

Параметры полупроводниковых пленок ZnO, легированных 3d-примесями Mn, Fe

© М.М. Мездрогина¹, А.Я. Виноградов¹, Ю.В. Кожанова²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет им. Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Margaret.M@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 28 марта 2019 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2019 г.

Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Исследовано влияние примесей Fe, Mn на магнитные параметры широкозонных полупроводниковых пленок ZnO, полученных методом высокочастотного распыления при широком варьировании концентрации дефектов. Введение магнитных примесей Mn, Fe приводит к наличию магнитоупорядоченного состояния в полупроводниковой матрице с различным положением оси легкого намагничивания, расположенной в случае легирования Mn перпендикулярно плоскости пленки, в случае Fe — в плоскости пленки ZnO.

Ключевые слова: широкозонный полупроводник, пленки ZnO, металлические 3d примеси Fe, Mn.

DOI: 10.21883/FTP.2020.01.48762.9119

1. Введение

В настоящее время актуальной проблемой физики конденсированного состояния является исследование возможности управления светоизлучательными параметрами полупроводника путем изменения его магнитных свойств. Одной из задач является создание новых приборов для энергонезависимой записи и обработки информации [1]. Ранее авторами было исследовано магнитное состояние одноосных ферромагнетиков на примере Gd–Co и Ho–Co с изменяющимся вдоль оси анизотропии составом [2] с целью создания приборов для записи информации на основе аморфных магнитных пленок.

Интенсивно исследуются магнитные параметры широкозонных полупроводниковых пленок ZnO, GaN [3] с целью создания на их основе новых приборов для записи и обработки информации путем варьирования интенсивности падающего света на величину напряженности магнитного поля [4,5]. Исследуется влияние изменения концентрации дефектов кристаллической матрицы, металлических фоновых и легирующих примесей (металлов групп 3d — Fe, Mn, Co, 4f — Tb, Sm, Eu) на магнитные параметры пленок ZnO и GaN.

Одной из основных проблем в практическом использовании данных материалов при изготовлении приборов для хранения и обработки информации является проблема увеличения температуры Кюри выше комнатной, что может быть реализовано в случае использования пленок ZnO.

Другой проблемой, рассматриваемой при легировании металлическими примесями пленок ZnO, является проблема встраивания примесей в гексагональную полупроводниковую кристаллическую решетку как примеси замещения, занимающей место точечного дефекта в

катионной подрешетке, V_{Zn} , V_{Ga} , или в анионной подрешетке место V_O , на границе зерен полупроводниковых пленок.

Актуальны исследования возможностей бифункционального использования пленок ZnO и GaN не только как магнитных материалов, но и как материалов для создания светоизлучающих приборов [3]. Известно, что, варьируя величину напряженности магнитного поля, можно менять интенсивность излучения широкозонного полупроводникового материала.

Кроме того, согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям, тонкие пленки ZnO обладают так называемым d^0 -ферромагнетизмом при комнатной температуре. Объемные кристаллы ZnO не являются ферромагнетиками при температуре $T = 300$ К [5]. Показано, что природа d^0 -ферромагнетизма определяется параметрами получения пленок ZnO: скоростью, температурой, толщиной, т. е. размерами зерна, неоднородностей пленки.

Существуют различные теоретические предположения о реализации d^0 -ферромагнетизма — существование поверхностных магнитных моментов из-за частично заполненных электронных оболочек вследствие нарушения стехиометрии или вследствие наличия дефектов кристаллической структуры на поверхности пленок ZnO.

Влияние локального окружения атомов Fe^{57} на магнитные параметры пленок ZnO было рассмотрено в работе [1], в которой определение локального окружения атомов примеси Fe^{57} было исследовано с помощью мессбауэровской спектроскопии. Примеси Mn и Fe^{57} вводились в пленки с помощью метода диффузии. Температура измерений магнитных параметров пленок с помощью полярного магнитооптического эффекта Керра составляла $T = 300$ К.

В данной работе для получения пленок ZnO использовался метод высокочастотного магнетронного распыления при варьировании параметров осаждения с целью изменения концентрации дефектов в кристаллической матрице пленок ZnO, которая оценивалась по изменениям спектров фотолюминесценции (интенсивности излучения и ширины спектров FWHM).

Ранее при исследовании влияния концентрации Sm в пленках ZnO, полученных методом жидкофазного роста из ацетата цинка и нитрита самария [6], на величину намагниченности, вид петель гистерезиса сделан вывод о том, что ион Sm^{3+} (при широком варьировании концентрации $5 < C_{Sm} < 15 \text{ ат\%}$) в кристаллической решетке ZnO является примесью замещения, занимая место вакансии в катионной подрешетке V_{Zn} .

