

УДК 538.958

ФОРМИРОВАНИЕ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННОМ ПОРОШКЕ ДИОКСИДА ГАФНИЯ

© 2022 г. А. О. Шилов¹, А. С. Вохминцев¹, А. М. А. Хинайш^{1, 2}, И. А. Вайнштейн^{1, 3, *}

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”,
Научно-образовательный центр “Наноматериалы и нанотехнологии”, Екатеринбург, Россия

²Университет Танты, Танта, Египет

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук”, Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.a.weinstein@urfu.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Исследованы спектры диффузного отражения при комнатной температуре для наноструктурированного порошка HfO_2 с моноклинной кристаллической структурой. С использованием формализма Кубелки–Мунка проанализированы особенности оптического края собственного поглощения. Установлено, что наблюдаемые спектральные зависимости формируются с участием разрешенных межзонных переходов различного типа. Получены оценки для значений ширины прямой и непрямой запрещенных зон – 5.61 и 5.31 эВ, соответственно.

DOI: 10.31857/S0367676522070274

ВВЕДЕНИЕ

Большой исследовательский интерес к диоксиду гафния в настоящее время обусловлен его выдающимися оптическими, механическими и различными физико-химическими свойствами [1–3]. Данный материал является перспективным с точки зрения производства оптических покрытий, рассматривается как замена SiO_2 для затворов при производстве КМОП-транзисторов и при разработке современной элементной базы для нанoeлектроники нового поколения [3, 4]. Благодаря высокой плотности и большой атомной массе наноструктурированный диоксид гафния может быть использован также в качестве радиационно-стойких сцинтилляционных сред и твердотельных матриц для эффективного легирования редкоземельными элементами [5, 6].

Известно, что оптические свойства твердых тел существенно зависят от фазового состава и содержания дефектов различной природы. Синтез монокристаллов HfO_2 , как модельных структур для изучения их фундаментальных физических свойств, является трудной технической задачей, в частности, ввиду высокой температуры плавления и др. На сегодня лишь в одной работе были проанализированы оптические характеристики для такого монокристаллического объекта с моноклинной решеткой [7]. Тем не менее до-

ступными для анализа спектральных особенностей являются различные порошки диоксида гафния с высокой степенью чистоты (99.9%) [8]. В ряде работ [5, 9] методами атомно-слоевого осаждения и магнетронного распыления были также синтезированы тонкие пленки HfO_2 на кварцевых и кремниевых подложках. Как правило, полученные таким образом низкоразмерные структуры являются аморфными и кристаллизуются только после высокотемпературного отжига. Данная работа посвящена особенностям формирования оптических свойств наноструктурированного порошка HfO_2 с моноклинной кристаллической фазой в рамках исследования спектров диффузного отражения при комнатной температуре.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Был исследован микрокристаллический порошок диоксида гафния марки ГФО-1 (ТУ 48-4-201-72). Согласно предоставленным производителем данным масс-спектрального анализа исследуемый порошок содержит 99.9% HfO_2 , примесь Zr не превышает 0.1%, а примеси других элементов <0.01%.

Изображения исследуемого порошка были получены с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss SIGMA VP

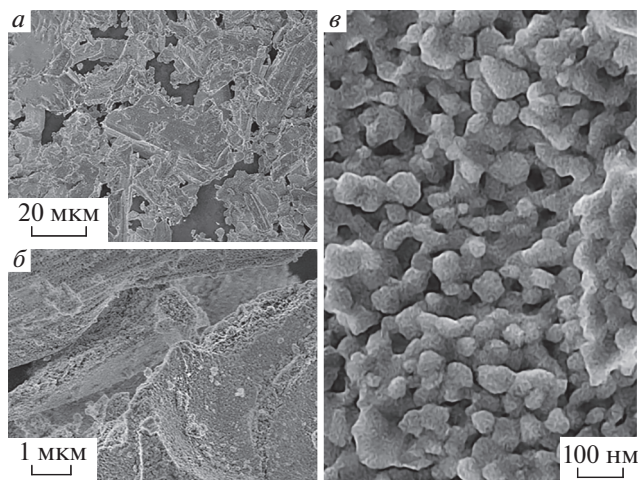


Рис. 1. Снимки СЭМ для исследуемого нанопорошка HfO_2 при разных увеличениях.

