

Министерство образования Республики Беларусь  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный университет  
информатики и радиоэлектроники»

*На правах рукописи*

УДК 621.315.592.4

ШЕРСТНЁВ  
Александр Иванович

**СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА  
ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО  
ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ

магистерской диссертации на соискание степени  
магистра технических наук

по специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы (в  
электронике)»

Научный руководитель  
канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник  
ЧУБЕНКО Евгений Борисович

Минск 2016

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Научный руководитель:

**Чубенко Евгений Борисович,**

кандидат технических наук, старший научный сотрудник НИЛ 4.3 «Материалы и структуры наноэлектроники» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Рецензент:

**Насонова Наталья Викторовна,**

Кандидат технических наук, доцент кафедры защиты информации учреждения образования «Белорусский государственный экономический университет»

Защита диссертации состоится «22» июня 2016 г. года в 9<sup>00</sup> часов на заседании Государственной комиссии по защите магистерских диссертаций в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г.Минск, ул. П.Бровки, 6, 1 уч.корп., ауд. 114, тел.: 293-89-92, e-mail: [kafei@bsuir.by](mailto:kafei@bsuir.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время такие научно-технические направления, как спинтроника, фотовольтаика и оптоэлектроника нуждаются в новых материалах. На волне разработки спинтронных устройств особый интерес представляет использование так называемых разбавленных магнитных полупроводников группы  $A^{II}-B^{VI}$ . Одним из наиболее интересных и перспективных соединений группы  $A^{II}-B^{VI}$  является оксид цинка. Он является оксидным полупроводниковым материалом, который обладает уникальным сочетанием физических свойств. Большая ширина запрещенной зоны (3,37 эВ) и прямозонная структура энергетических зон позволяет рассматривать его в качестве кандидата для создания оптоэлектронных устройств синего и ультрафиолетового диапазона. Помимо этого оксид цинка демонстрирует также пьезоэлектрические и магнитные свойства. Он является хорошей основой для создания так называемых разбавленных магнитных полупроводников – твердых полупроводниковых растворов, включающих атомы редкоземельных или переходных металлов. Такие материалы привлекают внимание благодаря возможности управления спин-зависимыми магнитными свойствами для создания различных перспективных устройств спинтроники. Так как редкоземельные элементы обладают более высокой стоимостью, то в настоящее время более перспективными для исследования и применения считаются разбавленные магнитные полупроводники, содержащие атомы переходных металлов (Mn, Fe, Cr, Co). Атомы этих металлов, благодаря не полностью заполненным 3d-оболочкам, обладают постоянным электронным магнитным моментом. Магнитные материалы на основе оксида цинка обладают высокой температурой Кюри ( $> 300$  K) и, в отличие от металлов, возможностью манипулирования магнитными свойствами изменением концентрации и типа легирующих примесей. Проявление ферромагнитных свойств при комнатной температуре позволяет создавать структуры, работающие на эффектах переноса заряда, спина или комбинации обоих этих подходов с использованием тонких пленок оксида цинка, легированных переходными металлами.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

Одной из особенностей оксида цинка является то, что он может быть получен в виде различных наноструктур без применения методов нанолитографии. Для этого может быть использовано электрохимиче-

ское осаждение, отличающееся низкой температурой процесса. Легирование оксида цинка различными примесями может быть достигнуто непосредственно в процессе формирования пленок оксида цинка.

Однако в настоящее время ряд задач по исследованию разбавленных магнитных полупроводников на основе оксида цинка остаются нерешенными. Пока не создано единой теории, описывающей природу возникновения ферромагнетизма в таких материалах. Также нет достаточной информации о механизмах легирования оксида цинка при использовании методов электрохимического осаждения и свойствах формируемых таким образом структур. Решение этих задач позволит создать технологию изготовления магнитных материалов на основе оксида цинка, легированных атомами переходных металлов.

### **Степень разработанности проблемы**

Исследование закономерностей формирования тонких пленок оксида цинка, легированных атомами кобальта осуществлялось в работах Дж. Парка, Т. Джарамилло, Г. Ли, С. Бхата, Дж. Цуй и других авторов.

Среди исследований тонких пленок оксида цинка, легированных атомами никеля и марганца необходимо отметить работы Г. Ли, С. Бхата, С. Пеартона, Г. Мачадо, Дж. Цуй, Н. Такано и др.