В данной работе исследовано влияние легирования металлическими примесями (Mn, Fe) пленок ZnO, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления, определялись положения встраивания примеси в кристаллическую решетку полупроводниковой матрицы. Рассматривается положение примеси на поверхности в виде каких-либо неоднородностей или внутри них, так как все процессы возбуждения при измерениях спектров фотолюминесценции (ФЛ) определяются положением примеси [3]. В случае измерения магнитных параметров тонких пленок ZnO возможна оценка вклада d^0 -ферромагнетизма.

Цель работы заключалась в исследовании влияния типа примеси, концентрации дефектов полупроводниковой матрицы, локального окружения на магнитные параметры пленок ZnO при легировании 3d-примесями: Mn, Fe⁵⁷.

2. Эксперимент

Пленки ZnO были получены методом высокочастотного магнетронного распыления [3] при варьировании материала, температуры подложек, высокочастотной мощности, скорости роста, т.е. при различном соотношении концентраций протяженных и точечных дефектов в широкозонной полупроводниковой матрице.

Известно, что 3d-примесь магнитного металла Mn может иметь различные величины валентности от 2⁺ до 7⁺ и, следовательно, при легировании полупроводниковой матрицы может занимать различные положения в гексагональной кристаллической структуре пленок ZnO. Чаще всего реализуется гексагональный тип решетки Mn, введенного в широкозонную полупроводниковую матрицу ZnO, т.е. введенная примесь, вероятнее всего, имеет валентность 7⁺.

Как правило, при введении Mn в магнитные полупроводниковые пленочные материалы, по данным измерений магнитооптического эффекта Керра, ось легкого намагничивания (ОЛН) располагается перпендикулярно плоскости роста пленки вследствие встраивания

введенной примеси в гексагональную кристаллическую решетку.

Введение примеси Fe приводит к положению ОЛН параллельно поверхности пленки ZnO, поскольку Fe имеет тетрагональную кристаллическую решетку. В то же время Fe имеет стабильный изотоп Fe⁵⁷, позволяющий использовать мессбауэровскую спектроскопию для идентификации зарядового состояния примеси, введенной в полупроводниковую матрицу.

Согласно данным мессбауэровской спектроскопии, ионы Fe⁵⁷ могут быть в полупроводниковой матрице пленок ZnO в различных зарядовых состояниях, 2⁺ или 3⁺, и поэтому могут, по всей вероятности, быть примесью замещения как на месте вакансии катионной примеси V_{Zn} , так и на месте вакансии анионной примеси V_O .

В данной работе в кристаллическую матрицу пленок ZnO металлические примеси Mn и Fe⁵⁷ вводились методом диффузии [3]. Оценка изменения концентрации дефектов в исследуемых пленках сделана на основании изменения вида спектров фотолюминесценции (ФЛ), а именно изменения интенсивности излучения и величины FWHM при варьировании параметров осаждения пленок ZnO. Ранее для уменьшения концентрации дефектов в исходной полупроводниковой матрице ZnO использовали дополнительно введенные примеси — геттеры Er, Tm [3].

Было исследовано влияние параметров осаждения (высокочастотной мощности, температуры и материала подложки, скорости роста пленок), примесей (Er, Tm, N⁺) на вид спектров близкраевой ФЛ пленок ZnO. Показано, что в спектрах ФЛ исходных (нелегированных) пленок ZnO, последовательно отожженных в высокочастотном разряде смеси аргона и азота, а затем легированных Er, имеется интенсивная полоса излучения с максимумом на длине волны $370 < \lambda_{max} < 382 \text{ нм}$ в ультрафиолетовой (УФ) области спектра.

При том же режиме отжига пленок ZnO и последующем легировании Tm оказалось, что интенсивность излучения в УФ области спектра для пленок ZnO(Tm) в ~ 2 раза больше, чем для пленок ZnO(Er) при одинаковой концентрации введенной примеси.

На рис. 1 приведен спектр ФЛ пленки ZnO, легированной Tm, с максимумом на длине волны $\lambda_{max} = 372 \text{ нм}$, FWHM = 16 мэВ в УФ области спектра, а также в видимой области спектра, $\lambda_{max} = 478 \text{ нм}$, FWHM = 11 мэВ. Для нелегированной пленки в УФ области спектра с $\lambda_{max} = 369.8 \text{ нм}$ FWHM = 14 мэВ.

С помощью полярного и меридианального эффектов Керра были измерены магнитные параметры пленок ZnO, легированных Mn и Fe⁵⁷.

Концентрация Mn в исследуемых в данной работе пленках ZnO, по данным метода рентгеновской флуоресценции (интенсивности излучения линии K_α примеси Mn), варьировалась от $5 \cdot 10^{17}$ до 10^{19} см^{-3} .

