

Свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$, полученных методом импульсного лазерного осаждения с использованием скоростной сепарации осаждаемых частиц

© А.А. Лотин[†], О.А. Новодворский^{†¶}, В.В. Рыльков*, Д.А. Зуев⁺, О.Д. Храмова⁺,
М.А. Панков*, Б.А. Аронзон*, А.С. Семисалова[‡], Н.С. Перов[‡],
А. Lashkul*, E. Lahderanta*, В.Я. Панченко^{+‡}

⁺ Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук,
140700 Шатура, Московская область, Россия

* Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

[‡] Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

• Lappeenranta University of Technology,
Box 20, Lappeenranta 53851, Finland

(Получена 21 марта 2013 г. Принята к печати 20 августа 2013 г.)

Изучены структурные, оптические, магнитные и транспортные свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.05-0.45$) толщиной $d = 60-300$ нм, полученных на подложках $Al_2O_3(0001)$ при температуре $T_s = 500^\circ C$ методом импульсного лазерного осаждения с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости. Показано, что тройной твердый раствор $Zn_{1-x}Co_xO$ сохраняет кристаллическую структуру типа вюрцита вплоть до $x = 0.35$ при получении пленок в условиях низкого давления буферного кислорода ($\sim 10^{-6}$ Торр). Установлено, что в этих условиях концентрация электронов превышает 10^{20} см^{-3} из-за высокой плотности донорных вакансий кислорода. При этом в пленках начинает проявляться ферромагнетизм в намагниченности и аномальном эффекте Холла при температурах выше 100 К. Знак аномального эффекта Холла в пленках оказался положительным и противоположным знаку нормального эффекта Холла, так же как в металлических слоях Co, что указывает на кластерную природу ферромагнетизма пленок $Zn_{1-x}Co_xO$. В тонких слоях $Zn_{1-x}Co_xO$ ($d = 60$ нм, $x = 0.2$) в поперечном магнитном поле выявлен сильный гистерезис в магнетосопротивлении, свидетельствующий о перпендикулярной магнитной анизотропии пленок. Такая анизотропия объясняется структурированностью слоев („вытянутостью“ магнитных кластеров вдоль оси роста пленок), которая может приводить к заметному усилению ферромагнетизма.

1. Введение

Одним из важнейших направлений современной полупроводниковой спинтроники является поиск и исследование новых магнитных полупроводниковых систем, сохраняющих спиновую поляризацию носителей при повышенных температурах. Имеющиеся теоретические оценки показывают, что оксид цинка, легированный переходными 3d-металлами, может быть ферромагнитным с температурой Кюри выше комнатной температуры, что делает этот материал привлекательным для полупроводниковой спинтроники [1,2]. Экспериментально было установлено, что из всех 3d-металлов кобальт имеет самый высокий предел растворимости в оксиде цинка в пленках, полученных методом импульсного лазерного осаждения (pulsed laser deposition, ИЛО) [3]. В некоторых из пленок тройного раствора $Zn_{1-x}Co_xO$, полученных таким способом, проявлялся ферромагнетизм с температурой Кюри выше комнатной, причем магнитные свойства пленок зависели от концентрации ионов Co^{2+} и носителей заряда. Позднее было показано, что однофазные пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ со структурой вюрцита являются парамагнитными [4] или даже ан-

тиферромагнитными [5]. Высокотемпературный ферромагнетизм наблюдается только в пленках $Zn_{1-x}Co_xO$ с металлическими нанокластерами Co (либо CoZn) [6–9], которые удается выявить при использовании высокоразрешающих методов, в частности типа EXAFS (extended X-ray absorption fine-structure), основанных на использовании синхротронного излучения. Обычные методы рентгеновского дифракционного анализа, использующие излучение $Cu K\alpha$, нечувствительны к такого рода нанокластерам. Подобная ситуация имеет место также и в случае магнитных полупроводников типа III–Mn–V, в которых при наличии кластеров MnAs или MnSb наблюдалось ферромагнитное состояние при температурах выше комнатной (см. [10] и ссылки там). В [10] показано, что при относительно высоких значениях концентрации носителей заряда ($> 10^{20} \text{ см}^{-3}$) в полупроводниковой матрице в этом случае ожидается заметное взаимодействие носителей с магнитными нанокластерами, приводящее к их спиновой поляризации. Поэтому такого рода магнитные двухфазные материалы, так же как и однофазные, могут найти применение в качестве инжекторов спинов в обычные полупроводники [10].

