

УДК 535.34

Дисперсійні властивості тонких плівок Sc_2O_3 та Y_2O_3

О.М.Бордун

Львівський державний університет ім.І.Франка

79005 Львів 5, вул.Драгоманова,50,фізичний факультет. т.(0322) 79-47-17

Досліджено дисперсію світла в тонких плівках Sc_2O_3 та Y_2O_3 . Встановлено, що спектральна залежність показника заломлення у видимій області спектра досліджуваних плівок визначається в основному переходами із зони 2р-станів кисню, що формують верхній заповнений рівень валентної зони, на дно зони провідності, утворене 3d4s-станами скандію або 4d5s-станами ітрію відповідно. Визначено параметри одноосциляторної апроксимації, знайдено дисперсійну енергію, ступінь іонності хімічного зв'язку та координаційне число.

Ключові слова: тонкі плівки, оксид скандію, оксид ітрію, дисперсія, показник заломлення.

Стаття поступила до редакції 16.03.2000; прийнята до друку 25.05.2000.

При виготовленні оптичних світлофільтрів і просвітленні оптичних деталей використовується одно- і багатошарові плівки. Завдяки своїм оптичним і експлуатаційним властивостям в цьому плані широке застосування набувають плівки з оксидів рідкісноземельних металів, у тому числі з оксидів ітрію та скандію. Хоча дослідження оптичних властивостей таких плівок проводилось і раніше, наприклад [1], але дисперсійні властивості та їх зв'язок з енергетичною структурою і кристалохімічними властивостями на даний час детально не вивчені, що і зумовило їх дослідження у даній роботі.

Тонкі плівки Sc_2O_3 та Y_2O_3 товщиною 0,3-1,0 мкм одержані методом дискретного випаровування у вакуумі на підкладки з плавленого кварцу $\nu\text{-SiO}_2$. Як вихідні компоненти було використано Sc_2O_3 марки Е або марки ИтО-И. При рентгенодифракційних дослідженнях

виявлено полікристалічну структуру плівок з переважною орієнтацією в площині (222), а також (211) і (400) для плівок Sc_2O_3 та в площинах (222), (400) і (440) для Y_2O_3 . Всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно правил відбору просторової групи T_h^7 , що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок. Термообробка плівок на повітрі при 950°C приводить до впорядкування структури, що проявляється у зростанні інтенсивності дифракційних максимумів і зменшенні їх півширини.

Для напівпровідникових і діелектричних плівок при визначенні показника заломлення n , коефіцієнта поглинання α і товщини плівки h найбільш поширеними є спектрофотометричні методики. Суть більшості з них полягає в аналізі спектрів пропускання. Хоча всі вони базуються на загальних теоретичних передумовах, їх застосування до реальних експериментальних даних дає різні результати для одного і того ж зразка. Дане

питання розглядалось в роботі [2], де на основі порівняльного аналізу було встановлено, що оптимальною серед розглядуваних спектрофотометричних методик є методика Валеева [2], яка і була використана нами для визначення оптичних констант тонких плівок Sc_2O_3 та Y_2O_3 . Спектри пропускання вимірювались на двопроменевому спектрофотометрі Specord M 40.

прозорості плівки Sc_2O_3 та Y_2O_3 характеризуються високим значенням n і досить суттєвою нормальною дисперсією, особливо в УФ області біля краю поглинання.

Для опису дисперсії показника заломлення у досліджуваній спектральній області використано рівняння Зельмеєра в одноосциляторній трипараметричній апроксимації. При цьому дійсна частина

