

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ТА ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 621.315.592

I.S. Virt¹, Yu.V. Pavlovskyi¹, V.M. Tsmots¹,
I.V. Kurilo², I.O. Rudyi², I.E. Lopatynskyi², M.S. Fruginytskyi²
¹Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
²Національний університет “Львівська політехніка”

МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК ZnMeO (Me = Cr, Co), ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАДЖЕННЯ

© Virt I.S., Pavlovskyi Yu.V., Tsmots V.M., Kurilo I.V., Rudyi I.O., Lopatynskyi I.E.,
Fruginytskyi M.S., 2012

I.S. Virt, Yu. V. Pavlovskyi, V. N. Tsmots, I.V. Kurilo,
I.O. Rudyi, I.Ye. Lopatynskyi, M.S. Fruginytskyi

© Virt I.S., Yu. Pavlovskyi V., Tsmots V.N., Kurilo I.V., Rudyi I.O., Lopatynskyi I.Ye., Fruginytskyi M.S., 2012

Наведено результати досліджень структури плівок ZnMeO, отриманих методом імпульсного лазерного осадження. Структуру плівок досліджували методом дифракції електронів високих енергій на проходження. Методом Фарадея досліджено залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля плівок твердих розчинів $Zn_{1-x}Co_xO$ та $Zn_{1-x}Cr_xO$ ($x=0,04$). У межах Ланжевєнівського парамагнетизму здійснено моделювання експериментальних кривих і визначено концентрації, магнітні моменти та розміри кластерів флуктуацій неоднорідностей твердого розчину.

Ключові слова: оксид цинку, імпульсне лазерне осадження, магнітна сприйнятливість.

The results of experimental investigation of structural films ZnMeO, are presented in this work. The structure of laser deposited films was investigated by the transmission high-energy electron diffraction method. By Faraday's method were investigated the dependences of a magnetic susceptibility of tension of magnetic field of films $Zn_{1-x}Co_xO$ and $Zn_{1-x}Cr_xO$ of solid solutions ($x=0,04$), obtained by pulsed laser deposition. Within Langeven paramagnetic modeling of experimental curves is carried out and concentration, the magnetic moments and the sizes of clusters of fluctuations of not uniformity of solid solution are defined.

Key words: zinc oxide, thin films, structure, magnetic susceptibility, Langeven paramagnetic model.

Вступ

Оксид цинку (ZnO) – широкозонний напівпровідниковий матеріал ($E_g = 3,37$ eВ у масивному матеріалі). Монокристали і тонкі плівки оксиду цинку мають унікальні фізико-хімічні властивості: анізотропна кристалічна структура, напівпровідникові властивості за великої ширини забороненої зони, люмінесцентні властивості, фотопровідність, фотовольтаїчні і фотохімічні властивості, висока

відбивна здатність у видимому діапазоні спектра і сильне поглинання в ультрафіолетовій ділянці, каталітична активність, лазерний і електрооптичний ефекти, низький термічний коефіцієнт лінійного розширення тощо. Завдяки такій різноманітності властивостей він знайшов широке застосування в мікро-, опто-, акусто-, магніто-електроніці, космічній техніці, виробництві люмінофорів, каталізаторів, детекторів газів тощо.

В оксиді цинку, що містить домішки йонів перехідних металів, зокрема кобальту, спостерігали феромагнетизм за кімнатної температури [1, 2]. Проведені дослідження показали, що температура феромагнітного переходу в оксиді цинку слабко і не завжди залежить від концентрації електронів. Водночас згідно з деякими опублікованими даними феромагнетизм в оксиді цинку чутливий як до концентрації магнітної домішки, так і до кисневої нестехіометрії [3].

Для отримання плівок ZnMeO використовують різні методи: молекулярно-променеву епітаксію, електронно-променеве випаровування, спрей-піроліз, магнетронне розпилення, осадження з газової фази та імпульсне лазерне осадження (ІЛО). Серед перелічених методів ІЛО має низку переваг, а саме: осадження відбувається за вищих парціальних тисків кисню, температура кристалізації плівок нижча завдяки високій енергії частинок у лазерній плазмі, істотно спрощується технологія введення легувальних домішок. У цій праці методом ІЛО отримано плівки ZnMeO, досліджено їх структуру та магнітні властивості.

