

О.М. Бордун, В.Г. Бігдай, І.Й. Кухарський

Крайове поглинання тонких плівок ZnGa_2O_4

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1,
м. Львів, 79000, Україна, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Методом оптичної спектроскопії досліджено область фундаментального поглинання тонких плівок ZnGa_2O_4 , отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення. Встановлено, що оптична ширина забороненої зони E_g зростає від 4,81 до 4,98 еВ після відновлення відпалених плівок у атмосфері водню. Оцінено зведену ефективну масу вільних носіїв заряду у плівках ZnGa_2O_4 після відпалу плівок та після відновлення у водні. Встановлено, що концентрація носіїв заряду після відновлення у водні, становить $8,16 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, що характерне для вироджених напівпровідників. Показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках ZnGa_2O_4 після відновлення у водні зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

Ключові слова: галат цинку, тонкі плівки, катодолюмінісценція, спектри.

Стаття постуила до редакції 23.11.2012; прийнята до друку 15.12.2012.

Вступ

Галат цинку ZnGa_2O_4 належить до класу неорганічних сполук зі структурою шпінелі. Він має щільно упаковану гранецентровану кубічну структуру з просторовою групою симетрії $Fd3m$ [1]. Останнім часом досліджуються тонкі плівки ZnGa_2O_4 у зв'язку з широкими можливостями їх практичного використання. Зокрема, плівки вивчаються як можливі матеріали для рефлекторних оптичних покриттів в аерокосмічній промисловості, як електропровідні оксиди при УФ опроміненні [2] і, особливо, як відомі люмінофори, що володіють не лише власним, але і активаторним світінням при легуванні перехідними та рідкісноземельними металами. Такі люмінофори володіють високою хімічною стійкістю, що важливо для автоелектронноемісійних дисплеїв, електролюмінесцентних приладів і вакуумних люмінесцентних дисплеїв [3 – 7]. Оптичні властивості плівок ZnGa_2O_4 сильно залежать як від методу, так і від умов одержання плівок. Для одержання плівок ZnGa_2O_4 використовується цілий набір методів – від термічного випаровування до низькотемпературних хімічних методів, таких, як гідротермальні, глікотермальні або золь-гель методи [8 – 10]. В результаті плівки відрізняються за оптичними властивостями внаслідок різної їх досконалості. У зв'язку з цим у даній роботі досліджується край оптичного поглинання тонких плівок ZnGa_2O_4 , отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання

багатокомпонентних діелектричних плівок.

І. Методика експерименту

Тонкі плівки на основі ZnGa_2O_4 товщиною 0,2 – 0,8 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу $\nu\text{-SiO}_2$. ВЧ розпилення проводилось в системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової іонізації плазмового стовпа. Розпилювальна атмосфера складалась з аргону з домішкою кисню (до 20 %). Вихідною сировиною була суміш оксидів стехіометричного складу марки ОСЧ (особливо чистий). Осадження плівок проводилось на підкладки при кімнатній температурі. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка в аргоні при 1000 – 1100 °С. Частина плівок після термообробки піддавалась відновленню в атмосфері водню при 600 °С. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважною орієнтацією в площинах (022), (113), (333) і (044). Характерні дифрактограми отримання плівок наведені на рис. 1. На дифрактограмах не виявлені рефлекси, які не відповідали б ZnGa_2O_4 , тобто не виявлено наявності інших фаз. Всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи $Fd3m$, що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок.

