

# СПЕКТРОЕЛІПСОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК СИСТЕМИ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$

**О.Т. Нагусько, І.П. Студеняк**

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Підгірна, 46

Проведено еліпсометричні та спектрометричні дослідження тонких плівок системи  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ . Одержано дисперсійні залежності показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції за допомогою оптико-рефрактометричного синтезу спектрів пропускання. Для опису та аналізу дисперсійних залежностей показників заломлення використано оптико-рефрактометричне співвідношення. Вивчено концентраційну поведінку ширини оптичної псевдощілини та показників заломлення тонких плівок системи  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ . Досліджено вплив композиційного розупорядкування на край оптичного поглинання тонких плівок.

## ВСТУП

Діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ), діоксид цирконію ( $\text{ZrO}_2$ ) та діоксид гафнію ( $\text{HfO}_2$ ) належать до матеріалів, які інтенсивно досліджуються завдяки своїй твердості, високій хімічній стабільності та відмінним діелектричним властивостям (наприклад, [1, 2]). Вони характеризуються високою прозорістю від УФ- до ІЧ-областей спектра, відносно високими значеннями показників заломлення та високою стійкістю до дії лазерного випромінювання (наприклад, [3–5]). Внаслідок цього вони застосовуються як сильно заломлюючі матеріали, разом з слабо заломлюючим  $\text{SiO}_2$ , у ролі багат шарових покриттів, включаючи захисні антивідбиваючі покриття, розщеплювачів променів, дзеркал та поляризаторів для лазерних резонаторів (наприклад, [1, 2, 6, 7]).

Крім того, тонкі плівки  $\text{TiO}_2$  ефективно використовуються у ролі функціональних елементів електрохромних пристроїв, комірок сонячних елементів, газових сенсорів тощо [8–11]. Окрім того, плівки  $\text{TiO}_2$  належать до важливих фотокаталітичних матеріалів завдяки низькій робочій температурі, низькій вартості та відносно низькій енергії споживання [12–14].

Слід зазначити, що тонкі плівки  $\text{ZrO}_2$  також застосовуються як бар'єрні шари для надпровідників [15], біомедичні покриття [15, 16], газові сенсори [17] та компоненти твердотільних оксидних паливних комірок [18]. Більше того,  $\text{ZrO}_2$  стабілізований  $\text{Y}_2\text{O}_3$  є одним із кращих твердих

електролітів [19, 20]. Оптичні властивості плівок  $\text{TiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$ , отриманих при різних умовах нанесення, досліджувалися в роботах [12, 21–23]. Встановлено, що система  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  характеризується вищою фотокаталітичною активністю, ніж чистий  $\text{TiO}_2$  [24]. Структура та люмінесцентні властивості нанокристалів  $x\text{TiO}_2(1-x)\text{ZrO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ), отриманих золь-гельним методом, досліджувалися в [25].

В останні роки  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{HfO}_2$  інтенсивно досліджуються з метою використання у ролі елементів для польових транзисторів типу метал-оксид-напівпровідник та конденсаторів для елементів динамічної пам'яті [26–36]. Крім того, завдяки високій діелектричній постійній, великій ширині забороненої зони, низькому значенню струму втрат та високій термічній стабільності  $\text{ZrO}_2$  та  $\text{HfO}_2$  розглядаються як потенціальні замітники для  $\text{SiO}_2$ . На сьогоднішній день розроблено різноманітні методи нанесення цих діелектричних матеріалів з високим значенням діелектричної проникності, включаючи хімічне осадження та фізичні методи напылення.

Оптичні параметри об'ємних широкозонних оксидів  $\text{HfO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  досліджувалися в роботах [2, 20, 37]. Результати дослідження коливних спектрів об'ємних кристалічних твердих розчинів системи  $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$  представлено в роботі [38]. Спектри пропускання світла, значення показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції тонких плівок  $\text{HfO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$ , отриманих за допомогою

метода нанесення атомарних шарів, зольгельним методом, електронно-променевим напиленням та напиленням за допомогою іонного пучка, наведено в роботах [21-23, 39-43].

Таким чином, тонкі плівки системи  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$  є перспективними матеріалами для багатьох оптоелектронних пристроїв, в тому числі багатошарових діелектричних покриттів оптичних елементів для лазерної інженерії. Для їх розробки та створення необхідні відомості про оптичні та рефрактометричні параметри тонких плівок на їх основі. Дана робота присвячена еліпсометричним та спектрометричним дослідженням показників заломлення та їх дисперсійних залежностей, вивченню концентраційної поведінки показників заломлення та ширини оптичної псевдощільності тонких плівок системи  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ .

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Плівки були нанесені на підкладку з кварцового скла електронно-променевим напиленням, тонкі плівки мали товщину 0.4–0.6 мкм. Структура нанесених плівок вивчалася за допомогою рентгенодифракційних досліджень; рентгенодифракційні спектри свідчать, що отримані плівки були аморфними. Температура підкладки складала 200-300 °С, використовувалася стандартна швидкість напилення (~1-2 нм/с). Використовувалися високо чисті вихідні матеріали, склад плівок контролювався за допомогою хімічного аналізу.

Еліпсометричні параметри вимірювалися при кімнатній температурі за допомогою лазерного еліпсометра ЛЕФ-3М ( $\lambda=632.8$  нм). Кут падіння вимірювався з точністю  $\pm 0.5'$ , еліпсометричні кути – з точністю  $\pm 1.0'$ , показники заломлення визначалися з точністю  $\pm 5 \times 10^{-5}$ . Розроблена еліпсометрична програма дозволяє розраховувати комплексні показники заломлення підкладки  $N_2=n_2-ik_2$  ( $n_2$  та  $k_2$  – дійсний показник заломлення та коефіцієнт екстинкції підкладки, відповідно) та тонкої плівки  $N_1=n_1-ik_1$  ( $n_1$  та  $k_1$  – дійсний показник заломлення та коефіцієнт екстинкції

плівки, відповідно), а також товщину плівки  $d$  за експериментально визначеними еліпсометричними кутами  $\psi$  та  $\Delta$  при різних кутах падіння з послідовним чисельним розв'язком основного еліпсометричного рівняння [44].

Спектри пропускання  $T(\lambda)$  тонких плівок досліджувалися при кімнатній температурі за допомогою ґраткового монохроматора МДР-3. Комп'ютерна обробка інтерференційних спектрів пропускання дозволила розрахувати дисперсійні залежності показників заломлення по відомим значенням порядків максимумів та мінімумів інтерференції. Крім того, експериментальні спектри пропускання використовувалися для одержання спектральних залежностей коефіцієнтів екстинкції  $k(\lambda)$  та проведення зворотнього синтезу спектрів пропускання на основі розрахованих значень  $n(\lambda)$  та  $k(\lambda)$  [45].