Експериментальна частина

Плівки $Zn_{1-x}Co_xO$ та $Zn_{1-x}Cr_xO$ ($x=0,04$) вирощували методом ІЛО на підкладках BaF_2 і KCl . Параметри лазера: довжина хвилі $\lambda = 1064$ нм; максимальна енергія $E_{max} = 0,4$ Дж; густина потужності $q = 4 \cdot 10^8$ Вт/см²; тривалість імпульсу $\Delta\tau = 10$ нс; частота повтору імпульсів $f \approx 1$ Гц.

Структурну досконалість плівок досліджували методом дифракції електронів високих енергій на проходження (ДЕВЕ) з використанням електроннографа ЭГ-100 в інтервалі пришвиджувальних напруг 60–80 кВ.

Магнітну сприйнятливість (МС, с) визначали методом Фарадея [4] у магнітних полях 0,3–4,0 кЕ за кімнатної температури. Після цього плівки відпалювали за температури 200–500 °С і повторно визначали МС.

Результати і обговорення

Структурні властивості

Структурні властивості плівок $Zn_{1-x}Co_xO$ досліджували методом ДЕВЕ. На рис.1 наведено електроннограми від плівок, осаджених методом ІЛО на підкладки KCl за $T_{підкл.} = 30$ °С. Досліджували зміни структури плівок від кількості імпульсів лазера. Виявлено, що плівки мають полікристалічну структуру.

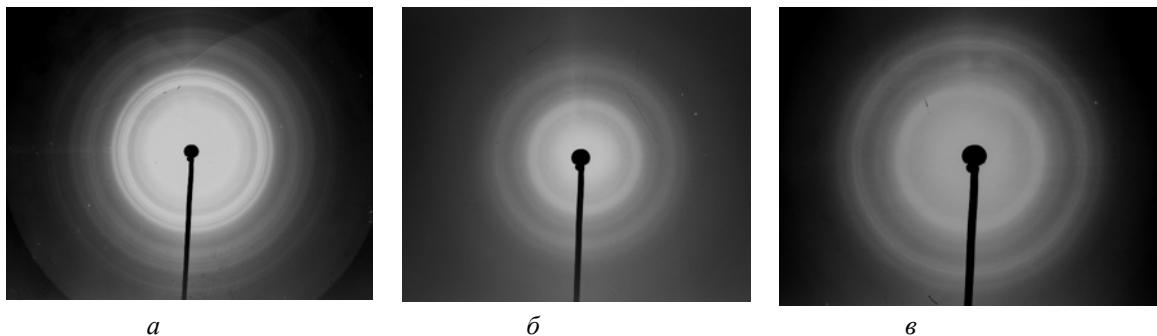


Рис. 1. Електроннограми від плівок $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,04$), отриманих методом ІЛО за $T_{підкл.} = 30$ °С на підкладках KCl за різної кількості імпульсів: 6 (а); 60 (б) та 600 (в)

Спостерігали зміни інтенсивності дифракційних кілець від кількості імпульсів. Зі збільшенням кількості імпульсів помітне розмиття дифракційних кілець, що, на нашу думку, можна пов'язати з вторинним зародкуванням кристалітів під час росту. Оцінювали середній розмір кристалітів за значеннями півширини розмиття дифракційних кілець згідно з формулою Шерера [5]. Плівки були сформовані кристалітами, які мали середні розміри 7–40 нм. Середній розмір кристалітів визначали за розмиттям дифракційних кілець за формулою Шерера $L = (0.9\lambda / B \cos \theta_B)$, де L – середній розмір кристалітів, λ – довжина хвилі електронів, B – півширина розмиття (в радіанах), θ_B – кут дифракції. Ця формула використана з поправками на довжину хвилі електронів та з врахуванням єдиної геометричної теорії явища дифракції від кристалічної решітки [6].