Хімічний склад отриманих плівок визначався методом спектроскопії рентгенівських променів. У випадку плівок даний метод – один з найбільш ефективних методів аналізу складу. Вимірювання

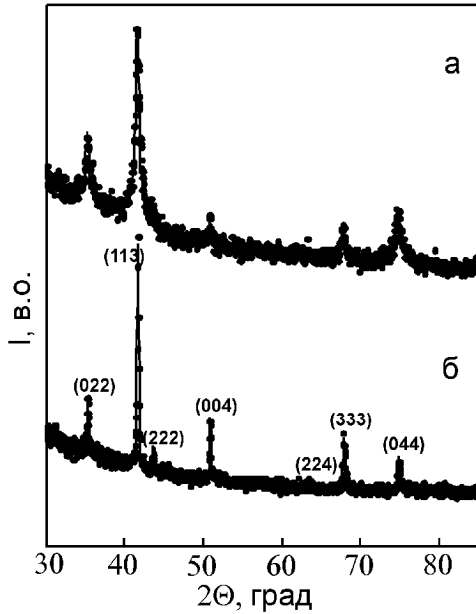


Рис. 1. Дифрактограма (при Co K_α – випромінюванні) тонких плівок ZnGa₂O₄, отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням без відпалу (а) і після термообробки в аргоні (б).

проводились на рентгенофлуоресцентному апараті АРСП-1. Враховуючи точність вимірювань цим апаратом, можна стверджувати, що вміст можливої сторонньої неконтрольованої домішки в одержаних плівках не перевищує 10 – 3 мас. %. На основі дослідження емісії рентгенівських променів вимірювалась кількість Zn і Ga в тонких плівках, що дозволяло підрахувати їх процентний вміст в отриманій сполуці. Додатково, за допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 проводився елементний аналіз зразків у кожній точці. Проведені розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонентів в отриманих тонких плівках їх процентному вмісту в сполуці ZnGa₂O₄.

Спектри оптичного пропускання досліджуваних плівок вимірювались на двопроменовому спектрофотометрі Specord M40.

II. Результати і обговорення

Характерні спектри пропускання T(λ) для тонких плівок ZnGa₂O₄ відпалених у атмосфері аргону та плівок відновлених у водневій атмосфері, наведені на рис. 2. Ці спектри в області довжин хвиль, співмірних з товщиною плівок, внаслідок ефекту інтерференції мають осцилюючий характер. Враховуючи, що в області сильного (міжзонного) поглинання, при T(λ) < 0,3, інтерференція практично відсутня, для визначення коефіцієнта поглинання плівок α(hν) використовуємо співвідношення [11]:

$$a(h\nu) = -\frac{1}{d} \cdot \ln \left[\frac{(n(h\nu)+1)^3 (n(h\nu)+n_i^2) \cdot T}{16n_i \cdot (n(h\nu))^2} \right], \quad (1)$$

де d – товщина плівки; T – відносна величина пропускання; n і n_i – показники заломлення плівки і підкладки. Необхідні для розрахунку α(hν) величини n(hν) в області сильного поглинання визначались екстраполяцією залежності n(hν), знайденої для області прозорості і слабого поглинання, в цю область частот. Визначення такої залежності і спосіб знаходження товщини плівок ZnGa₂O₄ описані нами раніше [12].

У результаті проведених досліджень встановлено, що незалежно від атмосфери термообробки коефіцієнт поглинання α(hν) тонких плівок в області краю фундаментального поглинання описується степеневу залежністю

$$a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (2)$$

з якої можна визначити ширину забороненої зони E_g (рис. 3). Такий хід краю поглинання характерний для дозволених прямих фотопереходів [13].

Аналіз краю фундаментального поглинання з

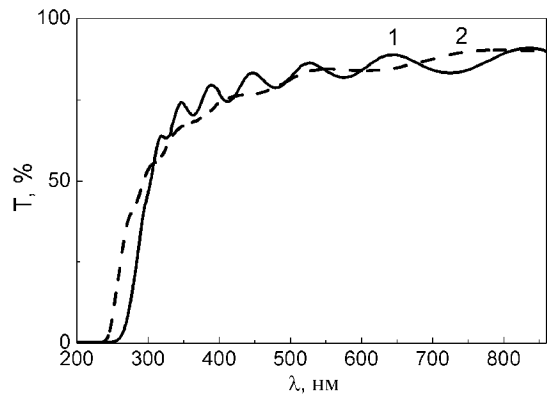


Рис. 2. Спектри пропускання тонких плівок ZnGa₂O₄ отриманих в атмосфері 80% Ar + 20% O₂ і відпалених в атмосфері аргону (1) та відновлених у водні (2).