с модулем Oxford Instruments X-Max 80 для энергодисперсионного анализа химического состава.

Регистрация спектров диффузного отражения при комнатной температуре в диапазоне 210–850 нм с шагом 0.1 нм выполнена с использованием двухлучевого спектрофотометра SHIMADZU UV-2450 и интегрирующей сферы ISR-2200, в качестве эталона абсолютно белого тела применялся сульфат бария.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены снимки СЭМ исследуемого образца. Согласно полученным данным (рис. 1а и 1б), порошок состоит из отдельных микрочастиц размером $d = 10\text{--}400$ мкм. При увеличении (рис. 1в) видно, что указанные зерна, в свою очередь, являются наноструктурированными, поскольку состоят из более мелких частиц, для которых $d = 40\text{--}220$ нм. Анализ химического состава выявил 32 ± 2 ат. % гафния и 68 ± 2 ат. % кислорода в образце, полученное соотношение в рамках экспериментальной погрешности является стехиометрическим. Примеси тяжелых элементов не обнаружены.

В спектрах диффузного отражения, представленных на рис. 2, для видимого и ближнего ИК диапазонов коэффициент диффузного отражения R превышает 95%. В интервале длин волн $\lambda < 400$ нм наблюдается уменьшение отражения с локальным спектральным максимумом вблизи 240 нм. В области $\lambda < 240$ нм происходит резкий спад, который может быть обусловлен оптическими переходами вблизи края собственного поглощения.

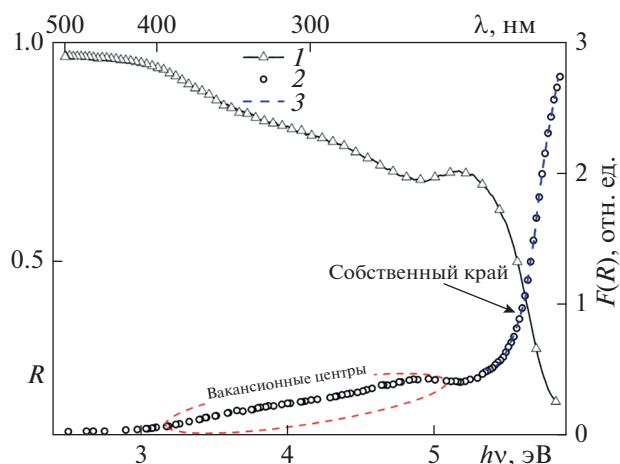


Рис. 2. Измеренный спектр диффузного отражения (треугольные символы, 1) и спектр ОП (круглые символы, 2), построенный с использованием формализма Кубелки–Мунка. Синей пунктирной линией показана аппроксимация спектра ОП с использованием системы выражений (3).

Спектр диффузного отражения, измеренный при комнатной температуре, был проанализирован с использованием функции Кубелки–Мунка $F(R)$ [10]:

$$\alpha \sim F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (1)$$

где α – коэффициент оптического поглощения (ОП), см^{-1} . Полученный спектр ОП представлен на рис. 2 (круглые символы, 2). Отметим, что рост поглощения при энергии фотонов $h\nu > 3.5$ эВ может быть связан с кислород-дефицитными центрами [4, 11, 12]. Согласно расчетам, кислородные вакансии в различных зарядовых состояниях создают дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне, оптические переходы с участием которых формируют спектральные особенности в спектре ОП [13, 14]. Кроме того, наблюдаемое поглощение в области 4.8–5.3 эВ может быть обусловлено процессами образования и безызлучательного распада зарядовых возбуждений, включая автолокализованные и связанные на дефектах экситоны, в HfO_2 при комнатной температуре [5, 15]. Резкий рост поглощения для $h\nu > 5.5$ эВ соответствует области собственного края, что характерно для моноклинной фазы диоксида гафния [2, 5, 7, 16–21].

