

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНОК $Zn_{1-x}Co_xO$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. Г. Кытин, В. А. Кульбачинский, Д. С. Глебов,
Л. И. Бурова, А. Р. Кауль, О. В. Реукова*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 30 октября 2009 г.

Представлены результаты исследования электропроводности и магнитных свойств тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом. Полученные данные указывают на преобладание прыжкового механизма проводимости при низких температурах и зонного при высоких температурах. При увеличении содержания кобальта от 1.5 до 6.3 ат. % электропроводность пленок уменьшается, а вклад прыжковой проводимости в электропроводность увеличивается, что объясняется уменьшением кристалличности пленок и локализацией части электронных состояний при увеличении содержания кобальта. Для пленок, содержащих кобальт, наблюдается гистерезис магнитного момента в зависимости от магнитного поля. Зависимость формы кривых намагничивания от содержания кобальта нерегулярная. Парамагнитный вклад в магнитную восприимчивость увеличивается при увеличении содержания кобальта.

1. ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка является прозрачным полупроводником и при отсутствии легирования обладает проводимостью n -типа [1]. Присутствие электронов проводимости в нелегированном оксиде цинка наиболее часто объясняется дефицитом кислорода, однако природа мелких доноров до сих пор остается неясной.

В 2001 г. в оксиде цинка, содержащем в структуре атомы кобальта, был обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре [2, 3]. Ферромагнитные свойства были обнаружены также у ряда других проводящих оксидов металлов, содержащих примесные атомы с ненулевым магнитным моментом. Это дало основание причислить такие оксиды металлов к классу разбавленных магнитных полупроводников [4, 5]. В настоящее время общепринятого объяснения высокотемпературного ферромагнетизма в оксиде цинка не существует. Это в значительной степени связано с недостаточностью и неоднозначностью имеющихся экспериментальных данных, отсутствием однозначной корреляции между магнитными свойствами, содержанием магнитной приме-

си в оксиде, концентрацией электронов и электропроводностью [1]. Имеются данные, показывающие, что ферромагнетизм в оксиде цинка, легированном кобальтом, чувствителен к стехиометрии по кислороду, т. е. к наличию дефектов [6]. В связи с этим была предложена модель образования ферромагнитного состояния за счет перекрытия волновых функций связанных магнитных поляронов [7]. Магнитные поляроны в данной модели образуются за счет обменного взаимодействия между атомами магнитной примеси и дефектами донорного типа.

Недавно были опубликованы данные о наблюдении ферромагнитных свойств у оксидов цинка, титана и гафния, не содержащих атомов магнитной примеси [8–10]. Кроме того, были представлены данные, указывающие на отсутствие корреляции между ферромагнитными свойствами и концентрацией магнитной примеси [8]. Эти данные заставляют пересмотреть роль атомов магнитной примеси в формировании ферромагнитного состояния в проводящих оксидах и, в частности, в оксиде цинка, содержащем кобальт. Для объяснения ферромагнитных свойств оксида цинка, не содержащего магнитных атомов, были предложены модели, учитывающие обменное взаимодействие между парамагнитными дефектами типа вакансий цинка и междоузельного кислорода [11].

*E-mail: kytin@mig.phys.msu.ru

Теоретические расчеты, выполненные в рамках этих моделей [11, 12], подтвердили возможность формирования ферромагнитного состояния. Однако эти расчеты были проведены без учета неупорядоченности расположения дефектов, роль которой остается неясной.

Для разбавленных магнитных полупроводников особо важным является не только природа ферромагнитного состояния, но и связь между электропроводностью и ферромагнитными свойствами [4, 5]. В оксиде цинка вопрос о взаимодействии электронов проводимости и локализованных магнитных моментов, формирующих ферромагнитное состояние, изучен крайне мало. Это во многом связано с недостаточным количеством систематизированных экспериментальных данных. Целью данной работы было изучение электропроводности, гальваномагнитных и магнитных свойств тонких пленок оксида цинка в зависимости от содержания в них кобальта.

2. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА

Тонкие пленки оксида цинка, содержащие кобальт, были выращены на монокристаллических сапфировых подложках ($R\text{-Al}_2\text{O}_3$) методом МОСVD (химическое осаждение из паровой фазы металл-органических соединений). В качестве прекурсоров в процессе МОСVD использовались летучие β -дикетонаты металлов — безводные ацетилацетонаты $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Температура осаждения составляла 600°C , температура испарителя и горячих линий была 220°C , в качестве газа-носителя использовался аргон (10 л/ч), в качестве реакционного газа — кислород (5 л/ч). Общее давление в системе составляло 5 мбар.

Некоторые параметры исследованных пленок представлены в таблице. Определение состава пленок и их толщины проводилось методом рентгено-спектрального микроанализа. Содержание кобальта в пленках изменяется от нуля до 7.1 ат. %. Несмотря на одинаковые условия и время осаждения пленок, толщина их растет с увеличением содержания кобальта от 50 нм (0 % Co) до 590 нм (7.1 % Co). Поскольку максимальная концентрация $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ в смеси прекурсоров не превышала 10 % по массе, а толщина пленки с максимальным содержанием кобальта более чем на порядок превышает толщину пленки недопированного ZnO, можно говорить о синергичном эффекте, проявляющемся в

значительном повышении эффективности осаждения при использовании смеси двух прекурсоров, что связано, вероятно, с различием в поведении паров $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ в процессе газофазного транспорта к подложке и с различным механизмом термораспада молекул прекурсоров вблизи подложки.

Для изучения кристаллической структуры пленок был использован метод рентгенофазового анализа (θ - 2θ -сканирование) на дифрактометре Bruker D8 Advance (ЦКП МИСиС). Все исследованные пленки кристаллизуются в гексагональной структуре вюрцита. Выделения вторых фаз, содержащих Co, не наблюдалось вплоть до максимального содержания кобальта в образце. Кристаллографическое совершенство пленок понижается при увеличении содержания в них кобальта и связанном с этим росте толщины пленок. Пленка недопированного оксида цинка является эпитаксиальной, в ее рентгеновском спектре проявляется лишь один рефлекс ZnO (110), что характерно при росте окиси цинка на подложках $R\text{-Al}_2\text{O}_3$. При введении кобальта преимущественная ориентация ZnO (110) сохраняется, однако в рентгенограммах пленок возникают дополнительные рефлексы, отвечающие поликристаллическому вюрциту ZnO, количество и интенсивность которых растут с увеличением содержания кобальта и толщины пленок.

Электронная структура синтезированных пленок была исследована методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) с использованием синхротронного излучения (центр синхротронного излучения BESSY II, RBL, Берлин). Для всех легированных образцов форма спектров РАС практически совпадает и схожа с таковой для CoO, в то время как спектры рентгеновского поглощения для чистого Co и Co^{3+} заметно отличаются от представленных [13]. Это позволяет сделать вывод, что кобальт в полученных пленках находится в состоянии иона Co^{2+} в тетраэдрическом окружении ионов кислорода, т. е. замещает ионы Zn^{2+} в регулярных позициях структуры вюрцита. Однако небольшое увеличение параметра c решетки вюрцита, наблюдающееся при повышении содержания кобальта в образцах [14], говорит о возможности нахождения части ионов кобальта в октаэдрических междоузлиях вюрцитной структуры (радиусы ионов Zn^{2+} и Co^{2+} в тетраэдрическом окружении соответственно 0.74 и 0.72 Å, Co^{2+} в октаэдрическом окружении — 0.79 Å). И, хотя различие в ионных радиусах катионов невелико, оно может приводить к разупорядочению структуры, образованию структурных де-

Таблица. Параметры исследованных пленок $Zn_{1-x}Co_xO$

Толщина пленки, нм	50	180	380	590
Содержание Co, ат. %	0	1.5	6.3	7.1
Удельное сопротивление при $T = 300$ К, Ом·м	$2 \cdot 10^{-5}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-2}$
Концентрация электронов при $T = 300$ К, 10^{19} см $^{-3}$	9.4	2.1	0.67	—
Подвижность электронов при $T = 300$ К, см 2 /(В·с)	26	10	4.1	—
Энергия активации электропроводности при $T = 200$ К, мэВ	—	7	15	46

фектов и наблюдаемому уменьшению степени кристалличности пленок при увеличении содержания кобальта [15].

