

Полумагнитное пленочное покрытие на основе фоточувствительного полупроводника

С. В. Стецюра, П. Г. Харитоновна, И. В. Маляр

Методами магнитно-силовой микроскопии (МСМ) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС) исследованы плёночные образцы полумагнитного полупроводника на основе CdS, полученные термическим испарением и легированные Fe из поверхностного наноразмерного источника посредством отжига. Свойства слоев CdS:Fe определяются наличием отдельных атомов Fe, растворенных в CdS, и расположением наноразмерных фаз с ферромагнитными свойствами. Совместный анализ результатов МСМ, ЭОС и температурной зависимости магнитной восприимчивости позволил идентифицировать два типа наноразмерных магнитных фаз – FeS и Fe₂O₃, расположенных в пленке твердого раствора Cd_xFe_{1-x}S.

Ключевые слова: сульфиды кадмия и железа, полумагнитный полупроводник, оже-спектроскопия, магнитно-силовая микроскопия.

Ссылка: Стецюра С. В., Харитоновна П. Г., Маляр И. В. // Прикладная физика. 2020. № 5. С. 66.

Reference: S. V. Stetsyura, P. G. Kharitonova, and I. V. Malyar, Applied Physics, No. 5, 66 (2020).

Введение

В течение последних двух десятилетий полумагнитные твердые растворы на основе фоточувствительных полупроводников, в которых атомы металла основного материала частично замещаются атомами легирующей примеси (например, Ga, In, Mn и Fe) стали предметом интенсивных экспериментальных и теоретических исследований [1–4]. Интерес к изучению таких материалов связан с возможностью значительных изменений электрофизических и оптических свойств данных материалов магнитным полем, что может быть использовано для создания полупроводниковых приборов фотоники и спинтроники с управляемыми характеристиками [5–7]. Но,

если ранее исследования проводились в основном на массивных монокристаллах твердых растворов [7, 8], то в последние годы внимание исследователей всё больше привлекают пленки [1], либо слои наночастиц, квантовых точек и других нанообъектов [2, 9, 10] указанных полумагнитных материалов и структур. Авторами этих работ показано, что наряду с появлением магнитных свойств легирование указанными выше атомами материалов типа A₂B₆ и A₄B₆ приводит к качественному изменению их фотоэлектрических и оптических свойств, связанному с изменениями ширины запрещенной зоны итогового материала, энергетических спектров носителей заряда, времен релаксации и т. п. При этом большинство авторов указывает на то, что «настройка» магнитных свойств полумагнитных полупроводников все еще находится в процессе проб и ошибок, хотя этот аспект имеет решающее значение при реализации различных приложений в спинтронике. В частности, для успешного прогнозирования изменения магнитных и оптических свойств большое значение имеет распределение атомов легирующего металла в полупроводнике [2], образование твердого раствора с парамаг-

Стецюра Светлана Викторовна, доцент, к.ф.-м.н.

Харитоновна Полина Геннадьевна, старший преподаватель.

Маляр Иван Владиславович, доцент, к.т.н.

СГУ имени Н. Г. Чернышевского.

Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

E-mail: haritonovap@gmail.com

Статья поступила в редакцию 18 августа 2020 г.

© Стецюра С. В., Харитоновна П. Г., Маляр И. В., 2020

нитными свойствами либо гетерофазного материала [9–12], имеющего наноразмерные включения ферромагнитной примеси. Поэтому практически все исследования, проводимые на пленочных покрытиях или слоях квантовых точках из полумагнитных полупроводниковых материалов, содержат описание технологии, применяемой авторами, с указанием преимуществ, получаемых в результате того или иного технологического приёма.