Магнітні властивості

Результати експериментальних залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля $c(H)$ подано на рис. 2. Зауважимо, що ZnO є діамagnetиком зі значенням $c = -56,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \Gamma^{-1}$. Як бачимо, уведення в плівки ZnO елементів Co та Cr приводить до значного зменшення діамagnetизму внаслідок зростання парамагнітної складової МС та появи нелінійних залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля. Причому, з залежностей випливає, що магнітний момент домішки Co значно більший, ніж домішки Cr, очевидно це залежить, переважно, від розміщення атомів Co і Cr у кристалічній ґратці ZnO.

Враховуючи вищенаведене, а також те, що на досліджуваних зразках не було зафіксовано гістерезису, за температури вимірювання 293 К, припускаємо, що виявлені нелінійні залежності МС можуть бути спричинені утворенням кластерів з магнітовпорядкованими спінами (елементарними парамагнітними центрами), які є однодомними магнітними частинками. Магнетизм таких кластерів подібний до парамагнетизму атомів, які мають магнітний момент і описується функцією Ланжевена. Основна відмінність полягає у тому, що їх магнітний момент може бути в 10^3 – 10^5 разів більшим від магнітного моменту окремих атомів. Такими кластерами у нашому випадку, очевидно, є скупчення з великим вмістом атомів (Co або Cr).

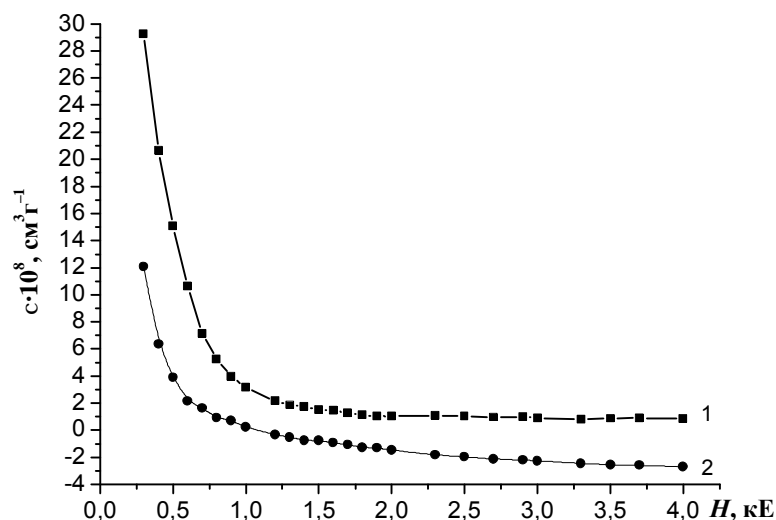


Рис. 2. Залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля зразків ZnCoO (1) та ZnCrO (2) за температури вимірювання $T_{\text{вим}} = 293 \text{ K}$

Отже, експериментальні залежності $c(H)$ можна розглядати як суму двох складових: незалежної (c^{ind}) та залежної від поля складової (c^{ord}), яка пов'язана з упорядкуванням магнітних центрів у кристалі:

$$c(H) = c^{ord}(H) + c^{ind}. \quad (1)$$

Складова c^{ind} містить у собі сприйнятливість ґратки (c_L) і незалежну від напруженості магнітного поля парамагнітну складову (c^{par}), яка, своєю чергою, враховує внесок від одиничних парамагнітних центрів, пар, трійок тощо:

$$c^{ind} = c^{par} + c_L. \quad (2)$$

У подальшому акцентуємо увагу на складовій $c^{ord}(H)$. Як було припущено, фізичною причиною появи цього парамагнетизму можна вважати утворення в плівках ZnCoO та ZnCrO "квазіферомагнітних" угруповань (кластерів), які проявляють Ланжевенівський парамагнетизм атомів, що мають магнітний момент.

Враховуючи зроблені припущення і зауваження, вираз, яким можна описати спостережувану МС, подамо у вигляді

$$c(H) = c^{ord}(H) + c^{par} + c_L = N_{cl} m_{cl} L' \left(\frac{m_{cl} H}{kT} \right) + c^{par} + c_L, \quad (3)$$

де N_{cl} – концентрація магнітовпорядкованих кластерів; m_{cl} – магнітний момент одного такого кластера (будемо вважати у першому наближенні, що магнітні моменти кластерів однакові); $L'(x)$ – похідна від функції Ланжевена, k – стала Больцмана, T – температура. $m_{cl} = N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}$, де N_0 – кількість парамагнітних центрів у одному магнітному кластері, m_B – магнетон Бора, g – g -фактор (для оцінки беремо $g = 2$), s – спин парамагнітного центра, з яких складається кластер (для оцінки вважаємо $s = 1/2$).

