

УДК 535.34

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК Er_2O_3 В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО НАПЫЛЕНИЯ

Н.Р. АГАМАЛЯН¹, Р.К. ОВСЕПЯН¹, Е.А. КАФАДАРЯН¹,
Р.Б. КОСТАНЯН¹, С.И. ПЕТРОСЯН¹, Г.О. ШИРИНЯН¹,
А.Х. АБДУЕВ², А.Ш. АСВАРОВ²

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

²Институт физики, Дагестанский научный центр РАН, Махачкала

(Поступила в редакцию 10 апреля 2012 г.)

Методом электронно-лучевого напыления в вакууме получены кристаллические пленки Er_2O_3 на подложках из сапфира и кремния. Уменьшением скорости выращивания достигнуто получение однофазной пленки оксида эрбия с кубической решеткой и преимущественной ориентацией (400). Исследованы структурные и оптические свойства полученных пленок до и после кратковременного отжига на воздухе. Показано, что послеростовым отжигом пленок, выращенных при обычных скоростях, можно достичь получения однофазной пленки оксида эрбия с кубической решеткой и преимущественной ориентацией (222).

1. Введение

Оксиды редкоземельных металлов, к которым относится Er_2O_3 , привлекают внимание из-за таких свойств, как высокая прозрачность в широкой области от УФ до ИК диапазона, большой показатель преломления и относительно высокие диэлектрические постоянные. Фотолюминесцентные и электролюминесцентные свойства Er_2O_3 делают его перспективным для применения в фотонике, телекоммуникации и оптике. Пленки Er_2O_3 имеют потенциальное применение в оптоэлектронных устройствах в качестве слоев-преобразователей ИК излучения в видимое излучение. Кроме того, они используются в качестве защитных покрытий против химической коррозии. Пленки Er_2O_3 исследуются как материал с высокими значениями диэлектрических постоянных для замещения окиси кремния в качестве диэлектрика-затвора в полевых транзисторах. Для получения пленок Er_2O_3 используются различные технологии: термическое напыление, электронно-лучевое напыление, напыление металлического эрбия с последующим окислением, лазерное напыление, металлоорганическое химическое осаждение (MOCVD) и др. Структурные, оптические и электрические характеристики пленок Er_2O_3 критически зависят от методов и условий получения, последующей обработки, а также типа используемых подложек [1,2].

Целью настоящей работы было получение однофазных кристаллических пленок Er_2O_3 в процессе вакуумного электронно-лучевого напыления из поли-

кристаллических мишеней оксида эрбия при различных условиях выращивания, а также послеростового отжига пленок, и исследование структурных и оптических свойств полученных пленок.

2. Экспериментальные условия

Пленки оксида эрбия были изготовлены методом вакуумного электронно-лучевого напыления на подложках из сапфира и кремния. Синтезированные керамические таблетки оксида эрбия использовались в качестве мишеней для напыления. При изготовлении мишени использовался порошок оксида эрбия чистотой 99.98 % со средним размером зерен ≤ 200 нм. В качестве связки применялся глицерин в количестве 10 мл на 100 г порошка. Смесь тщательно перетиралась, просеивалась и прессовалась на гидравлическом прессе под давлением 750 кг/см^2 с последующей выгонкой связки при температуре 360°C в течение 10 час. Отжиг производился на воздухе и режим основного отжига составлял: $1200^\circ\text{C}/2$ час, затем подъем до $1400^\circ\text{C}/2$ час. Плотность спеченных образцов была не более 84% от теоретической. Пленки изготавливались при следующих условиях: энергия электронов составляла ~ 6 кэВ, температура подложки поддерживалась при 320°C . При выращивании пленок использовали три режима тока эмиссии электронного пучка для варьирования скорости выращивания, а именно, 50, 90 и 30 мА. Таким образом достигалась скорость выращивания соответственно 17, 37 и 2 \AA/с . Расстояние между мишенью и подложкой поддерживалось постоянным и составляло 19 см. Кратковременный отжиг пленок на сапфире производился на воздухе при режимах $700^\circ\text{C}/7$ мин и $880^\circ\text{C}/8$ мин. Кристаллическое качество и ориентация полученных пленок устанавливались методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-2 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.1542 \text{ нм}$). Спектры пропускания и отражения регистрировались при комнатной температуре с использованием УФ, видимого и ИК спектрофотометров. Толщина пленок определялась интерференционным методом по спектрам отражения.