Целью данного исследования является получение и исследование характеристик гетерогенных пленочных структур на основе сульфида кадмия (CdS), легированного железом, с ферромагнитными наноразмерными включениями, которые образуются в результате процессов самоорганизации и распада пересыщенного твёрдого раствора $Cd_xFe_{1-x}S$. Постановка задачи базируется на том факте, что для халькогенидов кадмия растворимость железа в твердом состоянии составляет не более 6–20 мол. % [12] в зависимости от температуры, и, в соответствии с модельными представлениями [13], легирование железом этих полупроводников при определенных технологических режимах должно привести к образованию гетерогенных структур на основе fotocувствительной матрицы с ферромагнитными включениями.

Надо отметить, что фотоэлектрические свойства поликристаллических пленок на основе CdS изучались многими авторами, например [14], в том числе, и нами – в различных наших работах проводилась модификация состава и фотоэлектрических свойств CdS с помощью добавления CdSe [15] или PbS [16]. Но несмотря на перспективность и хорошую разработанность отдельных компонентов указанного покрытия, исследований магнитных свойств и морфологии пленки CdS:Fe ранее не проводилось.

Материалы и методы получения

Гетерогенные плёночные образцы на основе CdS были получены методом термического испарения в вакууме и легированы атомами железа (CdS:Fe) из ограниченного источника посредством термического отжига аналогично [17].

Первоначально на стеклянную подложку при давлении 6×10^{-5} Торр в течение 5 минут

напылялся слой химически чистого Fe толщиной 30 нм, далее, поверх него – слой химически чистого CdS толщиной 0,6 мкм. В состав шихты помимо CdS входил активатор $CuCl_2$ в соотношении 20 мг $CuCl_2$ на 1 г CdS. Таким образом, плёнка, являющаяся источником железа, находилась между стеклянной подложкой и плёнкой CdS. Далее образцы отжигали в печи на воздухе при температуре 450 °C в течение 15 минут.

При отжиге происходила диффузия атомов Fe вглубь образца CdS с образованием твёрдого раствора замещения $Cd_xFe_{1-x}S$ на основе кубической модификации CdS (сфалерита). Кроме этого процесса также происходит окисление Fe и Cd на открытой поверхности пленочного покрытия и перекристаллизация CdS, сопровождающаяся полиморфным превращением его кристаллической решётки из сфалерита в вюрцит и ростом fotocувствительных кристаллитов CdS. Возникающие при этом существенные различия кристаллических решёток fotocувствительной модификации CdS (вюрцита), железа и его сульфида (разновидности кубической структуры) при отжиге приводят к существенному ограничению растворимости компонентов (менее 9 мол. %) и образованию структурированного преципитатами из атомов Fe и FeS материала на основе твёрдого раствора $Cd_xFe_{1-x}S$.

Анализ химического и фазового состава покрытий

Для послойной характеристики химического и фазового составов полученных образцов использовалась электронная оже-спектроскопия (рис. 1), реализуемая с помощью оже-спектрометра PHI AUGER 4300 (от PerkinElmer, USA) с аргоновой пушкой. Изменение концентрации основных химических элементов по глубине (концентрационные профили) были получены с помощью измерения оже-спектров и послойного ионного травливания материала мишени (рис. 2). Бомбардировка осуществлялась атомами аргона с энергией 3 кэВ, что позволило внести минимальные искажения в химический состав измеряемых слоёв. Для лучшей идентификации оже-пиков спектры $N(E)$ были проинтегрированы по энергии E и далее анализировались с помо-

щью метода оценки относительной атомной концентрации [18], основанного на использовании коэффициентов элементной чувствительности, зависящих от химического элемента и энергии падающего пучка. Коэффициенты чувствительности для различных элементов известны, содержатся в прикладных базах данных и атласах и их можно найти, например, в [19]. Метод не определяет абсолютные значения концентраций различных элементов,

но позволяет рассчитать процентное содержание каждого химического элемента в анализируемой группе и при неизменном режиме измерений показывает изменение химического состава модифицированной поверхности. Два важных преимущества этого метода для проводимых в данной работе экспериментов с новым гетерофазным материалом – это необязательность эталонов и нечувствительность к шероховатости поверхности [18].