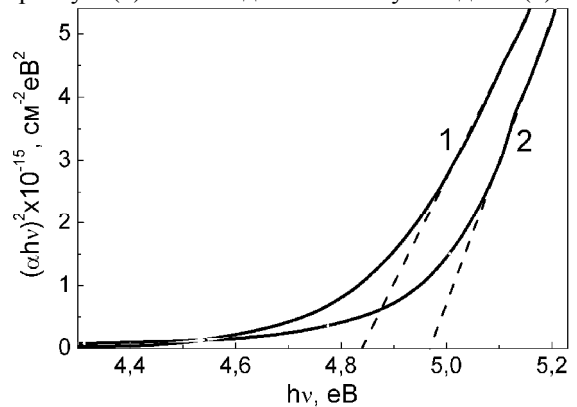


Рис. 3. Спектр фундаментального поглинання в координатах (αhν)² = f(hν) для тонких плівок ZnGa₂O₄ отриманих у розпилювальній атмосфері 80% Ar + 20% O₂ і відпалених в аргоні (1) та з наступним відпалом у водні (2).

допомогою співвідношення (2) показує, що оптична ширина забороненої зони тонких плівок $ZnGa_2O_4$, відпалених у атмосфері Ar становить 4,81 еВ. Разом з тим, у плівках, попередньо відпалених в атмосфері Ar, після повторного відпалу в атмосфері водню спостерігається зростання E_g і коефіцієнта A у співвідношенні (2). Зокрема для плівок величина E_g зростає від 4,81 до 4,98 еВ і коефіцієнта A від $6,43 \times 10^7$ до $8,75 \times 10^7 \text{ см}^{-1} \times \text{еВ}^{-1/2}$.

Якщо врахувати, що після повторного відпалу плівок, попередньо відпалених в аргоні, в атмосфері водню при температурі 600 °С елементний склад плівок практично не змінюється (крім водню), то можна вважати, що зміна оптичної ширини забороненої зони при відпалі не пов'язана із зміною стехіометрії плівок. Імовірно, одним із факторів, визначаючих E_g при відпалі, є зміна кількості і характеру водневих зв'язків внаслідок створення структурних дефектів.

Зростання енергії ширини забороненої зони при зміні концентрації носіїв струму може бути пояснене на основі ефекту Бурштейна-Мосса [14]. Згідно цього ефекту, спектр поглинання сильно легованих або сильно дефектних (вироджених) напівпровідників подібний до спектру поглинання у невиродженому напівпровіднику, але його край зміщений в область більших енергій. Така ситуація, як видно з рис. 3 і реалізується у плівках $ZnGa_2O_4$ після відновлення у водні.

Для параболічних зони провідності і валентної зони при прямозонних переходах можна записати:

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{B-M}, \quad (3)$$

де E_{g0} – власна ширина забороненої зони, а ΔE_g^{B-M} – зсув Бурштейна-Мосса у зв'язку із заповненням нижніх енергетичних рівнів у зоні провідності [15]. Величина даного зсуву виражається наступним чином:

$$\Delta E_g^{B-M} = (h^2 / 8p^2 m)(3p^2 N)^{2/3}, \quad (4)$$

де N – концентрація вільних носіїв заряду, а μ – їх зведена ефективна маса. Дане співвідношення показує, що величина зсуву Бурштейна-Мосса є пропорційною до концентрації вільних носіїв заряду. Оцінимо величину концентрації вільних носіїв заряду в плівках $ZnGa_2O_4$, визначивши попередньо величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду на основі спектрів крайового поглинання.

