowej jednoźródłowo o udziale procentowym 25% PTCDA oraz 75% NiPc



Rys. 2. Zależność  $(\alpha h\nu)^2$  w funkcji energii kwantu promieniowania; przykładowy wykres wraz z dopasowaniem prostej otrzymanej dla analizy UV-Vis (absorbancja w funkcji długości fali)

$E_g$  – szerokość przerwy energetycznej badanego materiału,

$A$  – stała uzależniona od prawdopodobieństwa przejść elektronów.

W przypadku współczynnika  $r$  podawane są różne wartości takie jak [2]:  $\frac{1}{2}$  i  $\frac{3}{2}$  w przypadku dostępnych i niedostęp-

nych bezpośrednich przejść międzypasmowych oraz 2 i 3 dla kolejno dopuszczalnych i zabronionych przejść pośrednich. Najlepsze rezultaty osiągnięto jednak stosując wykładnik równy  $\frac{1}{2}$  [3,4] i taki przyjęto w tej pracy.

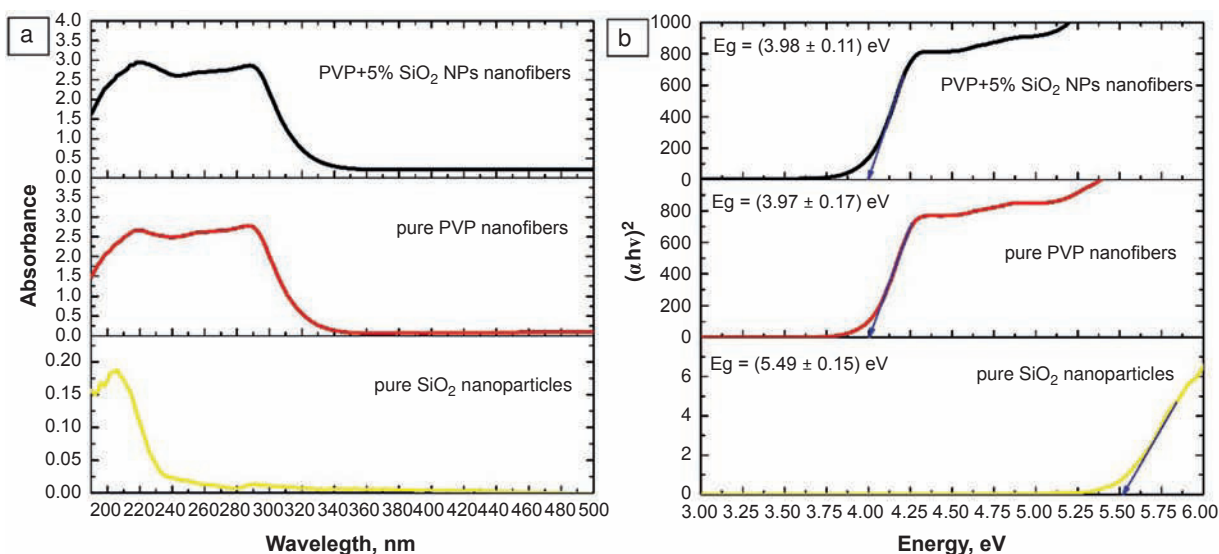
Jedną z metod pozwalających określić szerokości

przerwy energetycznej przez określenie zależności pomiędzy współczynnikiem absorpcji  $\alpha$  a energią fal elektromagnetycznych jest wykorzystanie analizy spektralnej UV-Vis. W celu przeprowadzenia badania należy dokonać pomiaru absorbancji ABS w funkcji długości fali  $\lambda$ ,

korzystając następnie z relacji między absorbancją  $ABS$  i transmitancją  $T$ :

$$ABS = -\log(T) \quad (8)$$

wyznaczyć widma zależności transmitancji w funkcji długości fali. Uwzględniając powyższe równie oraz zakładając,



Rys. 3. Widma UV-Vis zarejestrowane dla wytworzonego nanoproszku  $SiO_2$ , włóknistej maty polimerowej PVP oraz kompozytowej PVP/ $SiO_2$  (a); zależność  $(\alpha h\nu)^2$  w funkcji energii kwantu promieniowania wyznaczone na podstawie widm UV-Vis dla wytworzonych materiałów wraz z dopasowanymi metodą najmniejszych kwadratów prostymi definiującymi miejsca zerowe funkcji liniowych odpowiadające wartością przerw energetycznych