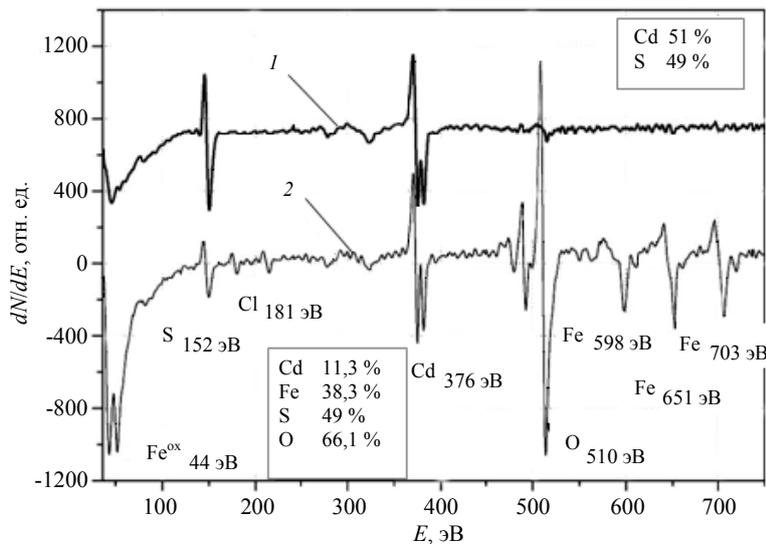


Рис. 1. Оже-спектры и сравнение состава поверхности неотожжённого (1) и отожжённого (2) образцов CdS:Fe.

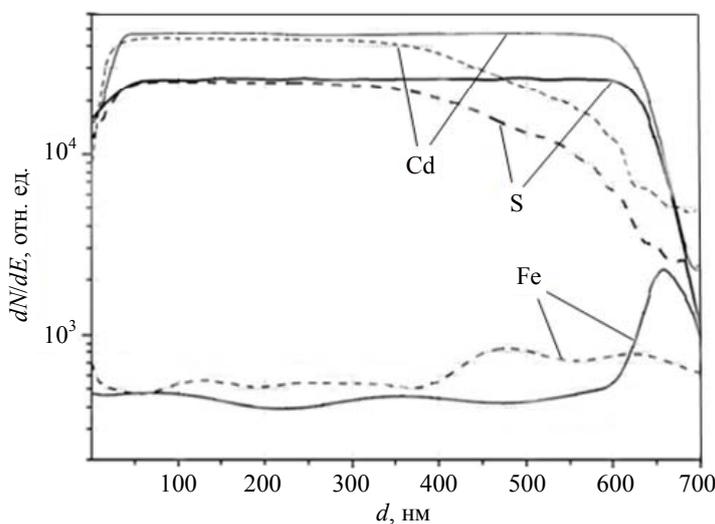


Рис. 2. Профили распределения S, Cd и Fe в образцах CdS:Fe до (сплошные линии) и после (пунктирные линии) высокотемпературного отжига.

Результаты сравнения химического состава поверхностей неотожжённого и отожжённого образцов гетерогенного материала на основе твердых растворов $Cd_xFe_{1-x}S$ по оже-спектрам показано на рис. 1.

До отжига наблюдаются только пики S и Cd и незначительный пик кислорода, то есть состав на поверхности соответствует составу шихты CdS. После отжига на оже-спектре до-

полнительно появились пики Cl, Fe, а также пик с энергией 44 эВ, соответствующий окисленному состоянию Fe. Можно оценить степень окисления Fe на поверхности в предположении, что S на поверхности вся связана только с Cd. Избыток атомов Cd свидетельствует, что на поверхности есть фаза CdO. Учитывая это, находим, что количество атомов Fe соотносится с количеством атомов

кислорода, как 2 к 3, что соответствует фазе Fe_2O_3 , называемой маггемитом. Маггемит активно используется в качестве рабочей среды для магнитной записи информации, поэтому гетерофазный материал, содержащий наноразмерные включения данной фазы, может представлять научный и практический интерес.

