

06

## Получение высоких уровней легирования Mn в алмазоподобном полупроводнике ZnGeP<sub>2</sub> методом диффузии в твердой фазе

© С.И. Голощапов, С.Е. Никитин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: stanislav.goloshchapov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 23 января 2007 г.

Методом реактивной диффузии в твердой фазе получены высокие уровни легирования марганцем кристаллов халькопирита ZnGeP<sub>2</sub>. Измерения сигнала ЭПР показали, что концентрация Mn<sup>2+</sup> составляет  $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .

PACS: 81.05.Hd, 82.56.Lz

Проблема создания магнитных материалов на основе традиционных алмазоподобных полупроводников существует довольно давно [1]. Создание таких материалов могло бы открыть возможности для создания принципиально новых магнитоэлектрических устройств. Хорошо известно, что главной проблемой получения алмазоподобного полупроводника с ферромагнитными свойствами является сложность получения концентрированных твердых растворов ( $> 0.01 \text{ at.}\%$ ) переходного металла в алмазоподобном полупроводнике. Одной из попыток преодоления этих трудностей было создание DMS (diluted magnetic semiconductors) на основе систем II–VI и III–V, допированных переходным металлом ( $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , а также  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ) [2,3]. В работе [4] сообщается о наблюдении ферромагнетизма в системе II–IV–V<sub>2</sub>, легированной марганцем, —  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ . Однако эти материалы оказались недостаточно пригодными для практических применений, например,  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ , хотя и демонстрирует ферромагнитные свойства, но температура Кюри слишком низка ( $\approx 150 \text{ K}$ ). Отметим, что выбор Mn в качестве легирующей примеси связан прежде всего с тем, что марганец способен проявлять несколько валентностей, характеризующихся

различными зарядовыми и спиновыми состояниями (в частности,  $Mn^{+3}$  и  $Mn^{+2}$ ) и различными ионными радиусами [5].

**Эксперимент и обсуждение результатов.** Целью настоящей работы является достижение высоких уровней легирования марганцем алмазоподобного полупроводника  $ZnGeP_2$  со структурой халькопирита методом диффузии в твердой фазе. Количество ионов марганца в кристаллах  $ZnGeP_2$  определялось с помощью методики ЭПР. Рассмотрим основные проблемы, возникающие в процессе легирования кристалла  $ZnGeP_2$  марганцем. При получении монокристаллов  $ZnGeP_2:Mn$  путем добавления марганца при синтезе либо в ростовую шихту возникают трудности, связанные с недостаточной изученностью четырехкомпонентной системы  $Zn-Ge-P-Mn$ . Прежде всего это связано с возможностью образования нескольких фаз, включающих в себя переходный металл, который может проявлять несколько валентных состояний. Такими фазами могут быть: твердый раствор марганца в  $Zn_{1-x}Mn_xGeP_2$ ; тройные соединения, например,  $MnGeP_2$ , кроме того, в процессе синтеза и роста монокристаллов возможно образование ряда двойных соединений марганца с фосфором ( $MnP$ ,  $Mn_3P$ ,  $Mn_2P$ ) [6]. Серьезной проблемой является также высокое равновесное давление паров над  $ZnGeP_2$  вблизи точки плавления ( $> 1 \text{ atm}$ ) [7,8]. Эти трудности заставляют искать более простые и технологичные пути получения кристаллов  $ZnGeP_2$  с высокой концентрацией  $Mn$ . Одним из таких путей может быть диффузия переходного металла ( $Mn$ ) из тонкого слоя, осажденного на монокристаллическую подложку  $ZnGeP_2$ . Диффузия марганца и других переходных металлов всегда связана с проведением процесса при повышенных температурах ( $> 770 \text{ K}$ ). Это необходимое условие накладывает ограничения на технологию диффузии, поскольку  $ZnGeP_2$  имеет достаточно высокое равновесное давление собственных паров. Зависимость давления насыщенных паров над  $ZnGeP_2$  и их состав в интервале  $940 \div 1270 \text{ K}$  исследованы в работах [7,8]. Равновесное давление паров цинка и фосфора над  $ZnGeP_2$  растет экспоненциально с температурой и при  $1080 \text{ K}$  равно  $\approx 10 \text{ Torr}$ , а при  $1200 \text{ K}$  превышает  $760 \text{ Torr}$ . Состав пара —  $70 \text{ at.}\%$  фосфора и  $30 \text{ at.}\%$  цинка. Германия в паровой фазе не обнаружено. Из этих данных следует, что процесс диффузии желательно проводить при температурах, когда давление паров цинка и фосфора над  $ZnGeP_2$  сравнительно мало, что обусловлено необходимостью максимального сохранения химического состава монокристалла  $ZnGeP_2$ . Поэтому был выбран компромиссный вариант,

