

ОДЕРЖАННЯ І СПЕКТРИ ПОГЛИНАННЯ ОКСИДНОГО НАПІВМАГНІТНОГО НАПІВПРОВІДНИКА $Zn_{1-x}Mn_xO$

Досліджені спектральні залежності коефіцієнта поглинання тонких плівок напівмагнітних напівпровідників $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x \leq 0,10$), одержаних методом високочастотного магнетронного розпилення. Експериментальні результати пояснюються на основі міжзонних переходів і переходів з валентної зони на розщеплений d -рівень Mn.

The spectral dependencies of absorption of the diluted magnetic semiconductive $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x \leq 0,10$) films, which were got by height frequency magnetron sputtering, have been investigated. The inter-band transitions and the transitions between the valence band and the splinted d -level of Mn explain experimental results.

Вступ

Оксид цинку завдяки високій електронній провідності, оптичній прозорості та п'єзоелектричним властивостям знайшов застосування в різних приладах акусто- й оптоелектроніки і, в принципі, здатний замінити широке застосування у техніці шарів подвійного оксиду індію-олова [1-3]. Нещодавно було успішно отримано провідність p -типу (з концентрацією дірок більше 10^{19} см^{-3}) при легуванні ZnO акцепторними домішками п'ятої групи [4]. Отже, наявність високої електронної та діркової провідності у поєднанні з широкою, прямою забороненою зоною дозволяють вважати ZnO найперспективнішим у сімействі широкозонних напівпровідників (ZnSe, SiC, GaN та ін.), зокрема для створення світловипромінюючих діодів у видимій і ультрафіолетовій областях спектру [5]. З іншого боку, оксид цинку може бути використаний як базовий матеріал для отримання напівмагнітних напівпровідників, в яких іони $3d$ -перехідних металів (Fe, Co, Ni, Mn, тощо) заміщують відповідні катіони. Для такого класу напівпровідників вирішальну роль відіграють спін-спінові s - d обмінні взаємодії між d спінами електронів, локалізованих на магнітних домішках та s спінами вільної sp -зони електронів і дірок, що викликають значне зеєманівське розщеплення зонних станів і гігантське фарадеївське обертання. Зацікавленість у ZnO – напівмагнітних напівпровідниках – особливо зросла після теоретичних передбачень можливого феромагнітного впорядкування при температурі Кюрі вище 300 K [6], що відкриває можливості для розвитку нового напрямку – спінтроніки, та ство-

рення принципово нових приладів за її принципами [7].

Експериментальні результати та їх обговорення

Тонкі плівки $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x \leq 0,1$ – склад шихти) були отримані методом високочастотного (ВЧ) розпилення на установці ВУП-5 зі спеціально сконструйованим магнетроном та пристроєм для ВЧ генерації [8]. В якості мішені використовувався, сформований під дією високого тиску і температури круглий диск.

Частота ВЧ генератора задавалася на рівні 13,6 МГц. Потужність, яка підводилася до ВЧ-генератора змінювалася від 30 до 100 Вт. Напряга поляризації знаходилася у межах 200–400 В. Підкладки виготовлялися з полірованого кварцового скла. Нагрівання підкладки здійснювалося шляхом теплового випромінювання за допомогою галогенних ламп потужністю 100 Вт. Температура підкладки контролювалася терморезистором і вольтметром, які входять в електричну схему установки. Як робочий газ використовувався аргон високого ступеня чистоти. Швидкість росту, і відповідно товщина плівок, істотно залежали від відстані мішень-підкладка, температури підкладки, тиску робочого газу та потужності, що підводилася до мішені. Для дослідження оптичного поглинання використовувалися плівки, отримані при температурі підкладки 300°C, відстані між мішенню і підкладкою 7 см та тиску аргону $5 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст., які мали гладку дзеркальну поверхню і володіли доброю адгезією до поверхні підкладки.

