

ОСАЖДЕННЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ ТЕКСТУРИРОВАННЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Чубенко Е.Б.*, Герасименко И.И., Бондаренко В.П.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 6

* *eugene.chubenko@gmail.com*

Оксидные полупроводники, проявляющие магнитные свойства при нормальных условиях, привлекают особый интерес благодаря возможности их применения в спинтронике, магнитных датчиках и устройствах хранения информации [1, 2]. ZnO – один из наиболее перспективных материалов этого класса [3]. Сегодня нет единого представления о механизмах, приводящих к проявлению такими полупроводниками ферромагнитных свойств. Возможными причинами могут быть дефекты кристаллической решетки, формирование кластеров металлов или неконтролируемое образование вторичных фаз [1, 4, 5]. Ni и Co одни из наиболее часто используемых для легирования ZnO переходных металлов, однако результаты, получаемые в различных публикациях, противоречивы: легирование Co или Ni может приводить к проявлению ZnO парамагнитных или антиферромагнитных свойств, смещению пиков фотолюминесценции или полному ее исчезновению [6 – 10]. Бесспорным является то, что свойства легированного ZnO определяются сложным взаимодействием его собственных дефектов и легирующих примесей. Поэтому целью данной работы являлось исследование свойств пленок ZnO, легированных Ni и Co, осажденных гидротермальным методом из растворов с различной концентрацией прекурсоров переходных металлов.

Осаждение ZnO проводилось из водного эквимольного 0,1 М раствора $Zn(NO_3)_2$ и гексаметилентетрамина (НМТА) с $pH = 5,2$ (при 20 °С). Концентрация $Ni(NO_3)_2$ и $Co(NO_3)_2$ изменялась в пределах от 0,025 до 0,1 М. Для осаждения использовались подложки монокристаллического кремния марки КЭС-0,01 (100), покрытые затравочным 30 нм слоем собственного ZnO, нанесенного методом ALD [11]. Перед осаждением подложки промывались деионизованной водой, погружались на фторопластовом держателе в раствор и выдерживались при температуре 85 °С в течение 2 ч. После завершения процесса подложки извлекались из горячего раствора и промывались деионизованной водой.

Электронные фотографии показывают, что полученные структуры представляют собой сплошную пленку, образованную плотно прилегающими друг к другу кристаллами гексагональной формы, характерной для ZnO (рисунок 1) [2]. По данным элементного микроанализа концентрация атомов никеля в пленке при увеличении концентрации $Ni(NO_3)_2$ в растворе с 0,025 до 0,1 М возрастает с 0,04 до 1,1 ат.%. Концентрация Co в полученных пленках не превышает 0,01 ат.% даже для образцов, полученных в растворе с молярным соотношением ионов $Zn/Co = 1/1$. На рентгеновских дифрактограммах (рисунок 2) видны узкие пики, соответствующие фазам ZnO (100), (101), (002), (114) и (203). Для пленок, легированных Ni, на дифрактограммах присутствует пик, соответствующий фазе Ni (111). Аморфной фазы или уширения пиков, обусловленного низкоразмерными эффектами, не наблюдается, поэтому полученные пленки можно рассматривать как текстурированные поликристаллические. Интенсивность откликов на дифрактограммах, соответствующих кристаллическим фазам ZnO, и пиков, связанных с оптическими модами ZnO на рамановских спектрах, уменьшается с возрастанием концентрации ионов переходных металлов.

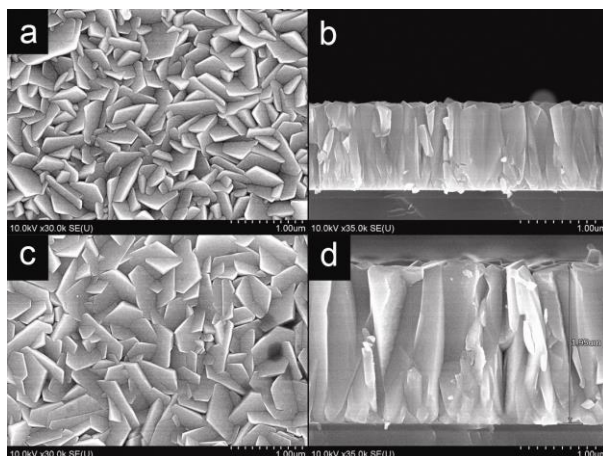


Рисунок 1. Поверхность и поперечный срез пленок ZnO, осажденных гидротермальным методом из раствора, содержащего 0,025 М Ni(NO₃)₂ (a, b) и 0,025 М Co(NO₃)₂ (c, d)