Введение Mn (при варьировании концентрации C_{Mn} в указанных выше пределах) привело к положению ОЛН перпендикулярно плоскости роста пленки ZnO,

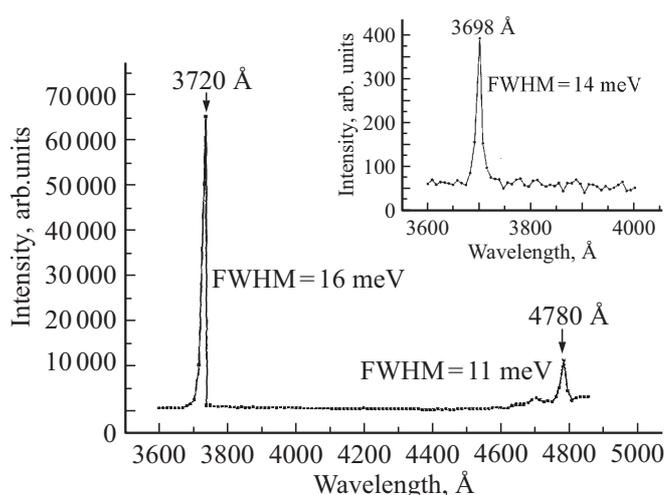


Рис. 1. Спектр фотолуминесценции пленки ZnO, легированной Mn. На вставке (для сравнения): спектр ФЛ нелегированной пленки ZnO.

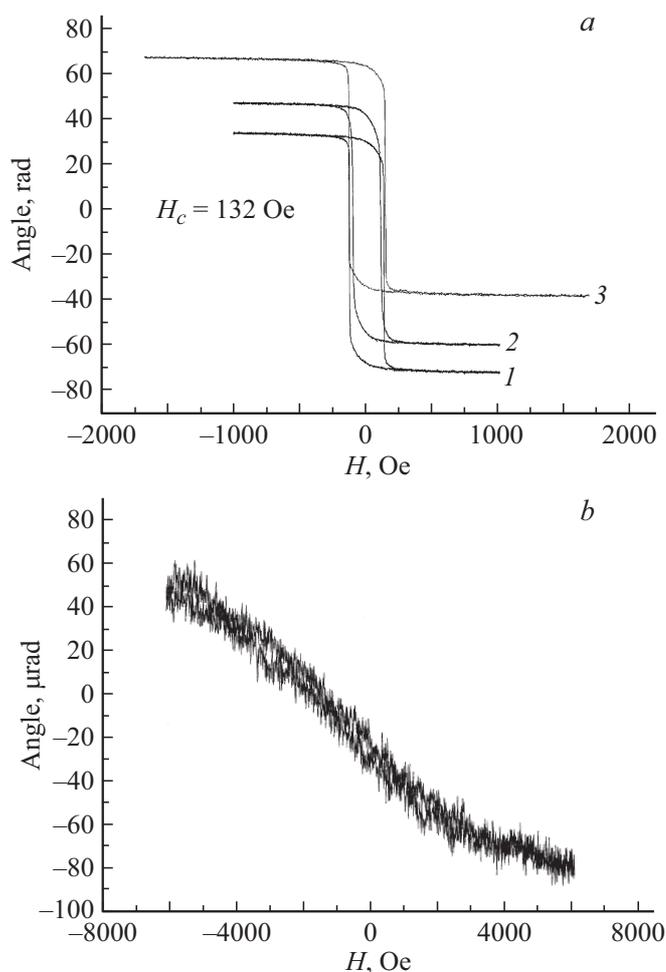


Рис. 2. Вид петель гистерезиса угла поворота плоскости поляризации в зависимости от магнитного поля (полярный эффект Керра): *a* — пленки ZnO, легированные Mn в концентрации $C_{Mn} \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (1, 2, два образца) и $C_{Mn} \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3); *b* — пленки ZnO, легированные Fe. Температура измерений 300 К.

при этом величина постоянного магнитного поля H_c не превышала 150 Э (рис. 2, *a*) независимо от величины концентрации примеси. Температура измерений $T = 300 \text{ К}$.

В то же время увеличение концентрации Mn до 10^{19} см^{-3} привело к увеличению максимального угла вращения плоскости поляризации до 70 рад.

На рис. 2, *b* представлено влияние примеси Fe на магнитные параметры такой же пленки (положение ОЛН — параллельно поверхности пленки).

Ранее в работе [1] было исследовано влияние изменения локального окружения в пленках ZnO атомов Fe^{57} , которое регистрировалось с помощью мессбауэровской спектроскопии, на магнитные параметры пленок. Вследствие различной концентрации дефектов в исходной матрице ZnO наблюдалось различное локальное окружение примеси Fe^{57} .