Поверхность синтезированных пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. На полученных изображениях (рис. 1) видно, что с повышением содержания кобальта происходит изменение морфологии поверхности пленок, ее наноструктурирование — увеличивается количество наноразмерных образований на изначально гладкой поверхности пленок. В связи с этим большую роль начинает играть поверхность, и дефекты, выходящие и аккумулирующиеся на поверхности, могут оказывать существенное влияние на электрические и магнитные свойства пленок.

3. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Zn_{1-x}Co_xO$

Измерения температурных зависимостей сопротивления, эффекта Холла и магнитосопротивления были выполнены стандартным четырехконтактным методом на образцах размером 2×5 мм 2 в плоскости пленки. Измерения проводились в криостате, позволяющем стабилизировать температуру от 1.3 К до

295 К. Магнитное поле создавалось сверхпроводящим соленоидом.

Температурные зависимости удельного сопротивления исследованных пленок, содержащих кобальт, имеют вид характерный для полупроводников: при понижении температуры сопротивление увеличивается. Удельное сопротивление пленки ZnO, не содержащей кобальт, слабо зависело от температуры и было на два порядка меньше удельного сопротивления пленки с наименьшим содержанием Co ($x = 0.015$). При этом как сопротивление пленок, так и его температурный коэффициент увеличиваются при увеличении содержания кобальта (рис. 2). Энергия активации электропроводности уменьшается при понижении температуры. Это может указывать на изменение преобладающего механизма переноса электронов. Видно также, что энергия активации электропроводности увеличивается при увеличении содержания кобальта, что указывает на увеличение разности энергий края подвижности и энергии Ферми (см. таблицу).

Измерения эффекта Холла показали, что при комнатной температуре ЭДС Холла линейно зависит от магнитной индукции. Рассчитанная из коэффициента Холла при этой температуре концентрация электронов уменьшается при увеличении содержания кобальта, что подтверждает предположение об увеличении разности края подвижности и уров-

