

О.М. Бордун, Є.В. Довга, І.О. Бордун

Дисперсія показника заломлення тонких плівок Y_2O_3 , отриманих різними способами

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua*

Досліджено дисперсію показника заломлення тонких плівок Y_2O_3 , отриманих методом дискретного випаровування і методом високочастотного іонно-плазмового розпилення в різних атмосферах. Встановлено, що незалежно від способу отримання спектральна залежність показника заломлення у видимій області спектру визначається в основному переходами зі зони $2p$ -станів кисню, що формують верхній заповнений рівень валентної зони, у дно зони провідності, утворене $4d5s$ -станами ітрію. Для досліджуваних плівок знайдені параметри одноосцільаторної апроксимації, дисперсійна енергія, ступінь йонності хімічного зв'язку та координаційне число.

Ключові слова: тонка плівка, оксид ітрію, дисперсія, показник заломлення.

Стаття поступила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 15.06.2012.

Вступ

При виготовленні оптичних світлофільтрів і просвітлених оптичних деталей використовуються одно- і багат шарові плівки. Широке застосування в якості тонкоплівкових матеріалів знаходять плівки на основі оксидів рідкісноземельних металів (РЗМ), що володіють хорошими оптичними, діелектричними і експлуатаційними властивостями. Серед оксидів РЗМ виділяється оксид ітрію Y_2O_3 , собівартість плівок якого найменша в порівнянні з іншими оксидами РЗМ. Крім того, Y_2O_3 - хороша матриця для введення в нього трьохвалентних рідкоземельних іонів, оскільки зникає необхідність в локальній хімічній компенсації заряду, а більшість з'єднань, отриманих на основі Y_2O_3 , активованого РЗМ, володіють високою люмінесцентною здатністю і широко використовуються в електронно-променевих приладах і при візуалізації іонізуючих випромінювань [1, 2]. Хоча дослідження оптичних властивостей таких плівок проводилось і раніше [3, 4], дисперсійні властивості і їх зв'язок з енергетичною структурою і кристалохімічними властивостями детально не досліджені. Залишається не вивченим також взаємозв'язок умов отримання і оптичних властивостей тонких плівок Y_2O_3 [5]. Це і обумовило дослідження, проведені в даній роботі.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки Y_2O_3 товщиною 0,3 - 1,0 мкм

отримані методом дискретного випаровування у вакуумі і високочастотним (ВЧ) іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу $v-SiO_2$. ВЧ розпилення проводилось в атмосфері як аргону, так і аргону з додаванням кисню в системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії і додаткової іонізації плазмового стовпа. В якості вихідної сировини використано Y_2O_3 марки ИтО-И. Після нанесення плівок проводилась їх термообробка в повітрі при $950^\circ C$. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури плівок незалежно від способу отримання. Характерні дифрактограми тонких плівок наведені на рис. 1. Найбільш розупорядкованими є плівки Y_2O_3 , отримані методом дискретного випаровування, що проявляється у великій кількості дифракційних максимумів. Плівки Y_2O_3 , отримані ВЧ розпиленням, більш впорядковані, мають структуру з переважною орієнтацією в площині (222). Додавання в розпилювальну атмосферу кисню призводить до відносного зростання орієнтації плівок як в площині (222), так і в площині (440). Всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи, $Th7=Ia3$, що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок.

Для напівпровідникових і діелектричних плівок найбільш розповсюджені спектrophотометричні методики визначення показника заломлення n , коефіцієнта поглинання α і товщини плівки h . Сузь більшості з них міститься в аналізі спектрів

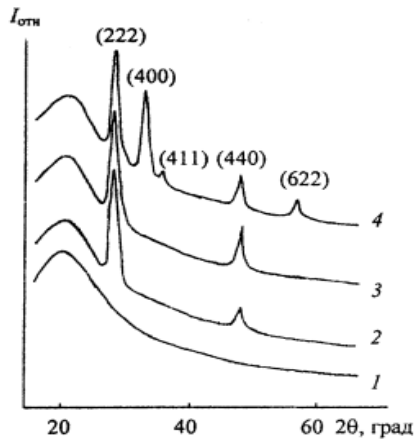


Рис. 1. Дифрактограми підкладки з плавленого кварцу (1) і тонких плівок Y_2O_3 : III (2), II (3) і I (4), на підкладках з плавленого кварцу.

