

О.М. Бордун, І.О. Бордун, І.М. Кофлюк, І.Й. Кухарський, І.І. Медвідь  
**Густина станів та міжзонне поглинання світла в тонких  
плівках  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$**

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,  
[oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)

Досліджено довгохвильовий край смуги фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ , одержаних методом дискретного випаровування у вакуумі. На основі його температурної залежності досліджено екситон-фононну взаємодію, що дало можливість інтерпретувати край поглинання як поглинання автолокалізованих екситонів. Для аналізу експериментальних результатів використано модель сильно легованого або дефектного напівпровідника в квазикласичному наближенні. Використання даної моделі дозволило оцінити радіус основного електронного стану  $a$ , радіус екранування  $r_s$  і концентрацію вільних носіїв заряду  $N$  у досліджуваних плівках.

**Ключові слова:** оксид ітрію, оксид скандію, тонка плівка, край фундаментального поглинання.

Подано до редакції 18.07.2021; прийнято до друку 4.01.2022.

## Вступ

Завдяки своїм оптичним та експлуатаційним властивостям тонкі плівки  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  є досить перспективними при просвітленні оптичних деталей, виготовленні оптичних світлофільтрів та інших багатошарових систем [1–3]. Оксиди Y і Sc мають ряд важливих спільних властивостей, в основі яких лежить їх кристалографічна ідентичність [4], а також подібність зовнішніх незаповнених електронних оболонок ( $3d^14s^1$  у Sc і  $4d^15s^1$  у Y). Хоча оптичні властивості цих плівок вивчалися і раніше [5–7], їх властивості в області краю фундаментального поглинання та особливості взаємодії екситонів з коливаннями кристалічної ґратки в даних плівках не досліджувались. У зв'язку з цим у даній роботі досліджується довгохвильовий край смуги фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$  і проводиться його аналіз з використанням моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні.

## І. Методика експерименту

Тонкі плівки  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$  товщиною 0.3–1.0 мкм на підкладках з плавленого кварцу ( $v\text{-SiO}_2$ ) одержано методом дискретного випаровування у вакуумі ( $10^{-6}$  Тор) з наступним відпалом на повітрі при  $1000^\circ\text{C}$ . Як вихідну сировину використано оксиди  $Y_2O_3$  марки ИтО-И та  $Sc_2O_3$  марки Е. Рентгенодифракційні дослідження виявили наявність полікристалічної структури плівок з переважною орієнтацією у площинах (222), (400) і (440). Характерні дифрактограми на прикладі плівок  $Y_2O_3$  наведено нами у [8]. Всі дифракційні максимуми ідентифікуються у відповідності з правилами добору просторової групи  $T_h^7$ , що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок.

Спектри поглинання вимірювались на фотометричній установці на базі монохроматора МДР-12 і реєструвались фотопомножувачем ФЭУ-18А, сигнал з якого через резонансний підсилювач і аналого-цифровий перетворювач інтерфейсу подавався на комп'ютер ІВМ/РС для запису спектру.

Плівки для вимірювання оптичного поглинання розташовувались у кріостаті, де температура змінювалась в межах 85–350 К. Одержані результати нормувались на спектральну чутливість установки. Для врахування відбивання і розсіювання світла вимірювання проводились для плівок різної товщини. Сканування довжин хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який керувався комп'ютером через блок управління.

## II. Результати і обговорення

Проведені нами спектральні дослідження показують, що в областях  $h\nu < 5.60$  eV для тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $h\nu < 5.80$  eV для тонких плівок  $Sc_2O_3$  спектральний хід коефіцієнта поглинання  $\alpha$  описується емпіричним правилом Урбаха [9]. Аналітично правило Урбаха записується виразом [10]:

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

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

де  $\alpha_0$ ,  $h\nu_0$  і  $\sigma_0$  – параметри апроксимації,  $\sigma$  – величина, що характеризує нахил залежності  $\ln \alpha = f(h\nu)$  для відповідної температури,  $h\nu_\phi$  – у ряді випадків відповідає середній енергії фононів, які взаємодіють з екситонами і дають основний вклад у край фундаментального поглинання. Сила екситон-фононної взаємодії  $g$  пов'язана з параметром апроксимації  $\sigma_0$  співвідношенням  $\sigma_0 = (2/3)g^{-1}$  [10].