когда температура, при которой протекала диффузия, находилась в интервале 770–1080 К. Экстраполяция зависимости общего равновесного давления над  $\text{ZnGeP}_2$  к этому температурному интервалу дает значения давления  $\approx 10^{-1}$ – $10$  Торр. Давление паров марганца при таких температурах мало. Очевидно, что проведение диффузии марганца в  $\text{ZnGeP}_2$  при температурах выше 800 К в той же камере, где проводилось осаждение металла, не технологично. Поэтому возможны два варианта процесса диффузии Mn в  $\text{ZnGeP}_2$ : первый — проведение диффузии в отдельном реакторе с непрерывной откачкой, второй вариант — проведение диффузии в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Эксперименты проводились на небольших монокристаллических образцах  $\text{ZnGeP}_2$  размером  $7 \times 2 \times 2$  mm, предварительно ориентированных методом рентгеновской диффракции. Осаждение слоев осуществлялось при остаточном давлении  $10^{-5}$  Торр на подложки, находившиеся при комнатной температуре. Толщина слоя марганца измерялась на стеклянном образце-свидетеле и составляла от 100 до 500 nm. Первоначально опыты по диффузии марганца проводились по первому варианту. На образцы осаждалась пленка марганца толщиной  $\approx 100$  nm. Затем образец помещался в отдельный реактор и отжигался под непрерывной откачкой ( $10^{-4}$  Торр) по следующей схеме: плавный нагрев в течение 0.5 h до температуры 800 К с последующей выдержкой при этой температуре в течение 60 min и последующим медленным ( $\approx 90$  min) охлаждением до комнатной температуры. В этих образцах интенсивность сигнала ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  соответствовала  $10^{12}$ – $10^{13}$  спинов, что характерно для естественной концентрации примеси. Во второй серии образцов осаждение марганца проводилось в аналогичных условиях. Отжиг также проводился в отдельном реакторе под непрерывной откачкой ( $10^{-4}$  Торр) и за те же времена, но максимальная температура отжига составляла 920 К. Интенсивность сигнала ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  в этих образцах возросла на порядок. Эти результаты показали, что для увеличения концентрации марганца необходимо заметно поднять температуру.

Отрицательным фактором при отжиге с непрерывной откачкой является нарушение стехиометрии поверхностных слоев  $\text{ZnGeP}_2$ . Отжиг в атмосфере инертного газа (Ar) приводит к аналогичным результатам, поскольку существенным является парциальное давление цинка и фосфора. Поэтому мы остановились на варианте проведения процесса диффузии в откачанных и запаянных кварцевых ампулах. Эта методика позволяет существенно уменьшить влияние сублимации при высоких

температурах, так как процесс проходит в условиях равновесного давления фосфора и цинка. Кроме того, практически полностью нивелируется взаимодействие с остаточными газами. Оценим количество остаточных газов в ампуле по сравнению с количеством металла в пленке. Количество атомов марганца  $n_{\text{Mn}}$  в пленке размерами  $0.3 \times 0.2 \text{ cm}$  и толщиной  $500 \text{ nm}$

$$n_{\text{Mn}} = \{(v \times \rho)/A\} \times N_A \approx 2.5 \cdot 10^{17} \text{ at.},$$

где  $v$  — объем пленки;  $\rho = 7.44 \text{ g/cm}^3$  — плотность марганца;  $A = 54.94$  — атомная масса марганца;  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  — число Авогадро.