Для оценки ширины запрещенной зоны E_g было использовано построение Тауца для различных типов оптических переходов [12, 22]:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n, \quad (2)$$

где B – размерная константа; n – показатель степени, зависящий от типа оптического перехода.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости в координатах Тауца для $n = 1/2$ (круглые символы, 2) и $n = 2$ (квадратные символы, 1), которые характеризуют прямые и не прямые разрешенные межзонные переходы, соответственно. Экстраполяция линейных участков полученных кривых до пересечения с осью абсцисс позволяет оценить ширину не прямой 5.31 ± 0.05 эВ и прямой 5.61 ± 0.05 эВ запрещенных зон. Отметим, что в области $h\nu < 5.68$ эВ доминируют не прямые разрешенные переходы, в интервале 5.68 эВ $< h\nu < 5.76$ эВ спектр ОП в области края собственного поглощения формируется и прямыми, и непрямыми переходами, а для $h\nu > 5.76$ эВ реализуются главным образом прямые разрешенные переходы.

На рис. 2 исследуемый спектр ОП представлен в обычных координатах и показана его аппроксимация во всем диапазоне энергий фотонов с учетом доминирования того или иного типа оптических переходов:

$$\alpha = \begin{cases} \frac{A_i}{h\nu} (h\nu - E_{gi})^2, & h < E_1 \text{ не прямые переходы} \\ \frac{B_i}{h\nu} (h\nu - E_{gi})^2 + \frac{B_d}{h\nu} (h\nu - E_{gd})^{\frac{1}{2}}, & E_1 < h\nu < E_2 \text{ смешан. реализация} \\ \frac{C_d}{h\nu} (h\nu - E_{gd})^{\frac{1}{2}}, & h\nu > E_2 \text{ прямые переходы,} \end{cases} \quad (3)$$

где A_i, B_i, B_d, C_d – соответствующие размерные константы; E_1 и E_2 – границы энергетических диапазонов, в пределах которых реализуются различные типы переходов и применимы соответствующие выражения

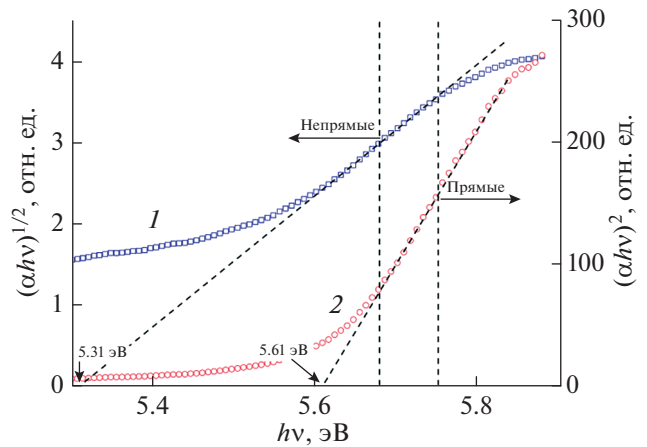


Рис. 3. Определение ширины запрещенной зоны в исследуемом нанопорошке HfO_2 . Квадратные символы (1) – построение в координатах Тауца для не прямых межзонных переходов; круглые символы (2) – построение в координатах Тауца для прямых межзонных переходов; внутри области, ограниченной пунктирными линиями, наблюдается одновременная реализация прямых и не прямых оптических переходов.

Согласно выполненным расчетам получены значения $E_1 = 5.61$ эВ и $E_2 = 5.68$ эВ. Кроме того, в ходе аппроксимации были рассчитаны величины $E_{gd} = 5.36 \pm 0.05$ эВ (не прямая запрещенная зона) и $E_{gd} = 5.61 \pm 0.05$ эВ (прямая запрещенная зона). Отметим, что все количественные оценки находятся в отличном согласии с данными построения Тауца.