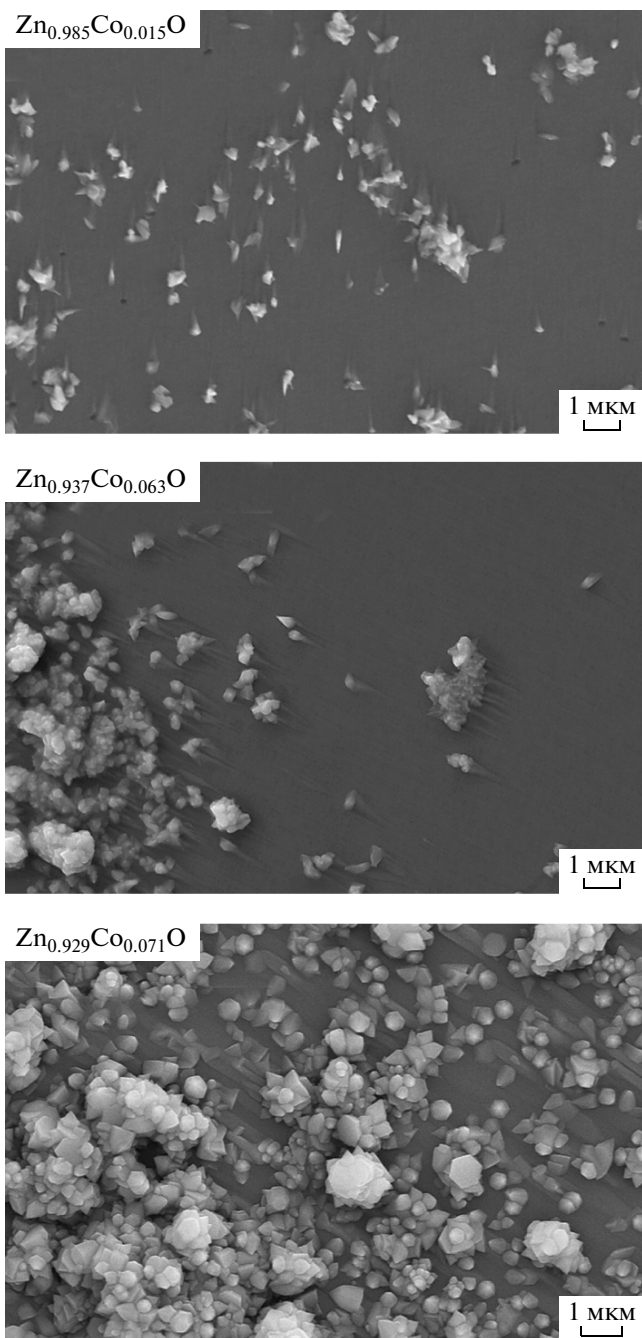


Рис. 1. Изображения поверхности пленок ZnO с различным содержанием кобальта, полученные методом сканирующей электронной микроскопии

ня Ферми (таблица). При понижении температуры коэффициент Холла начинает зависеть от магнитного поля, что указывает на изменение преобладающего механизма электропроводности. Для пленки $Zn_{0.929}Co_{0.071}O$ коэффициент Холла зависит от маг-

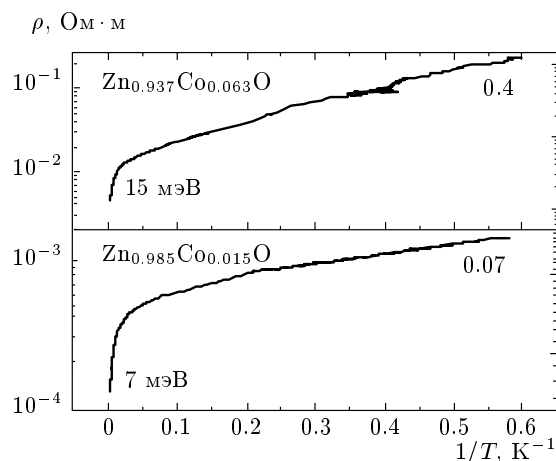


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивления пленок $Zn_{0.985}Co_{0.015}O$ и $Zn_{0.937}Co_{0.063}O$. Цифрами около кривых указаны значения энергии активации электропроводности при $T = 100$ К (слева) и при $T = 1.6$ К (справа)

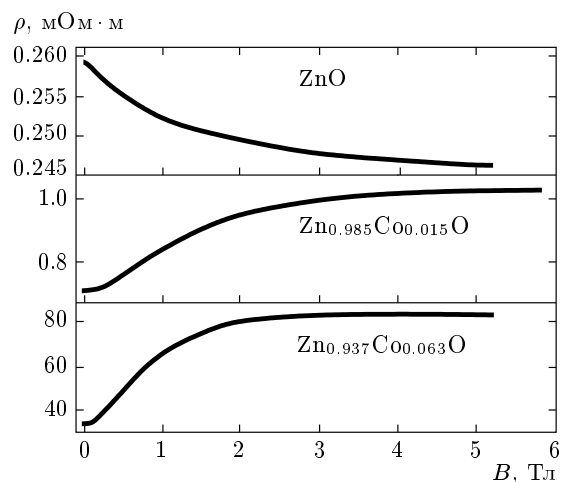


Рис. 3. Магнитосопротивление пленок ZnO, $Zn_{0.985}Co_{0.015}O$ и $Zn_{0.937}Co_{0.063}O$ при $T = 4.2$ К

нитного поля уже при температуре 300 К. Подвижность электронов, определенная при температуре 300 К, уменьшается при увеличении содержания Co (см. таблицу).