пропускання. Хоча всі методики базуються на загальних теоретичних передумовах, їх застосування до реальних експериментальних даних дає різні результати для одного і того ж зразка. На основі порівняльного аналізу встановлено [6], що оптимальною серед розглянутих спектрофотометричних методик виявилась методика Валєєва [7], яка використовувалась для визначення оптичних сталих тонких плівок Y_2O_3 за інтерференційною картині в спектрах пропускання. Спектри пропускання вимірювались на двопроменевому спектрофотометрі Specord M40 (Німеччина).

II. Результати експерименту та їх обговорення

Дисперсійні залежності $n(\alpha)$ для плівок Y_2O_3 , отриманих методом дискретного термічного випаровування (I), методом ВЧ розпилення в атмосфері 50 % Ar; 50 % O_2 (II) і методом ВЧ розпилення в атмосфері аргону Ar (III), наведені на рис. 2. При використанні методики [7], згідно з [6], похибка визначення n , зумовлена спрощеннями, не перевищує 3%. Відзначимо, що в області прозорості плівки Y_2O_3 характеризуються високим значенням n і достатньо суттєвою нормальною дисперсією, особливо в УФ області біля краю поглинання.

Для опису дисперсії показника заломлення в досліджуваному спектральному діапазоні використана одноосциляторна трьохпараметрична модель [8], яка в певній мірі є дещо видозміненою зельмерівської апроксимацією:

$$n^2 - A = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (1)$$

Тут A – коефіцієнт апроксимації; E_0 – енергія максимуму смуги поглинання, яка визначає спектральний хід показника заломлення; E_d – параметр, що називається дисперсійною енергією:

$$E_d = \beta N_c Z_a n_c \quad (2)$$

де N_c – координаційне число; Z_a – валентність аніона; n_c – число валентних електронів на одну формульну одиницю. Параметр β залежить від ступеня іонності зв'язку f_i :

$$\beta = \begin{cases} 0.26 & \text{для іонних з'єднань,} \\ 0.37 & \text{для ковалентних з'єднань.} \end{cases}$$

Розрахунки з допомогою регресивного аналізу дали змогу визначити для досліджуваних плівок значення параметрів апроксимації (1), які приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Кристалохімічні і енергетичні параметри дисперсійної кривої тонких плівок Y_2O_3 у відношенні (1)

Плівка	A	E_0 , eV	E_d , eV	f_i	N_c
I	0,15	6,53	18,29	0,63	2,54
II	0,56	6,52	15,91	0,64	2,21
III	1,32	6,36	13,26	0,69	2,13

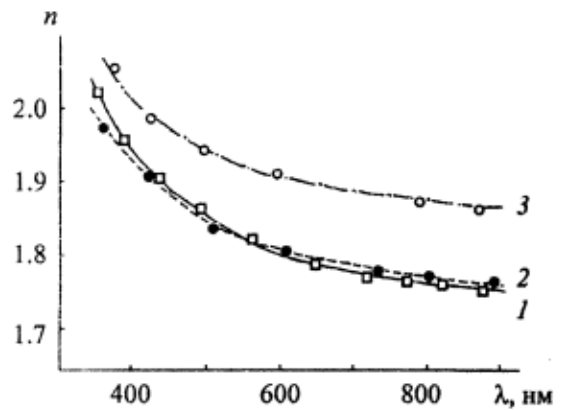


Рис. 2. Дисперсія показника заломлення тонких плівок: Y_2O_3 I (1), II (2), і III (3); точки – розрахунок по методиці [7], лінії – апроксимація по формулі (1).

Відмінність коефіцієнта A від одиниці свідчить про наявність інших смуг поглинання, крім смуг з максимумом при енергії E_0 , які впливають на хід дисперсійної кривої. Ці смуги можуть бути як в УФ, так і в ІЧ області спектру.