Вимірювання коефіцієнта пропускання плівок проведено на монохроматорі МДР-23 у діапазоні довжин хвиль $0,2 \div 0,8$ мкм при температурі 300 К. Використовуючи спектральні залежності коефіцієнта відбивання [9] і знаючи товщину плівок, яка визначалася з допомогою інтерферометра Лінника, коефіцієнт поглинання α розраховували так:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^2}{2T} \right)^2 + R^2} \right], \quad (1)$$

Співвідношення (1) є розв'язком рівняння оптичного пропускання з урахуванням багаторазових відбивань всередині зразка [10]:

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}, \quad (2)$$

де T – коефіцієнт пропускання плівки, α – коефіцієнт поглинання, R – коефіцієнт відбивання від межі поділу плівка–повітря, d – товщина плівки. Товщина плівок становила 0,20 мкм та 0,27 мкм для складів $x=0,10$ і $x=0,06$ відповідно.

На рис. 1 приведені спектральні залежності коефіцієнта поглинання для двох зразків тонких плівок $Zn_{1-x}Mn_xO$ різних складів ($x=0,10$, $x=0,06$). Криві побудовані у координатах, що вказують на існування прямих дозволених переходів, коли коефіцієнт $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}$. На залежностях $\alpha^2 = f(h\nu)$ для обох плівок спостерігаються дві лінійні ділянки, що свідчить про існування прямих дозволених переходів. Перші, низькоенергетичні ділянки пов'язані з власним поглинанням у $Zn_{1-x}Mn_xO$. Це припущення підтверджується тим, що значення ширини забороненої зони, визначені шляхом екстраполяції низькоенергетичних ділянок спектральних залежностей α^2 від енергії кванта до значення $\alpha^2=0$, дорівнюють 3,42 еВ для плівки з $x=0,10$ і 3,35 еВ для плівки з $x=0,06$ і відрізняються від значення $E_g=3,27$ еВ для чистого об'ємного ZnO [11]. Значення ширини забороненої зони для обох складів досить добре узгоджується з літературними даними [11, 12]. Зростання ширини забороненої зони у плівках $Zn_{1-x}Mn_xO$, порівняно з ZnO, пов'язано з присутністю атомів марганцю, тобто з утворенням твердого розчину зі збільшенням вмісту Mn (x).

Наявність других більш високоенергетичних прямолінійних ділянок на спектральних залежностях $\alpha^2 = f(h\nu)$ можна пояснити, використовуючи схематичне зображення зонної структури для напівмагнітних сплавів $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ зі структурою цинкової обманки і вюрциту (рис.2) [13]. Під дією

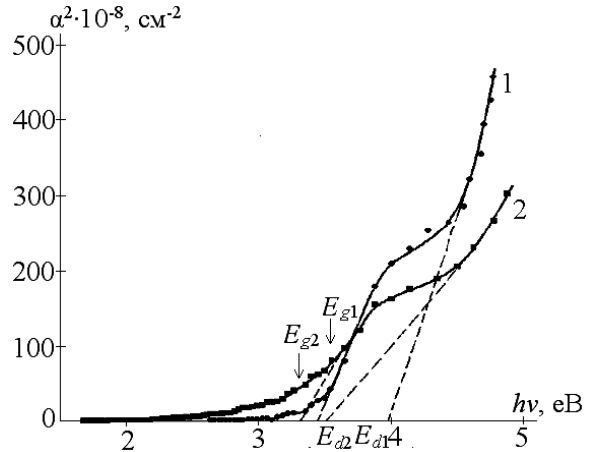


Рис.1. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання в координатах $\alpha^2=f(h\nu)$ для тонких плівок $Zn_{1-x}Mn_xO$ різних складів: $x=0,10$ (1), $x=0,06$ (2) при температурі 300 К.

