УДК 535.37

©2011 р. В.П. Махній, О.В. Кінзерська

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці

ПЕРСПЕКТИВИ МЕТОДУ ІЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ ДЛЯ СИНТЕЗУ ШАРІВ ZnO З МАГНІТНИМИ ДОМІШКАМИ

Показано, що оптимальною технологією синтезу шарів ZnO для застосування у спінтроніці є метод ізовалентного заміщення з використанням підкладинки халькогенідів цинку, легованих магнітними домішками.
Ключові слова: метод ізовалентного заміщення, халькогеніди цинку, магнітні домішки, легування.

Показано, что оптимальной технологией синтеза слоев ZnO для применения в спинтронике является метод изовалентного замещения с использованием подложек халькогенидов цинка, легированных магнитными примесями.
Ключевые слова: метод изовалентного замещения, халькогениды цинка, магнитные примеси, легирование.

Found that in spintronics optimal technology for the synthesis of ZnO layers is used a method isovalent substitution using substrate zinc chalcogenides doped with magnetic impurities.
Keywords: isovalent substitution method, zinc chalcogenide, magnetic impurities, doping.

В останні роки увага дослідників прикута до напівпровідників з магнітними домішками, які значно розширюють функціональні можливості матеріалів через додаткову чутливості до магнітного поля. Ця область електроніки отримала назву спінтроніки і зараз продовжує бурхливо розвиватися. Для практичного використання необхідні матеріали, які б допускали експлуатацію приладів на їх основі в області кімнатних температур, причому критерієм придатності у даному сенсі є температура Кюрі (T_C). Зазначимо, що серед сполук A^2B^6 найбільшу T_C мають оксиди цинку і кадмію – 350 і 250 К відповідно [1]. Ще вища температура Кюрі для GaN ($T_C \approx 450$ К), однак технологія отримання цієї сполуки є досить складною і витратною.

Для переважної більшості напівпровідникових приладів активними областями є тонкі шари, у яких відбуваються важливі для практики процеси. Зауважимо, що на відміну від інших областей функціональної електроніки, у яких товщина цієї області визначається в основному дифузійними довжинами носіїв заряду, у спінтроніці для кожного матеріалу існує своя критична товщина. Зважаючи на це першочерговою задачею є вибір оптимальної технології отримання тонких напівпровідникових шарів із врахуванням зазначених факторів. Для цього проведемо порівняльний аналіз існуючих методів виготовлення шарів і плівок ZnO, оскільки даний матеріал на даний час вважається одним з найбільш перспективних для використання у спінтроніці.

Найпростішим є метод пульверизації з наступним піролізом, який дозволяє отримувати низькоомні плівки ZnO з достатньо високим оптичним пропусканням [2]. Головні недоліки – погана відтворюваність, полікристалічність і складність дозованого введення легуючих домішок. Більш прогресивним у даному сенсі є вакуумне термічне випаровування, яке у залежності від типу підкладинки дає змогу синтезувати моно- та полікристалічні або мозаїчні плівки. Використання додаткового джерела допускає легування плівок у процесі росту. Недоліки – вузькі температурні інтервали зон випаровування і конденсації, наявність складних випаровувачів, неоднорідність газової суміш-

ші у зоні осадження тощо. Гомогенізація багатокомпонентної парової фази досягається у, так званому, методі "гарячої стінки", коли речовина переноситься в об'ємі, обмеженому циліндричною оболонкою, температура якої вища ніж підкладинки [2]. Даний метод використовують для синтезу високоякісних плівок складних напівпровідників, однак, він як і попередній має вузький температурний інтервал.

На даний час найбільш досконалі плівки отримують методом молекулярно-променевої епітаксії [3]. Надзвичайно низькі швидкості осадження дозволяють створювати шари від одиниць нанометрів до декількох мікрометрів, здійснюючи легування на любому етапі нарощування. Метод вирізняється низькою температурою підкладинки і високою досконалістю плівки, проте потребує використання надзвичайно витратного і складного обладнання. Значно простішою, дешевшою і продуктивнішою є МОС-гідридна технологія, яка, однак, є надзвичайно токсичною через використання металоорганічних сполук.