Анализ профилей распределения S, Cd и Fe в образцах до и после высокотемпературного отжига (рис. 2) показал, что до отжига пик Fe регистрируется между пленкой CdS и подложкой, а после отжига пик у поверхности подложки сглаживается, а атомы Fe в результате диффузии достигают свободной поверхности пленки CdS. По профилям распределения Fe до и после отжига (рис. 2) можно оценить коэффициент диффузии Fe в CdS по методике, описанной в [13].

Расчет показал, что с учётом времени диффузии (15 минут) коэффициент диффузии атомов Fe в поликристаллических образцах CdS составил $D = 0,16 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, что коррелирует с литературными данными.

Анализ морфологии и магнитных свойств

Морфология поверхности и магнитные свойства образцов исследовались на атомно-силовом микроскопе Solver Pro-M (NT-MDT, Россия) методом магнитно-силовой микроскопии (МСМ) по 2-х проходной методике. При интерпретации результатов МСМ необходимо учитывать [20], что малые ферромагнитные частицы, входящие в состав образца, могут давать такой же контраст как и артефакты, полученные при сканировании в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). Эта проблема решается приложением внешнего магнитного поля, при котором, если контраст действительно обусловлен наличием ферромагнитных частиц, то при приложении магнитного поля произойдет его изменение. В наших экспериментах МСМ-изображения были получены при приложении внешних магнитных полей в диапазоне от 0 до 500 Э параллельно плоскости образца.

На рис. 3 представлен один из сканов поверхности гетерогенного материала CdS:Fe, полученный в режиме МСМ, и соответствующий

ему график, на котором показано сравнение рельефа поверхности в режиме АСМ и изменение взаимодействия зонд-образец в режиме МСМ $\Delta\phi$ (то есть изменение контраста) при приложении магнитного поля в 500 Э. На профиле, соответствующем рельефу поверхности образца (сплошная черная линия), достаточно хорошо определяется размер кристаллитов CdS – до 2,5 мкм, соответствующих отожженному материалу CdS, и мелкокристаллическая структура – до 85 нм, соответствующая включениям ферромагнитной фазы, профиль которой повторяется на кривой изменения контраста МСМ в противофазе с профилем АСМ. Также из представленных результатов можно заключить, что наибольшая разность в сигнале МСМ при приложении внешнего магнитного поля и без него наблюдается в местах минимума рельефа, то есть на границах кристаллитов.

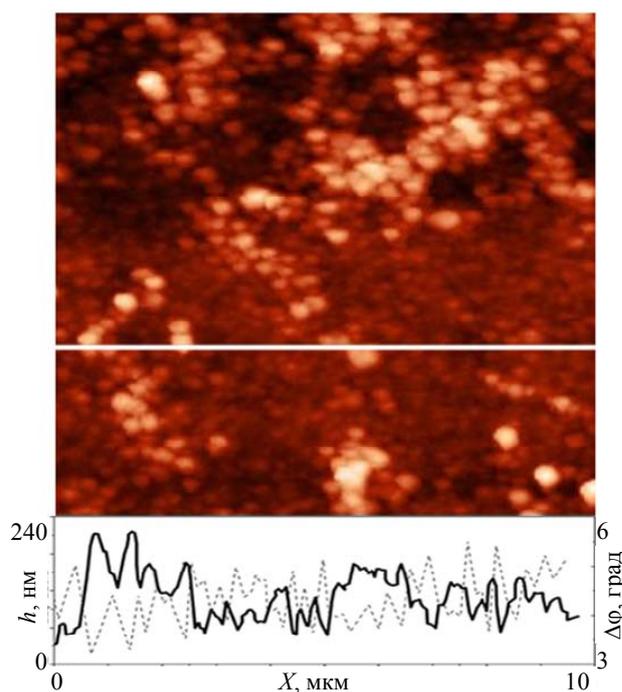


Рис. 3. Изображение МСМ при приложении магнитного поля в 500 Э и сравнение (вдоль белой линии на скане) профиля МСМ (пунктирная линия), полученного вычитанием сигналов МСМ при внешнем магнитном поле 500 Э и без него, с профилем рельефа поверхности (сплошная черная линия) образцов гетерогенного материала CdS:Fe