Характерні спектри поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  у температурному інтервалі 85–300 К наведено на рис. 1 та рис. 2.

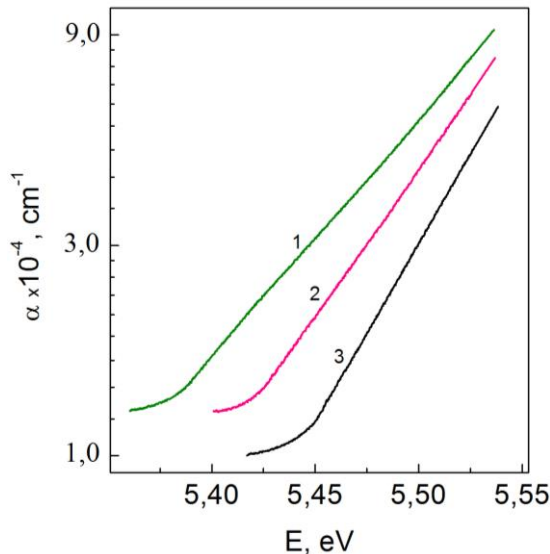


Рис. 1. Спектр крайового поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$ : T = 264 (1), 207 (2) і 110 К (3).

Відомо, що така форма краю поглинання виникає при помітній екситон-фононній взаємодії [10]. Характер і сила екситон-фононної взаємодії

визначають природу існуючих екситонних станів, а отже, і характер фізичних процесів, що протікають при утворенні екситонів.

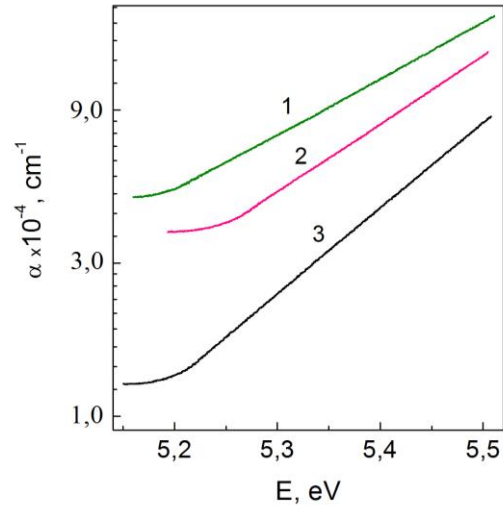


Рис. 2. Спектр крайового поглинання тонких плівок  $Sc_2O_3$ : T = 295 (1), 112 (2) і 85 К (3).

Експоненціальна форма краю фундаментального поглинання проявляється і при сильному легуванні або сильній дефектності зразків. У загальному випадку розглядається екранована кулонівська взаємодія [11], яка виникає внаслідок дефектності кристалічної структури, включаючи в розряд дефектів і фонони. Враховуючи, що досліджувані плівки мають полікристалічну структуру, при їх аналізі потрібно враховувати і наявність структурних дефектів. У такому випадку край поглинання апроксимується залежністю

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

де  $\gamma$  – параметр, що характеризує розупорядкування кристалічної ґратки [12]:

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

У виразі (4) верхній вираз описує “фононне” розупорядкування, нижній – “дефектне” за рахунок структурних дефектів (вакансій, дислокацій, домішок).

Отримані нами результати в температурному інтервалі 85–300 К показали, що спектральний хід залежності  $\alpha(h\nu)$  залишається аналогічним. Як видно з рис. 1 та рис. 2 спектральні залежності коефіцієнта поглинання в координатах  $\ln \alpha = f(h\nu)$  для відповідних плівок добре описуються лінійною залежністю. Точка перетину продовжень одержаних прямих дає можливість визначити параметри апроксимації  $\alpha_0$  і  $h\nu_0$ .