В табл. 1 для сравнения представлены независимые данные для ширины запрещенной зоны в структурах HfO_2 с различной морфологией. Сделанные нами оценки величин вполне соответствуют приведенным значениям. Можно утверждать, что для наноструктурированного порошка с микроагломератами частиц размером 40–220 нм

Таблица 1. Оценки ширины запрещенной зоны в структурах моноклинного HfO_2

E_g , эВ		Морфология	Источник
не прямая	прямая		
5.31	5.61	Нанопорошок	Эта работа
5.26–5.35	–	Пленка	[16]
5.5	–	Пленка	[17]
5.75	–	Наночастицы	[2]
–	5.3–5.8	Пленка	[18]
–	5.57–5.62	Пленка	[19]
–	5.4–5.7	Наночастицы	[20]
5.55	5.68–5.72	Пленка	[5]
5.52–5.64	6.08–6.14	Пленка	[21]
5.54	5.89	Монокристалл	[7]

не проявляется размерный эффект при формировании края собственного поглощения. Однако наблюдаемые особенности спектра ОП в диапазоне 3.5–5 эВ могут быть обусловлены повышенной концентрацией поверхностных дефектов на границах зерен [12, 22]. Необходимо отметить, что моноклинная фаза в приведенных структурах диоксида гафния является доминирующей [5, 16–18, 20]. В работах [2, 16, 17] ширина запрещенной зоны в HfO_2 вычислялась в предположении не прямых оптических переходов. При таком подходе ширина зоны может быть определена с точностью до энергии фононов $\hbar\omega$, которые участвуют в трехчастичных межзонных процессах. В [18–20] оценка была выполнена в предположении прямых переходов. Таким образом, можно заключить, что край собственного поглощения в номинально чистом диоксиде гафния формируется и прямыми, и непрямыми разрешенными межзонными переходами. Возможность одновременной реализации двух типов оптических переходов ранее была отмечена в тонких пленках [5, 21] и монокристалле [7] HfO_2 с моноклинной решеткой. Согласно [23, 24], не прямой разрешенный переход осуществляется между точками $\Gamma \rightarrow \text{В}$ зоны Бриллюэна, а прямой соответствует процессу $\Gamma \rightarrow \Gamma$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные спектры диффузного отражения для наноструктурированного порошка диоксида гафния были проанализированы в соответствии с формализмом Кубелки–Мунка. В полученных спектрах оптического поглощения наблюдаются полосы, обусловленные наличием кислород-дефицитных центров. Установлено, что край собственного поглощения в исследуемой структуре формируется на основе реализации и прямых, и не прямых разрешенных межзонных оптических переходов. Оценка соответствующей ширины запрещенной зоны была проведена с использованием известных построений Тауца, а также путем непосредственной аппроксимации спектра ОП с учетом формализма для двух типов переходов. Установлено, что в процессах формирования края оптического поглощения: для энергий фотонов $h\nu < 5.68$ эВ доминируют не прямые разрешенные переходы, в интервале 5.68 эВ $< h\nu < 5.76$ эВ реализуются два типа межзонных переходов, а при $h\nu > 5.76$ эВ главным образом осуществляются прямые разрешенные переходы. Рассчитанные значения ширины для не прямой 5.31 ± 0.05 эВ и прямой 5.61 ± 0.05 эВ запрещенных зон хорошо согласуются с независимыми литературными оценками для структур моноклинного диоксида гафния с различной морфологией.