У відповідності зі спектрами α і ϵ_2 , що розраховані на основі відношень Крамерса–Кронінга, по спектрам фундаментального відбивання Y_2O_3 в [9] встановлено, що в широкій спектральній області (6,5 - 12,0 eV) поглинання Y_2O_3 слабо змінюється і спектр має достатньо розвинуту, але дрібну структуру, що складається з семи максимумів. Дане поглинання зумовлене електронними переходами з верхньої валентної зони, що утворена $2p$ -станами кисню, у дно зони провідності, що утворюється $4d5s$ -станами ітрію. При цьому дно зони провідності в основному формується $4d$ -станами ітрію [9]. В низькосиметричних кристалічних полях d -стани зазнають як повного (для C_2 -катіонів), так і часткового (для C_{3i} -катіонів) орбітального розщеплення. Накладання двох різних наборів розщеплених станів в утворенні вузьких d -підзон і

зумовлює вказану вище дрібну структуру поглинання. Значення E_0 для досліджуваних плівок Y_2O_3 , отриманих при різних умовах нанесення, дозволяє стверджувати, що дисперсійна крива цих плівок в основному обумовлена переходами з валентної $2p$ -зони в $4d5s$ -зону провідності.

За визначенням Губбса [10] ступінь іонності хімічного зв'язку $f_1 = \sqrt{E_0/E_d}$. Її значення для отриманих плівок Y_2O_3 також наведені в табл. 1, з якої випливає, що незалежно від способу отримання плівок Y_2O_3 вони характеризуються доволі великим значенням f_1 , що властиво оксидам.

Оцінимо ступінь іонності зв'язку Y-O за допомогою рівняння Полінга [11]:

$$f_1 = 1 - \exp[0.18(X_0 - X_Y)^2],$$

де X - електронегативність елемента. Враховуючи, що $X_0 = 0,35$ і $X_Y = 1,2$, отримуємо $f_1 = 0,64$.

Відзначимо, що практично аналогічний результат $f_1 = 0.7$ для Y_2O_3 наведені в [12], де значення f_1 визначалось з урахуванням циклічної частоти поперечних оптичних коливань.

Зі співвідношення (2), приймаючи до уваги $Z_a = 2$ і $n_c = 12$, знайдемо координаційне число першої координаційної сфери катіона. Враховуючи змішаний іонно-ковалентний характер хімічного зв'язку, величину β визначаємо зі співвідношення:

$$\beta = 0.26f_1 + 0.37(1 - f_1).$$

В результаті отримуємо $N_c = 2,54$ для плівок I, $N_c = 2,21$ для плівок II і $N_c = 2,13$ для плівок III.

При розгляді плівок Y_2O_3 потрібно враховувати, що в кристалічній ґратці кубічного типу іони Y^{3+} можуть займати дві позиції з симетрією C_2 і C_{3i} [13, 14]. При цьому вісім (b)-іонів металу створюють кубічну підґратку, кожен такий іон оточений октаедром з іонів кисню. Іони металу розташовані в центрах симетрії, а шість іонів кисню – на однакових відстанях від центру. 24 (d)-іони металу утворюють деформовані кубічні структури, де кожен іон оточений деформованим октаедром, причому іони металу не розташовуються в центрі симетрії октаедрів. Зокрема, для Y_2O_3 на відстанях 2,260, 2,278 та 2,354 Å розташовано по два іони кисню [15]. Отже в межах однієї координаційної сфери іонів металу, які знаходяться в центрах з низькою симетрією C_2 , розташовано по два іони кисню. Виходячи з того що центрів з симетрією C_2 в три рази більше, ніж центрів з симетрією C_{3i} , в ідеальній кубічній ґратці Y_2O_3 для чотирьох іонів металу в межах першої координаційної сфери знаходиться 12 іонів кисню або в середньому для кожного іона Y^{3+} в

межах першої координаційної сфери розташовані три іони O^{2-} .

Отримані значення N_c достатньо близькі до теоретичних, а деякі відхилення в сторону зменшення найбільш вірогідно зумовлені аніонними вакансіями як невід'ємним елементом структури ґратки Y_2O_3 [12, 16]. Це підтверджується при порівнянні результатів для плівок, нанесених в різних умовах. Зокрема, плівки I, отримані методом дискретного термічного випаровування, найбільш пористі і розупорядковані, що підтверджується рентгівськими дифрактограмами. В процесі їх відпалу на повітрі кисневі вакансії заповнюються доволі легко і для даних плівок значення координаційного числа катіона найбільше. В більш однорідних і досконалих плівках II таке заповнення в процесі відпалу стає менш ефективним і координаційне число дещо зменшується. Ще більше воно зменшується для плівок, отриманих при ВЧ розпиленні в атмосфері, в якій відсутній кисень, що спостерігається на плівках III.