На основі визначених з графіка  $\ln \alpha = f(h\nu)$  значень  $\sigma$  для досліджуваних температур з (2) визначались  $h\nu_\phi$  і  $\sigma_0$ , які разом з  $\alpha_0$  і  $h\nu_0$  для відповідних плівок наведені в таблиці 1. Одержані значення ефективної енергії фононів  $h\nu_\phi$  у

Таблиця 1.

Параметри енергетичного спектру тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ .

Плівка	$\alpha_0, 10^4 \text{ cm}^{-1}$	$h\nu, \text{ eV}$	$h\nu_{\phi}, \text{ eV}$	$\sigma_0$	$g$	$g_{\text{деф}}$
$Y_2O_3$	1.35	5.58	0.028	0.12	5.56	1.01
$Sc_2O_3$	2.65	5.70	0.034	0.11	6.06	1.09

відповідності з [13] попадають на високоенергетичну межу фундаментальних фононних коливань, зумовлених трансляційним рухом поліедрів  $YO_6$  (або  $ScO_6$ ) та іонів металу, розташованих між поліедрами і більш слабо зв'язаних з атомами кисню.

Враховуючи, що при теоретичному обґрунтуванні правила Урбаха (3) як критерій автолокалізації приймається умова  $\sigma_0 < 1$  [10], на основі одержаних значень  $\sigma_0$  для даних плівок можна говорити про можливість авто локалізації екситонів у тонких плівках  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ . На основі одержаних значень  $\sigma_0$  визначено сумарну константу екситон-фононної  $g$  та екситон-дефектної взаємодії  $g_{\text{деф}}$ , значення яких також наведені у табл. 1. Визначення величини екситон-фононної взаємодії  $g$  проведено з урахуванням, що структурне розупорядкування кристалічної ґратки  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  в області досліджуваних температур є постійним. Відомо [14], що для напівпровідників  $g < 1$ , для лужно-галоїдних сполук  $g \geq 1$ . Це вказує на те, що домінуючим у визначенні  $g$  є ступінь іонності порівняно із ступінню ковалентності в  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ .

Виходячи з теоретичної моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні [15] густина станів, пов'язана з флуктуаціями концентрації заряджених аніонних вакансій, зменшується вглиб забороненої зони за експоненціальним законом

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

де  $\Delta$  – середньоквадратичний потенціал, що визначає розмиття зон внаслідок неупорядкованого розташування вакансій:

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

де  $N$  – концентрація вакансій, а радіус екранування

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

і радіус основного стану

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

$m^*$  – ефективна маса носіїв заряду,  $\epsilon$  – діелектрична проникливість зразка.

Фізичний зміст середньоквадратичного

потенціалу  $\Delta$  визначається тим, що середньоквадратична флуктуація числа домішок або дефектів в об'ємі  $r_s^3$  порядку  $(N r_s^3)^{1/2}$ , а потенціальна енергія електрона в полі такої флуктуації  $\Delta \approx (e^2/\epsilon r_s)(N r_s^3)^{1/2}$ . Як показано в [15], основний вклад у середньоквадратичний потенціал дають флуктуації масштабу  $r_s$ . Енергія основного стану в ямі вища від дна ями на величину порядку  $E_s = \hbar^2/m r_s^2$ .

Для знаходження величин, що входять у вирази (5)–(8) скористаємось результатами попередніх досліджень [16, 17]. Зокрема, необхідні для визначення діелектричної проникливості  $\epsilon = n^2$  величини показника заломлення  $n$  визначались екстраполяцією залежності  $n(h\nu)$ , визначеної для області прозорості і слабого поглинання [16] в досліджувану область енергій. Значення ефективної маси вільних носіїв заряду  $m^* = 0.388$  в тонких плівках  $Y_2O_3$  та  $m^* = 0.438$  в тонких плівках  $Sc_2O_3$  взяті нами з [17]. Приймаючи згідно з [18], що параметр розупорядкування кристалічної ґратки  $\gamma \approx \Delta$ , оцінюємо параметри квазикласичної моделі зміни густини станів.