Особое внимание процессу отжига сформированных тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов, уделялось в работах Д. Куи, О. Лупана и М. Шумма.

Одним из недостатков опубликованных работ является отсутствие единой теории, описывающей природу возникновения ферромагнетизма в тонких пленках оксида цинка, легированных атомами переходных металлов. Также нет достаточной информации о механизмах легирования оксида цинка при использовании методов электрохимического осаждения и свойствах формируемых таким образом структур. Помимо этого, мало внимания уделялось причинам изменения структуры и свойств тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов, происходящих после проведения высокотемпературного отжига. Предложенное исследование направлено на устранение перечисленных недостатков.

### **Цель и задачи исследования**

Целью диссертационной работы является разработка способов формирования электрохимическим методом полупроводниковых магнитных материалов на основе тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов.

Для выполнения поставленной цели в работе были сформулированы следующие задачи:

- проведение анализа научно-технической и патентной литературы по формированию тонких пленок оксида цинка, легированных переходными металлами;
- разработка способов формирования электрохимическими жидкостными методами тонких пленок оксида цинка;
- разработка способов легирования тонких пленок оксида цинка атомами переходных металлов в процессе осаждения;
- разработка процессов термического отжига для активации примесных атомов в оксиде цинка;
- изготовление экспериментальных образцов тонких пленок оксида цинка, легированного атомами переходных металлов;
- исследование электрофизических, оптических и магнитных свойств образцов тонких пленок и наноструктур оксида цинка, легированного атомами переходных металлов.

**Объектом** исследования является процесс экономического роста страны, заимствующей технологии.

**Предметом** работы выступают факторы, определяющие технологическое развитие, каналы диффузии технологий и экономический рост развивающейся экономики.

#### **Область исследования**

Содержание диссертационной работы соответствует образовательному стандарту высшего образования второй степени (магистратуры) специальности 1-41 80 03 «Нанотехнологии и наноматериалы (в электронике)».

#### **Теоретическая и методологическая основа исследования**

В основу диссертации легли результаты зарубежных исследований по формированию и изучению свойств магнитных материалов на основе тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов.

Для получения экспериментальных образцов тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов, использовался метод электрохимического осаждения. Исследования свойств сформированных структур проводились с помощью методов сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроско-

пии, рентгеновской дифрактометрии, рамановской спектроскопии.

**Информационная база** для анализа исследований методами рентгеновской дифрактометрии и рамановской спектроскопии сформирована на основе статистических данных.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в разработке и верификации методики электрохимического осаждения тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов, а также в разработке методов высокотемпературного отжига сформированных пленок.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. При осаждении в гальваностатическом режиме в диапазоне плотностей токов  $0,3 - 3 \text{ мА/см}^2$  из водного раствора, содержащего нитрат цинка в концентрации  $0,1 \text{ М}$  и сульфаты переходных металлов – кобальта или никеля – в различных концентрациях происходит формирование пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов, при этом концентрация атомов переходных металлов в сформированных пленках оксида цинка прямопропорциональна концентрации солей переходных металлов в растворе электролита и составляет  $1,75 \text{ ат.}\%$  при концентрации  $0,035 \text{ М}$  для кобальта и  $0,1 \text{ ат.}\%$ ,  $0,22 \text{ ат.}\%$  и  $0,26 \text{ ат.}\%$  при концентрации  $0,035 \text{ М}$ ,  $0,07 \text{ М}$  и  $0,1 \text{ М}$  соответственно для никеля.

2. Термический отжиг при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{С}$  в течение  $30 \text{ мин}$  приводит к улучшению кристаллического качества пленок оксида цинка, а именно к увеличению кристаллических фаз оксида цинка, позволяет удалить сульфатные остатки, встраивающиеся в формируемые пленки оксида цинка в процессе осаждения, и приводит к изменению макроструктурных характеристик, состоящему в образовании отверстий со средним диаметром  $\sim 20 \text{ нм}$ , что связывается с частичным испарением и рекристаллизацией материала, происходящей в процессе отжига.

**Теоретическая значимость** диссертации заключается в том, что в ней предложен метод электрохимического осаждения пленок оксида цинка и их легирование атомами переходных металлов непосредственно в процессе осаждения. Также предложен метод высокотемпературной обработки тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов. Представлены результаты влияния параметров электрохимического осаждения и температуры отжига на структуру и свойства тонких пленок оксида цинка,

легированных переходными металлами.