3. Обсуждение результатов

Результаты анализа рентгеновской дифракции керамической мишени показали характерный спектр поликристаллического оксида эрбия [3], в то время как в спектрах пленок (рис.1a,b), помимо интенсивного пика на $2\theta = 29.4^\circ$ и менее интенсивных пиков, характерных для оксида эрбия с кубической решеткой и параметром решетки 10.54 \AA , присутствуют новые некубические дифракционные пики, отмеченные звездочкой на $2\theta = 30.7^\circ$ и $2\theta = 32.5^\circ$. Аналогичная картина наблюдается в спектрах пленок оксида эрбия, полученных на подложках сапфира и кремния при скоростях выращивания пленок 17 и 37 \AA/с . Иная картина наблюдается на рис.1c, где представлен спектр пленки, полученной при скорости выращивания 2 \AA/с , в котором выделяется характерный пик (400) для оксида эрбия с кубической решеткой и отсутствуют новые некубические дифракционные пики. Таким образом, уменьшение скорости выращивания приве-

ло к однофазному росту пленки оксида эрбия с кубической решеткой и преимущественной ориентацией (400). Аналогичная картина наблюдается в дифракционных спектрах пленок оксида эрбия, полученных на подложках из сапфира. В [4] эти новые дифракционные пики связывают с взаимодействием Er_2O_3 с кремниевой подложкой при высокотемпературном отжиге пленки и возникновении промежуточного слоя между пленкой и подложкой. В [5] их объясняют наличием в пленке Er_2O_3 , помимо объемно-центрированной кубической фазы, еще и гранецентрированной кристаллической фазы с гексагональной плотной упаковкой. В [6] их связывают с орторомбической структурой, аналогичной эрбий-формат гидратной фазе $\text{C}_3\text{H}_3\text{ErO}_6 \times 2\text{H}_2\text{O}$ с параметрами решетки 8.33, 12.24 и 7.47 Å. В [7] предполагается наличие двух кубических фаз с постоянной решетки 10.548 Å в пространственной группе Ia3 и с вдвое меньшей постоянной решетки 5.16 Å в пространственной группе Fm3m.