Аналізуючи отримані результати, потрібно відзначити, що борівський радіус  $a$  в напівпровідниках може бути достатньо великим. Так, згідно з результатами [15] в  $n\text{-InSb}$  радіус  $a \approx 60$  нм, хоча згідно з [18] у фаніті  $0.9ZrO_2\text{-}0.1Y_2O_3$  радіус  $a = 0.4$  нм, а згідно з [19] в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2O_3$ , залежно від атмосфери термообробки  $a$  змінюється від 0.6 до 0.8 нм. Одержані нами значення досить близькі до результатів [18, 19] і величини такого порядку найімовірніше характерні для оксидних сполук. Характерно, що для тонких плівок  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  радіус екранування  $r_s$  в досліджуваному інтервалі температур  $r_s > a$ , і для плівок  $Y_2O_3$  дана різниця є дещо більшою.

Отримані нами результати величин середньоквадратичного потенціалу  $\Delta$  досить добре узгоджується з результатами дослідження інших оксидних сполук. Зокрема, згідно з [18] у фаніті  $\Delta = 7.22 \times 10^{-2}$  еВ, а згідно з [19] у тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2O_3$  величина  $\Delta$  залежно від умов одержання змінюється від  $4.78 \times 10^{-2}$  еВ до  $23.30 \times 10^{-2}$  еВ. При цьому дана величина для тонких плівок  $Sc_2O_3$  більш ніж у два рази перевищує значення  $\Delta$  для тонких плівок  $Y_2O_3$ .

Оцінені нами величини концентрації вільних носіїв заряду  $N$  свідчать, що при зростанні температури дана величина зростає як у плівках  $Y_2O_3$ , так і плівках  $Sc_2O_3$ . При цьому у плівках  $Y_2O_3$  ця тенденція проявляється сильніше. Відомо [20], що в сильно легованих чи дефектних, вироджених напівпровідниках концентрація носіїв заряду

Таблиця 2.

Параметри моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні для тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ .

Плівка	T, K	$\Delta$ , eV	$N$ , $cm^{-3}$	$r_S$ , nm	$a$ , nm
$Y_2O_3$	264	$3.28 \times 10^{-2}$	$1.51 \times 10^{18}$	1.4	0.9
	207	$2.97 \times 10^{-2}$	$7.59 \times 10^{17}$	1.6	
	110	$2.65 \times 10^{-2}$	$5.77 \times 10^{17}$	1.7	
$Sc_2O_3$	295	$7.98 \times 10^{-2}$	$7.44 \times 10^{18}$	1.0	0.7
	112	$6.21 \times 10^{-2}$	$4.85 \times 10^{18}$	1.0	
	85	$5.74 \times 10^{-2}$	$4.03 \times 10^{18}$	1.1	

становить від  $10^{16}$  до  $10^{18}$   $cm^{-3}$ . Іноді спостерігаються концентрації до  $10^{20}$   $cm^{-3}$ . Отримані нами значення  $N$  свідчать, що для тонких плівок  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  наявна така концентрація вільних носіїв заряду, яка характерна для сильно легованих або дефектних вироджених напівпровідників, для яких характерне використане нами квазикласичне наближення.

## Висновки

Дослідження температурної залежності краю фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$  показали, що в них спектральних хід коефіцієнта поглинання добре описується емпіричним правилом Урбаха. Встановлено наявність сильної екситон-фононої взаємодії, що зумовлює появу на краю фундаментального поглинання локалізованих екситонних станів, утворення яких проходить шляхом захоплення екситонів локальними деформаціями кристалічної ґратки. Для пояснення експериментальних даних використано теоретичні уявлення, які базуються на моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні. Використання даної моделі дозволило оцінити радіус основного стану  $a$ , радіус екранування  $r_S$  і концентрацію вільних носіїв заряду у досліджуваних

плівках. Показано, що при переході від плівок  $Y_2O_3$  до  $Sc_2O_3$  відбувається зменшення радіуса основного стану  $a$  і радіуса екранування  $r_S$  і зростання концентрації вільних носіїв заряду  $N$ .