При температуре 4.2 К во всех пленках оксида цинка, содержавших кобальт, наблюдалось большое положительное магнитосопротивление. Так, для пленки $Zn_{0.937}Co_{0.063}O$ относительное увеличение сопротивления при увеличении магнитной индук-

ции от 0 до 3 Тл составляло 270% (рис. 3). Такая большая величина магнитосопротивления характерна для прыжкового механизма электропроводности и объясняется уменьшением перекрытия волновых функций электронов в направлении перпендикулярном магнитному полю [15]. В магнитных полях свыше 5 Тл положительное магнитосопротивление насыщалось.

При повышении температуры положительное магнитосопротивление уменьшалось и при некоторой температуре переходило в отрицательное. Магнитосопротивление пленки ZnO, не содержащей кобальта, было отрицательным в температурном интервале 4.2–300 К. Наблюдаемая температурная зависимость магнитосопротивления пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x \geq 0$) может быть объяснена преобладанием прыжкового механизма переноса электронов при низких температурах и переноса электронов в зоне проводимости при высоких температурах. В этом случае энергия активации электропроводности должна уменьшаться при понижении температуры, что и наблюдается в эксперименте. Преобладание при низких температурах прыжковой электропроводности в пленках, содержащих кобальт, может быть объяснено локализацией части электронных состояний зоны проводимости из-за усложнения морфологии пленки и увеличения площади поверхности и, следовательно, увеличения концентрации поверхностных дефектов в связи с образованием большого числа наноразмерных зерен. Авторы работы [17] показали, что при увеличении содержания добавки в ZnO, в частности, кобальта, ее атомы распределяются не равномерно, а сегрегируются на границах зерен. При этом выделения отдельных фаз не происходит, но на границах зерен формируется обогащенный атомами добавки слой, названный авторами магнитной «сетью» или «пенной» [18]. Это, с одной стороны, приводит к значительному повышению предела растворимости Co в ZnO, а с другой — должно приводить к локализации все большего числа электронных состояний и повышению края подвижности относительно уровня Ферми. Такая картина подтверждается наблюдаемым уменьшением концентрации электронов в зоне проводимости и электропроводности пленок при увеличении содержания кобальта в них.

4. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $Zn_{1-x}Co_xO$

Измерения кривых намагничивания были проведены на СКВИД-магнитометре в интервале темпе-

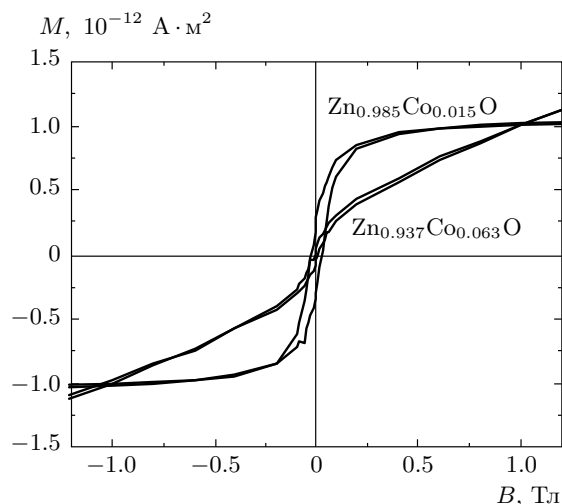


Рис. 4. Зависимость магнитного момента M пленок $Zn_{0.985}Co_{0.015}O$ и $Zn_{0.937}Co_{0.063}O$ при $T = 10$ К от магнитной индукции B в плоскости пленки

ратур 10–300 К. Гистерезис кривых намагничивания наблюдался в пленках с содержанием кобальта 1.5 и 7.1 ат. % как при комнатной, так и при более низких температурах. При этом наибольшая коэрцитивная сила наблюдалась в пленке, содержащей 1.5 ат. % кобальта (рис. 4). В кривых намагничивания пленок ZnO с нулевым содержанием кобальта и содержанием кобальта 6.3 ат. % гистерезис практически отсутствовал. Таким образом, однозначной корреляции между содержанием кобальта и ферромагнитными свойствами пленок не наблюдалось, как и в некоторых опубликованных ранее работах [8]. Парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости пленок, содержащих кобальт, больше для пленок с более высоким содержанием кобальта (рис. 4). Наблюдаемое отсутствие корреляции между содержанием кобальта и ферромагнитными свойствами может быть связано со сложной морфологией, наноструктурированием и дефектностью пленок. Существующие модели ферромагнетизма в оксиде цинка исходят из важной роли дефектов или даже кластеров дефектов [11, 12, 19]. В этом случае ферромагнитные свойства будут существенно зависеть не только от концентрации магнитной примеси, но и природы преобладающих дефектов в пленке, их распределения и механизма взаимодействия дефектов с ионами магнитной примеси. В исследованных пленках оксида цинка увеличение содержания кобальта сопровождается усложнением морфологии, наноструктурированием поверхности и увеличением площади поверх-