że zjawisko odbicia promieniowania zachodzące na granicy powietrze–próbka jest pomijalnie małe, równanie wyrażania na rzeczywistą i urojoną część przenikalności optycznej przybierają przybiera następującą postać:

$$\left[ hv \ln \left( \frac{1}{10^{-ABS}} \right) \right]^2 = B(hv - E_g) \quad (9)$$

gdzie:  $B$  – stała uzależniona od prawdopodobieństwa przejść elektronów podzielona przez grubość badanej warstwy.

Następnie wykreśla się zależności w funkcji energii kwantów promieniowania dla

wszystkich wytworzonych próbek i – analogicznie do pierwszej metody – dopasowuje się funkcje liniowe do prostoliniowych odcinków wykresów o największych współczynnikach kierunkowych prostej (Rys. 2). Miejsca zerowe, wyznaczone przez obliczenie wartości bezwzględnej stosunku wyrazów wolnych do współczynników kierunkowych dopasowanych prostych odpowiadają szerokością przerw energetycznych. Przykładem szacowania szerokości przerw energetycznych mogą być wyniki badań włókien kom-

pozytowych i polimerowych przedstawione na rysunku 3.

### Literatura

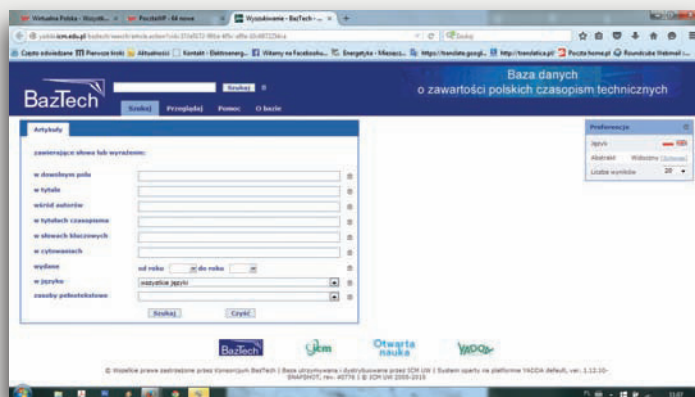
- [1] M. Isik, N. Gasanly, Ellipsometry study of optical parameters of AgIn5S8 crystals, *Physica B: Condensed Matter* 478 (2015) 127–130.
- [2] E.R. Shaaban, M. El-Hagary, M. Emam-Ismail, S.H. Moustafa, A. Adel, Optical characterization of polycrystalline ZnSe1-xTex thin films using variable angle spectroscopic ellipsometry and spectrophotometry techniques, *Materials Science in Semiconductor Processing* 39 (2015) 735–74.

- [3] J.S. Im, M.I. Kim, Y.S. Lee, Preparation of PAN - based electrospun nanofiber webs containing TiO2 for photocatalytic degradation, *Materials Letters* 62 (2008) 3652-3655.
- [5] Z. Kleszczewski, Wybrane zagadnienia z optyki falowej, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2003.

\* *Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Techniki Komputerowych w Materiałoznawstwie, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska w Gliwicach*

## BazTech – kopalnia wiedzy

Baza danych o zawartości polskich czasopism technicznych BazTech jest bibliograficzno-abstraktową bazą danych rejestrującą od 1998 r. artykuły z 645 polskich czasopism z zakresu nauk technicznych, ścisłych i ochrony środowiska. BazTech rozwija się w kierunku pełnotekstowej bazy cytowań. Do opisów artykułów dodawane są bibliografie załącznikowe (od 2006 r.), a na podstawie odrębnych umów z wydawcami rekordy uzupełniane są o pełne teksty artykułów. Tymi działaniami baza wpisuje się w ruch otwartej nauki.



W bazie zamieszczone są również artykuły z archiwalnych numerów LAB.

Szukaj pod adresem: [yadda.icm.edu.pl/baztech/](http://yadda.icm.edu.pl/baztech/)