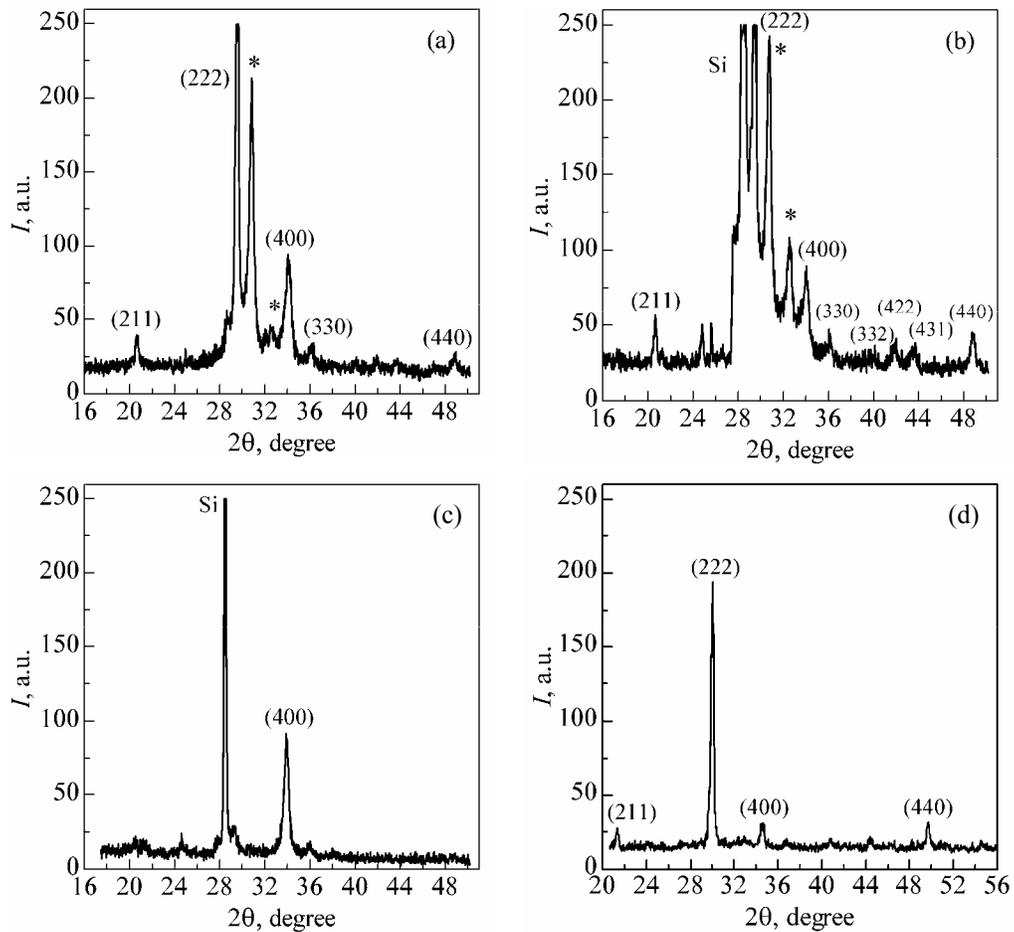


Рис.1. Спектры рентгеновской дифракции пленок Er_2O_3 на подложках из Si, полученных при различных скоростях напыления: (a) 17, (b) 37 и (c) 2 Å/c, а также на подложке из сапфира (скорость напыления 17 Å/c) после отжига на воздухе при 880°C/8 мин (d).

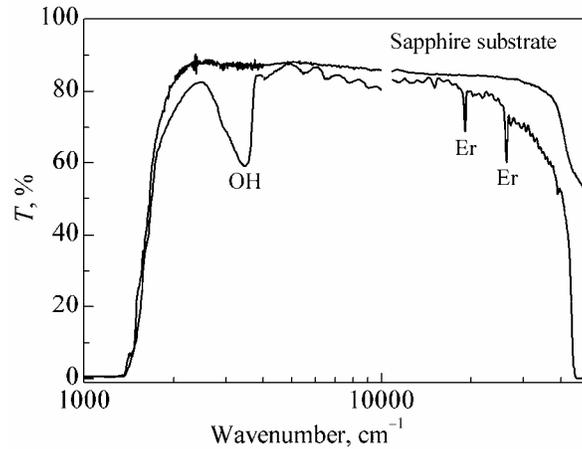


Рис.2. Спектры пропускания пленки Er_2O_3 толщиной 2200 нм на подложке из сапфира (скорость напыления 37 Å/с) и сапфировой подложки.