Работа посвящена исследованию свойств тонких пленок тройного раствора $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.05-0.45$), полученных на с-сапфировых подложках методом им-

[†] E-mail: lotin_82@mail.ru

^{†¶} E-mail: onov@mail.ru

пульсного лазерного напыления с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости и управления энергетическим спектром ионов лазерного эрозионного факела [11,12], а также выявлению природы ферромагнетизма и наличия спиновой поляризации носителей заряда в данных материалах. Разработанный нами метод сепарации позволяет полностью избежать попадания капель на растущую пленку, наличие которых является главным фактором снижения их качества при использовании ИЛО. В частности, пленки ZnO и двумерные гетероструктуры на основе данного материала, полученные методом ИЛО с применением сепаратора, обладали эпитаксиальным качеством и характеризовались интенсивной фото- и электролюминесценцией [13–15].

2. Образцы и методы их исследования

Серия пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ толщиной $d = 60–300$ нм с различным содержанием Co была получена методом ИЛО на сапфировых подложках c -среза при температуре $T_s = 500^\circ C$ (см. рис. 1, *a*). Точность поддержания температуры подложки составляла $\pm 2\%$. Использовалась составная мишень из керамической пластины ZnO со вставкой (в виде сектора) металлического листа Co . Во избежание попадания капель на поверхность растущей пленки нами был применен сепаратор осаждаемых частиц по скорости [11], который позволяет полностью избежать попадания капель на пленку. Подложки располагались на расстоянии 70 мм от мишени. Абляция мишеней осуществлялась эксимерным KrF -лазером с частотой повторения импульсов 10 Гц и плотностью энергии лазерного излучения на мишени 4.2 Дж/см². Для равномерной выработки мишени использовался электромагнитный сканатор, а сама мишень вращалась с частотой 1 Гц. Исходный вакуум в рабочей камере (остаточное давление 10^{-7} Торр) достигался с помощью турбомолекулярного и криогенного насосов. Синтез пленок проводился в диапазоне давления буферного кислорода от $4 \cdot 10^{-6}$ Торр до 10 мТорр. Стабилизация давления буферного газа осуществлялась с помощью расходомера газа E-40 (Horiba) с точностью $\pm 5\%$.

С использованием прецизионных масок были изготовлены образцы в форме двойного холловского креста (обеспечивалась точность совмещения холловских зондов не хуже 10 мкм) для исследования проводимости и эффекта Холла с шириной проводящего канала $W = 1.2$ мм и расстоянием между потенциальными зондами $L = 1.4$ мм (см. рис. 1, *b*). На контактные площадки образцов наносились металлические слои Au (30 нм)/ Pt (10 нм), к которым при измерениях с помощью индия подпаивались медные проволочки, покрытые серебром.

Отношение содержания Co к содержанию Zn в полученных пленках $Zn_{1-x}Co_xO$ определялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на установке ESCA 5700 (фирма Physic Electronics). Структурные характеристики пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ исследовались на

