

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ И МЕЖЗОННОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $Y_2O_3$

О. М. Бордун\*, И. О. Бордун, И. Н. Кофлюк,  
И. И. Кухарский, И. И. Медвидь

УДК 539.2

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2021-88-6-881-886>

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
Львов, Украина; e-mail: [oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)

(Поступила 13 июля 2021)

Исследован длинноволновый край полосы фундаментального поглощения тонких пленок  $Y_2O_3$ , полученных методом высокочастотного ионно-плазменного распыления. Показано, что при нанесении пленок в атмосфере аргона, кислорода или смеси данных газов край межзонного поглощения хорошо аппроксимируется эмпирическим правилом Урбаха. Для анализа экспериментальных результатов рассмотрены дифрактограммы полученных пленок и использована модель сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении. Использование данной модели позволяет определить радиус основного электронного состояния, радиус экранирования и среднеквадратичный потенциал в зависимости от атмосферы распыления.

**Ключевые слова:** оксид иттрия, тонкая пленка, край фундаментального поглощения.

The long-wavelength edge of the fundamental absorption band of thin  $Y_2O_3$  films obtained by radio-frequency ion-plasma sputtering is investigated. The edge of interband absorption after annealing of the films in an atmosphere of argon, oxygen, or a mixture of these gases is shown to be approximated well by the Urbach empirical rule. Diffractograms of the obtained films were studied and a model of a heavily doped or defective semiconductor in the quasi-classical approximation was used to analyze the experimental results. This model allows determining the radius of the basic electronic state, the screening radius, and the root-mean-square potential depending on the sputtering atmosphere.

**Keywords:** yttrium oxide, thin films, fundamental absorption edge.

**Введение.** Тонкие прозрачные пленки широко используются для просветления оптических деталей, изготовления интерференционных светофильтров и других многослойных систем. Значительное внимание уделяется оксидным пленкам, в том числе пленкам  $Y_2O_3$ , которые весьма стойки к оптической эрозии и механическим повреждениям [1, 2]. Кроме того,  $Y_2O_3$  является распространенной кристаллической матрицей люминофоров, в частности, активированной редкоземельными элементами, на основе которой реализуются перспективные тонкопленочные люминофоры [3—5]. При этом на оптические и люминесцентные свойства тонких пленок на основе  $Y_2O_3$  влияют методы получения, режимы нанесения и последующие технологические приемы, которые создают различную степень совершенства образцов. В настоящей работе исследован длинноволновый край полосы фундаментального поглощения тонких пленок  $Y_2O_3$  и проведен его анализ с использованием модели сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении. Пленки получены методом высокочастотного (ВЧ) ионно-плазменного распыления, которое приводит к осаждению наиболее однородных полупроводниковых и диэлектрических пленок [6].

## INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE RADIO-FREQUENCY SPUTTERING ATMOSPHERE ON THE DENSITY OF STATES AND INTERBAND LIGHT ABSORPTION IN THIN $Y_2O_3$ FILMS

О. М. Bordun\*, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid (Ivan Franko L'viv National University, L'viv, Ukraine; e-mail: [oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua))

**Методика эксперимента.** Тонкие пленки  $Y_2O_3$  толщиной 0.3—1.0 мкм на подложках из плавленного кварца  $\nu$ -SiO<sub>2</sub> получены ВЧ ионно-плазменным распылением в атмосфере 100 % кислорода, смеси молярного состава 50 % O<sub>2</sub>:50 % Ar и 100 % Ar в системе с использованием магнитного поля внешних соленоидов для компрессии и дополнительной ионизации плазменного столба. В качестве исходного сырья использован  $Y_2O_3$  марки ИтО-И. После нанесения пленок проведена их термообработка в воздушной атмосфере при 950—1000 °С. Рентгенодифракционные исследования показали наличие поликристаллической структуры пленок с преимущественной ориентацией в плоскости (222). Более детально дифрактограммы и их анализ для пленок на основе  $Y_2O_3$  описаны ранее в [7]. Спектры оптического пропускания исследуемых пленок измерены на спектрофлуориметре HORIBA FLUOROMAX-4P (Франция) при 295 К.