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

*Тонкі плівки системи  $\text{TiO}_2\text{-HfO}_2$ .* Для визначення оптичних констант був використаний комбінований метод, що враховує результати еліпсометричних та інтерференційних спектрометричних вимірювань. Проведені еліпсометричні дослідження дозволили отримати значення показників заломлення  $n_L$ , коефіцієнтів екстинкції  $k_L$  на довжині хвилі  $\lambda=632.8$  нм та товщини  $d$  тонких плівок (показники заломлення та значення товщин плівок наведено в таблиці 1). За допомогою спектрометричних досліджень були отримані спектри пропускання  $T(\lambda)$  в інтервалі 0.3-1.5 мкм, які мають вигляд, проілюстрований на рис. 1 на прикладі тонкої плівки  $\text{TiO}_2$ . Експериментальні спектри пропускання використовувалися як для розрахунку дисперсійних залежностей показників заломлення  $n$  за відомою товщиною плівки (отриманою за результатами еліпсометричних досліджень) та відомими номерами порядків всіх інтерференційних максимумів та мінімумів (див. вставку до рис. 1), так і для розрахунку дисперсійних залежностей коефіцієнтів екстинкції  $k$  (див. вставку до рис. 1) та коефіцієнтів поглинання  $\alpha$ .

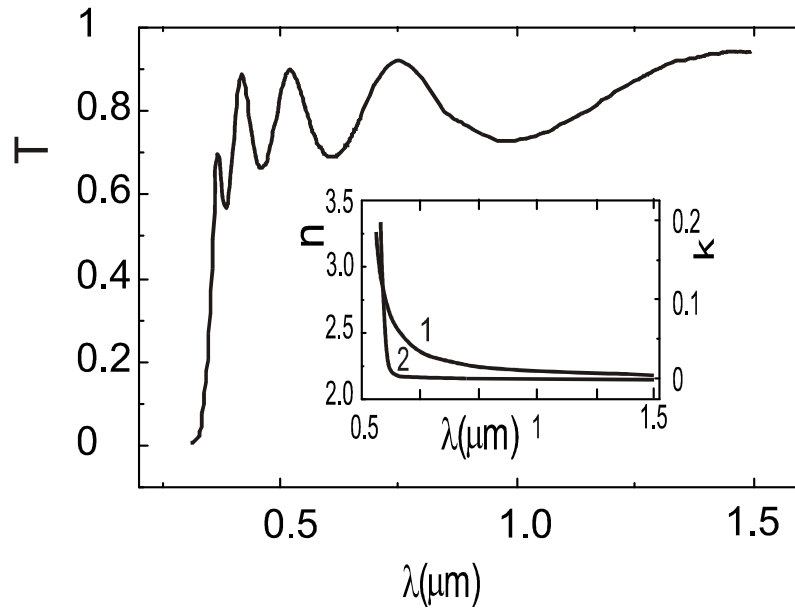


Рис. 1. Спектральна залежність коефіцієнта пропускання для тонкої плівки  $\text{TiO}_2$  при кімнатній температурі. На вставці наведено дисперсійні залежності показника заломлення  $n$  (1) та коефіцієнта екстинкції  $k$  (2).

Дисперсійні залежності  $n(\lambda)$ , отримані за допомогою вищезгаданих еліпсометричних та спектрометричних досліджень, наведено на рис. 2. Слід зазначити, що дисперсія показників заломлення, як правило, описується відомим співвідношенням Зельмейера. Однак, більш глибоку фізичну інтерпретацію дисперсійних залежностей показників заломлення можна отримати на основі взаємозв'язку показника заломлення та ширини забороненої зони. У літературі відомий цілий ряд такого роду емпіричних та напівемпіричних співвідношень [46–52]. Серед них слід виділити, в першу чергу, добре відомі емпіричні співвідношення Мосса ( $n_\infty^4 E_g = 95$  еВ [46] або  $n_\infty^4 E_g = 107$  еВ [47]) та Пенна [48]

$$n_\infty^2 - 1 = E_{pv}^2 / E_g^2, \quad (1)$$

де  $n_\infty$  – показник заломлення у довгохвильовій області спектру,  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $E_{pv}$  – енергія плазмових коливань валентних електронів. У роботах Уемпла та Ді Доменіко [49, 50] було зроблено спробу теоретично встановити взаємозв'язок між показником

заломлення та шириною забороненої зони і отримано співвідношення

$$(n_\infty^2 - 1)E_t \approx \frac{2}{3} \beta N_c Z_a N_e, \quad (2)$$

де  $E_t \approx E_g$ ;  $N_c$  – координаційне число;  $Z_a$  – формальна хімічна валентність аніона;  $N_e$  – загальне число валентних електронів на аніон;  $\beta$  – константа, яка дорівнює  $0.37 \pm 0.04$  еВ для ковалентних та  $0.26 \pm 0.04$  еВ для іонних кристалів. Пізніше [51, 52] Равіндра з співавторами запропонували інше емпіричне співвідношення

$$n_\infty = 4.084 - 0.62 E_g. \quad (3)$$

Перераховані вище співвідношення достатньо точно описують взаємозв'язок між  $E_g$  та  $n$  для відповідних класів напівпровідникових матеріалів. Однак, вони не дають можливості описати дисперсійну залежність показника заломлення. Цього недоліку позбавлене оптико-рефрактометричне (ОР) співвідношення Борця А.Н. [53], яке дає змогу описати дисперсійну залежність показника заломлення на основі його взаємозв'язку з

шириною оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та енергією плазових коливань валентних електронів  $E_{pv}$  як

$$\frac{1}{3} \frac{n^2(h\nu) + 2}{n^2(h\nu) - 1} = \left(\frac{\eta_s}{2}\right)^s \left(1 + \frac{E_g^*}{E_{pv}}\right)^s - \left(\frac{h\nu}{E_s}\right)^s, \quad (4)$$

де  $E_{pv} = 28.82\sqrt{n_v\rho/\mu}$ ,  $n_v$  – число валентних електронів на формульну одиницю,  $\rho$  – густина,  $\mu$  – молярна маса;  $\eta_s$  та  $E_s$  – підгоночні параметри;  $s=2$  для

середньої та  $s=3$  для високоенергетичної частин області прозорості. Оптико-рефрактометричні параметри, які добре описують експериментальні дисперсійні залежності показників заломлення, наведено у таблиці 1, а розраховані за формулою (4) дисперсійні криві – на рис. 2.

Для одержання спектрів краю поглинання та визначення ширини оптичної псевдощілини було проведено ОР-синтез спектрів пропускання.