Отже, рівняння (3) матиме вигляд

$$c(H) = NN_0 m_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot \left(\frac{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \cdot \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT} \cdot H \right) \right) \right) + \frac{kT}{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)} \cdot H^2} + c^{par} + c_L \quad (4)$$

Отриманою функцією апроксимуємо експериментальні криві (рис. 2) з використанням комп'ютерної програми Origin-6 для побудови та аналізу графіків та оцінено значення N_0 та N .

Для спрощення введемо позначення:

$$P_1 = N_{cl} N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}; \quad P_2 = \frac{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}}{kT}; \quad P_3 = c^{par}; \quad P_4 = c_L = -56,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{Г}.$$

Одержимо

$$c(H) = P_1 \cdot \left[\left(P_2 \cdot (1 - \text{cth}^2(P_2 \cdot H)) \right) + \frac{1}{P_2 \cdot H^2} \right] + P_3 + P_4 \quad (4')$$

Проведемо апроксимацію, тобто комп'ютерний підбір параметрів P_1 , P_2 та P_3 , за яких буде максимальний збіг теоретичної функції (4') з експериментальними залежностями (рис. 2). Результати наведено на рис. 3 та 4. Враховуючи малу масу зразків, вважаємо таке відтворення задовільним.

Знайдені параметри P_1 , P_2 та P_3 використовуємо для визначення значень N_{cl} , N_0 та c^{par} відповідно за формулами

$$N_{cl} = \frac{P_1}{N_0 m_B g \sqrt{s(s+1)}} = \frac{P_1}{kT P_2}, \quad N_0 = \frac{kT P_2}{m_B g \sqrt{s(s+1)}}, \quad P_3 = c^{par}.$$

Тут

$$m_B = 9,27 \cdot 10^{-21} \frac{\text{erg}}{\text{Gs}}; \quad k = 1,38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$$

Обчислені результати наведено у таблиці.

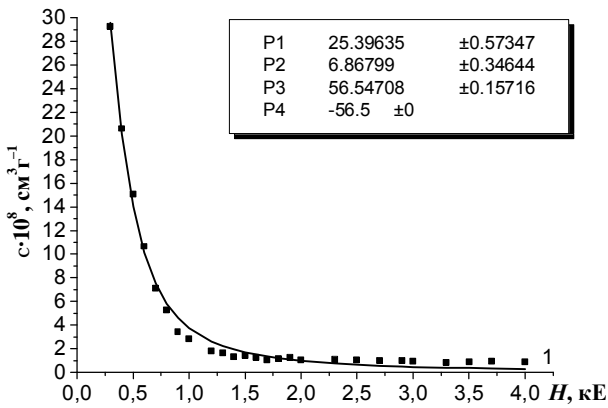


Рис. 3. Результати апроксимації експериментальної залежності $c(H)$ зразка ZnCoO теоретичним виразом (4)

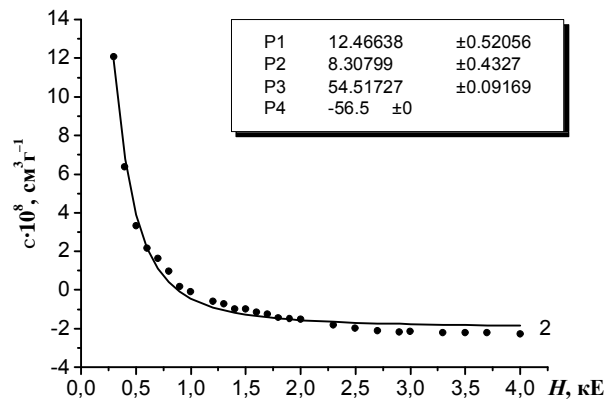


Рис. 4. Результати апроксимації експериментальної залежності $c(H)$ зразка ZnCrO теоретичним виразом (4)