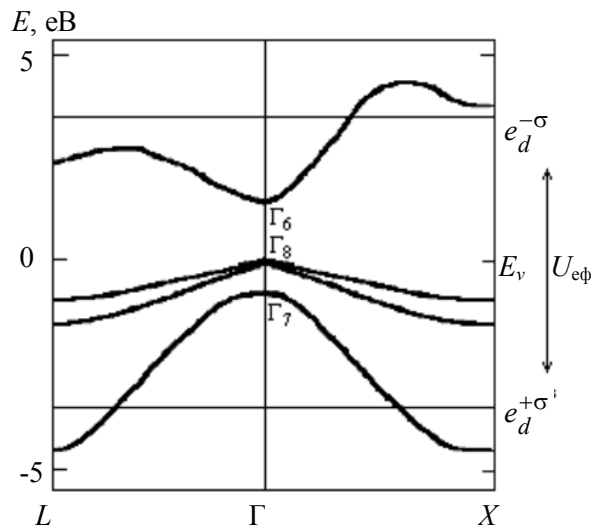


Рис. 2. Схематична структура зон сплаву типу $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ зі структурою цинкової обманки [13].

кристалічного поля енергетичні d -рівні атомів марганцю розщеплюється так, як це показано на рис.2. Поведінка sp -зон якісно подібна їхньої поведінки в напівпровідниках $A^{II}B^{VI}$ із структурою цинкової обманки. Рівні $e_d^{+\sigma}$ (зайняті) і $e_d^{-\sigma}$ (не зайняті) розщеплені на кожному вузлі енергією $U_{ef} \approx 7$ еВ. Вплив $p-d$ гібридизації і тетраедричного внутрішньокристалічного поля на рівні Mn на цьому схематичному зображенні не враховано, оскільки цей вплив дуже малий у масштабі рисунку. Для вюрцитних сплавів $A^{II}B^{VI}$ структура зони якісно подібна, за винятком виродження, яке спостерігається у точці Γ_8 і на рис.2 усунуено, що призводить до незначного розщеплення валентної зони у точці Γ .

Отже, більш високоенергетичні ділянки на

залежності $\alpha^2=f(h\nu)$, очевидно, пов'язані з переходами, які відбуваються між валентною зоною і рівнем марганцю, що знаходиться у зоні провідності на відстані 3,5 еВ від стелі валентної зони [13]. Екстраполяція цих прямолінійних ділянок до вісі енергій при $\alpha^2=0$ дає значення $E_{d1}=3,78$ еВ (для $x=0,10$) і $E_{d2}=3,69$ еВ (для $x=0,06$), що підтверджує існування вузьких зон у зоні провідності, через розщеплення d -рівнів Mn у зону за рахунок впливу $p-d$ гібридизації і тетраедричного внутрішньокристалічного поля на ці рівні. Одержані значення енергій $E_{d1}=3,78$ еВ і $E_{d2}=3,69$ еВ пояснюються наявністю вузької енергетичної зони d -рівнів у зоні провідності та переходами електронів з валентної зони на рівні цієї зони. Переважаюче значення E_{d1} для $x=0,10$ обумовлено збільшенням вмісту Mn у $Zn_{1-x}Mn_xO$, а отже і сильнішим розщепленням d -рівнів і як наслідок, утворенням ширшої зони у зоні провідності.

На залежностях $\alpha^{1/3}=f(h\nu)$ і $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$ не спостерігається прямолінійних ділянок для жодного зі зразків, що свідчить про відсутність непрямих дозволених і непрямих заборонених переходів.

На графіку залежності $\alpha^{2/3}=f(h\nu)$ (рис.3) для зразка 1 спостерігається прямолінійна ділянка, що вказує на наявність заборонених прямих переходів при енергії $E_{dp}=3,43$ еВ. На залежності $\alpha^{2/3}=f(h\nu)$ для зразка 2 прямолінійна ділянка відсутня.

Оскільки при гібридизації розщепленого d -рівня Mn з p -орбіталями зони провідності відбувається утворення вузької зони, то не виключено, що відбуваються переходи із s -орбіталей валентної зони як на p -, так і на d -орбіталі, тому можливі як дозволени, так і заборонені прямі переходи.