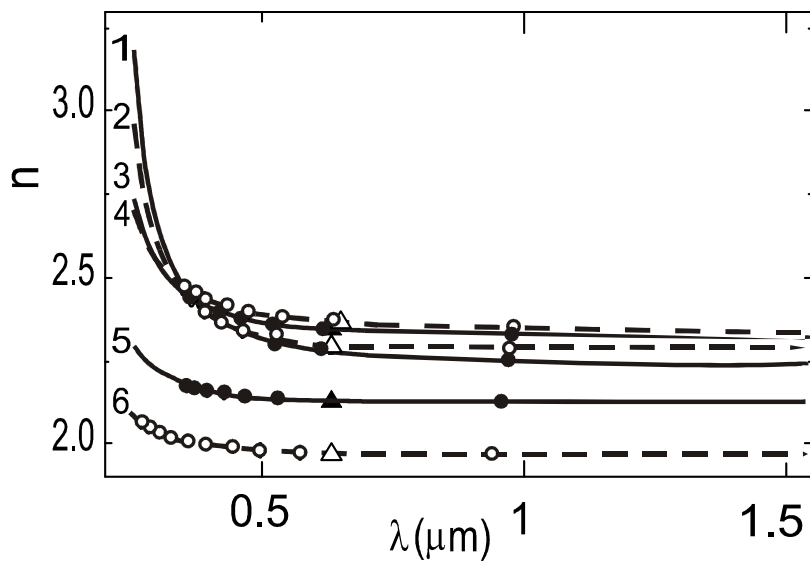


Рис. 2. Дисперсійні залежності показників заломлення при кімнатній температурі для тонких плівок  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{Hf}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_2$  (2),  $\text{Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$  (3),  $\text{Hf}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$  (4),  $\text{Hf}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$  (5) та  $\text{HfO}_2$  (6). Експериментальні значення показників заломлення, отримані з аналізу інтерференційних спектрів пропускання, наведені темними (1, 3, 5) та світлими (2, 4, 6) кільцями. Розрахункові значення показників заломлення, отримані за допомогою ОР-співвідношення, наведені суцільними (1, 3, 5) та пунктирними (2, 4, 6) лініями. Трикутниками позначено значення  $n_L$ , отримані за результатами еліпсометричних досліджень на довжині хвилі  $\lambda=632.8$  нм.

ОР-синтез [54] відрізняється від звичайного зворотнього синтезу [45] в першу чергу тим, що використовується ОР співвідношення (4) для опису дисперсійних залежностей  $n(\lambda)$ , а також алгоритм розділення крайового  $k_{edge}(h\nu)$  та фонового  $k_{back}(h\nu)$  поглинання:

$$k(h\nu) = k_{back}(h\nu) + k_{edge}(h\nu) = C(h\nu)^p + \frac{0.124}{4\pi\hbar\nu} \exp\left(\frac{h\nu - E_g^*}{w}\right), \quad (5)$$

де  $C$  і  $p$  – параметри, які визначаються при згладжуванні фонові компоненти поглинання у області прозорості;  $E_g^*$  – ширина оптичної псевдощілини;  $w$  – енергетична ширина експоненціального краю поглинання, яка отримується шляхом лінійного згладжування залежності

$$\lg \frac{\alpha_{edge}(h\nu)}{10^3} = \frac{1}{w} h\nu - \frac{E_g^*}{w}. \quad (6)$$

Слід зазначити, що значення  $E_g^*$  відповідає енергетичному положенню експоненціаль-

ного краю поглинання при значенні коефіцієнта поглинання  $\alpha = 10^3 \text{ см}^{-1}$  [55, 56]. Поняття ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$ , як правило, використовується в твердих тілах, коли прямі дозволені оптичні переходи маскуються експоненціальними “хвостами” поглинання, спричиненими різними типами розупорядкування [56].

У запропонованій фізичній моделі фонове поглинання  $k_{back}(h\nu)$  визначається об’ємною екстинкцією, що характеризується параметром  $p$ , який, наприклад, рівний 3 у випадку релєвського розсіювання ( $I_{scat} \propto \lambda^{-4}$ ).

Проведені дослідження дозволили встановити характер концентраційної поведінки  $n$  і  $E_g^*$  (рис. 3). Із збільшенням значення  $x$  в тонких плівках  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  спостерігається суттєве зменшення  $E_g^*$  від 4.86 еВ для  $\text{HfO}_2$  до 3.21 еВ при  $x=0.15$ , після чого має місце слабе зростання  $E_g^*$  до величини 3.33 еВ при  $x=0.33$ , а потім – тенденція до невеликого зменшення  $E_g^*$  при збільшенні  $x$  (табл. 1). Навпаки,

показник заломлення тонких плівок різко зростає від  $n=1.972$  для  $\text{HfO}_2$ , досягає максимального значення  $n=2.368$  (при  $x=0.33$ ), а потім повільно зменшується до  $n=2.281$  для  $\text{TiO}_2$  (табл. 1). Слід зазначити, що значення показників заломлення для плівок  $\text{HfO}_2$  та  $\text{TiO}_2$ , отриманих за результатами еліпсометричних досліджень (табл. 1), добре узгоджуються з результатами робіт, в яких вивчалися рефрактометричні властивості плівок, отриманих за різними технологіями при різних умовах (наприклад, показник заломлення для плівок  $\text{HfO}_2$  складає  $n=1.93-2.1$ , для плівок  $\text{TiO}_2$  –  $n=2.05-2.3$  [3, 39-42, 57]). Значення ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  (табл. 1) близькі, але дещо відрізняються від типових для плівок  $\text{HfO}_2$  та  $\text{TiO}_2$  (наприклад, значення ширини оптичної псевдощілини для плівок  $\text{HfO}_2$  складають 5.0-5.33, для плівок  $\text{TiO}_2$  – 3.1-3.18 [40, 57]). Ця різниця може бути викликана, як це буде показано пізніше, різними підходами до визначення значень ширини забороненої зони та ширини оптичної псевдощілини.

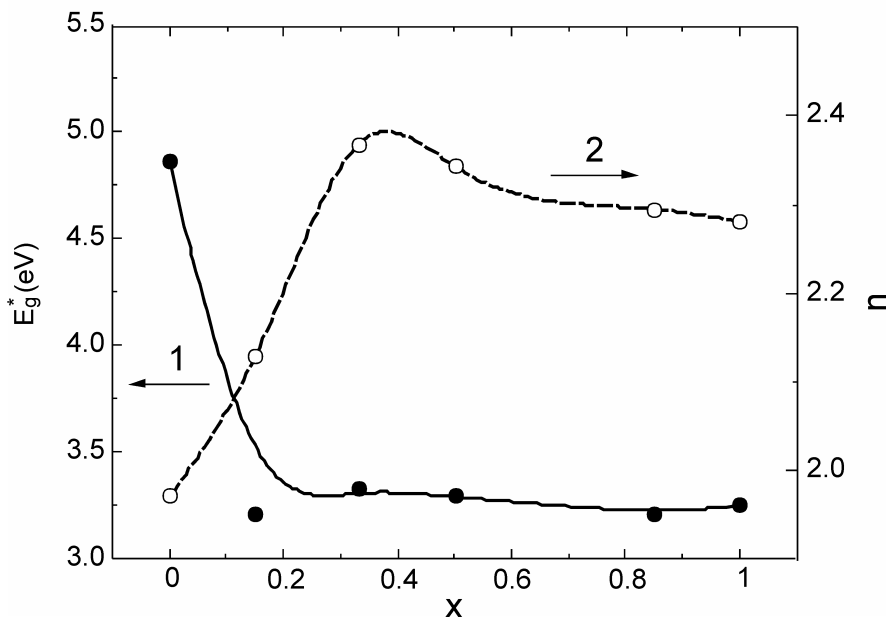


Рис. 3. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  (1) та показника заломлення  $n_L$  (2) (при  $\lambda=632.8 \text{ нм}$ ) при кімнатній температурі для плівок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ .

**Ширина оптичної псевдощілини  $E_g^*$ ; показник заломлення  $n_L$  при  $\lambda=632.8$  нм, отриманий за результатами елпсометричних досліджень; енергія плазмових коливань валентних електронів  $E_{pv}$  та підгоночні параметри  $E_2, E_3, \eta_2, \eta_3$  в (4) для плівок**

**$\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$**

Плівка	$d$ (мкм)	$E_g^*$ (eВ)	$n_L$	$E_{pv}$ (eВ)	$E_2$ (eВ)	$E_3$ (eВ)	$\eta_2$	$\eta_3$
$\text{HfO}_2$	0.439	4.86	1.972	24.80	20.8	13.6	1.387	1.471
$\text{Hf}_{0.85}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_2$	0.425	3.21	2.130	25.74	20.1	13.0	1.407	1.516
$\text{Hf}_{0.67}\text{Ti}_{0.33}\text{O}_2$	0.426	3.33	2.368	26.86	19.2	12.2	1.333	1.462
$\text{Hf}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$	0.431	3.29	2.343	26.39	18.4	11.5	1.340	1.467
$\text{Hf}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_2$	0.450	3.205	2.295	25.47	16.7	10.0	1.355	1.477
$\text{TiO}_2$	0.422	3.25	2.281	25.13	16.0	9.4	1.356	1.477

Добре відомо, що енергетична ширина експоненціального краю поглинання  $w$  (рис. 4) характеризує ступінь розмиття краю поглинання за рахунок процесів розупорядкування, викликаних різними внутрішніми та зовнішніми факторами. Згідно [58], вплив різних типів розупорядкування на енергетичну ширину експоненціального краю поглинання  $w$  можна представити як

$$w = k_0(W_T^2 + W_X^2 + W_C^2), \quad (7)$$

де  $k_0$  – постійна величина,  $W_T^2, W_X^2, W_C^2$  – середньоквадратичні відхилення від електричного потенціалу ідеальної структури, викликані відповідно температурним, структурним та композиційним розупорядкуванням. В досліджуваних тонких плівках температурне розупорядкування викликає не тепловими коливаннями атомів, структурне розупорядкування – наявністю дефектів (наприклад, кисневі вакансії в оксидних плівках), пор, топологічної неупорядкованості в розташуванні атомів і т.д., композиційне розупорядкування – заміщенням атомів  $\text{Hf} \rightarrow \text{Ti}$ . Якщо у виразі (7) прийняти до уваги еквівалентність, незалежність та адитивність внесків різних типів розупорядкування в  $w$ , то його можна записати у вигляді

$$w = w_X + w_T + w_C = w_{X,T} + w_C \quad (8)$$

де  $w_X, w_T$  та  $w_C$  – внески відповідно структурного, температурного та композиційного розупорядкування. В тонких плівках  $\text{HfO}_2$  та  $\text{TiO}_2$  проявляється вплив тільки структурного  $w_X$  та температурного  $w_T$  розупорядкування. Використовуючи відомі значення  $w$  для тонких плівок  $\text{HfO}_2$  та  $\text{TiO}_2$ , було оцінено внесок композиційного розупорядкування в енергетичну ширину краю поглинання для тонких плівок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ . Значення  $w_{X,T}$ , необхідні для розрахунків  $w_C$  в тонких плівках  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ , були отримані в припущенні лінійної концентраційної залежності  $w_{X,T}$  в інтервалі між значеннями  $x=0$  та  $x=1$ . Потім значення  $w_C$  розраховувалися як  $w_C = w - w_{X,T}$ . З рис. 4 видно, що внесок композиційного розупорядкування  $w_C$  збільшується до значень  $x < 0.5$  та зменшується при  $x > 0.5$ . Більше того, характер концентраційної поведінки енергетичної ширини краю поглинання  $w$  визначається характером концентраційної поведінки внеску композиційного розупорядкування  $w_C$  (рис. 4). Згідно [59], внесок композиційного розупорядкування  $w_C$  можна представити як

$$w_C = Ax(1-x), \quad (9)$$

де  $A$  – підгоночний параметр. При описі концентраційної залежності  $w_C$  за

допомогою (9) для досліджуваних тонких плівок отримано значення  $A=207$  меВ. Зазначимо, що параметр  $A$  для  $a\text{-SiC}$  та

$a\text{-SiGe}$  складають відповідно 337 меВ та 192 меВ [59].

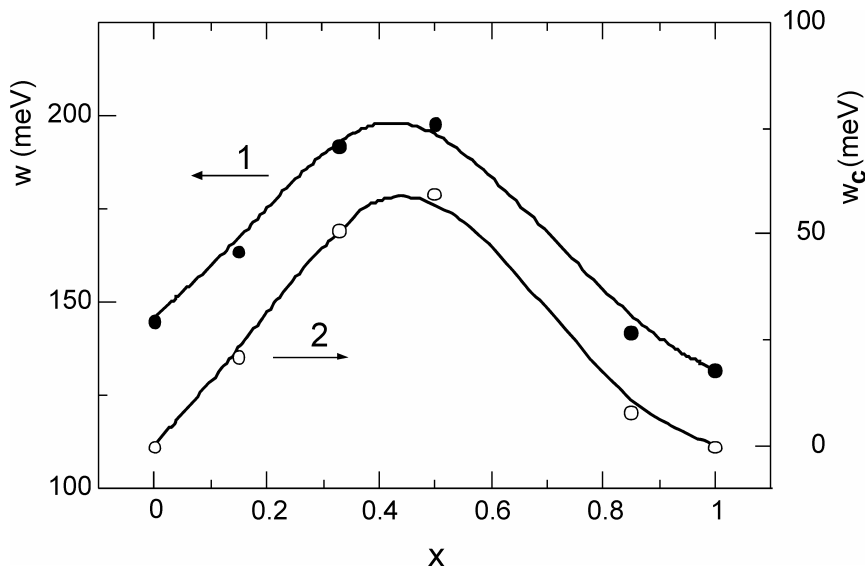


Рис. 4. Концентраційні залежності енергетичної ширини експоненціального краю поглинання  $w$  (1) та внеску композиційного розупорядкування  $w_c$  (2) при кімнатній температурі для тонких плівок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ .

**Тонкі плівки системи  $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ .**

Аналіз дисперсійних залежностей показників заломлення  $n$  тонких плівок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  (рис. 5), отриманих за допомогою описаного вище спектроеліпсо-

метричного методу, показав, що вони добре описуються за допомогою ОР-співвідношення (4), а значення параметрів, які їх описують, наведено в табл. 2.