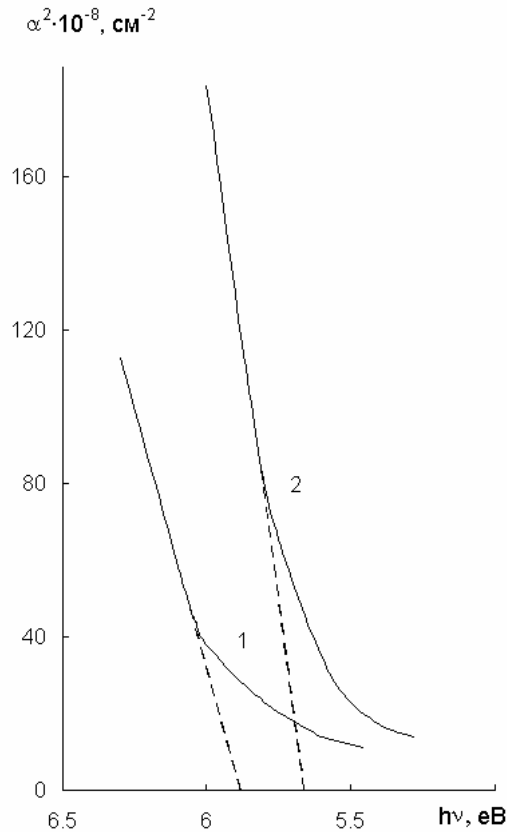


Рис.1. Дисперсія показника заломлення в тонких плівках Sc_2O_3 (1) та Y_2O_3 (2): точки – розрахунок за методикою [3], суцільна крива – апроксимація за формулою (1).

Дисперсійні залежності $n(\lambda)$ для плівок Sc_2O_3 та Y_2O_3 різних товщин подані на рис.1. Потрібно зауважити, що в області

комплексної діелектричної проникності в області прозорості $\epsilon_1 = n^2$ описується одноосциляторною моделлю:

$$\epsilon_1(\hbar) - A = \frac{N n_{\text{еф}} e^2 \hat{r}}{m c^2 (\hbar_0^2 - \hbar^2)}, \tag{1}$$

де A – коефіцієнт апроксимації; N – кількість формульних одиниць в 1 см^3 ; $n_{\text{еф}}$ – ефективне число валентних електронів, які приймають участь у міжзонних переходах при $E \sim \hbar \nu_0$; ν_0 – резонансна частота, см^{-1}

\hat{r} ; f – інтегральна сила осцилятора; $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ – зведена ефективна маса вільних носіїв заряду.

Проведена апроксимація з допомогою регресивного аналізу дала можливість

встановити для плівок Sc₂O₃ наступні значення параметрів $A = 0,48$, $\nu_0 = 57813 \text{ см}^{-1}$

($E_0 = h\nu_0 = 7,16 \text{ eV}$, $\lambda_0 = 173 \text{ нм}$).

$$B = \frac{N n_{\text{ef}} e^2 \tau}{\rho m c^2} = 8,322 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}, \quad (2)$$

Відповідно для плівок Y₂O₃ $A = 0,15$, $\nu_0 = 52632 \text{ см}^{-1}$ ($E_0 = 6,53 \text{ eV}$, $\lambda_0 = 190 \text{ нм}$), $B = 7,867 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$.

Відмінність коефіцієнта A від одиниці для тонких плівок Sc₂O₃ і Y₂O₃ свідчить про наявність інших смуг поглинання, крім смуги з максимумом 7,16 та 6,53 eV відповідно, які впливають на хід дисперсійної кривої. Ці смуги можуть бути як в УФ, так і в ІЧ областях спектру.

Відповідно до спектрів α і ϵ_2 , розрахованих на основі співвідношень Крамерса-Кроніга по спектрах фундаментального відбивання Sc₂O₃ в [4], інтенсивні максимуми поглинання в Sc₂O₃ спостерігаються при 7,1, 8,9 і 9,9 eV і відповідають міжзонним переходам. Згідно з розрахунком електронної енергетичної структури Sc₂O₃ [4], переходи з валентної 2p-зони в 3d4s-зону провідності повинні лежати в області 6,3 - 27,0 eV. Крім цього, у спектру ϵ_2 , отриманого в [4], видно, що найбільша густина міжзонних переходів реалізується для енергій переходів $h\nu = 7-10 \text{ eV}$, що пов'язується з переходами з верхнього максимуму в густині станів валентної 2p-зони. Одержане значення $E_0 = 7,16 \text{ eV}$ практично співпадає з величиною 7,1 eV для максимуму смуги поглинання і дає можливість стверджувати, що дисперсійна крива тонких плівок Sc₂O₃ в основному зумовлена переходами з верхньої валентної зони, утвореної 2p-станами кисню, в дно зони провідності, утворене 3d4s – станами скандію.