Исследовалось влияние технологических параметров нанесения пленок — температуры и скорости осаждения — на изменения локального окружения атомов Fe^{57} в пленках ZnO, нанесенных при большой скорости осаждения.

На основании полученных результатов было сделано предположение, что легирующая примесь Fe^{57} в виде металлического железа находится на границах зерен или неоднородностей пленок ZnO, занимая положение V_{Zn} как примесь замещения, или V_O (Fe в фазе магнетита Fe_3O_4 как примесь внедрения), внутри неоднородностей или зерен, а не на их границе. Предполагается, что увеличение температуры осаждения пленок ZnO приводит к изменению положения примеси, к увеличению концентрации примеси атомов Fe^{57} внутри зерен, что и объясняет изменения магнитных параметров пленок.

По данным измерений полярного эффекта Керра при разной площади образца установлено, что пленки ZnO являются однородными.

3. Обсуждение результатов

Процесс роста пленок ZnO при использовании метода высокочастотного магнетронного распыления описывается с помощью уравнения Фольмера–Вебера, т.е. пар–кристалл. Пленки имеют столбчатую зернистую структуру, поскольку при реализации данного механизма трехмерного (3D) роста исключено влияние двумерной (2D) жидкой фазы на механизм роста и, следовательно, влиянием 2D компонента в кинетике роста можно пренебречь.

Пленки ZnO, легированные с помощью метода диффузии металлической примесью Mn, по данным измерений полярного эффекта Керра, имеют прямоугольные петли гистерезиса, т.е. наблюдается магнитное упорядочение с расположением ОЛН перпендикулярно поверхности пленок в независимости от концентрации легирующей примеси ($5 \cdot 10^{17} < C_{Mn} < 10^{19} \text{ см}^{-3}$).

Известно, что Mn может иметь различные величины валентности от 2^+ до 7^+ и, следовательно, занимать различные положения в кристаллической структуре полупроводниковых пленок ZnO, в пленках с гексагональной кристаллической структурой [7,8].

В пленках ZnO, имеющих гексагональную кристаллическую структуру, примесь Fe не меняет присущую данной примеси тетрагональную кристаллическую структуру вследствие энергетических соотношений между решетками.

4. Заключение

Пленки ZnO, легированные с помощью метода диффузии металлическими примесями Mn и Fe, имеют магнитное упорядочение и, следовательно, могут быть использованы при изготовлении приборов для энергонезависимой записи и хранения информации при температуре $T = 300$ К.

Расположение ОЛН в исследуемых пленках ZnO при измерениях полярного эффекта Керра определяется типом легирующей примеси: в случае Mn, в независимости от концентрации примеси, ОЛН перпендикулярна поверхности пленки, в случае Fe⁵⁷ ОЛН параллельна поверхности пленки в независимости от концентрации примеси.

Благодарности

Авторы статьи признательны С.В. Гастеву за измерения магнитооптического эффекта Керра пленок ZnO(Mn).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.М. Мездрогина, В.Г. Семенов, Ю.В. Кожанова, С.Г. Нефедов, Л.А. Шелухин, В.В. Павлов. ФТТ, **88** (3), 500 (2018).
- [2] В.И. Смирнов, Е.Л. Смирнова, М.М. Мездрогина, А.А. Андреев. ФТТ, **24** (1), 315 (1982).
- [3] М.М. Мездрогина, А.Я. Виноградов, Ю.В. Кожанова. ФТТ, **52** (10), 1115 (2018).
- [4] D.C. Lock, D.C. Reynolds, J.R. Sizelove, R.J. Jons, C.W. Litton, G. Gantwell, W.C. Harch. Sol. St. Commun., **105**, 399 (1008).
- [5] I.V. Rozhansky, I.V. Krainov, N.S. Averkiev, E. Lahderanta. Phys. Rev. B, **88**, 155326 (2013).
- [6] X. Xue, L. Liu, Zh. Wang, Y. Wu. J. Appl. Phys., **115**, 033902 (2014).
- [7] T. Wang, H. Wu, Z. Wang, C. Chen, C. Liu. Appl. Phys. Lett., **101**, 161905 (2012).
- [8] H.H. Huang, G.J. Fang, X.M. Mo, H. Long, H.N. Wand, S.Z. Li, Y. Li, Y.P. Zhang, C.X. Pan, D.L. Caroll. Appl. Phys. Lett., **101**, 223504 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Parameters of semiconductor ZnO films doped with 3d-impurities Mn, Fe

M.M. Mezdrogina¹, A.Ya. Vunogradov¹,
Yu.V. Kozhanova²

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg State Polytechnical Peter
the Great University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract Wide gap semiconductor ZnO films, doped with 3d impurities Fe, Mn were investigated, Kerr effect measurements were performed and magnetic ordering was observed.