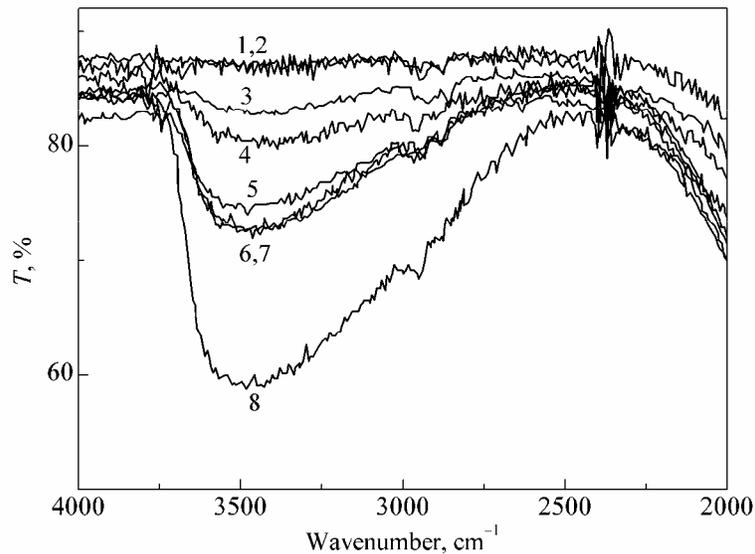


Рис.3. ИК спектры пропускания с OH-полосой поглощения пленок Er_2O_3 на сапфире (1), полученных при скоростях напыления 17 Å/с (2, 3, 5–7), 37 Å/с (8) и 2 Å/с (4), до отжига (4–8) и после отжига на воздухе при 880°C/8 мин (2) и при 700°C/7 мин (3). Толщина пленок – 400 нм (4), 1000 нм (2, 3, 5–7) и 2200 (8) нм.

Оптические спектры пропускания T исследуемых пленок, измеренные в спектральной области 200–25000 нм при комнатной температуре, показали высокую степень прозрачности пленок ($T \approx 85\%$ в видимой области) и резкий УФ край поглощения. На рис.2 показан спектр пропускания пленки Er_2O_3 толщиной $d = 2200$ нм, полученной на подложке из сапфира. Помимо интерференцион-

ных полос, возникающих при отражении на границе пленка–подложка и пленка–воздух, видны характерные для ионов Er^{3+} полосы поглощения в видимой области спектра, а также полоса поглощения дефектного центра в ИК области спектра. Вне зависимости от скорости напыления все образцы показали наличие этой полосы поглощения в ИК области спектра. В [8] полосу поглощения около 3600 см^{-1} в легированных эрбием нанокристаллах La_2O_3 связывают с колебаниями ОН-комплекса. На рис.3 приведены спектры пропускания в области от 4000 до 2000 см^{-1} с ОН-полосой поглощения для пленок Er_2O_3 на подложках из сапфира, полученных при различных скоростях напыления (17 , 37 и $2 \text{ \AA}/\text{с}$) и имеющих разную толщину, до отжига (кривые 4–8) и после отжига на воздухе при $880^\circ\text{C}/8$ мин (кривая 2) и при $700^\circ\text{C}/7$ мин (кривая 3). Из рисунка видно, что отжиг на воздухе приводит к уменьшению ($700^\circ\text{C}/7$ мин) и полному исчезновению ($880^\circ\text{C}/8$ мин) ОН-полосы поглощения. Спектры рентгеновской дифракции пленок Er_2O_3 на подложках из сапфира, выращенных со скоростью $17 \text{ \AA}/\text{с}$, после отжига при $700^\circ\text{C}/7$ мин показывают несущественные изменения по сравнению с неотожженной пленкой. Однако отжиг при $880^\circ\text{C}/8$ мин привел к значительным изменениям в спектре рентгеновской дифракции (рис.1d), а именно, к полному исчезновению некубических пиков, т.е. он привел к образованию однофазной пленки оксида эрбия с кубической решеткой и преимущественной ориентацией (222).