**Практическая значимость** диссертации состоит в том, что на основе предложенных методик можно сформировать наноструктуры оксида цинка, легированные атомами переходных металлов, подходящие для создания перспективных устройств спинтроники.

#### **Апробация и внедрение результатов исследования**

Результаты исследования были неоднократно представлены на 52-й научной конференции студентов БГУИР, Porous Semiconductors–Science and Technology 2016 (Таррагона, Испания), E-MRS 2015 Fall Meeting (Варшава, Польша). Помимо этого был подан тезис на международную научную конференцию Advanced materials and Technologies, 2016 (Паланга, Литва).

Отдельные положения диссертации, в частности методика формирования тонких пленок оксида цинка и их свойства используются при преподавании курса «Наноструктуры и технология их формирования».

#### **Публикации**

Основные положения работы и результаты диссертации изложены в трех опубликованных работах общим объемом 4,0 печатных листа (авторский объем 4,0 печатных листа).

#### **Структура и объем работы**

Структура диссертационной работы обусловлена целью, задачами и логикой исследования. Работа состоит из введения, трёх глав и заключения, библиографического списка и графического материала. Общий объем диссертации –73 страниц. Работа содержит 31 рисунка. Библиографический список включает 40 наименований.

#### **Личный вклад автора**

Автором лично был проведен анализ научно-технической литературы, сформированы цели и задачи магистерской диссертации, разработана методика электрохимического осаждения тонких пленок оксида цинка, легированного атомами переходных металлов, а также разработана высокотемпературного отжига. Руководитель Е. Б. Чубенко принимал участие в анализе свойств сформированных структур и в написании тезисов докладов на конференции.

## **Связь работы с приоритетными направлениями научных исследований**

Тема диссертационной работы соответствует подразделу 7 «Многofункциональные материалы и технологии» приоритетных направлений научных исследований Республики Беларусь на 2016 – 2020 годы, утвержденных Постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 190 от 12 марта 2015 г. Работа выполнялась в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** рассмотрено современное состояние проблемы формирования разбавленных магнитных полупроводников на основе тонких пленок оксида цинка, легированных переходными металлами, определены основные направления исследований, а также дается обоснование актуальности темы диссертационной работы.

В **общей характеристике работы** сформулированы ее цель и задачи, показана связь с научными программами и проектами, даны сведения об объекте исследования и обоснован его выбор, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о личном вкладе соискателя, апробации результатов диссертации и их опубликованность, а также, структура и объем диссертации.

В **первой главе** рассматриваются существующие методики формирования наноструктур оксида цинка электрохимическим методом и их легирование переходными металлами непосредственно в процессе осаждения. Также рассматриваются существующие теории, объясняющие причину возникновения ферромагнетизма в тонких пленках оксида цинка, легированных переходными металлами.

Во **второй главе** приведен описание методики электрохимического осаждения тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов. Также приведено описание методик исследования сформированных структур. Помимо этого описано оборудование, необходимое для формирования тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов и исследование их свойств.

В **третьей главе** представлены результаты электрохимического осаждения тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов, а также результаты проведенных исследований. Описываются основные закономерности формирования пленок электрохимическим методом, влияние параметров электрохимического осаждения и высокотемпературно-

го отжига на структуру и свойства тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы были получены следующие результаты.

Проведен анализ научно-технической литературы по электрохимическому осаждению и легированию переходными металлами тонких пленок оксида цинка, в результате которого была установлена возможность электрохимического осаждения цинка из растворов электролитов, содержащих соли переходных металлов (Mn, Ni, Co). При этом было показано, что легирование пленок оксида цинка атомами переходных металлов происходит непосредственно в процессе осаждения. При этом также была рассмотрена теория, объясняющая причину проявления ферромагнитных свойств тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов. Так, подробно описан механизм появления ферромагнитных свойств при непосредственном замещении атомами переходных металлов атомов Zn в кристаллической решетке оксида цинка. Вместе с этим анализ научно-технической литературы не выявил теории, объясняющей причину возникновения ферромагнетизма тонких пленок оксида цинка, в которых атомы переходных металлов формируют отдельные кластеры. Также, недостаточно изученным представляется процесс термической обработки тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов, и его влияние на структуру и свойства сформированных электрохимическим методом пленок оксида цинка.