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Минобрнауки РФ FEUZ-2020-0059.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirm M., Aarik J., Jürgens M., Sildos I. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2005. V. 537. No. 1–2. P. 251.
2. Manikantan J., Ramalingam H.B., Shekar B.C. et al. // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. No. 7. P. 1636.
3. Gaskins J.T., Hopkins P.E., Merrill D.R. et al. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2017. V. 6. No. 10. Art. No. N189.
4. Gritsenko V.A., Islamov D.R., Perevalov T.V. et al. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. No. 36. Art. No. 19980.
5. Aarik J., Mändar H., Kirm M., Pung L. // Thin Solid Films. 2004. V. 466. No. 1–2. P. 41.
6. Villa I., Lauria A., Moretti F. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. No. 23. Art. No. 15907.
7. Lozanov V.V., Baklanova N.I., Shayapov V.R., Berezin A.S. // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. No. 9. P. 5283.
8. Shilov A.O., Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S. et al. // J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys. 2021. V. 14. No. 2. P. 224.
9. Shilov A.O., Savchenko S.S., Vokhmintsev A.S. et al. // AIP Conf. Proc. 2020. V. 2313. Art. No. 030006.
10. Kubelka P., Munk F. // Z. Techn. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
11. Perevalov T.V., Aliev V.S., Gritsenko V.A. et al. // Microelectron. Eng. 2013. V. 109. P. 21.
12. Kozhevina A.V., Vokhmintsev A.S., Kamalov R.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 917. No. 6. Art. No. 062031.
13. Ramo D.M., Gavartin J.L., Shluger A.L., Bersuker G. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. No. 20. Art. No. 205336.
14. Gavartin J.L., Ramo D.M., Shluger A.L. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. No. 8. Art. No. 082908.
15. Strand J., Chulkov S.K., Watkins M.B., Shluger A.L. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. No. 4. Art. No. 044702.
16. Luo X., Li Y., Yang H. et al. // Crystals. 2018. V. 8. No. 6. Art. No. 248.
17. Kong M., Li B., Guo C. et al. // Coatings. 2019. V. 9. No. 5. Art. No. 307.
18. Cheynet M.C., Pokrant S., Tichelaar F.D., Rouvière J.L. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. No. 5. Art. No. 054101.
19. Franta D., Ohlídal I., Nečas D. et al. // Thin Solid Films. 2011. V. 519. No. 18. P. 6085.
20. Semaltianos N.G., Friedt J.M., Chassagnon R. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. No. 20. Art. No. 204903.
21. Fan X., Liu H., Zhong B. et al. // Appl. Phys. A. 2015. V. 119. No. 3. P. 957.
22. Tauc J. // in: Amorphous and liquid semiconductors. N.Y.: Plenum, 1974. P. 159.
23. Vokhmintsev A.O., Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Weinstein I.A. // Nanotechnology. 2022. V. 33. No. 7. Art. No. 075208.
24. Liu Q.J., Zhang N.C., Liu F.S., Liu Z.T. // Chin. Phys. B. 2014. V. 23. No. 4. Art. No. 047101.
25. Перевалов Т.В., Гриценко В.А. // УФН. 2010. Т. 180. № 6. С. 587; Perevalov T.V., Gritsenko V.A. // Phys. Usp. 2010. V. 53. No. 6. P. 561.

Features of the intrinsic absorption edge in nanostructured hafnia powder**A. O. Shilov^a, A. S. Vokhmintsev^a, A. M. A. Henaish^{a, b}, I. A. Weinstein^{a, c, *}**^a *Ural Federal University, Research and Education Center “Nanomaterials and Nanotechnologies”,
Yekaterinburg, 620002 Russia*^b *Tanta University, Faculty of Science, Physics Department, Tanta, 31527 Egypt*^c *Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, 620016 Russia***e-mail: i.a.weinstein@urfu.ru*

We studied diffuse reflectance spectra of nanostructured m-HfO₂ powder measured at room temperature. Kubelka–Munk formalism has been applied to analyze features of the intrinsic absorption edge. We found that the observed spectral dependencies are formed by two types of the allowed interband transitions. The widths for direct and indirect bandgaps of 5.61 and 5.31 eV, respectively, have been estimated.