ности границ нанозерен. В свою очередь, количество донорных дефектов в оксиде цинка, обусловленных нестехиометрией оксида, будучи весьма малой величиной, практически не поддается количественному определению, что обуславливает чрезвычайную трудность управления данным параметром. Если предположить, что для данного содержания кобальта существует интервал концентраций дефектов (дефектных кластеров), в котором индуцируется ферромагнитное состояние, то нерегулярная зависимость ферромагнитных свойств пленок от концентрации кобальта представляется вполне объяснимой.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования электропроводности и гальваномагнитных свойств пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ показали, что перенос электронов в них осуществляется как в зоне проводимости, так и путем туннелирования по локализованным состояниям (прыжковая электропроводность). При низких температурах прыжковая электропроводность преобладает, что приводит к большому положительному магнитосопротивлению. При повышении температуры концентрация электронов в зоне проводимости увеличивается и их вклад в электропроводность становится доминирующим. При увеличении содержания кобальта электропроводность исследованных пленок уменьшается, что может быть объяснено локализацией части электронных состояний зоны проводимости вследствие наблюдаемого увеличения числа границ зерен, увеличения поверхности и усложнения морфологии пленок. Зависимость величины магнитного момента от содержания кобальта в пленках немонотонна, что связано, вероятно, с неравномерностью распределения атомов примеси при увеличении ее содержания, а также с недостаточной изученностью природы дефектов в ZnO , что мешает контролировать воздействие на нестехиометрию оксида с целью создания ферромагнитного упорядочения.

Авторы статьи благодарны Gillian Mayer и Michael Fonin (Department of Physics, University of Konstanz, Konstanz, Germany) за проведение измерений кривых намагничивания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00942-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
2. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
3. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
4. T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek et al., *Rev. Mod. Phys.* **78**, 809 (2006).
5. I. Žutić, O. Fabian, and S. Das Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
6. Q. Liu, C. L. Gan, C. L. Yuan et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 032501 (2008).
7. J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* **4**, 173 (2005).
8. N. H. Hong, J. Sakai, and V. Brizel, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 036219 (2007).
9. S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, L355 (2006).
10. N. H. Hong, N. Poirot, and J. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 042503 (2006).
11. D. Kim, J.-H. Yang, and J. Hong, *J. Appl. Phys.* **106**, 013908 (2009).
12. Q. Wang, Q. Sun, G. Chen et al., *Phys. Rev. B* **77**, 205411 (2008).
13. S. C. Wi, J.-S. Kang, J. H. Kim et al., *J. Appl. Phys.* **84**, 4233 (2004).
14. L. El Mir, Z. Ben Ayadi, H. Rahmouni et al., *Thin Solid Films* **517**, 6007 (2009).
15. L. El Mir, Z. Ben Ayadi, H. Rahmouni et al., *Thin Solid Films* **517**, 6007 (2009).
16. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
17. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, A. A. Myatiev, P. B. Straumal, and B. Baretzky, *Acta Mater.* **56**, 6246 (2008).
18. B. B. Straumal, F. F. Mazilkin, S. G. Protasova, A. A. Myatiev, P. B. Straumal, G. Schütz, P. A. van Aken, E. Goering, and B. Baretzky, *Phys. Rev. B* **79**, 205206 (2009).
19. S. Banerjee, M. Mandal, N. Gayathri et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182501 (2007).