Багатьох з вище перелічених недоліків можна позбутися шляхом використання магнетронного розпилення [4]. Застосування реактивного або високочастотного методів дозволяє отримувати плівки провідних або діелектричних матеріалів з достатньо високою швидкістю. Варіація препаративних умов (тиск, потужність, метод, матеріал мішені, тип і температура підкладинки тощо) дають змогу у широких межах змінювати параметри плівок, у тому числі й ZnO. Натомість таким методом надзвичайно важко отримати монокристалічні плівки навіть на орієнтованих підкладинках. Крім того такі плівки мають дуже слабке люмінесцентне випромінювання, що обмежує їх використання в оптоелектроніці.

Для напівпровідникових сполук, до складу яких входить цинк, процес синтезу шарів ZnO значно спрощується. Цей метод носить назву ізовалентного заміщення (ІВЗ) і має низку переваг перед вище розглянутим [5]. Оскільки процес заміщення має дифузійний характер, то між гетерошаром і підкладинкою утворюється відповідний твердий розчин, який повністю ліквідує неузгодженості кристалічних параметрів контактуючих матеріалів. На відміну від епітаксійних методів ІВЗ не потребує ретельної обробки поверхні підкладинок та їх кристалографічної орієнтації. Крім того, температурний і часовий інтервали синтезу ізовалентно заміщених шарів набагато ширший ніж епітаксійних. Залишкові атоми матриці при $N \leq 10^{19}$ см$^{-3}$ відіграють роль ізовалентних домішок, що призводить до "очищення" матеріалу і різкого збільшення ефективності крайового випромінювання, у тому числі й екситонного. Крім того, ізовалентні домішки викликають значне підвищення радіаційної і температурної стійкостей фізико-технічних параметрів матеріалу.

Аналіз літератури показав, що для легування сполук A^2B^6 магнітними домішками найбільш прийнятним способом є дифузія з парової фази у закритому об'ємі, яка забезпечує їх однорідний розподіл. Саме цим методом автори отримали шари з низкою магнітних домішок на монокристалічних підкладинках ZnSe. Натомість, його використання для ізовалентно-заміщених шарів ZnO із збереженням препаративних умов неможливе, оскільки температура дифузії домішок значно перевищує верхні межі температур синтезу ZnO. При менших температурах дифузійне легування є малоефективним, внаслідок різкого падіння концентрації домішок і збільшення часів дифузії для досягнення однієї й тієї ж товщини. Вихід з даної ситуації можливий за умови, коли шари ZnO створюється на підкладинках халькогенідів цинку, попередньо легованих магнітними домішками при високих температурах. Результати наших досліджень [6] показали ефективність використання даного способу легування шарів ZnO магнітними домішками при збереженні всіх позитивних характеристик ізовалентного заміщення.

Розглянемо більш детальніше технологію виготовлення гетрошарів ZnO з домішками перехідних металів. Базовим підкладинками

слугували пластинки розміром 4×4×1 мм^3, які вирізалися з об'ємних кристалів ZnSe. Останні були вирощені з розплаву стехіометричного складу під тиском інертного газу і спеціально не легувались у процесі росту. Легування підкладинок ZnSe 3*d*-елементами (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) здійснювалось у відкачаній до 10^{-4} Торр і запаяній кварцовій ампулі при 1200°С протягомі декількох годин. Для запобігання ерозії поверхні пластин разом з шихтою перехідних металів завантажувалася також наважка елементарного селену, який перешкоджає входженню 3*d*-елемента в аніонну підгратку кристалу, збільшуючи ймовірність його входження у вільні катіонні вузли. Зазначимо, що у використовуваних кристалах ZnSe є досить висока концентрація (~10^{20} см$^{-3}$) катіонних і аніонних вакансій, тобто V_{Zn} і V_{Se} [7]. У процесі проведення дифузії підкладинка і лігатура знаходилися у різних кінцях ампули, причому її частина з дифузантом покривалась тонким шаром пірографіту. Після закінчення процесу ампула різко охолоджувалась до кімнатної температури, а зразки вилучалися для подальших досліджень і технологічних операцій. Зазначимо, що після процесу дифузії поверхня підкладинок залишилась дзеркальною і не вимагала ніяких додаткових обробок.