Аналогічні розрахунки для Y₂O₃ [4] показують, що в широкій області 6,5 – 12 eV в Y₂O₃ поглинання слабо змінюється і має досить розвинуту, але дрібну структуру з семи максимумів. Дане поглинання зумовлене електронними переходами з верхньої валентної зони, утвореної 2p-станами кисню в дно зони провідності,

утворене 4d5s-станами ітрію. На відміну від Sc₂O₃, у якого дно зони провідності в основному формується 4s-станами скандію, в Y₂O₃ дно зони провідності в основному формується 4d-станами ітрію [4]. Дані особливості енергетичної будови розглядуваних ізоструктурних сполук пояснюють особливості їх поглинання. В низькосиметричних кристалічних полях d-стани зазнають як повного (для С₂-катионів), так і часткового (для С_{3і}-катионів) орбітального розщеплення. Накладання двох різних наборів розщеплених станів і утворення вузьких d-підзон і зумовлює таку структуру поглинання в Y₂O₃. Одержана величина $E_0 = 6,53 \text{ eV}$ для плівок Y₂O₃ свідчить, що дисперсійна крива цих плівок в основному визначається переходами з валентної 2p-зони в 4d5s-зону провідності.

Ефективне число валентних електронів, які приймають участь у переходах при енергіях збудження до $E = h\nu$, визначалось за співвідношенням

$$n_{\text{ef}} = \frac{2m}{e^2 h^2} \frac{1}{N_0} \int E \epsilon_2 dE, \quad (3)$$

Враховуючи результати проведених розрахунків [4] для плівок Sc₂O₃ $n_{\text{ef}} \approx 5,54$ і плівок Y₂O₃ $n_{\text{ef}} \approx 2,75$. Для визначення N використовувалось співвідношення:

$$N = \rho N_A / M, \quad (4)$$

де ρ – густина, M – молекулярна маса.

Враховуючи, що в Sc₂O₃ $\rho = 3,86 \text{ г/см}^3$ а в Y₂O₃ $\rho = 5,04 \text{ г/см}^3$ [5], отримуємо для Sc₂O₃ $N = 1,686 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, а для Y₂O₃ $N = 1,344 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

В спектральній області $h\nu > 5,9 \text{ eV}$ в тонких плівках Sc₂O₃ і в області $h\nu > 5,6 \text{ eV}$ в тонких плівках Y₂O₃ коефіцієнт поглинання при 295 К описується степеневу залежністю $\alpha = K (h\nu - E_g)^{1/2}$, з якої випливає (рис.2.), що ширина

забороненої зони при 295 К в тонких плівках Sc_2O_3 $E_g = 5,88$ еВ і плівках Y_2O_3 $E_g = 5,65$ еВ. Такий хід краю поглинання характерний для дозволених прямих фотопереходів [6]. Зауважимо, що одержані величини E_g для плівок добре узгоджуються з величинами E_g одержаними в [7] при дослідженні краю фундаментального

поглинання монокристалів Sc_2O_3 та Y_2O_3 .

Як відомо [8], у прямозонних кристалів у випадку електронного переходу між валентною зоною і зоною провідності спектральний хід коефіцієнта поглинання, який описує однофотонний край поглинання, задається у вигляді

$$\alpha(h\nu) = \frac{2e^2(2\mu)^{3/2}}{m^2c\hbar^2n} |P_\mu|^2 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (5)$$

де μ – зведена ефективна маса, $|P_\mu|^2$ – квадрат матричного елемента дипольного переходу, n – показник заломлення в області краю поглинання.