Значення обчислених N_{cl} , N_0 та c^{par}

Зразок	N_{cl} , cm^{-3}	N_0 , 1/кластер	m/m_B	c^{par} , $cm^3 \cdot \Gamma^{-1}$
ZnCoO	$9,14 \cdot 10^8$	$1,73 \cdot 10^4$	29960	$56,55 \cdot 10^{-8}$
ZnCrO	$5,22 \cdot 10^8$	$1,33 \cdot 10^4$	23770	$54,52 \cdot 10^{-8}$

У запропонованій моделі ми вважали у першому наближенні, що магнітні моменти кластерів однакові. Проте, очевидно, що насправді це не зовсім так. Тому не менш важливим завданням є вивчення розподілу частинок за магнітними моментами кластерів. Для цього ми ввели функцію розподілу $f(m)$ – розподіл частинок за магнітними моментами; $f(m)dm$ – концентрація частинок з магнітними моментами від m до $m + dm$. Тоді для магнітної сприйнятливості отримаємо

$$c^{teor} = \int_0^{\infty} m f(m) \left(\frac{m}{kT} \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{mH}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{mH^2} \right) dm. \tag{5}$$

Зазвичай функцію $f(m)$ вважають логарифмічно-нормованою [7, 8], тобто

$$f(m) = \frac{n}{\sqrt{2ps}} \frac{1}{m} \exp \left[-\frac{\ln^2(m/\langle m \rangle)}{2s^2} \right]. \tag{6}$$

Функція розподілу $f(m)$ визначається трьома параметрами: n – кількістю частинок, s – шириною розподілу, $\langle m \rangle$ – середнім значенням магнітного моменту. Тому побудова розподілу зводиться до визначення цих параметрів. Одним із способів їх отримання є метод найменших квадратів, який полягає у мінімізації виразу

$$\Delta_c = \sum_{i=1}^N (c^{teor}(H_i) - c^{exp}(H_i))^2, \tag{7}$$

де $c^{teor}(H_i)$ – визначається з (5), $c^{exp}(H_i)$ – експериментальні значення магнітної сприйнятливості, N – кількість експериментальних точок. Для цього потрібно розв’язати систему рівнянь [9]:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta_c}{\partial n} = 0; \\ \frac{\partial \Delta_c}{\partial s} = 0; \\ \frac{\partial \Delta_c}{\partial \langle m \rangle} = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Із системи рівнянь (8) потрібно визначити параметри n , s , $\langle m \rangle$. Математичними міркуваннями систему (8) зведемо до системи двох нелінійних алгебраїчних рівнянь для визначення параметрів s і $\langle m \rangle$.

$$F_1 = \sum_{i=1}^N \left[n(s, \langle m \rangle) \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2ps}} W(s, \langle m \rangle) \left[\frac{m}{kT} \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{mH_i}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{mH_i^2} \right] dm - c^{\text{exp}} \right] \times$$

$$\times \int_0^{\infty} \frac{(2 \ln^2(m/\langle m \rangle) - s^2)}{\sqrt{2ps^4}} W(s, \langle m \rangle) \left[\frac{m}{kT} \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{mH_i}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{mH_i^2} \right] dm = 0;$$

$$F_2 = \sum_{i=1}^N \left[n(s, \langle m \rangle) \int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2ps}} W(s, \langle m \rangle) \left[\frac{m}{kT} \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{mH_i}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{mH_i^2} \right] dm - c^{\text{exp}} \right] \times$$

$$\times \int_0^{\infty} \frac{(m \ln(m/\langle m \rangle) - s^2)}{\sqrt{2ps^3 \langle m \rangle^2}} W(s, \langle m \rangle) \left[\frac{m}{kT} \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{mH_i}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{mH_i^2} \right] dm = 0.$$

Наведені вище невласні інтеграли обчислено наближено за допомогою квадратурної формули Сімпсона з використанням середовища Mathematica.

Початкове наближення для s , $\langle m \rangle$ знаходимо табулюванням функціонала Δ_c за $s \in [0, 1; 3]$ та $\langle m \rangle \in [1000; 100000]$. За початкове наближення $s^{(0)}$, $\langle m \rangle^{(0)}$ беремо ті значення s , $\langle m \rangle$, за яких функціонал (7) набуває найменшого значення. Отримані значення n , s , $\langle m \rangle$ використовуємо для побудови кривої розподілу частинок за розмірами. Результати зображено на рис. 5.