Число молекул остаточных газов  $n_g$  в ампуле объемом  $V = 2 \text{ cm}^3$  при давлении  $P_1 = 10^{-4} \text{ Torr}$

$$n_g = (L \times V)P_1/P_2 \approx 8 \cdot 10^{12} \text{ mol.},$$

где  $L \approx 3 \cdot 10^{19}$  — число молекул идеального газа в  $1 \text{ cm}^3$  при  $273 \text{ K}$  и атмосферном давлении  $P_2 = 760 \text{ Torr}$ . Аналогичные расчеты показывают, что при равновесном давлении паров цинка и фосфора над  $\text{ZnGeP}_2 \approx 10 \text{ Torr}$  в ампуле объемом  $V = 2 \text{ cm}^3$  будет содержаться  $\approx 8 \cdot 10^{17}$  атомов Zn и P, с преимущественным содержанием фосфора. Это составляет примерно  $10^{-2} \text{ at.}\%$  от общего количества атомов в исходном кристалле  $\text{ZnGeP}_2$ . Соответственно в кристалле дополнительно образуется равное количество вакансий цинка и фосфора, что помимо высокой температуры должно способствовать диффузии марганца. Таким образом, процесс отжига в ампуле сводился к диффузии металла в кристалл и взаимодействию его с парами цинка и фосфора, выделяющимися из  $\text{ZnGeP}_2$ . Это обстоятельство приводит к возникновению двух конкурирующих факторов — медленного процесса диффузии металла в  $\text{ZnGeP}_2$  и преобладающей химической реакции между марганцем и фосфором. Эта реакция приводит к образованию слоя фосфидов на внешней стороне пленки марганца, который служит препятствием для взаимодействия диффундирующего марганца с парами фосфора и цинка. Отметим, что для переходных металлов характерна ретроградная растворимость в алмазоподобных полупроводниках. Одним из способов сохранения метастабильного состояния четверной системы Zn–Ge–P–Mn с высокой концентрацией марганца может быть быстрое охлаждение до комнатной температуры. Учитывая эти соображения, третья серия образцов приготавливалась следующим образом: по указанной выше технологии на монокристалл  $\text{ZnGeP}_2$

осаждался слой марганца ( $\approx 500$  nm). Затем образцы помещались в кварцевые ампулы, которые вакуумировались до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-5}$  Торг и запаивались. Ампулы с образцами отжигались при температуре 1080 К в течение 2 h и затем быстро охлаждались. В этой серии образцов наблюдался интенсивный сигнал ЭПР  $Mn^{2+}$ , соответствующий  $10^{16} - 10^{17}$  спинов в образце. Отметим, что количество двухвалентного марганца в кристалле  $ZnGeP_2$  сопоставимо с количеством марганца, содержавшегося в осажденной пленке.

Полученные результаты показывают, что методом реактивной диффузии в твердой фазе удалось достичь высоких ( $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ) концентраций ионов марганца в монокристаллах  $ZnGeP_2$ .

Авторы приносят благодарность А.А. Вайполину и Т.Н. Ушаковой за содействие в работе.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по гранту № 05-02-17817.

## Список литературы

- [1] Сюше Ж.П. Физическая химия полупроводников. М.: Металлургия, 1969.
- [2] Furdina J.K. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. P. R29.
- [3] Ohno H. // J. Electron. Lett. 1994. V. 30. P. 1954.
- [4] Medvedkin G., Takayuki Ishibashi, Takao Nishi, Koji Hayata, Yoshi Hasegava, Katsuaki Sato // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. L. 949–951.
- [5] Sato K., Katayama-Yoshida H. // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V. 39. P. 5555.
- [6] Самсонов Г.В., Верейкина Л.Л. Фосфиды. Киев: Изд. АН. УССР, 1961.
- [7] Борщевский А.С., Шанцовой Т.М. // Неорганические материалы. 1975. Т. 11. № 12. С. 2158–2161.
- [8] Buehler E., Vernick J.H.J. // J. Cryst. Growth. 1971. V. 4. P. 324.