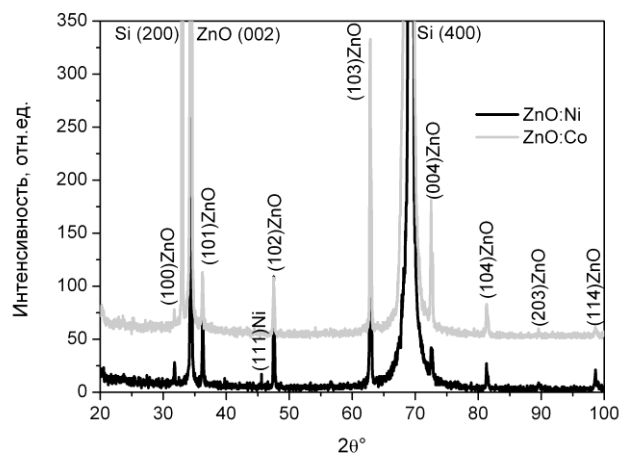


Рисунок 2. Рентгеновские дифрактограммы пленок ZnO, легированных Ni и Co

Максимумы полос фотолюминесценции (ФЛ) образцов легированного ZnO расположены на длине волны 375 и 615 нм. Первая полоса обусловлена экситонной ФЛ, вторая связана с рекомбинацией через дефектные уровни в запрещенной зоне полупроводника [2]. Интенсивность обеих полос ФЛ уменьшается с увеличением концентрации прекурсоров переходных металлов в растворе для осаждения ZnO. При концентрации ионов Ni²⁺ 0,1 М ФЛ образцов полностью исчезает. При той же концентрации Co²⁺ и более низкой концентрации ионов Ni²⁺ 0,05 М на спектрах появляется новая полоса ФЛ с максимумом на длине волны 430 нм.

Деградация структурных и оптических свойств, наблюдаемая при высокой концентрации атомов переходных металлов объясняется искажением кристаллической решетки ZnO. Образование новых типов дефектов при повышении концентрации легирующей примеси подтверждается появлением полосы ФЛ с максимумом 430 нм, обусловленной появлением междоузельных атомов Zn [2]. Изменение свойств ZnO в первую очередь проявляется при легировании Ni. По данным рентгеновского микроанализа при равной концентрации ионов Ni и Co в исходном растворе для осаждения концентрация Ni в пленке ZnO выше. То есть, атомы Ni легче ввести в матрицу ZnO, чем Co. Появление пика на дифрактограммах, соответствующего фазе Ni (111), говорит об образовании кластеров

металлического Ni. Однако рамановская спектроскопия также показывает наличие связей, соответствующих оксиду или гидроксиду никеля. Исследование удельной намагниченности образцов, содержащих Ni и Co, показало очень слабые ферромагнитные свойства. То есть концентрация Ni в неокисленной форме в полученных пленках легированного ZnO крайне мала, несмотря на высокое содержание атомов переходного металла.

Оптические и физические свойства полученных текстурированных пленок ZnO могут быть использованы при создании фотовольтаических и оптоэлектронных устройств и приборов на спиновых эффектах.

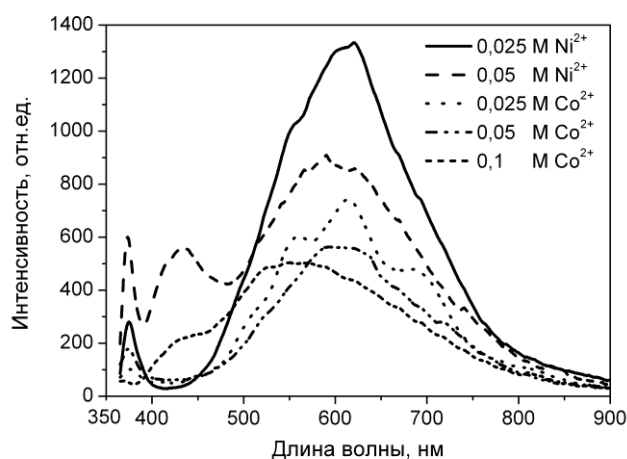


Рисунок 3. Спектры фотолюминесценции образцов ZnO, сформированных гидротермальным осаждением из раствора, содержащего $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в различной концентрации

Работа выполнялась в рамках ГПНИ Республики Беларусь: «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», задания 1.15 и 2.21; «Фотоника, опто- и микроэлектроника», задания 2.1.02. Авторы также выражают благодарность Жигулину Д.В. и Янушкевичу К.И. за помощь в проведении исследований.

- [1] T. Fukumura, H. Toyosaki, Y. Yamada. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S103 (2005).
- [2] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.* 98, 041301 (2005).
- [3] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* 287, 1019 (2000).
- [4] S. Shi, Y. Yang, J. Xu, L. Li, X. Zhang, G.-H. Hue, Z.-M. Dang. *J. Alloys Compd.* 576, 59 (2013).
- [5] J.M.D. Coey, S.A. Chambers, *MRS Bull.* 33, 1053 (2008).
- [6] M.T. Doan, X.V. Ho, T. Nguyen, V.N. Nguyen. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 5, 025011 (2014).
- [7] C.A. Johnson, A. Cohn, T. Kaspar, S.A. Chambers, G.M. Salley, D.R. Gamelin. *Phys. Rev. B* 84, 125203 (2011).
- [8] T. Al-Harbi. *J. Alloys Compd.* 509, 387 (2011).
- [9] A. Samanta, M.N. Goswami, P.K. Mahapatra. *J. Alloys Compd.* 730, 399 (2018).
- [10] S. Fabbiyola, V. Sailaja, L.J. Kennedy, M. Bououdina, J.J. Vijaya. *J. Alloys Compd.* 694, 522 (2017).
- [11] E. Chubenko, V. Bondarenko, A. Ghobadi, G. Ulusoy, K. Topalli, A.K. Okyay. *MRS Adv.* 2, 799 (2017).