Таким образом, на основании данных МСМ можно сделать вывод о существовании

ферромагнитной фазы внутри отожжённых образцов гетерогенного материала на основе твёрдого раствора $Cd_xFe_{1-x}S$. Необходимо отметить, что расчет, проведенный в соответствии с теорией образования преципитатов для случая ограниченной растворимости компонентов [13] и с использованием значения выше приведенного коэффициента диффузии Fe в CdS, показал несколько меньшие значения размеров фазы FeS – 58–62 нм, что может быть связано с не учетом в расчетах процессов окисления.

Из сканов МСМ следует, что магнитные свойства проявляются в основном на границах зёрен, что объясняется преобладанием механизма диффузии атомов Fe по границам кристаллитов CdS, где и происходит замещение атомов Cd с образованием FeS или окисление Fe до состояния маггемита. Процессы окисления преобладают на поверхности, а замещение серы – в объёме, что объясняет существование одной ферромагнитной фазы на поверхности (маггемит), а другой – в объёме (сульфид железа).

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости (рис. 4), позволяющей идентифицировать разные классы магнитных материалов, проводилось на магнетометре с вибрирующим образцом при приложении поля в 1500 Э.

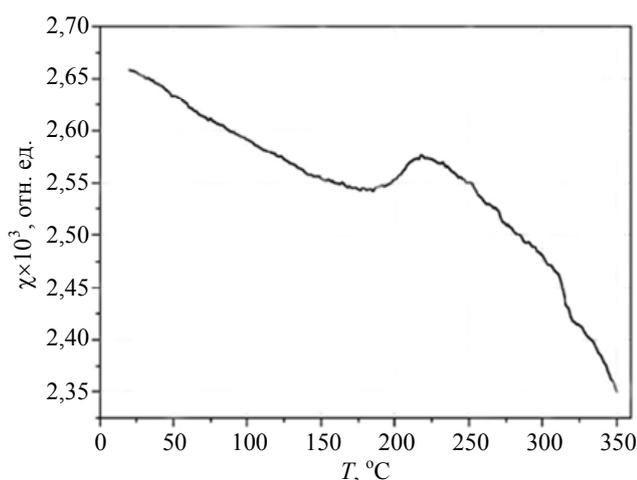


Рис. 4. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры для отожжённого образца гетерогенного материала CdS:Fe.

Известно, что магнитная восприимчивость парамагнетиков уменьшается с ростом

температуры, подчиняясь закону Кюри-Вейса, а у ферромагнетиков увеличивается, достигая максимума вблизи точки Кюри [21].

Из рис. 4 следует, что при комнатных температурах отожженный образец показывает парамагнитные свойства, а по мере увеличения температуры вид кривой отклоняется от зависимости, соответствующей закону Кюри-Вейса [21], и наблюдается локальный пик, характерный для ферромагнитных образцов. Нами были измерены также изотермы намагниченности, которые показали наличие гистерезиса и рост удельной намагниченности с ростом напряжённости намагничивающего поля.