Разработана методика электрохимического осаждения тонких пленок оксида цинка на подложку монокристаллического кремния, а также легирования пленок оксида цинка атомами переходных металлов, в частности Co и Ni непосредственно в процессе осаждения, которая заключается в использовании водных растворов электролитов, содержащих  $Zn(NO_3)_2$ , а также сульфаты Co и Ni в различных концентрациях. Разработанная методика предлагает использование плотностей тока осаждения, изменяющихся в пределах от 0,3 до 3  $mA/cm^2$ . Также, разработана методика термической обработки сформированных пленок оксида цинка, которая заключается в отжиге при температуре 750 °C в течение 30 мин. Помимо этого было рассмотрено оборудование, необходимое для формирования и исследования свойств тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов.

Установлены закономерности влияния различных параметров электрохимического осаждения на морфологию, химический состав и свойства тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов. Бы-

ло показано, что в пределах выбранного диапазона плотностей тока осаждения форма отдельных кристаллов, составляющих пленку, оставалась неизменной, изменялся лишь размер кристаллов. Так, при плотности тока осаждения  $0,3 \text{ мА/см}^2$  средний диаметр кристаллов оксида цинка составил  $\sim 2$  мкм, а при  $3 \text{ мА/см}^2$  составил  $\sim 1$  мкм. Помимо этого было выявлено, что использование в растворах осаждения сульфатов переходных металлов приводит к образованию соединений серы в пленке оксида цинка. Для того, чтобы предотвратить образование данных соединений, необходимо использовать другие соли переходных металлов (например, нитраты). Было установлено, что концентрация атомов переходных металлов, содержащихся в осажденных пленках прямопропорционально зависит от концентрации сульфатов переходных металлов, содержащихся в растворе электролита и для Co составляет 1,75 ат.%. при концентрации 0,035 М, а для Ni – 0,1 ат.%, 0,22 ат.% и 0,26 ат.% при концентрации 0,035 М, 0,07 М и 0,1 М соответственно.

Исследовано влияние термической обработки на структуру и свойства тонких пленок оксида цинка, легированных атомами переходных металлов. Было установлено, что при проведении термического отжига при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин происходит улучшение кристаллического качества пленок оксида цинка, а именно к увеличению кристаллических фаз оксида цинка. Помимо этого, термический отжиг позволяет удалить сульфатные остатки, встраивающиеся в формируемые пленки оксида цинка в процессе осаждения. Также было выявлено, что при термическом отжиге на поверхности кристаллов Оксиды цинка происходит формирование отверстий со средним диаметром  $\sim 20$  нм, что может быть обусловлено частичным испарением и рекристаллизацией материала, происходящей в процессе отжига.

При проведении анализа спектров фотолюминесценции были установлены два явно выраженных пика Оксиды цинка с максимумами на 580 и 650 нм, обусловленные кислородными вакансиями и наличием междоузельных атомов O в кристаллической решетке.

Тонкие пленки Оксиды цинка, легированные атомами переходных металлов, могут использоваться в качестве материала для создания перспективных устройств спинтроники. Также они могут применяться в качестве фотокаталитических покрытий, или для создания различных устройств оптоэлектроники, в частности, светоизлучающих приборов или фотодетекторов УФ-излучения. Вследствие развитой поверхности они также могут применяться в качестве газовых сенсоров.

## Список опубликованных работ

1. Modification of porous silicon surface by electrochemical deposition of zinc oxide / A. Sherstnyov, E. Chubenko, S. Redko, V. Petrovich, V. Bondarenko – E-MRS 2015 Fall Meeting, Warsaw, Poland – D II 21.

2. Porous Оксида цинка continuous films deposited by hydrothermal method on the silicon substrates with ALD Оксида цинка seed layer / E. Chubenko, V. Bondarenko, A. Sherstnyov, K. Topalli, A. K. Окуау // Extended abstracts of the 10-th international conference “PSST-2016”. – P. 166-167.

3. Annealing effect on zinc oxide thin films doped with transition metal ions / A. Sharstniou, E. Chubenko, V. Bondarenko // Book of abstracts of the 18-th international conference-school “Advanced materials and technologies”, Palanga, Lithuania, 2016. (in press)