**Результаты и их обсуждение.** На основе измеренных спектров поглощения тонких пленок  $Y_2O_3$ , распыленных в различных атмосферах, установлено [8], что межзонное поглощение света в данных пленках описывается степенной зависимостью  $\alpha = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ , из которой определяется оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ . Для тонких пленок  $Y_2O_3$ , распыленных в атмосфере аргона,  $E_g = 5.77$  эВ, распыленных в смеси равных частей аргона и кислорода —  $E_g = 5.80$  эВ, в атмосфере кислорода —  $E_g = 5.90$  эВ. В [8] также оценена концентрация свободных носителей заряда в пленках  $Y_2O_3$  и предположена связь сдвига ширины запрещенной зоны при изменении атмосферы распыления с эффектом Бурштейна—Мосса.

Исследования спектральной зависимости  $\alpha(h\nu)$  в области  $E_g$  и более низких значений показывают, что она описывается эмпирическим правилом Урбаха [9] (рис. 1):

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{\sigma}{kT} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{h\nu_\phi} \ln \frac{h\nu_\phi}{2kT}, \quad (2)$$

где  $\alpha_0$ ,  $h\nu_0$  и  $\sigma_0$  — параметры аппроксимации;  $\sigma$  характеризует наклон зависимости  $\ln \alpha = f(h\nu)$  при соответствующей температуре;  $h\nu_\phi$  в ряде случаев соответствует средней энергии фононов, которые взаимодействуют с экситонами и дают основной вклад в формирование длинноволнового края полосы фундаментального поглощения.

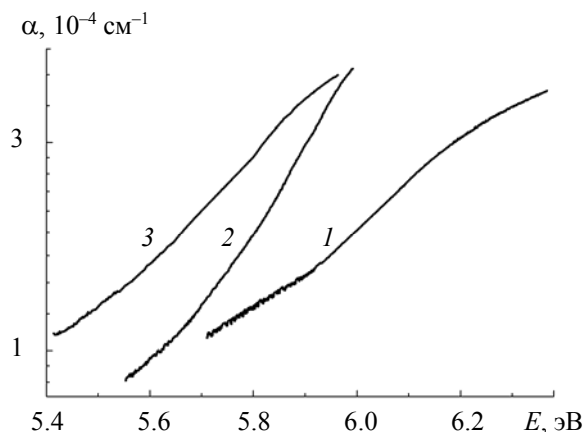


Рис. 1. Зависимость коэффициента близкраевого поглощения тонких пленок  $Y_2O_3$ , полученных ВЧ-распылением в атмосферах 100 % O<sub>2</sub> (1), 50 % O<sub>2</sub>:50 % Ar (2) и 100 % Ar (3) при 295 К, от энергии кванта падающего света

Экспоненциальная форма края наблюдается и при сильном легировании или дефектности полупроводников. В общем случае рассматривается экранированное кулоновское взаимодействие [10], которое возникает вследствие дефектности кристаллической структуры, включая в разряд дефектов и фононы. Поскольку пленки имеют поликристаллическую структуру, необходимо учитывать наличие структурных дефектов, среди которых важную роль играет поверхность. В этом случае область края поглощения аппроксимируется несколько измененным соотношением (1):

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{1}{\gamma} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (3)$$

где  $\gamma$  — параметр, характеризующий разупорядочение кристаллической решетки [10]:

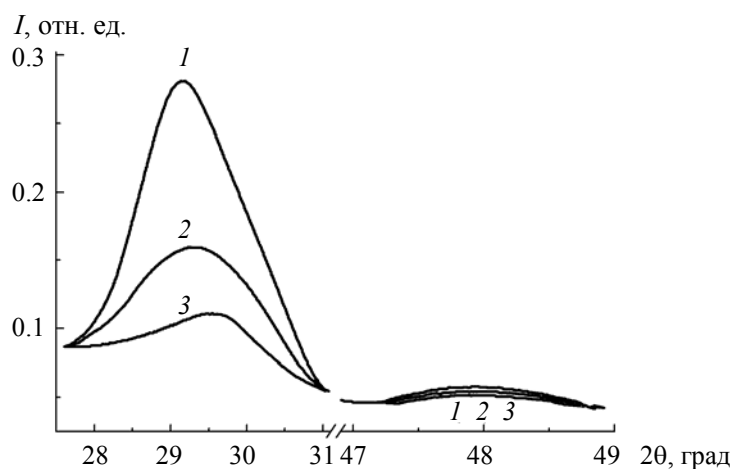
$$\frac{1}{\gamma} = \begin{cases} \sigma / kT, & \alpha \geq \alpha', \\ 1 / \gamma, & \alpha < \alpha', \end{cases} \quad (4)$$

здесь верхнее выражение описывает “фононное” разупорядочение, нижнее — “дефектное” за счет структурных дефектов (вакансий, дислокаций, примесей, поверхности). Поскольку измерения для всех типов пленок проводились при одинаковой температуре  $T = 295$  К (рис. 1), отличие в коэффициентах поглощения для пленок  $Y_2O_3$  при изменении атмосферы распыления в основном определяется нижним выражением (4), которое обусловлено особенностями структурных дефектов. Определив из рис. 1 параметр разупорядочения кристаллической решетки  $\gamma$ , можно сделать вывод, что наименьшая разупорядоченность наблюдается в тонких пленках  $Y_2O_3$ , распыленных в атмосфере 50 %  $O_2$ :50 % Ag. Так, определенный по наклону зависимости  $\ln \alpha = f(h\nu)$  при 295 К для пленок, распыленных в атмосфере кислорода, параметр  $\gamma = 0.38$  эВ, для распыленных в аргоне —  $\gamma = 0.32$  эВ, а для полученных в атмосфере 50 %  $O_2$ :50 % Ag —  $\gamma = 0.25$  эВ. Характерные значения  $\gamma$  для тонких пленок  $Y_2O_3$  приведены в табл. 1.

**Т а б л и ц а 1. Параметры квазиклассического приближения для описания краевого поглощения в тонких пленках  $Y_2O_3$**

Атмосфера распыления	$\gamma$ , эВ	$m^*/m$ [8]	$N$ , см <sup>-3</sup> [8]	$a$ , нм	$r_s$ , нм	$\Delta$ , эВ
100 % $O_2$	0.38	0.335	$1.38 \cdot 10^{18}$	0.91	2.3	$4.98 \cdot 10^{-2}$
50 % $O_2$ :50 % Ag	0.25	0.322	$1.34 \cdot 10^{17}$	0.95	2.1	$1.51 \cdot 10^{-2}$
100 % Ag	0.32	0.308		0.99		

Рассмотрим дифрактограммы тонких пленок  $Y_2O_3$ , нанесенных ВЧ-распылением в различных атмосферах (без дополнительного отжига на воздухе) (рис. 2). Как видно, дифракционный спектр содержит относительно широкую полосу в области  $2\Theta = 28$ — $31^\circ$ , которая обусловлена отражением рентгеновских лучей от плоскости (222). Для упорядоченной структуры  $Y_2O_3$   $2\Theta = 29.18^\circ$  [11]. При этом установлено, что добавление кислорода в состав атмосферы распыления приводит к сдвигу максимума отражения в сторону больших углов  $2\Theta$ . В случае распылительной атмосферы состава 50 %  $O_2$ :50 % Ag максимум дифракционной полосы наиболее близок к  $29.18^\circ$ , что, по-видимому, и определяет наименьшее значение  $\gamma$ , характеризующее разупорядочение кристаллической решетки в случае исследуемых составов атмосферы распыления.



**Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок  $Y_2O_3$ , полученных ВЧ-распылением (без термообработки) в атмосферах 100 % Ag (1), 50 %  $O_2$ :50 % Ag (2) и 100 %  $O_2$  (3)**

При ВЧ-распылении структура получаемых пленок зависит от ряда факторов, среди которых состав бомбардирующих ионов. При распылении в атмосфере аргона пленки характеризуются наличием кислородных вакансий. При наличии в распылительной атмосфере кислорода (в зависимости от его количества) определяющим в формировании пленок является заполнение кислородных вакансий, а при увеличении количества кислорода — создание дефектов, включающих в себя излишний кислород, вследствие взаимодействия кислорода в плазме с создаваемой пленкой оксида иттрия. В частности, при одинаковых условиях распыления мишени температура пленок  $Y_2O_3$  при напылении в атмосфере кислорода в  $\sim 1.5$  раза выше, чем при напылении в аргоне. Наиболее вероятно, что увеличение температуры вызвано ростом интенсивности бомбардировки создаваемой пленки ионами  $O^-$  [12].

Еще одной причиной высокой чувствительности структуры пленок  $Y_2O_3$  к содержанию кислорода в распылительной атмосфере может быть изменение свойств самой мишени при реактивном осаждении. Как показано [13], материал мишени распыляется вследствие прямой передачи импульса от ударяющего иона и получения поверхностным атомом энергии, а также благодаря процессу выделения энергии в поверхностной зоне мишени, когда упругие соударения внутренних атомов достаточны для излучения поверхностных частиц [14]. Большинство экспериментальных исследований, особенно при распылении диэлектриков и тугоплавких материалов, свидетельствуют в пользу механизма первого типа. Однако в реактивной среде существенное влияние на процесс распыления может оказывать и другой механизм [15]. При увеличении парциального давления кислорода в распылительной атмосфере наблюдается потемнение поверхности мишени оксида иттрия. Это свидетельствует об изменении состава и структуры поверхности мишени вследствие выделения энергии в поверхностной зоне мишени в результате физико-химических процессов с участием кислорода.

Таким образом, распыление мишени оксида иттрия происходит из-за выбивания поверхностных атомов вследствие прямой передачи импульса от бомбардирующего иона и в случае относительно высокой концентрации кислорода в распылительной атмосфере в результате эмиссии поверхностных атомов [16] за счет выделения энергии в поверхностной зоне мишени. В итоге, изменения в механизме распыления и интенсивная бомбардировка поверхности пленки отрицательными ионами кислорода приводят к изменению структуры пленок оксида иттрия, созданию большего числа дефектов, включающих в себя излишний кислород, что проявляется на дифрактограммах (рис. 2).

Исходя из модели сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении [17], плотность состояний, связанная с флуктуациями концентрации заряженных анионных вакансий, убывает в глубь запрещенной зоны по экспоненциальному закону:

$$\rho(E) = \frac{m^{*3/2} \Delta^{1/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \left( \frac{\Delta}{E} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{E^2}{\Delta^2} \right) \quad (5)$$

Здесь  $\Delta$  — среднеквадратичный потенциал, определяющий размытие зон из-за неупорядоченного расположения вакансий:

$$\Delta = \left( \frac{4\pi N r_s e^4}{\epsilon^2} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

$N$  — концентрация вакансий, а радиус экранирования

$$r_s = \frac{a}{2} \left( \frac{\pi}{3} \right)^{1/6} \frac{1}{(Na^3)^{1/6}} \quad (7)$$

и радиус основного состояния

$$a = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2}, \quad (8)$$

$m^*$  — эффективная масса носителей заряда,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость образца.