$$\mu \approx 0,437 m, \quad (8)$$

і в тонких плівках Y_2O_3

$$\mu \approx 0,388 m, \quad (9)$$

На основі одержаних величин визначаємо

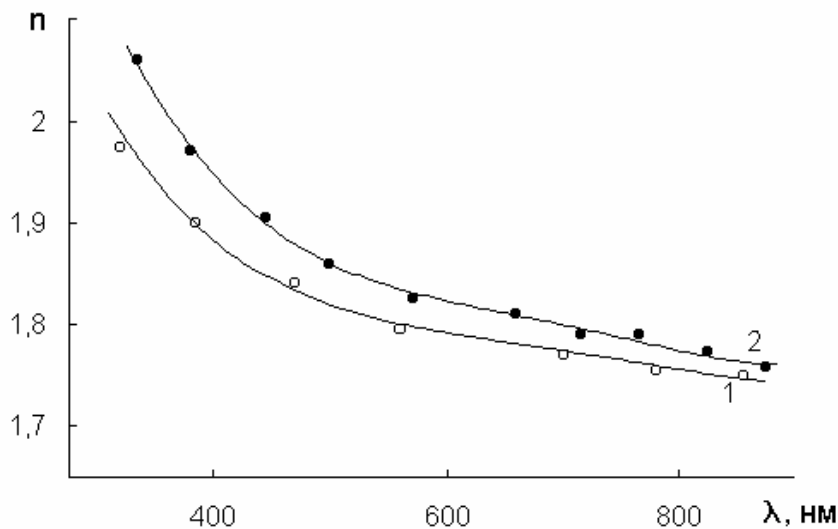


Рис.2. Крайове поглинання тонких плівок Sc_2O_3 (1) та Y_2O_3 (2) при 295 К в координатах $\alpha^2(h\nu)$.

Виражаючи $|P_\mu|^2$ через силу осцилятора f_μ міжзонного переходу:

$$|P_\mu|^2 = \frac{m\hbar n}{2} \dot{r}_\mu, \quad (6)$$

і приймаючи для дозволених переходів $f_\mu \approx 1$, отримуємо

$$\alpha(h\nu) = \frac{(2\mu)^{3/2} e^2}{m c \hbar^2 n} (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (7)$$

Підставляючи числові значення, за нахилом прямолінійної ділянки $\alpha^2(h\nu)$ оцінюємо величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду в тонких плівках Y_2O_3

інтегральну силу ефективного осцилятора

$$\dot{r} = \frac{r_{mc}^2 B}{N n_{ef} e^2} \approx 0,438, \quad (10)$$

для плівок Sc_2O_3 і для плівок Y_2O_3

$$f \approx 0,923, \quad (11)$$

Згідно з [9], для опису залежності $\epsilon_1(E)$ в області прозорості можна використати дещо іншу одноосциляторну трипараметричну модель, яка в певній мірі є видозміненою зельмеєрівською апроксимацією:

$$\epsilon_1(E) - A = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2}, \quad (12)$$

При цьому параметр E_d називається дисперсійною енергією і визначається:

$$E_d = \beta N_c Z_a n_e, \quad (13)$$

де β – параметр, що залежить від ступеня іонності зв'язку f_i і його значення рівні:

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

N_c – координаційне число, Z_a – валентність аніона, n_e – число валентних електронів на одну формульну одиницю. Визначивши $E_d = hcV/v_0 = 17,36 \text{ eV}$ для Sc_2O_3 та $E_d = 18,29 \text{ eV}$ для Y_2O_3 .

Оцінимо значення ступеня іонності зв'язку Sc-O та Y-O за рівнянням Паулінга [11]

$$f_i = 1 - \exp \left[0,18 (X_0 - X_{Y,Sc})^2 \right], \quad (14)$$

де X – електронегативність елемента. Враховуючи, що $X_0 = 3,5$, $X_{Sc} = 1,3$ а $X_Y = 1,4$ отримуємо для Sc-O $f_i = 0,69$ і для Y-O $f_i = 0,64$. Значення f_i визначені різними способами, близькі між собою і вказують на значну ступінь іонності зв'язку, що характерне для оксидів.

Із співвідношення (13), приймаючи до уваги $Z_a = 2$ і $n_e = 12$, знайдемо координаційне число першої координаційної сфери катіона. Враховуючи змішаний іонно-ковалентний характер зв'язку, для визначення β скористаємось співвідношенням

$$\beta = 0,26f_i + 0,37(1 - f_i), \quad (15)$$

У результаті отримуємо для плівок Sc_2O_3 $N_c = 2,42$ і для плівок Y_2O_3 $N_c = 2,54$.