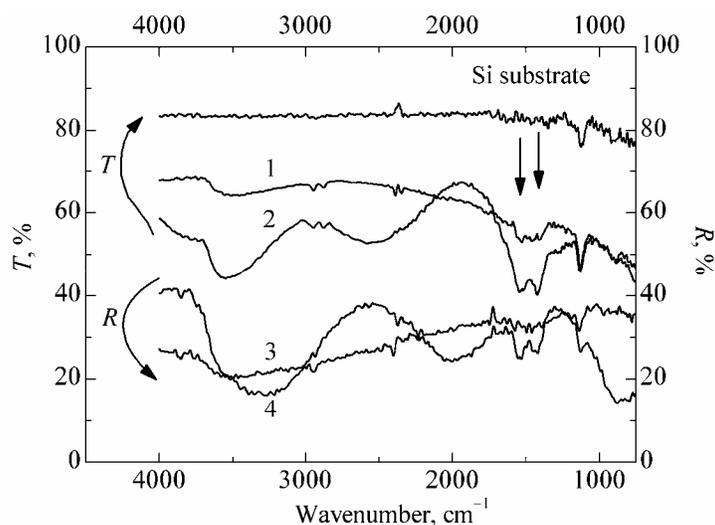


Рис.4. ИК спектры пропускания T и отражения R пленок Er_2O_3 на кремнии, полученных при скоростях напыления $2 \text{ \AA}/\text{с}$ (1 и 3) и $37 \text{ \AA}/\text{с}$ (2 и 4). Толщина пленок – 400 нм (1 и 3) и 2200 нм (2 и 4).

На рис.4 представлены оптические спектры пропускания T и отражения R в дальней ИК области спектра исследуемых пленок, полученных на подложках из кремния при скоростях напыления $2 \text{ \AA}/\text{с}$ (кривые 1 и 3) и $37 \text{ \AA}/\text{с}$ (кривые

2 и 4). Толщина пленок – 400 нм (кривые 1 и 3) и 2200 нм (кривые 2 и 4). Кроме интерференционных полос и ОН-полосы поглощения, видны характерные для оксида эрбия две колебательные полосы, отмеченные прямыми стрелками и соответствующие частотам 1420 и 1540 см^{-1} , несколько отличные от тех (1385 и 1508 см^{-1}), что приведены в [9].

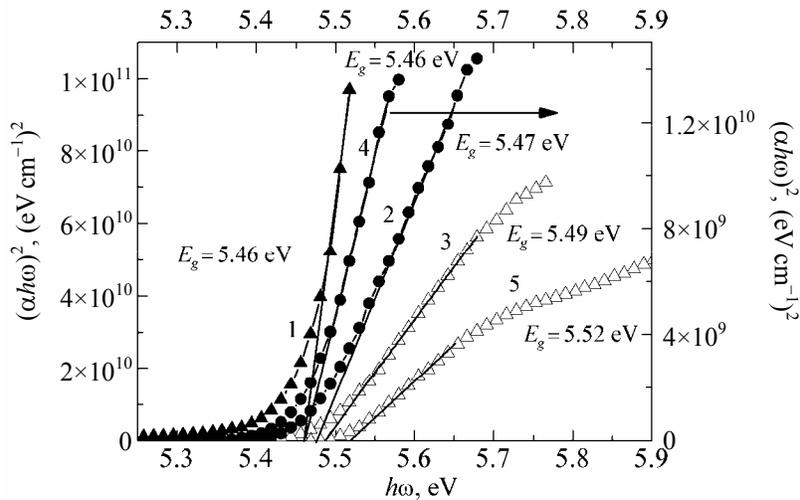


Рис.5. Зависимости $(\alpha h\omega)^2$ от энергии фотонов $h\omega$ для определения ширины запрещенной зоны E_g пленок Er_2O_3 на сапфире, полученных при скоростях напыления 17 $\text{\AA}/\text{с}$ (1–3), 37 $\text{\AA}/\text{с}$ (4) и 2 $\text{\AA}/\text{с}$ (5), до отжига (3–5) и после отжига на воздухе при 880°C/8 мин (1) и при 700°C/7 мин (2). Толщина пленок – 400 нм (5), 1000 нм (1–3) и 2200 нм (4).

УФ край пропускания T и определенные из него коэффициенты поглощения α пленок, полученных при разных скоростях выращивания на подложках из сапфира, использовались для определения ширины запрещенной зоны E_g . Эта величина была получена экстраполяцией линейной части зависимости $(\alpha h\omega)^2$ от энергии фотонов $h\omega$ до пересечения с энергетической осью (при $\alpha = 0$) в предположении прямозонных переходов из валентной зоны в зону проводимости. Определение величины E_g проиллюстрировано на рис.5, и она составляет от 5.46 эВ до 5.52 эВ при изменении толщины пленок от 2200 нм до 400 нм, соответственно, вне зависимости от скорости роста. В результате отжига эта величина изменяется от 5.49 эВ (без отжига) до 5.47 эВ и 5.46 эВ после отжига при 700°C/7 мин (3) и при 880°C/8 мин (2), соответственно.