Заключение

Таким образом, разработанная технология позволяет получать наноструктурированный фотопроводник с двумя типами магнитных фаз. В проведённых экспериментах полупроводниковая плёнка CdS, легированная Fe, показала свойства классического разбавленного полупроводника, соединив в себе наличие отдельных атомов Fe в твёрдом растворе $Cd_xFe_{1-x}S$, обладающим парамагнитными свойствами, и наноразмерные фазы Fe_2O_3 и FeS, обладающие ферромагнитными свойствами. Вариации режимов отжига позволят в дальнейшем задавать необходимую глубину образования ферромагнитной фазы и её размер. Повторная рекристаллизация образцов данного состава может приводить к анизотропии магнитных свойств, обусловленной ростом кластеров в определенных направлениях. Изменяя содержание магнитной компоненты в CdS и внешние условия (температуру, магнитное поле), можно будет осуществлять переход от парамагнитного к ферромагнитному типу материала.

Часть исследований выполнена при поддержке РФФИ (грант №16-08-00524_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Нуриев И. Р., Фарзалиев С. С., Фараджев Н. В., Садыгов Р. М. // Прикладная физика. 2006. № 4. С. 106.

2. Saha A., Shetty A., Pavan A. R., Chattopadhyay S., Shibata T., Viswanatha R. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol. 7. № 13. P. 2420.
3. Singh J., Verma N. K. // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2012. Vol. 25. P. 2425.
4. Черненко А. В. // ФТП. 2020. Т. 54. № 4. С. 363.
5. Кульбачинский В. А., Каминский А. Ю., Киндо К., Нарюми Е., Суга К., Лостак П., Сванда П. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 73. № 7. С. 396.
6. Марьянчук П. Д., Майструк Э. В. // Известия вузов. Физика. 2007. Т. 50. № 10. С. 28.
7. Иванчик И. И., Хохлов Д. Р., де Вуссер А. // ФТП. 1996. Т. 30. № 8. С. 1400.
8. Furdyna J. K. // J. Appl. Phys. 1988. Vol. 64. № 4. P. R29.
9. Ibraheem F., Mahdy M. A., Mahmoud E. A., Ortega J. E., Rogero C., Mahdy I. A., El-Sayed A. // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 834. P. 155196.
10. Chen Y., Shi X., Cao M., Zhu C. // Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy. 2009. Vol. 52. № 7. P. 997.
11. Прудяев И. А., Хлудков С. С., Гутаковский А. К., Новиков В. А., Толбанов О. П., Ивонин И. В. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 133.
12. Twardowski A., Chen Y. F., Chou W. C., Demianiuk M. // Solid State Communications. 1994. Vol. 90. № 8. P. 493.
13. Стецюра С. В., Мальяр И. В., Сердобинцев А. А., Климова С. А. // ФТП. 2009. Т. 43. № 8. С. 1102.
14. Кирьяшукина З. И., Роках А. Г., Кац Н. Б. Фотопроводящие пленки типа CdS. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1979.
15. Браташов Д. Н., Климова С. А., Сердобинцев А. А., Мальяр И. В., Стецюра С. В. // ПЖТФ. 2012. Т. 38. № 12. С. 45.
16. Rokakh A. G., Stetsyura S. V. // Inorganic Materials. 1997. Vol. 33. № 2. P. 153.
17. Стецюра С. В., Харитонова П. Г. // Нано- и микросистемная техника. 2018. № 5. С. 277.
18. Czanderna A. W. Methods of surface analysis. – Amsterdam, New York: Elsevier Scientific Pub. Co., 1975.
19. Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., Riach G. E., Weber R. E. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. – Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Division, 1976.
20. Миронов В. Л. / Сборник докладов XIII международной конференции «Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии» (Минск. 2018). С. 13–18.
21. Савельев И. В. Курс общей физики. Т. 2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика. 2-е изд., перераб. – М.: Наука, Гл. ред. физ-мат. лит., 1982.