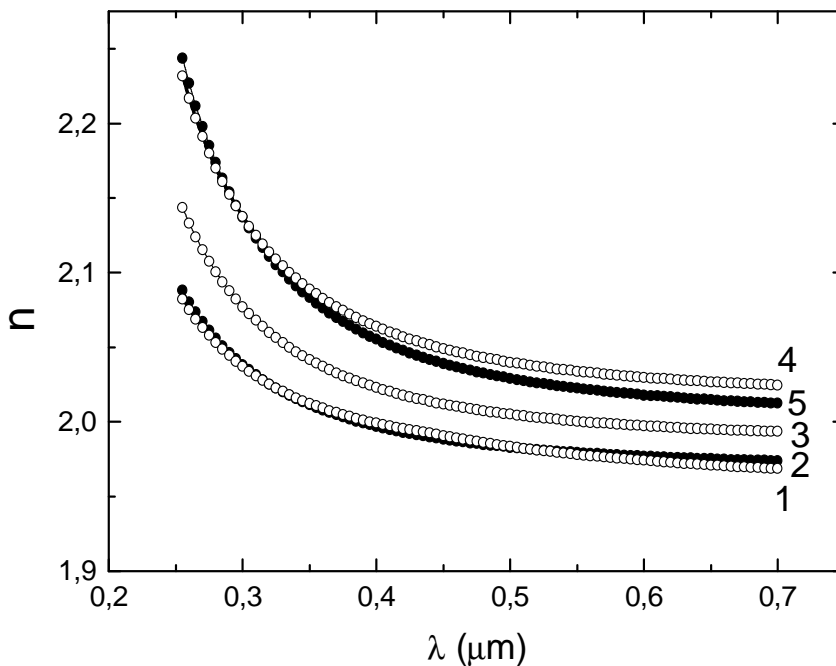


Рис. 5. Дисперсійні залежності показників заломлення при кімнатній температурі для тонких плівок  $\text{HfO}_2$  (1),  $\text{Hf}_{0.83}\text{Zr}_{0.17}\text{O}_2$  (2),  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (3),  $\text{Hf}_{0.17}\text{Zr}_{0.83}\text{O}_2$  (4) та  $\text{ZrO}_2$  (5).

**Ширина оптичної псевдощілини  $E_g^*$ ; показник заломлення  $n_L$  при  $\lambda=632.8$  нм, отриманий за результатами еліпсометричних досліджень; енергія плазмових коливань валентних електронів  $E_{pv}$  та підгоночні параметри  $E_2$ ,  $E_3$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$  в (4) для плівок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$**

Плівка	$E_g^*$ (eV)	$n_L$ ( $\lambda=632.8$ нм)	$E_{pv}$ (eV)	$E_2$ (eV)	$E_3$ (eV)	$\eta_2$	$\eta_3$
$\text{HfO}_2$	4.86	1.972	24.80	20.8	13.6	1.3874	1.4707
$\text{Hf}_{0.83}\text{Zr}_{0.17}\text{O}_2$	4.70	1.976	24.58	20.3	13.2	1.3916	1.4771
$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	4.65	1.996	24.27	19.4	12.4	1.3828	1.4705
$\text{Hf}_{0.17}\text{Zr}_{0.83}\text{O}_2$	4.60	2.028	24.07	18.4	11.5	1.3702	1.4616
$\text{ZrO}_2$	4.55	2.016	23.76	17.9	11.1	1.3757	1.4653

За результатами проведених спектро-еліпсометричних досліджень було отримано концентраційні залежності  $n$  та  $E_g^*$ , які наведено на рис. 6. Встановлено, що із збільшенням вмісту Zr в тонких плівках  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  величина  $E_g^*$  різко зменшується від 4.86 eV для  $\text{HfO}_2$  до 4.7 eV при  $x=0.17$ , потім спостерігається

монотонне спадання  $E_g^*$  до 4.55 eV для  $\text{ZrO}_2$ . Значення показника заломлення плівок спочатку нелінійно зростає (із згином вниз) при збільшенні вмісту Zr від  $n=1.972$  для  $\text{HfO}_2$  до максимального значення  $n=2.028$  (при  $x=0.83$ ), а потім повільно зменшується до  $n=2.016$  для  $\text{ZrO}_2$ .

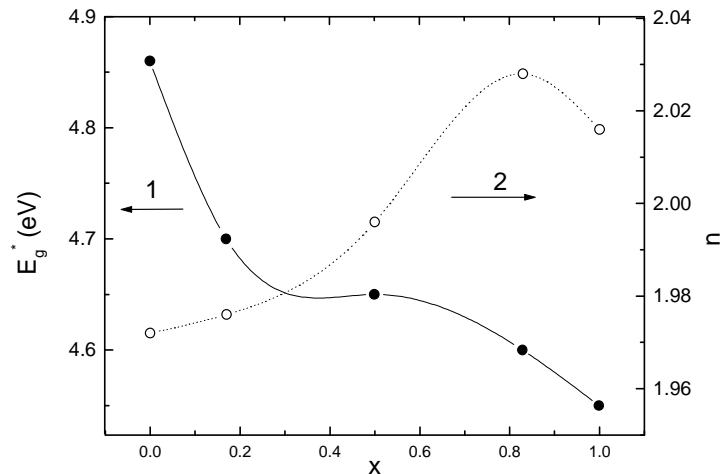


Рис. 6. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  (1) та показника заломлення  $n_L$  (2) (при  $\lambda=632.8$  нм) при кімнатній температурі для плівок  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ .

Слід зазначити, що значення показника заломлення для аморфної плівки  $\text{HfO}_2$ , одержане за результатами еліпсометричних вимірювань, добре узгоджується з даними, наведеними в різних роботах, які присвячені вивченню рефрактометричних властивостей плівок, отриманих за різними

технологіями при різних умовах (наприклад, [3, 39, 42]). Для плівок  $\text{ZrO}_2$  значенні показника заломлення знаходиться в межах від 1.90 до 2.19, що є типовим для плівок, одержаних методом електронно-променевого напилення [21, 23].



Для ширини оптичної псевдощільни  $E_g^*$  встановлено, що значення, отримані нами, дещо нижче ніж типові значення для напилених або отриманих золь-гельним методом плівок (5.0–5.33 eV для плівок  $\text{HfO}_2$ ) [40]. Це може бути обумовлене відмінностями у визначенні ширини забороненої зони та ширини оптичної псевдощільни. В полікристалічних плівках при певних умовах (висока оптична якість, структурна однорідність і т.д.) можна вважати, що край фундаментального поглинання формується прямими оптичними переходами і можна використовувати загальний підхід для визначення ширини прямої забороненої зони [60]. Однак, при наявності дефектів (наприклад, кисневі вакансії в оксидних плівках) та при співіснуванні різних кристалічних фаз у полікристалічних плівках край фундаментального поглинання сильно розмивається за рахунок вищезгаданих факторів розупорядкування і прямі оптичні переходи маскуються експоненціальними “хвостами” поглинання. Тому, в таких матеріалах краще використовувати величину  $E_g^*$ , як це було показано для випадку таких частково розупорядкованих систем, якими є фероїки та суперіонні провідники (наприклад, [56, 61-65]).