4. Заключение

Таким образом, методом электронно-лучевого напыления в вакууме на подложках из сапфира и кремния получены оптически однородные диэлектрические пленки Er_2O_3 с высокой степенью прозрачности (~80%) в видимом и ИК диапазонах. Уменьшением скорости выращивания пленок достигалось получе-

ние однофазной пленки оксида эрбия с кубической решеткой и преимущественной (400) ориентацией пленки. Послеростовым отжигом пленок, выращенных при обычных скоростях, также достигалось получение однофазной пленки оксида эрбия с кубической решеткой и преимущественной ориентацией (222). Из спектров отражения и пропускания определены оптические параметры (E_g и α) полученных пленок. Исследовано влияние отжига пленок Er_2O_3 на сапфире на обнаруженную в их спектрах пропускания и отражения в ИК области ОН-полосу поглощения.

Работа выполнена в рамках Государственного финансирования науки Республики Армения и частично поддержана исследовательским грантом № 2854 Армянского Фонда Науки и Образования (ANSEF), базирующегося в Нью-Йорке, США.

ЛИТЕРАТУРА

1. **M.F.Al-Kuhaili, S.M.A.Durrani.** Thin Solid Films, **515**, 2885 (2007).
2. **V.Mikhelashvili, G.Eisenstein, F.Edelman, R.Brener, N.Zakharov, P.Werner.** J. Appl. Phys., **95**, 613 (2004).
3. **N.R.Aghamalyan, R.K.Hovsepyan, E.A.Kafadaryan, R.B.Kostanyan, S.I.Petrosyan, G.H.Shirinyan, M.N.Nersisyan, A.Kh.Abduev, A.Sh.Asvarov.** J. Contemp. Phys. (Armenian Ac. Sci.), **44**, 291 (2009).
4. **M.Miritello, R.LoSavio, A.M.Piro, G.Franzò, F.Priolo, F.Iacona, C.Bongiorno.** J. Appl. Phys., **100**, 013502 (2006).
5. **S.Saini, K.Chen, X.Duan, J.Michel, L.C.Kimerling, M.Lipson.** J. Electronic Materials, **33**, 809 (2004).
6. **A.F.Jankowski, C.K.Saw, J.L.Ferreira, J.S.Harper, J.P.Hayes, B.A.Pint.** J. Mater. Sci., **42**, 5722 (2007).
7. **A.Tamm, M.Hekkila, M.Kemell, J.Kozlova, K.Kukli, V.Sammlselg, M.Ritala, M.Leskela.** Thin Solid Films, **519**, 666 (2010).
8. **S.K.Singh, A.K.Singh, D.Kumar, O.Prakash, S.B.Rai.** Appl. Phys. B, **98**, 173 (2010).
9. **K.M.Hubbard, B.F.Espinoza.** Thin Solid Films, **366**, 175 (2000).

FEATURES OF PHASE FORMATION OF Er_2O_3 FILMS DURING ELECTRON-BEAM EVAPORATION

N.R. AGHAMALYAN, R.K. HOVSEPYAN, E.A. KAFADARYAN, R.B. KOSTANYAN,
S.I. PETROSYAN, G.H. SHIRINYAN, A.Kh. ABDUEV, A.Sh. ASVAROV

Crystalline Er_2O_3 films on sapphire and silicon substrates have been prepared by electron beam evaporation technique in vacuum. Preparation of a single-phase erbium oxide film with a cubic lattice and preferred (400) orientation was achieved by means of growth rate decrease. Structural and optical properties of obtained films before and after short-time annealing were investigated. It is shown that the preparation of a single-phase erbium oxide film with a cubic lattice and preferred (222) orientation can be achieved by post-growth annealing of the films grown at usual rates.