Физический смысл среднеквадратичного потенциала  $\Delta$  определяется тем, что среднеквадратичная флуктуация числа примесей или дефектов в объеме  $r_s^3$  порядка  $(N r_s^3)^{1/2}$ , а потенциальная энергия электрона в поле такой флуктуации  $\Delta \approx (e^2/\epsilon r_s)(N r_s^3)^{1/2}$ . Как показано в [17], основной вклад в среднеквадратичный потенциал  $\Delta$  дают флуктуации масштаба  $r_s$ . Энергия основного состояния в яме выше дна ямы на  $E_S = \hbar^2/m r_s^3$ .

Для нахождения величин (5)—(8) воспользуемся экспериментальными измерениями и результатами [8, 18]. В частности, необходимый для определения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon = n^2$  показатель преломления  $n$  определялся экстраполяцией зависимости  $n(h\nu)$ , найденной для области прозрачности и слабого поглощения [18], в исследуемую область 5.6—6.2 эВ. Эффективная масса свободных носителей заряда  $m^*$  для тонких пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в зависимости от состава распылительной атмосферы взята из [8]. Радиус основного состояния в тонких пленках  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в зависимости от атмосферы распыления изменяется от 0.91 нм для пленок, распыленных в кислороде, до 0.99 нм для пленок, распыленных в аргоне. Характерные значения  $a$  приведены в табл. 1. Боровский радиус  $a$  в полупроводниках может быть большим. По данным [17], в  $n\text{-InSb}$   $a \approx 60$  нм, хотя, согласно [19], в фианите  $0.9\text{ZrO}_2\text{-}0.1\text{Y}_2\text{O}_3$   $a = 0.4$  нм, а в тонких пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  в зависимости от условий термообработки  $a$  изменяется от 0.6 до 0.8 нм [20]. Полученные результаты близки к [19, 20], по-видимому, величины такого порядка характерны для оксидных соединений. Радиус экранирования  $r_s$  в тонких пленках  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при распылении в кислороде составляет 2.3 нм, при распылении в атмосфере, состоящей из равных частей кислорода и аргона, 2.1 нм. В обоих случаях  $r_s < a$ , однако в пленках  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , распыленных в кислороде, разница между  $r_s$  и  $a$  несколько больше.

Для нахождения  $\Delta$  воспользуемся значениями  $N$ , полученными в [8] для пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . С учетом того что для пленок оксида иттрия, распыленных в атмосфере кислорода,  $N = 1.38 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а для пленок, полученных в атмосфере 50 %  $\text{O}_2$ :50 %  $\text{Ar}$ ,  $N = 1.34 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , получаем для пленок, распыленных в кислороде,  $\Delta = 4.98 \cdot 10^{-2}$  эВ и для пленок, распыленных в атмосфере 50 %  $\text{O}_2$ :50 %  $\text{Ar}$ ,  $\Delta = 1.51 \cdot 10^{-2}$  эВ. В полупроводнике  $n\text{-GaAs}$ , согласно [17], в зависимости от концентрации вакансий  $\Delta = (1.5\text{—}4.7) \cdot 10^{-2}$  эВ, в фианите, согласно [19],  $\Delta = 7.22 \cdot 10^{-2}$  эВ и в пленках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , согласно [20], в зависимости от состава атмосферы термообработки  $\Delta = (4.78\text{—}23.30) \cdot 10^{-2}$  эВ. Как видно, полученные результаты хорошо согласуются с данными для других соединений.

**Закключение.** Показано, что длинноволновый край полосы межзонного поглощения в тонких пленках  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученных высокочастотным распылением в атмосфере аргона, кислорода и смеси молярного состава 50 %  $\text{O}_2$ :50 %  $\text{Ar}$ , хорошо описывается эмпирическим правилом Урбаха. Проанализированы дифрактограммы полученных пленок с использованием теоретических представлений, базирующихся на модели сильнолегированного или дефектного полупроводника в квазиклассическом приближении. Использование данной модели позволяет в зависимости от состава распылительной атмосферы определить радиус основного состояния, радиус экранирования и среднеквадратичный потенциал. Повышение количества кислорода в распылительной атмосфере уменьшает радиус основного состояния и одновременно приводит к увеличению радиуса экранирования и среднеквадратичного потенциала.