Висновки

Проведені дослідження показали, що дисперсія показника заломлення тонких плівок Y_2O_3 не лише визначається особливостями енергетичної структури, кристалічними властивостями даних плівок і закономірностями їх кристалічної структури, але в значній мірі залежить від способу отримання плівок. Встановлено, що незалежно від способу отримання спектральна залежність показника заломлення досліджуваних плівок у видимій області спектру визначається в основному переходами з зони $2p$ -станів кисню, що формують верхні заповнені рівень валентної зони, на дно зони провідності, утвореної $4d5s$ -станами ітрію.

Бордун О.М. – д.ф.-м.н., проф. кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;

Довга Є.В. – аспірант кафедри фізичної і біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;

Бордун І.О. – студент кафедри фізичної і біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] M.E. Globus, B.V. Grinev. Neorganicheskie scintilljatory. Novye i tradicionnye materialy (Akta, Harkiv, 2001).
- [2] Sung Hee Cho, Seung Ho Kwon, Jae Soo Yoo et al. Journal of The Electrochemical Society 147(8), 3143 (2000).
- [3] D.R. Arndt, R.M. Azzam, J.M. Bennet et al. Appl. Opt. 5(11), 3571 (1984).
- [4] О.М. Бордун, І.М. Бордун, С.С. Новосад. Ukr. Fiz. Zhurn. 40(4), 298 (1995).
- [5] S.S. Yi, K.S. Shim, H.K. Yang et al. Appl. Phys. 87, 667 (2007).
- [6] B.F. Bilen'kij, R.Ja. Voloshhuk, Ju.V. Daniljuk. Opt. i spektr. 67(5), 1150 (1989).
- [7] A.S. Valeev. Opt. i spektr. 15(4), 500 (1963).

- [8] S.H.Wemple, V.Di.Domenico. Phys. Rev. B. 3(4), 1338 (1971).
- [9] V.N. Abramov, A.N. Ermoshkin, A.I. Kuznecov. FTT 25(6), 1703 (1983).
- [10] M.S. Tubbs. Phys. Status Solidi B. 41(7), K61 (1970).
- [11] S.S. Bacanov. Strukturnaja refraktometrija (Nauka, Moskva, 1976).
- [12] V.V. Sereberennikov, G.M. Jakunina, V.V. Kozik, A.N. Sergeev. Redkozemel'nye jelementy i ih soedinenie v jelektronnoj tehnikе (Izdatel's'vo Tomskogo Gosudarstvennogo Universiteta, Tomsk, 1979).
- [13] V.B. Glushkova. Polimorfizm okislov redkozemel'nyh jelementov (Nauka, Leningrad, 1976).
- [14] Seuk Joo Rhee, Jeffrey O. White, Sangwoon Lee, Haydn Che. J. Appl. Phys. 90(12), 6110 (2001).
- [15] M.G. Paton, E.N. Maslen. Acta Cryst. 19, 307 (1965).
- [16] Yen-Pei Fu. J. Mater. Sci. 42, 5165 (2007).

O.M. Bordun, I.V. Dovga, I.O. Bordun

Dispersion of the Refractive Index of Thin Y_2O_3 Films Obtained by Different Methods

*Ivan Franko Lviv National University, 1, Universytetska Str., Lviv, 79000, Ukraine,
e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua*

The dispersion of the refractive index of thin Y_2O_3 films, obtained by the method of the discrete evaporation and RF-sputtering in different atmospheres, is investigated. The dispersion curve in the visible region, irrespective of a production method, is mainly determined by the transition from the top of the valence band formed by the $2p$ -states of oxygen to the bottom of the conduction band formed by the $4d5s$ -states of yttrium. The parameters of the one-oscillator approximation are determined, the dispersion energy, ionicity degree and coordination number are calculated.

Keywords: thin film, yttrium oxide, dispersion, refractive index.