PACS: 61.82.Fk; 75.50.Pp

Semi-magnetic film coating based on a photosensitive semiconductor

S. V. Stetsyura, P. G. Kharitonova, and I. V. Malyar

Saratov State University
83 Astrakhanskaya st., 410012, Saratov, Russia

Received August 18, 2020

By magnetic force microscopy and Auger-electron spectroscopy we studied film samples of a semi-magnetic semiconductor based on CdS, obtained by thermal evaporation and Fe-doped from a surface nanoscale source by annealing. The presence of individual Fe atoms dissolved in CdS and the arrangement of nanoscale phases with ferromagnetic properties determine the properties of CdS:Fe layers. A joint analysis of the results of magnetic force microscopy, Auger-electron spectroscopy and the temperature dependence of the magnetic susceptibility allowed us to identify two types of nanoscale magnetic phases – FeS and Fe₂O₃, located in the film of the Cd_xFe_{1-x}S solid solution.

Keywords: cadmium and iron sulfides, semi-magnetic semiconductor, Auger-electron spectroscopy, magnetic force microscopy.

REFERENCES

1. R. Nuriyev, S. S. Farzaliyev, N. V. Faradjev, and R. M. Sadigov, Applied Physics, No. 5, 106 (2006).
2. A. Saha, A. Shetty, A. R. Pavan, S. Chattopadhyay, T. Shibata, and R. Viswanatha, J. Phys. Chem. Lett. 7 (13), 2420 (2016).

3. J. Singh and N. K. Verma, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **25**, 2425 (2012).
4. A. V. Chernenko, *Semiconductors* **54**, 433 (2020).
5. V. A. Kul'bachinskii, A. Yu. Kaminskii, K. Kindo, Y. Narumi, K. Suga, P. Lostak, and P. Svanda, *JETP Letters* **73** (7), 352 (2001).
6. P. D. Mar'yanchuk and E. V. Maistruk, *Russian Physics Journal* **50** (10), 985 (2007).
7. I. I. Ivanchik, D. R. Khokhlov, and De A. Visser, *Semiconductors* **30** (8), 732 (1996).
8. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64** (4), R29 (1988).
9. F. Ibraheem, M. A. Mahdy, E. A. Mahmoud, J. E. Ortega, C. Rogero, I. A. Mahdy, and A. El-Sayed, *Journal of Alloys and Compounds* **834**, 155196 (2020).
10. Y. Chen, X. Shi, M. Cao, and C. Zhu, *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy* **52** (7), 997 (2009).
11. I. A. Prudaev, S. S. Khludkov, A. K. Gutakovskii, V. A. Novikov, O. P. Tolbanov, and I. V. Ivonin, *Inorganic Materials* **48** (2), 93 (2012).
12. A. Twardowski, Y. F. Chen, W. C. Chou, and M. Demianiuk, *Solid State Communications* **90** (8), 493 (1994).
13. S. V. Stetsyura, I. V. Malyar, A. A. Serdobintsev, and S. A. Klimova, *Semiconductors* **43** (8), 1064 (2009).
14. Z. I. Kir'yashkina, A. G. Rokakh, and N. B. Kats *Fotoprovodyashchiye plenki tipa CdS* (Saratov State University, Saratov, 1979) [in Russian].
15. D. N. Bratashov, S. A. Klimova, A. A. Serdobintsev, I. V. Malyar, and S. V. Stetsyura, *Technical Physics Letters* **38** (8), 572 (2012).
16. A. G. Rokakh and S. V. Stetsyura, *Inorganic Materials* **33** (2), 153 (1997).
17. S. V. Stetsyura and P. G. Kharitonova, *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*, No. 5, 277 (2018).
18. A.W. Czanderna *Methods of surface analysis* (Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, New York, 1975).
19. L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach, and R. E. Weber *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Corp. Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1976).
20. V. L. Mironov, in *Proceedings XIII Intern. Conference «Methodological Aspects of Scanning Probe Microscopy»* (Minsk, 2018), pp. 13–18 [in Russian].
21. I. V. Savel'ev, *Course of General Physics. Vol. 2. Electricity and magnetism. Waves. Optics* (Nauka, Moscow, 1982) [in Russian].