Зазначимо, що для аморфних плівок

на краю фундаментального поглинання при високих рівнях поглинання спостерігаються дві спектральні області – область Тауца та експоненціальна область [66]. У такому випадку використовуються значення щільни Тауца та значення  $E_g^*$ , яке характеризує експоненціальну частину краю поглинання. Вибір невеликих рівнів поглинання для тонких плівок ( $\alpha=10^3 \text{ см}^{-1}$ ) для визначення  $E_g^*$  пояснюється можливістю порівняння із значенням  $E_g^*$  для об’ємних кристалів, для яких досягти вищих рівнів поглинання важко.

#### Тонкі плівки системи $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ .

Використовуючи результати спектроскопічних та еліпсометричних досліджень, за описаною вище методикою, були отримані, дисперсійні залежності показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції, а також розрахункові спектри пропускання. Дисперсійні залежності  $n(\lambda)$  для тонких плівок  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  наведено на рис. 7. Вони також добре описуються за допомогою відомого ОР-співвідношення (4). Значення параметрів, які забезпечують найкращу узгодженість розрахованих та експериментальних залежностей  $n(\lambda)$  для тонких плівок  $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  представлено в табл. 3.

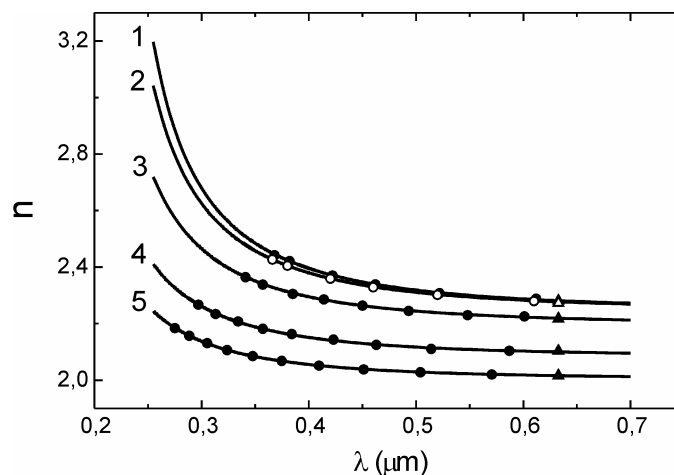


Рис. 7. Дисперсійні залежності показників заломлення при кімнатній температурі для тонких плівок  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{Ti}_{0.83}\text{Zr}_{0.17}\text{O}_2$  (2),  $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  (3),  $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.83}\text{O}_2$  (4) та  $\text{ZrO}_2$  (5). Експериментальні значення показників заломлення, отримані з аналізу інтерференційних спектрів пропускання, наведені темними (1, 3-5) та світлими (2) кільцями. Розрахункові значення показників заломлення, отримані за допомогою ОР-співвідношення, наведені суцільними лініями. Трикутниками позначено значення  $n_L$ , отримані за результатами еліпсометричних досліджень на довжині хвилі  $\lambda=632.8 \text{ нм}$ .

**Ширина оптичної псевдощілини  $E_g^*$ ; показник заломлення  $n_L$  при  $\lambda=632.8$  нм, отриманий за результатами еліпсометричних досліджень; енергія плазмових коливань валентних електронів  $E_{pv}$  та підгоночні параметри  $E_2, E_3, \eta_2, \eta_3$  в (4) для плівок**



Плівка	$E_g^*$ (eV)	$n_L$ ( $\lambda=632.8$ нм)	$E_{pv}$ (eV)	$E_2$ (eV)	$E_3$ (eV)	$\eta_2$	$\eta_3$
TiO <sub>2</sub>	3.25	2.281	25.13	16.0	9.4	1.3560	1.4770
Ti <sub>0.83</sub> Zr <sub>0.17</sub> O <sub>2</sub>	3.26	2.273	24.90	16.3	9.7	1.3613	1.4750
Ti <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	3.51	2.217	24.45	17.0	10.3	1.3717	1.4712
Ti <sub>0.17</sub> Zr <sub>0.83</sub> O <sub>2</sub>	4.08	2.103	23.99	17.6	10.8	1.3821	1.4673
ZrO <sub>2</sub>	4.55	2.016	23.76	17.9	11.1	1.3874	1.4653

Для визначення ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$ , як і у попередніх випадках, були використані спектри краю оптичного поглинання, отримані при проведенні ОР-синтезу спектрів пропускання. Проведені дослідження дозволили вивчити характер залежностей  $E_g^*$  та  $n$  від компонентного складу плівок (рис. 8). При заміщенні атомів Ti атомами

Zr оптична псевдощілина  $E_g^*$  зростає нелінійно (зі згином вниз) від 3.25 eV для TiO<sub>2</sub> до 4.55 eV для ZrO<sub>2</sub>. Навпаки, показник заломлення плівок  $n$  (при  $\lambda=632.8$  нм) зменшується нелінійно (зі згином вверх) із збільшенням вмісту атомів Zr від  $n=2.281$  для TiO<sub>2</sub> до  $n=2.016$  для ZrO<sub>2</sub>.

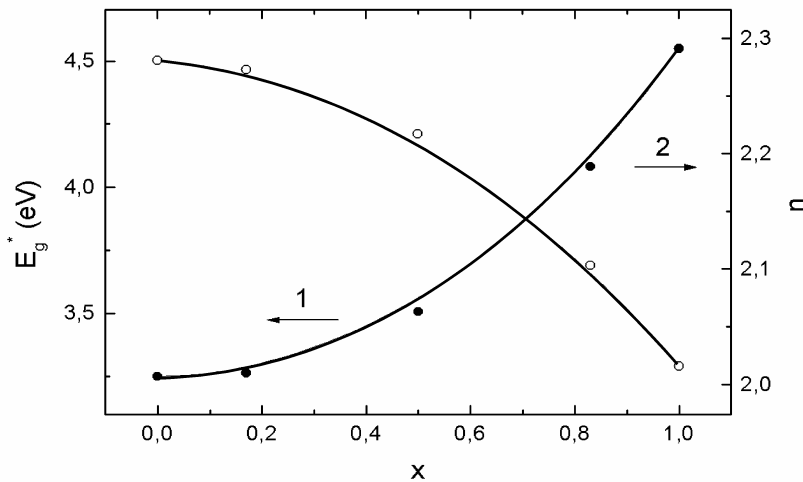


Рис. 8. Концентраційні залежності ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  (1) та показника заломлення  $n_L$  (2) (при  $\lambda=632.8$  нм) при кімнатній температурі для плівок  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ .

Слід зазначити, що концентраційна залежність оптичної псевдощілини твердих розчинів з великою точністю описується за допомогою співвідношення [67]

$$E_g^*(x) = E_g^*(0) + [E_g^*(1) - E_g^*(0)]x - c_1x(1-x), \quad (10)$$

де  $E_g^*(x=0) \equiv E_g^*(0)$ ,  $E_g^*(x=1) \equiv E_g^*(1)$ ,  $c_1$  – так званий параметр згину, який є мірою відхилення від лінійності функції  $E_g^*(x)$ . При описі експериментальної залежності  $E_g^*(x)$  за допомогою (10) для тонких плівок  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  отримано додатне значення  $c_1=1.59$  eV, що свідчить про згин “вниз” на залежності  $E_g^*(x)$ . В роботах [67,

68] показано, що згин на залежності  $E_g^*(x)$  може виникати як результат впливу трьох факторів: 1) деформації енергетичних зон внаслідок зміни параметрів ґратки в твердих розчинах; 2) зміни електронегативності; 3) структурних змін за рахунок зміни довжин аніонних зв'язків. Концентраційна залежність показників заломлення  $n(x)$  для тонких плівок  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  добре описується за допомогою подібного до (10) співвідношення:

$$n(x) = n(0) + [n(1) - n(0)]x - c_2x(1 - x) \quad (11)$$

де  $n(x=0) \equiv n(0)$ ,  $n(x=1) \equiv n(1)$ ,  $c_2$  – параметр згину, причому його від'ємне значення  $c_2 = -0.276$  свідчить про згин “вгору” на залежності  $n(x)$ .

## ВИСНОВКИ

На основі проведених експериментальних спектроеліпсометричних досліджень одержано дисперсійні залежності для показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції тонких плівок системи  $TiO_2-ZrO_2-HfO_2$ . Показники заломлення тонких плівок  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$  та  $TiO_2$  добре узгоджуються з літературними даними. Проаналізовано можливі методичні причини розбіжностей у визначенні ширини забороненої зони та ширини оптичної псевдощілини полікристалічних та аморфних плівок.

Показано, що дисперсійні залежності показників заломлення тонких плівок системи  $TiO_2-ZrO_2-HfO_2$  добре описуються за допомогою оптико-рефрактометричного співвідношення, яке зв'язує між собою показник заломлення, ширину оптичної псевдощілини та енергію плазмових коливань валентних електронів.

Вивчено характер концентраційної поведінки ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та показника заломлення  $n$  для тонких

плівок  $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ . Показано, що при невисокому вмісті атомів  $Ti$  ( $x \leq 0.15$ )  $E_g^*$  різко зменшується (на  $\sim 1.65$  eV) у порівнянні зі значенням для чистого  $HfO_2$ , в інтервалі концентрацій  $0.15 < x \leq 0.33$  дещо зростає (на  $\sim 0.12$  eV), а при  $x > 0.33$  спостерігається тенденція до незначного зменшення, причому значення  $E_g^*$  поступово досягає значення для  $TiO_2$ . Показник заломлення при заміщенні  $Hf \rightarrow Ti$  різко зростає, досягає максимального значення при  $x = 0.33$ , перевищуючи на 20% значення для  $HfO_2$ , а потім повільно зменшується до значення для  $TiO_2$ , яке на 4% менше від максимального. Вивчено вплив композиційного розупорядкування на енергетичну ширину експоненціального краю поглинання в  $Hf_{1-x}Ti_xO_2$ . Характер її концентраційної поведінки визначається нелінійною концентраційною поведінкою внеску композиційного розупорядкування.

Вивчено характер концентраційної поведінки ширини оптичної псевдощілини  $E_g^*$  та показника заломлення  $n$  тонких плівок  $Hf_{1-x}Zr_xO_2$ . Показано, що в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0.17$   $E_g^*$  різко зменшується, тоді як при  $0.17 < x \leq 1.0$  –  $E_g^*$  зменшується повільніше. В той же час  $n$  в інтервалі концентрацій  $0 \leq x \leq 0.83$  нелінійно збільшується, тоді як при  $0.83 < x \leq 1.0$  – показник заломлення трохи зменшується.

Концентраційні дослідження показали, що в тонких плівках  $Ti_{1-x}Zr_xO_2$  при збільшенні вмісту атомів  $Zr$  ширина оптичної псевдощілини нелінійно збільшується, а показник заломлення нелінійно зменшується.

Відомості про концентраційну поведінку оптико-рефрактометричних параметрів тонких плівок системи  $TiO_2-ZrO_2-HfO_2$  можуть бути використані при виготовленні оптичних покриттів для лазерів.

## Література

1. Ritter E., Appl. Optics 15 (1976) 2318.
2. Robertson J., Vac J. Sci. Technol. B 18 (2000) 1785.

3. Gilo M., Croitoru N., *Thin Solid Films* 350 (1999) 203.
4. Alvisi M., Di Giulio M., Marrone S.G., Perrone M.R., Protopapa M.L., Valentini A., Vasanelli L., *Thin Solid Films* 358 (2000) 250.
5. Alvisi M., De Tomasi F., Perrone M.R., Protopapa M.L., Rizzo A., Sarto F., Scaglione S., *Thin Solid Films* 396 (2001) 44.
6. Chow R., Falabella S., Loomis G.E., Rainer F., Stolz C.J., Kozlowski M.R., *Appl. Opt.* 32 (1993) 5567.
7. Waldorf A.J., Dobrowolski J.A., Sullivan B.T., Plante L.M., *Appl. Opt.* 32 (1993) 5583.
8. Kuster H., Ebert J., *Thin Solid Films*, 70, 43 (1980).
9. Pulker H.K., *Thin Film Science and Technology*. Vol. 6, Elsevier, Amsterdam, 1984.
10. Hagfeldt A., Grätzel M., *Chem. Rev.*, 95, 49 (1995).
11. Lin H.M., Keng C.H., Tung C.Y., *Nanostructured Mater*, 9, 747 (1997).
12. Xagas A.P., Androulaki E., Hiskia A., Falaras P., *Thin Solid Films*, 357, 173 (1999).
13. Arabatzis I.M., Antonaraki S., Stergiopoulos T., Hiskia A., Papaconstantinou E., Bernard M.C., Falaras P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 149, 237 (2002).
14. Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Bernard M.C., Labou D., Neophytides S.G., Falaras P., *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 187 (2003).
15. Wendel H., Holzschuh H., Suhr H., Erker G., Dehnicke S., Mena M., *Modern Phys. Lett. B* 4 (1990) 1215.
16. Paterl A.M., M.Spector, *Biomaterials* 18 (1997) 441.
17. Ritala M., Leskela M., *Appl. Surf. Sci.* 75 (1994) 333.
18. Cao G.-Z., Brinkman H.W., Meijerink J., K.J.De Vries, Burgraaf A.J., *Am J. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2201.
19. Julien C. *Mat.Sci.and Engineering B6* (1990) 9.
20. Sasaki K., Maier J., *Solid State Ionics* 134 (2000) 303.
21. Kruschwitz J.D.T., Pawlewicz W.T. *Appl. Optics* 36 (1997) 2157.
22. Cameron M., George S.M. *Thin Solid Films* 348 (1999) 90.
23. Krishna M.G., Rao K.N., Mohan S. *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 557.
24. Fu X.Z., Clark L.A., Yang Q., Anderson M.A. *Eviron. Sci. Technol.*, 30, 647 (1996).
25. Lin S.W., Song C.F., Lu M.K., Gu F., Wang S.F., Xu D., Yuan D.R., Wang C. *Mat. Sci. and Engineering: B*, 104, 49 (2003).
26. Copel M., Gribelyuk M., Gusev E. *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 436.
27. Colpo P., Ceccone F., Sauvageot P., Baker M., Rossi F., *Vac J. Sci. Technol. A* 18 (2000) 1096.
28. Jeon T.S., White J.M., Kwong D.L. *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 368.
29. Chang J.P., Lin Y.-S., Chu K., *Vac J. Sci. Technol. B* 19 (2001) 1782.
30. Cho B.-O., Wang J., Sha L., Chang J.P., *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1052.
31. Cho B.-O., Lao S. X., Chang J.P., *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 9345.
32. Zhu W.J., Ma T.P., Tamagawa T., Kim J., Di Y. *IEEE Electron Device Lett.* 23 (2002) 97.
33. Lee H., Jeon S., Hwang H. *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2615.
34. Xu Z., Houssa M., De Gendt S., Heyns M. *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1975.
35. Cho M.-H., Roh Y.S., Whang C.N., Jeong K., Nahm S.W., Ko D.-H., Lee J.H., Lee N.I., Fujihara K. *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 472.
36. Lin Y.-S., Puthenkivilakam R., Chang J.P. *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2041.
37. Pecharroman C., Ocana M., Serna C.J. *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 3479.
38. Hirata T. *Phys. Rev.B* 50 (1994) 2874.
39. Aarik J., Aidla A., Kiisler A.-A., Uustare T., Sammelselg V. *Thin Solid Films* 340 (1999) 110.
40. Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M. *Thin Solid Films* 371 (2000) 61.
41. Alvisi M., Scaglione S., Martelli S., Rizzo A., Vasanelli L. *Thin Solid Films* 354 (1999) 19.