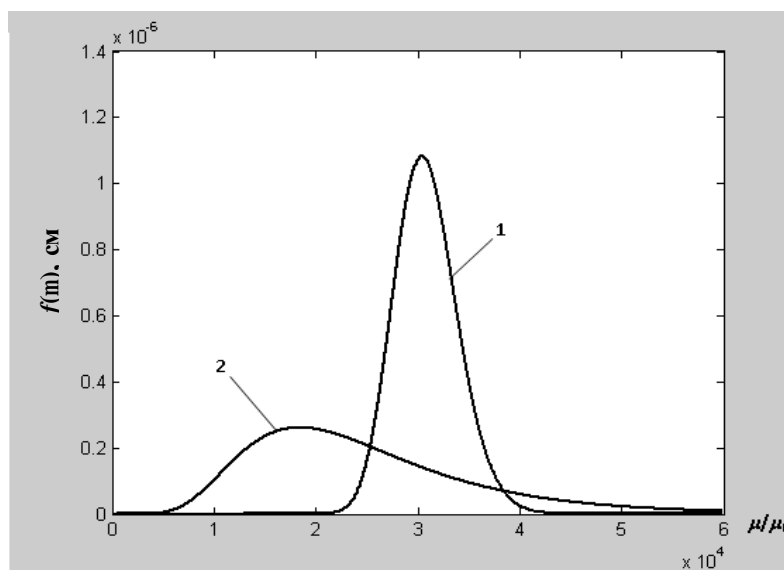


Рис. 5. Функції розподілу магнітних моментів за розмірами:
1 – для зразка ZnCoO; 2 – для зразка ZnCrO

Бачимо, що для зразків ZnCoO функція розподілу має чітко виражений максимум, що свідчить про наявність кластерів з приблизно однаковими магнітними моментами та розмірами порядку 10–11 нм. Для зразків ZnCrO спостерігається широка функція розподілу, що свідчить про наявність кластерів з величиною магнітних моментів у доволі широких межах та розмірами приблизно 2–3 нм.

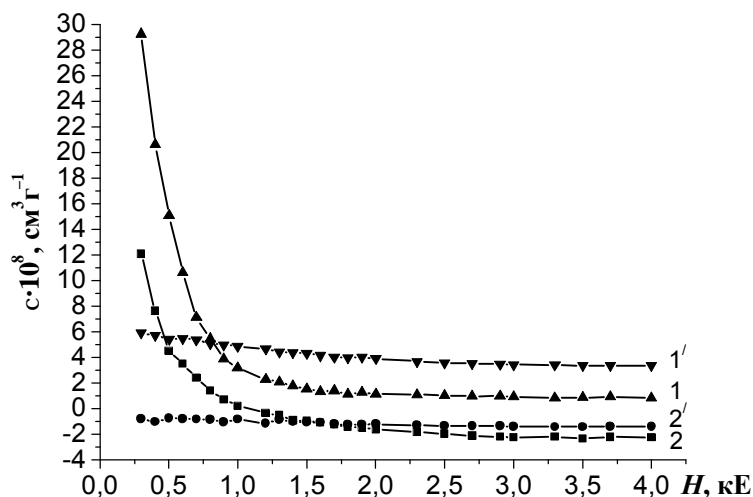


Рис. 6. Залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля плівок ZnCoO (1, 1') та ZnCrO (2, 2') відповідно до і після відпалу за температури 500 °С

Відпал досліджуваних плівок за температури 500 °С приводить до подальшого зростання їх парамагнітної складової (рис. 6). Очевидно, це пов'язано з руйнуванням суперпарамагнітних кластерів та рівномірнішим розподілом легувальних магнітних домішок у цих плівках.

Висновки

1. Методом імпульсного лазерного осадження одержано плівки твердих розчинів $Zn_{1-x}Co_xO$ та $Zn_{1-x}Cr_xO$ ($x=0,04$). Установлено, що імпульсне лазерне осадження є ефективним низькотемпературним методом отримання плівок наведених твердих розчинів, які широко застосовуються в мікро-, опто-, акусто-, магнітоелектроніці тощо.