Як відомо [16], у прямозонних сполуках у випадку електронного переходу між валентною зоною і зоною провідності спектральний хід коефіцієнта поглинання, який описує одно- фотонний край поглинання, задається у вигляді:

$$a(h\nu) = \frac{2e^2 (2m)^{3/2}}{m^2 c h^2 n} |P_m|^2 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}, \quad (5)$$

де μ – зведена ефективна маса; $|P_m|^2$ – квадрат матричного елемента дипольного переходу; n – показник заломлення в області краю поглинання.

Виражаючи $|P_m|^2$ через силу осцилятора f_m міжзонного переходу:

$$|P_m|^2 = \frac{m h \nu}{2} f_m \quad (6)$$

і прийнявши для дозволених переходів $f_m \approx 1$, отримуємо:

$$a \approx \frac{(2m)^{3/2} e^2}{m c h^2 n} (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (7)$$

Підставляючи чисельні значення з використанням прямолінійної ділянки $(\alpha \times h\nu)^2 = f(h\nu)$ (рис. 3), оцінюємо зведену ефективну масу вільних носіїв заряду в тонких плівках $ZnGa_2O_4$. У результаті для плівок відпалених у аргоні маємо $\mu \approx 0,414 m$ і для плівок, відновлених у водні $\mu \approx 0,397 m$. Деяке зменшення величини зведеної ефективної маси після відпалу у водні є характерним для напівпровідників, у яких при великих концентраціях домішок чи дефектів носії заряду не можуть локалізуватись на якому-небудь центрі внаслідок того, що вони весь час перебувають на співмірних відстанях відразу від декількох домішкових чи дефектних центрів.

Визначивши величину зведеної ефективної маси вільних носіїв заряду в тонких плівках $ZnGa_2O_4$ та маючи величину зсуву згідно ефекту Бурштейна-Мосса ΔE_g^{A-I} на основі співвідношення (4)

оцінюємо концентрацію вільних носіїв заряду N . На основі проведених розрахунків отримуємо $N \approx 8,16 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Відомо [17], що в сильно легованих, вироджених напівпровідниках концентрація носіїв заряду становить від 10^{16} до 10^{18} см^{-3} . Іноді спостерігаються концентрації до 10^{20} см^{-3} . Зазначимо також, що наявність ефекту Бурштейна-Мосса була виявлена у тонких плівках на основі ZnO [18 – 20], та споріднених плівках $GaInZnO$ [21]. При цьому, наприклад, використовуючи термообробку у водневій атмосфері у плівках ZnO в залежності від умов відпалу концентрація вільних носіїв заряду змінювалась від 10^{14} до $2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [20]. Подібним чином, залежно від різної кількості структурних дефектів, концентрація вільних носіїв заряду у тонких плівках $GaInZnO$ змінювалась від 2×10^{19} до $6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [21]. Отримане нами значення N свідчить, що відпал у водні приводить до появи такої концентрації носіїв заряду, яка характерна для вироджених напівпровідників і для яких є властивим ефект Бурштейна-Мосса. Це підтверджує наявність даного ефекту і в тонких плівках $ZnGa_2O_4$ після відновлення у водні, коли край фундаментального поглинання зсувається у високоенергетичну область.

Висновки

Проведені дослідження показали, що в тонких плівках $ZnGa_2O_4$, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення,

край фундаментального поглинання формується прямими дозволеними фотопереходами електронів незалежно від атмосфери термообробки. При цьому оптична ширина забороненої зони E_g зростає від 4,81 до 4,98 eV після відновлення відпалених плівок у атмосфері водню. Оцінено концентрацію вільних носіїв заряду та показано, що зсув краю фундаментального поглинання в тонких плівках ZnGa₂O₄ після відновлення у водні зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

Бордун О.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;

Бігдай В.Г. – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки;

Кухарський І.Й. – кандидат фізико-математичних наук, провідний спеціаліст кафедри фізичної та біомедичної електроніки.