42. Baumeister P., Arnon O. *Appl. Optics* 16 (1977) 439.
43. Yu J.J., Fang Q., Zhang J.-Y., Wang Z.M., Boyd I.W. *Appl. Surf. Science* 208-209 (2003) 676.
44. Shewchun J., Rowe E.C. *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 4128.
45. Dobrowolski I.A., Ho F.C., Waldort A. *Appl. Optics* 22 (1983) 3191.
46. Moss T.S. *Phys. Stat. Sol. (b)* 131 (1985) 415.
47. Ravindra N.M., Srivastava V.K. *Infrared Phys.* 19 (1979) 603.
48. Penn D.R. *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
49. Wemple S.H. *Phys. Rev. B* 7 (1973) 3767.
50. Wemple S.H., Di Domenico M. *Phys. Rev. B* 3 (1971) 1338.
51. Ravindra N.M., Auluck S., Srivastava V.K. *Phys. Stat. Sol.(b)* 93 (1979) K155.
52. Gupta V.P., Ravindra N.M. *Phys.Stat.Sol.(b)* 100 (1980) 715.
53. Borets A.N. *Ukr. Fiz. Zhurn.* 28 (1983) 1346. (In Ukrainian)
54. Studenyak I.P., Kranjčec M., Nahusko O.T., Borets O.M. *Ukr. J. Phys. Opt.* 4 (2003) 139.
55. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs G.S., Panko V.V., Azhnyuk Y.M., Desnica I.D., Borets O.M., Voroshilov Y.V. *Materials Science and Engineering B* 1998;52:202-207.
56. Studenyak I.P., Kranjčec M., Kovacs G.S., Panko V.V., Desnica D.I., Slivka A.G., Guranich P.P. *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 1897.
57. Luca D, Hsu L.S. *J Optoelect Adv Mat* 2003;5:835-840.
58. Samuel L., Brada Y., Burger A., Roth M. *Phys Rev B* 1987; 36:1168-1173.
59. Skumanich A., Frova A., Amer N.M. *Solid State Commun* 1985;54:597-601.
60. Aulika I., Zauls V., Kundzins K., Kundzins M., Katholy S. *J. Opt. Adv. Mat.* 5 (2003) 755.
61. Studenyak I.P., Mitrovcić V.V., Kovacs Gy.Sh., Mykajlo O.A., Gurzan M.I., Vysochanskii Yu.M. *Ferroelectrics* 254 (2001) 295.
62. Studenyak I.P., Mykajlo O.A., Stephanovich V.O., Gurzan M.I., Vysochanskii Yu.M., Cajipe V.B. *Phys. Stat. Sol.(a)* 198 (2003) 487.
63. Studenyak I.P., Mykajlo O.A., Vysochanskii Yu.M., Cajipe V.B. *J. Phys.: Condens. Matter.* 15 (2003) 6773.
64. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.S., Desnica-Frankovic I.D., Panko V.V., Slivka V.Yu. *Mat. Res. Bull.* 36 (2001) 123.
65. Studenyak I.P., Kranjcec M., Kovacs Gy.Sh., Desnica I.D., Panko V.V., Slivka V.Yu. *Journal of Materials Research* 16 (2001) 1600.
66. Bindemann R., Paetzold O. *Phys. Stat. Sol. (b)* 160 (1990) K183.
67. Tinoco T., Quintero M., Rincon C. *Phys. Rev. B*, 44, 1613 (1991).
68. Jaffe E., Zunger A. *Phys. Rev. B*, 29, 1882 (1984).

## SPECTRO-ELLIPSOMETRIC INVESTIGATIONS OF THIN FILMS OF TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> SYSTEMS

**O.T. Nahusko, I.P. Studenyak**

Uzhhorod National University, Pidhirna Str. 46, 88000 Uzhhorod

Spectrometric and ellipsometric studies of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> thin films were performed. The dispersive dependences of the refractive indices and extinction coefficients are calculated due to the optical-refractometric synthesis of the transmission spectra. The dispersion curves of the refractive indices are well described by the optical-refractometric relation. Compositional dependences of optical pseudogap and refractive indices of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> thin films are investigated. Effect of compositional disordering on the optical absorption edge of the thin films under investigation is studied.

# **СПЕКТРОЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$**

**О.Т. Нагусько, И.П. Студеняк**

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Пидгирна, 46

Проведены эллипсометрические и спектрометрические исследования тонких пленок системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ . Получены дисперсионные зависимости показателей преломления и коэффициентов экстинкции с помощью оптико-рефрактометрического синтеза спектров пропускания. Для описания и анализа дисперсионных зависимостей показателей преломления использовано оптико-рефрактометрическое соотношение. Изучено концентрационное поведение ширины оптической псевдощели и показателей преломления тонких пленок системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ . Исследовано влияние композиционного разупорядочения на край оптического поглощения тонких пленок.