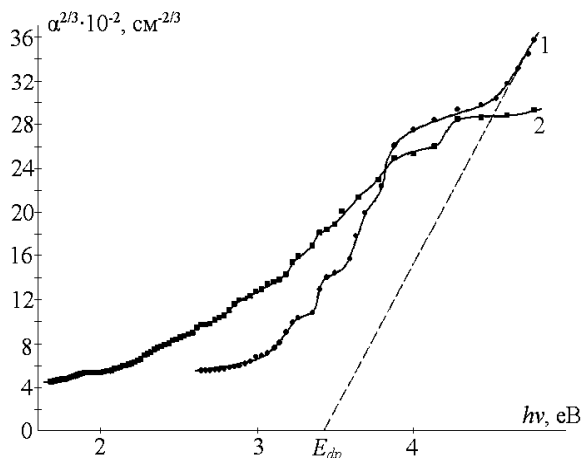


Рис. 3. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання у координатах $\alpha^{2/3}=f(h\nu)$ для тонких плівок $Zn_{1-x}Mn_xO$ різних складів: $x=0,10$ (1), $x=0,06$ (2) при температурі 300 К.

Висновки

Дослідження спектральних залежностей коефіцієнта поглинання тонких плівок напівмагнітного напівпровідника $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x \leq 0,10$), отриманих методом високочастотного магнетронного розпилення, свідчать про існування як міжзонних переходів, так і переходів з валентної зони на розщеплений d -рівень Mn, що утворює під впливом $p-d$ гібридизації і внутрішньокристалічного тетраедричного поля енергетичну зону у зоні провідності.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Major S., Banerjee A., Chopra K. Highly transparent and Conducting In – doped ZnO films by spray pyrolysis // Thin solid films. - 1983 - **108**. - P.333-340.
2. Jin Z., Hambery I., Grangvist C. Optical properties of sputterdeposited ZnO:Al thin films // J. Appl. Phys. - 1988. - **64**, No.10. - P.5117-5131.
3. Schropp R., Madan A. Properties of conductive zinc oxide films for transparent electrode applications prepared by rf magnetron sputtering // J. Appl. Phys. - 1989. - **66**, No.5. - P.2027-2031.
4. Георгобиани А.Н., Грузинцев А.Н., Волков В.Т., Воробьев М.О. // Влияние отжига в радикалах кислорода на люминесценцию и электропроводность пленок ZnO:N // ФТП. - 2002. - **36**, №3. - С.284-288.
5. Грузинцев А. Н., Волков В. Т., Якимов Е. Е. Фотоэлектрические свойства пленок ZnO, легированных акцепторными примесями Cu и Ag // ФТП. - 2003. - **37**, №3 - С.275-278.
6. Dietl T., Ohno H. Ferromagnetism in III-V and II-VI semiconductor structures // Physica E. - 2001. - **9**. - P.185-193.
7. Jin Z., Hasegawa K., Fukumura T., Yoo Y.Z., Hasegawa T, Koinuma H., Kawasaki M. Magnetoresistance of 3d transition - metal - doped epitaxial ZnO thin films // Physica E. - 2001. - **10**. - P.256-259.
8. Savchuk A. I., Gorley P. N., Khomyak V. V., Ulyanytsky K. S., Bilichuk S. V. ZnO - based semimagnetic semiconductors: growth and magnetism aspects. // Abstracts of E - MRS Spring Meeting 2003, June 10-13. - Strasbourg (France), 2003. - P.I-III.7.
9. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / Под ред. Ф.В Новоселовой и В. Б Лазарева. - М.: Наука, 1979.
10. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. - М.: Мир, 1973.
11. Tiwari A, Jin Z, Kvit A, Kumar D, Muth J.F., Narayan J. Structural, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconductive $Zn_{1-x}Mn_xO$ films // Solid State Commun. - 2002. - **121**. - P.371-374.
12. Fukumura T., Jin Z., Ohtomo A., Koinuma H., Kawasakaki M. An oxide - diluted magnetic semiconductor: Mn - doped ZnO // Appl. Phys. Lett. - 1999. - **75**, No.21. - P.3366-3368.
13. Furdyna J.K. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. - 1988. - **64**, No.5. - P.29-64.