- [1] X. Yu, T. J. Marks, A. Facchetti. *Nature Mater.*, **15**, N 4 (2016) 383—396
- [2] N. Koslowski, R. C. Hoffmann, V. Trouillet, M. Bruns, S. Foro, J. J. Schneider. *RSC Adv.*, **9** (2019) 31386—31397
- [3] K. Vini, Ch. Adukkathayar Aparna, K. M. Nissamudeen. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **89**, N 3 (2020) 30301
- [4] L. Mariscal-Becerra, R. Vazquez-Arreguin, U. Balderas, S. Carmona-Tellez, H. Murrieta Sanchez, C. Falcony. *J. Appl. Phys.*, **121**, N 12 (2017) 125111
- [5] W. Wang, P. Zhu. *Opt. Express*, **26**, N 26 (2018) 34820—34829
- [6] Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман. *Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии*, Москва, Техносфера (2010).
- [7] O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. I. Kukharskyi, I. I. Medvid, Zh. Ia. Tsapovska, D. S. Leonov. *Nano-sist., Nanomater., Nanotehnol.*, **17**, N 2 (2019) 353—360
- [8] O. M. Бордун, И. О. Бордун, И. И. Кухарский. *Журн. прикл. спект.*, **82**, № 3 (2015) 380—385  
[O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky. *J. Appl. Spectr.*, **82**, N 3 (2015) 390—395]
- [9] M. V. Kurik. *Phys. Status Solidi A*, **8**, N 1 (1971) 9—45
- [10] Е. Джонсон. *Оптические свойства полупроводников. Полупроводниковые соединения типа  $\text{A}_3\text{B}_5$* , под ред. Р. Уиллардсона, А. Бира, Москва, Мир (1970) 166—277
- [11] C. de Mayrinck, R. L. Siqueira, J. Esbenshade, M. A. Schiavon, R. C. de Lima, H. P. Barbosa, S. J. L. Ribeiro, J. L. Ferrari. *J. Alloys Compound.*, **816** (2020) 152591

- 
- [12] **H. Kajikawa, Y. Fukumoto, S. Hayashi, K. Shibutani, R. Ogawa, Y. Kawate.** IEEE Transact. Magn., **27**, N 2 (1991) 1422—1425
- [13] **Г. Бетц, Г. Венер.** Распыление твердых тел ионной бомбардировкой, под ред. Р. Бериша, **2**, Москва, Мир (1986) 24—133
- [14] **K. Meyer, I. K. Schuller, C. M. Faiko.** J. Appl. Phys., **52**, N 9 (1981) 5803—5805
- [15] **H. Mase, T. Tanabe, G. Miyamoto.** J. Appl. Phys., **50**, N 5 (1979) 3684—3686
- [16] **Ch. Park, M. Bujor, H. Poppe.** Thin Solid Films, **113** (1984) 337—344
- [17] **А. Л. Эфрос.** Успехи физ. наук, **111** (1973) 451—482
- [18] **О. М. Бордун, И. О. Бордун, И. И. Кухарский.** Журн. прикл. спектр., **79**, № 6 (2013) 984—989  
[**O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky.** J. Appl. Spectr., **79**, N 6 (2013) 982—987]
- [19] **Н. Д. Довга.** Физ. электрон., № 33 (1986) 86—88
- [20] **О. М. Бордун, Б. О. Бордун, И. И. Кухарский, И. И. Медвидь.** Журн. прикл. спектр., **88**, № 2 (2021) 193—196 [**O. M. Bordun, B. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid.** J. Appl. Spectr., **88**, N 2 (2021) 257—260]