ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 3 (2012) С. 660-663

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 3 (2012) P. 660-663

УДК 535.32

ISSN 1729-4428

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 2*p*-станів кисню, що формують верхній заповнений рівень валентної зони, у дно зони провідності, утворене 4d5s-станами ітрію. Для досліджуваних плівок знайдені параметри одноосциляторної 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 просвітленні оптичних деталей використовуються одно- і багатошарові 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 υ-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 ^{0}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≡Iα3, що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок.

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

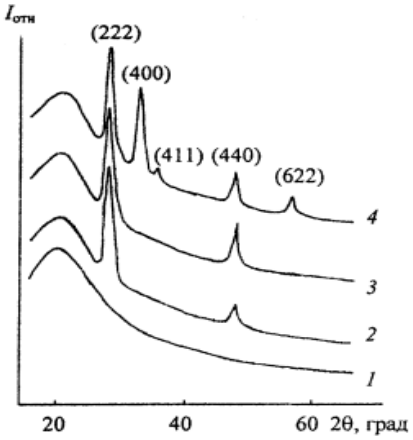

Рис. 1. Дифрактограми підкладки з плавленого кварцу (1) і тонких плівок Y_2O_3: III (2), II (3) і I (4), на підкладках з плавленого кварцу.

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 зельмерівською апроксимацією:

$$n^2\text{-}A=\frac{E_0E_d}{E_0^2\text{-}E^2}. \qquad (1)$$

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

$$E_d=\beta N_c Z_a n_e \qquad (2)$$

де N_c - координаційне число; Z_a- валентність аніона; n_e- 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

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

Плівка	A	E_0, еВ	E_d, еВ	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

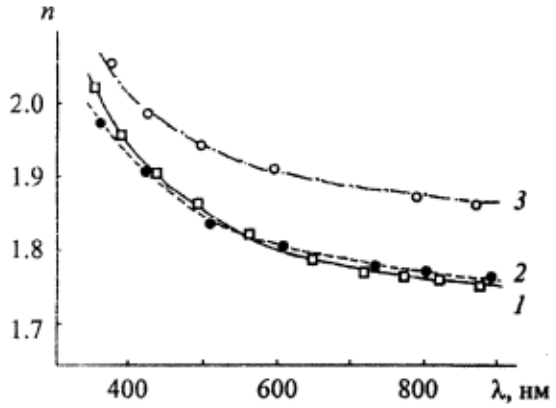

Рис. 2, Дисперсія показника заломлення тонких плівок: Y_2O_3 I (1), II (2), і III (3); точки – розрахунок по методиці [7], лінії – апроксимація по формулі (1).

Відмінність коефіцієнта А 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 спектральні області (6,5 - 12,0 еВ) 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 2*p*-станами кисню, у дно зони провідності, що утворюється 4*d*5*s*-станами ітрію. При цьому дно зони провідності в основному формується 4*d*-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 2*p*-зони в 4*d*5*s*-зону провідності.

За визначенням Туббса [10] ступінь іонності хімічного зв'язку $f_i = \sqrt{E_0 / E_d}$. 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_i, що властиво оксидам.

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

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

де X - електонегативність елемента. Враховуючи, що $X_0 = 0{,}35$ і $X_y = 1{,}2$, отримуємо $f_i = 0{,}64$.

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

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

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

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 кожний 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 2*p*-станів кисню, що формують верхні заповнений рівень валетної зони, на дно зони провідності, утвореної 4*d*5*s*-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] М.Е. Глобус, Б.В. Гринев. *Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы.* Акта, Харків 408 с. (2001).
[2] Sung Hee Cho, Seung Ho Kwon, Jae Soo Yoo et al. Cathodoluminescent Characteristics of a Spherical Y2O3:Eu Phosphor Screen for Field Emission Display Application // *Journal of The Electrochemical Society*, **147**(8) pp. 3143-3147 (2000).
[3] D.R. Arndt, R.M. Azzam, J.M. Bennet et al. // *Appl. Opt.*, **5**(11) pp. 3571-3582 (1984).
[4] О.М. Бордун, И.М. Бордун, С.С. Новосад. // *Укр. Физ. Журн.*, **40**(4) сс. 298-300 (1995).

[5] S.S. Yi, K.S. Shim, H.K. Yang at al. Improved cathodoluminescent characteristics of Y2O3:Eu3+ thin films by Li-doping // *Appl. Phys.* **87** pp. 667-671 (2007).
[6] Б.Ф. Биленький, Р.Я. Волощук, Ю.В. Данилюк. // *Опт. і спектр.*, **67**(5) сс. 1150-1153 (1989).
[7] А.С. Валеев. // *Опт. і спектр.*, **15**(4) сс. 500-535 (1963).
[8] S.H.Wemple, V.Di.Domenico. // *Phys. Rev. B.*, **3**(4) pp. 1338-1351 (1971).
[9] В.Н. Абрамов, А.Н. Ермошкин, А.И. Кузнецов. // *ФТТ*, **25**(6) сс. 1703-1710 (1983).
[10] M.S. Tubbs. // *Phys. Status Solidi B.*, **41**(7) K61-K64 (1970).
[11] С.С. Бацанов. *Структурная рефрактометрия*. Наука, Москва (1976).
[12] В.В. Серебренников, Г.М. Якунина, В.В. Козик, А.Н. Сергеев. *Редкоземельные элементы и их соединение в электронной технике*. Изд-во Томск. Гос. Ун-та, Томск (1979).
[13] В.Б. Глушкова. *Полиморфизм окислов редкоземельных элементов*. Наука, Ленинград (1976).
[14] Seuk Joo Rhee, Jeffrey O. White, Sangwoo Lee, Haydn Che. Growth and characterization of Y2O3:Eu on Si and yttria-stabilized zirconia // *J. Appl. Phys.*, **90**(12) pp. 6110-6113 (2001).
[15] M.G. Paton, E.N. Maslen. // *Acta Cryst.*, **19** pp. 307-310 (1965).
[16] Yen-Pei Fu. Preparation and characterization of Y2O3:Eu phosphors by combustion process // *J. Mate.r Sci.* **42** pp. 5165-5169 (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-spattering 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 2*p*-states of oxygen to the bottom of the conduction band formed by the 4*d*5*s*-states of yttrium. The parameters of the one-oscillator approximation are determined, the dispersion energy, ionicity degree and coordination number are calculated.

Key words: thin film, yttrium oxide, dispersion, refractive index.