**Бордун О. М.** – доктор фіз.-мат. наук, професор, завідувач кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Бордун І. О.** – канд. фіз.-мат. наук, інженер кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Кофлюк І. М.** – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Кухарський І. Й.** – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

**Медвідь І. І.** – канд. фіз.-мат. наук, асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки та комп'ютерних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [1] T. Wiktorczyk, P. Bieganski and J. Serafiniczuk, *Optical Materials* 59, 150 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.012>.
- [2] M.S. Lebedev, V.N. Kruchinin, M.Yu. Afonin, I.V. Korolkov, A.A. Saraev, A.A. Gismatulin and V.A. Gritsenko, *Applied Surface Science* 478, 690 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.288>.
- [3] Ch. Hua, Ch. Li, J. Guo, X. Yan, J. Liu, L. Chen, J. Wei and L. Hei, *Surface & Coatings Technol.* 320, 279 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.004>.
- [4] H.N. Hersh, *Phys. Rev.* 148 (2), 928 (1966) <https://doi.org/10.1103/PhysRev.148.928>.
- [5] D. F. Bezuidenhout and R. Pretorius, *Thin Solid Films* 139(2), 121 (1986); [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90330-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90330-5).
- [6] V.H. Mudavakkat, V.V. Atuchin, V.N. Kruchinin, A. Kayani and C.V. Ramana, *Optical Materials* 34(5), 893 (2012); <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.027>.
- [7] O. M. Bordun & I. M. Bordun, *J. Appl. Spectrosc.* 64(5), 663 (1997); <https://doi.org/10.1007/BF02675330>.
- [8] O. M. Bordun, I. O. Bordun and I. Yo. Kukharsky, *J. Appl. Spectrosc.* 79(6), 982 (2013); <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9711-x>.
- [9] F. Urbach, *Phys. Rev.* 92(5), 1324 (1953); <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>.
- [10] M.V. Kurik, *Phys. Stat. Sol. A* 8(1), 9 (1971); <https://doi.org/10.1002/pssa.2210080102>.
- [11] E. Johnson, *Optical properties of semiconductors. Semiconductor compounds of the A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> type* (Mir, Moskva, 1970) (in Russian).
- [12] M.M. Batenchuk, L.G. Volzhenskaya, Yu.V. Zorenko and M.V. Pashkovsky, *Phys. electron.* 29, 32 (1984) (in Russian).

- [13] A. Anderson, Application of Raman spectra (Mir, Moskva, 1977) (in Russian).
- [14] M.V. Couric, Fiz. Tverd. Tela 33(2), 615 (1991) (in Russian).
- [15] A.L. Efros, Uspechi Fizicheskich Nauk 111, 451 (1973) (in Russian).
- [16] O.M. Bordun, Phys. and Chem. of Solids 1 (2), 235 (2000) (in Ukrainian).
- [17] O. M. Bordun, I. O. Bordun and I. Yo. Kukharsky, J. Appl. Spectrosc. 82(3), 390 (2015); <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0118-8>.
- [18] N. D. Dovga, Phys. electron. 33, 86 (1986) (in Russian).
- [19] O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.Yo. Kukharsky and I.I. Medvid, J. Appl. Spectrosc. 88(2), 257 (2021); <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01166-8>.
- [20] B.F. Ormont, Introduction to Physical Chemistry and Crystal Chemistry of Semiconductors (Vysshaya shkola, Moskva, 1973) (in Russian).

O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid

## Density of states and interband light absorption in $Y_2O_3$ and $Sc_2O_3$ thin films

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, [oleh.bordun@lnu.edu.ua](mailto:oleh.bordun@lnu.edu.ua)

The long-wavelength edge of the fundamental absorption band of thin  $Y_2O_3$  and  $Sc_2O_3$  films obtained by the method of discrete evaporation in vacuum is investigated. On the basis of its temperature dependence, the excitons - phonon interaction is investigated, which made it possible to interpret the absorption edge as the absorption of self-trapped excitons. To analyze the experimental results, we used a model of a heavily doped or defective semiconductor in the quasi-classical approximation. The use of this model made it possible to estimate the radius of the ground electronic state  $a$  and the screening radius  $r_s$  and the concentration of free charge carriers  $N$  in the films under study.

**Keywords:** yttrium oxide, scandium oxide, thin film, fundamental absorption edge.