2. Методом Фарадея досліджено залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля вирощених плівок; виявлено нелінійності, пов'язані з наявністю магнітовпорядкованих кластерів.

3. Здійснено моделювання експериментальних кривих у межах Ланжевєнівського парамагнетизму, на підставі чого визначено концентрації, магнітні моменти та розміри кластерів. Побудовано функції розподілу кластерів за значенням їх магнітних моментів.

1. Ueda K., Tabata H., Kawai T. // *Appl. Phys. Lett.*, – 2001. Vol.79, – P. 988–991. 2. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A, Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morko H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* – 2005. Vol. 98, – P. 041301–041310. 3. Liu Q., Gan C.L., Yuan C.L., Han G.C. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. Vol.92, – P.032 501. 4. Цмоць В.М. та ін. Пристрій для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів / Патент України на винахід № 77284 від 15.11.2006. 5. Cullity B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd edn, pp. 284 and 366. Addison-Wesley, Reading, MA, 1978. 6. Pinsker Z.G., *Electron diffraction*, London, Butterworths Scientific Publication, 1953. 7. Ferrari E.F., da Silva F.C.S., Knobel M. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys // *Phys. Rev. B*, – 1997. Vol. 56, – P.6086–6093. 8. Wiekhorst F., Shevchenko E., Weller H., Kotzler J. Anisotropic Superparamagnetism of Monodisperse Cobalt-Platinum Nanocrystals // *Phys. Rev. B*, – 2003. Vol. 67,

224 416. 9. Tsmots V.M., Litovchenko P.G., Pavlovska N.T., Pavlovskyy Yu.V., and Ostrovskyy I.P. Study and Simulation of Magnetic Susceptibility of Si and Si_{0.95}Ge_{0.05} Whiskers // Semiconductors. – 2010. Vol. 44, № 5. – P. 623–627.

УДК 537.8, 535.421, 535.4

В.В. Гоблик

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра електронних засобів інформаційно-комп'ютерних технологій

ЕЛЕКТРОМАГНІТНЕ ЗБУДЖЕННЯ ІМПЕДАНСНИХ СТРУКТУР З N-КРАТНОЮ ПЕРІОДИЧНІСТЮ

© Гоблик В.В., 2012

V.V. Hoblyk

ELECTROMAGNETIC EXCITATION OF IMPEDANCE STRUCTURES WITH N-MULTIPLE PERIODICITY

© Hoblyk V.V., 2012

Наведено строгий розв'язок задачі збудження електромагнітних хвиль у плоских структурах, поверхневий імпеданс яких модульований періодичними послідовностями трикутних функцій. Проаналізовані особливості формування спектра просторових гармонік електромагнітного поля такими структурами для різних параметрів модуляції їх поверхневого імпедансу. Показано, що розв'язок цієї задачі має фундаментальне значення для побудови математичних моделей плазмонних структур зі складними законами модуляції поверхневого імпедансу.

Ключові слова: імпедансні структури, гармоніки поля, плазмонні кристали.

A strict solution of the assignment for electrodynamic stimulation of electromagnetic waves at planar structures, where surface impedans is modulated by periodic sequences of triangular functions, are represented. The features of formation of the spectrum of spatial harmonics of the electromagnetic field by such structures for the different parameters of modulation of surface impedance are analysed. It is shown that the solution of this problem is fundamental to the construction of mathematical models of plasmon structures with complex laws of modulation of surface impedance.

Key words: impedance structure, harmonic components, plasmonic crystals.

Вступ

Сьогодні відомо широке коло електродинамічних структур з границями розділу двох середовищ, які допускають імпедансний опис їх властивостей, а саме, властивості підтримувати поширення та перетворення поверхневих хвиль в об'ємні хвилі [1]. Вивчення таких структур починається з робіт 100-річної давнини з відкриттям хвилі Ценнека [2] і продовжується з наростаючим інтересом в наші дні, якщо мати на увазі плазмонні кристали [3, 4]. У цей період, в 1953 р., в роботі [5] було вперше виявлено ефект зростання коефіцієнта підсилення ребристо-