Наявність легуючих 3*d*-елементів у відпалених пластинках ZnSe контролювалась за допомогою Х-променевого флуоресцентного аналізу, а їх концентрації у дифузійному шарі наведено у таблиці 1.

Гетерошари ZnO створювались відпалом легованих підкладинок ZnSe:Me на повітрі при температурі 950°С протягом 10-20 хв. У результаті відпалу на поверхні пластин утворювались шари нової хімічної сполуки з шириною забороненої зони E_g≈3,2 еВ. Це значення корелює з величиною E_g для оксиду цинку при 300 К [8]. Оскільки утворення ZnO відбувається є результатом заміщення атомів селену атомами кисню, то цинкова (катіонна) підгратка має залишитися практично без змін. Водночас домішкові атоми перехідних металів також мають залишитися в утвореному гетерошарі ZnO, як легуючі домішки. Сказане підтверджується даними таблиці 1 (другий рядок), з якого видно, що концентрації 3*d*-елементів у базових підкладинках ZnSe і шарах ZnO є досить близькими.

Таблиця 1. Концентрація легуючих 3*d*-елементів у відпалених пластинках ZnSe.

3*d*-елемент	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
N_{Me}^{ZnSe}, 10^{18} см$^{-3}$	5,1	12,7	2,3	3,1	3,9	8,8	3,8
N_{Me}^{ZnO}, 10^{18} см$^{-3}$	6	3	2	1	1,5	6	6

Отже, результати досліджень свідчать про безперечну перспективність методу ізовалентного заміщення для створення шарів ZnO з магнітними домішками. Залишкові (не повністю заміщені) атоми Se відіграють у шарах ZnO роль ізовалентних домішок і сприяють значному підвищенню температурної і радіаційної стійкостей цього матеріалу [9].

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Coey I.M., Venkatesan M., Fitzgelalg C.B*. Donor impuriti band exchange indilute ferromagnetic oxides // Nature materials. – 2005. – **4**. – P. 173-179.
2. *Калинкин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В.* Эпитаксиальные пленки соединений $A^{II}B^{VI}$. – Ленинград: Издательство ЛГУ, 1978.
3. *Заячук Д.М.* Нанотехнології і наноструктури. – Львів: Видавництво ЛНУ "Львівська політехніка", 2009.
4. Готра З.Ю. Технология микроэлектронных устройств. – М: Радио и связь, 1991.
5. Makhniy V.P., Baranyuk V.Ye., Demich M.V. *et all.* Isovalent substitution – a perspective methods of producing heterojunction optoelectronical devices // Proc. SPIE. – 2000. – **4425**. – P. 272-276.
6. Патент UA 54021 Україна. Спосіб отримання гетрошарів оксиду цинку / Махній В.П., Кінзерська О.В., Хуснутдінов С.В.; заявник і патентовласник Чернівецький національний університет. – №54021; заявл. 20.04.10; опубл. 25.08.10, Бюл. №20.
7. *Ткаченко І.В.* Механізми дефектоутворення та люмінесценції у бездомішкових і легованих телуром кристалах селеніду цинку: дис. канд. фіз.-мат. наук. – Чернівці, 2005.
8. *Гавриленко В.И., Грехов А.М., Корбутяк Д.В., Литовченко В.Г.* Оптические свойства полупроводников. Справочник. – Киев: Наук. думка, 1987.
9. *Рыжиков В.Д.* Сцинтилляционные кристаллы полупроводниковых соединений A^2B^6. Получение, свойства, применение. – М.: НИИТЭХИМ, 1989.