- [1] R.J. Hill, J.R. Craig, G.V. Gibbs. *Physics and Chemistry of Minerals*. 4, 317 (1979).
- [2] T. Omata, N. Ueda, K. Ueda, H. Kawazoe. *Appl. Phys. Lett.* 64, 1077 (1994).
- [3] Lu Zou, Xu Xiang, Min Wei, Feng Li and David G. Evans. *Inorg. Chem.* 47, 1361 (2008).
- [4] W. Zhang, J. Zhang, Y. Li, Z. Chen, T. Wang. *Appl. Surf. Sci.* 256, 4702 (2010).
- [5] P. Dhak, U.K. Gayen, S. Mishra, P. Pramanik, A. Roy. *J. Appl. Phys.* 106, 063721(1) (2009).
- [6] J.S. Kim, J.S. Kim, T.W. Kim, H.L. Park, Y.G. Kim, S.K. Chang, S.D. Han. *Solid State Commun.* 131, 493 (2004).
- [7] H.-J. Byun, J.-U. Kim, H. Yang. *Nanotechnology*. 20, 495602 (1) (2009).
- [8] M. Takesada, M. Osada, T. Isobe. *J. Phys. Chem. Solids*. 70, 281 (2009).
- [9] M. Yu, J. Lin, Y.H. Zhou, S.B. Wang. *Materials Letters*. 56, 1007 (2002).
- [10] X.L. Duan, D.R. Yuan, L.H. Wang, F.P. Yu, X.F. Cheng, Z.Q. Liu, S.S. Yan. *J. Cryst. Growth*. 296, 234 (2006).
- [11] R. Swanepoel. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 16, 1214 (1983).
- [12] O.M. Bordun, I.I. Kuharskij, V.G. Bigdaj. *Zhurn. prikl. spektrosk.* 78, 977 (2011).
- [13] I.M. Cidil'kovskij. *Zonnaja struktura poluprovodnikov* (Nauka, Moskva, 1978).
- [14] Zh. Pankov. *Opticheskie processy v poluprovodnikah* (Mir, Moskva, 1973).
- [15] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish. *Semiconducting Transparent Thin Films* (Bristol, Institute of Physics Publishing, 1995), p. 4.
- [16] T.P. McLean. *Prog. Semicond.* 5, 53 (1960).
- [17] B.F. Ormont. *Vvedenie v fizicheskuyu himiju i kristallogimiju poluprovodnikov* (Moskva, Vysshaja shkola, 1973).
- [18] K. Sakai, T. Kakeno, T. Ikari, S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, T. Yamamoto. *J. Appl. Phys.* 99, 043508 (2006).
- [19] J. Jia, A. Takasaki, N. Oka, Y. Shigesato. *J. Appl. Phys.* 112, 013718 (2012).
- [20] A. Kronenberger, A. Polity, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, A. Schleife, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*. 86, 115334 (2012).
- [21] M.J. Gadre, T.L. Alford. *Appl. Phys. Lett.* 99, 051901 (2011).

O.M. Bordun, V.G. Bihday, I.Yo. Kukharskyy

Edge Absorption of Thin Films ZnGa₂O₄

*Ivan Franko Lviv National University,
50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua*

Fundamental absorption edge of ZnGa₂O₄ thin films, obtained by radio-frequency ion-plasmas sputtering, was investigated, using the method of optical spectroscopy. It was ascertained that the optical band gap E_g increases from 4.81 to 4.98 eV after the reduction of annealed films in a hydrogen atmosphere. Consolidated effective mass of free charge carriers in ZnGa₂O₄ films after annealing and after reduction in hydrogen was estimated. It was found that the concentration of charge carriers after reduction in hydrogen, is $8.16 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, which is typical for degenerated semiconductors. It was shown that the shift of fundamental absorption edge in thin films ZnGa₂O₄ after reduction in hydrogen is caused by Burstein-Moss effect.

Keywords: thin films, zinc gallate, fundamental absorption edge.