При розгляді плівок Sc_2O_3 і Y_2O_3 потрібно враховувати, що в кристалічній ґратці кубічного типу іони Sc^{3+} або Y^{3+} можуть займати дві позиції з симетрією C_2 і

C_{3i} [12]. При цьому 8 (b)-іонів утворюють кубічну підґратку, кожен такий іон оточений октаедром з кисневих іонів, причому іони металу розташовані в центрах симетрії октаедра і 6 іонів кисню – на однакових віддальх від центру. 24 (d)-іони металу утворюють 3 деформовані кубічні субструктури, кожен такий іон оточений деформованим октаедром і іони металу розташовані не в центрі симетрії октаедрів. Наприклад, для Sc_2O_3 2 іони кисню розташовані на віддалі 2,08 Е, 2 іони - 2,09 Е і 2 іони - 2,16 Е [13]. Тому для іонів металу, які розташовані в центрах з низькою симетрією C_2 , в межах однієї координаційної сфери розташовані по два іони кисню. Виходячи з того, що центрів з симетрією C_2 у три рази більше, ніж центрів з симетрією C_{3i} , в ідеальній кубічній ґратці Sc_2O_3 та Y_2O_3 для 4 іонів металу в межах першої координаційної сфери розташовані 12 іонів кисню, або в середньому для кожного іона Sc^{3+} або Y^{3+} в межах першої координаційної сфери розташовані три іони O^{2-} .

Одержані значення N_c досить близькі до теоретичних, а деяке відхилення в сторону зменшення найбільш імовірно зумовлене аніонними вакансіями як невід'ємним елементом структури ґраток Sc_2O_3 та Y_2O_3 [14].

Таким чином проведені дослідження показують, що дисперсійні властивості ізоструктурних тонких плівок Sc_2O_3 та Y_2O_3 визначаються особливостями енергетичної будови, кристалохімічними властивостями даних плівок і закономірностями їх кристалічної структури.

- [1] D.P.Arndt, R.M.Azzam, J.M.Bennett et al.. Optical properties of thin films // *Appl.Opt.* **5** (11), pp.3571-3582 (1984).
- [2] Б.Ф.Биленький, Р.Я.Волошук, Ю.В.Данилюк. О применимости методик расчета оптических параметров тонких полупроводниковых пленок на прозрачных подложках // *Опт. и спектр.* **67**(5), сс.1150-1153 (1989).
- [3] А.С.Валеев. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев // *Опт. и спектр.* **15** (4), сс.500-535 (1963).
- [4] В.Н.Абрамов, А.Н.Ермошкин, А.И.Кузнецов. Электронная энергетическая структура Y_2O_3 и Sc_2O_3 // *ФТТ*, **25** (6), сс.1703-1710 (1983).
- [5] Л.В.Викторов, А.В.Кружалов, В.Л.Петров и др. *Неорганические сцинтилляционные материалы*, деп. в ВИНТИ 22.10.90, №5433, Свердловск (1990).
- [6] И.М.Цидильковский. *Зонная структура полупроводников*, Наука, Москва (1978).

- [7] H.H.Tippins. Optical properties of yttrium and scandium oxides // *J.Phys.Chem.Sol.*, **27 (4)**, pp.1069-1073 (1966).
- [8] T.P. Mc Lean. The absorption edge spectrum of semiconductors // *Progr.Semicond*, **5 (1)**, pp.53-61 (1960).
- [9] S.H.Wemple, M.Domenico. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials // *Phys.Rev.B*, **3 (4)**, pp.1338-1351 (1971).
- [10] M.S.Tubbs. A spectroscopic interpretation of crystalline ionicity // *Phys.Stat.Sol.B.*, **41 (1)**, pp.K61-K64 (1970).
- [11] С.С.Бацанов. *Структурная рефрактометрия*, Наука, Москва (1976)
- [12] В.Б.Глушкова. *Полиморфизм окислов редкоземельных элементов*, Наука, Ленинград (1967)
- [13] S.Geller, P.Romo. Refinement of the structure of scandium sesquioxide // *Z.Kristallogr*, **124**, pp.136-142 (1967).
- [14] В.В.Серебрянников, Г.М.Якунина, В.В.Козик, А.Н.Сергеев. *Редкоземельные элементы и их соединения в электронной технике*, Изд-во Томского ун-та, Томск (1979)

Dispersion properties of thin Sc₂O₃ and Y₂O₃ films

О.М.Бордун

Lviv State University named by I. Franko, physics department, Ukraine, 79005, Lviv 5, Dragomanov str., 50

The dispersion of light in thin Sc₂O₃ and Y₂O₃ are investigated. The dispersion curve is mainly due to transitions from the top of the valence band formed by 2p-states of oxygen to the bottom of the conduction band formed by 3d4s-states of scandium and 4d5s-states of yttrium respectively. Parameters of the one-oscillator approximation are determined, the dispersion energy and ionicity are calculated.