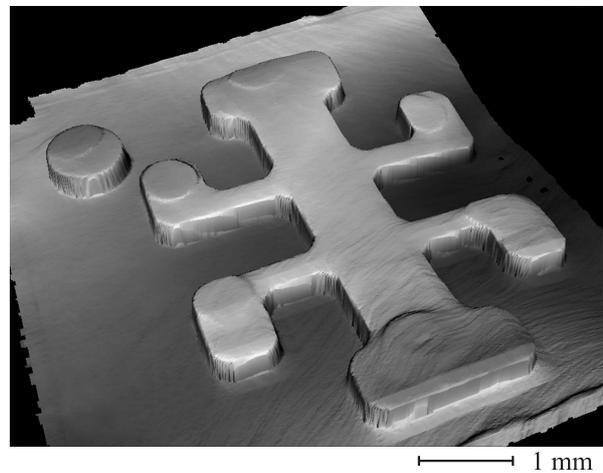
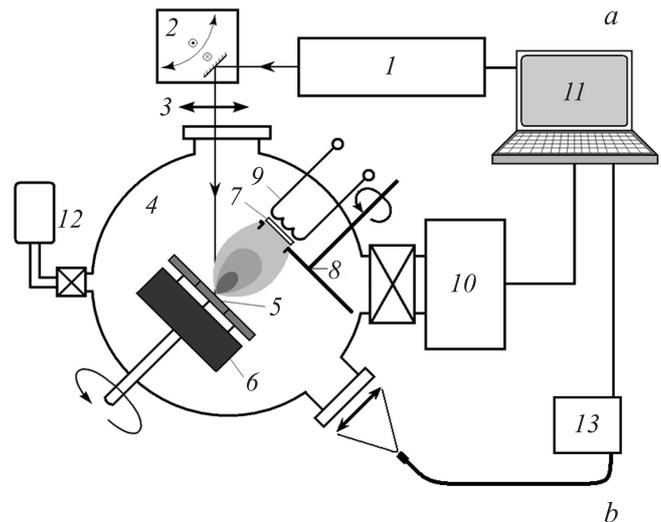


Рис. 1. *a* — схема экспериментальной установки импульсного лазерного напыления: 1 — ультрафиолетовый эксимерный KrF -лазер, 2 — поворотное зеркало-сканатор, 3 — собирающая линза, 4 — рабочий объем вакуумной камеры, 5 — мишень, 6 — барабан для смены мишеней, 7 — подложка, 8 — сепаратор частиц по скорости, 9 — нагреватель подложки ($20–800^\circ C$), 10 — система высоковакуумных насосов, 11 — персональный компьютер, 12 — система прецизионного напуска газов, 13 — спектрометр. *b* — изображение образца пленки $Zn_{0.8}Co_{0.2}O$, полученное с помощью профилометра Zygo NewView 7300.

рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (длина волны излучения $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в схеме низкого разрешения (шаг 0.1°). Скорость роста пленок определялась оптическим интерферометром МИИ-4 (длина волны $\lambda = 543$ нм), а морфология поверхности пленок исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) DME DualScope 2401. Спектры пропускания образцов измерялись спектрофотометром Cary-50 (Varian). Транспортные свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ при комнатной температуре исследовались методом эффекта Холла в геометрии Ван-дер-Пау с использованием автоматизированной установки HSM 3000 в магнитном поле (с индукцией $B = 1$ Тл) постоянного магнита на основе

SmCo. Исследования температурных и полевых зависимостей проводимости и эффект Холла были выполнены в области температур $T < 300$ К на автоматизированной установке с использованием вакуумированной вставки со сверхпроводящим соленоидом, погружаемой в транспортный гелиевый сосуд Дьюара, в магнитном поле с индукцией до $B = 2.5$ Тл.

Дополнительно были также выполнены измерения намагниченности с помощью СКВИД-магнетометра. При этих измерениях магнитное поле было ориентировано параллельно плоскости образцов.

3. Результаты и обсуждения

3.1. Структурные особенности пленок $Zn_{1-x}Co_xO$

Известно, что оксид цинка относится к соединениям нестехиометрического состава с некоторой областью существования фазы [16]. Отклонение от стехиометрического состава обусловлено возникновением „природных“ точечных дефектов, таких как вакансии кислорода, являющиеся источниками электронов [17]. В результате нелегированный оксид цинка проявляет электронную проводимость. Поэтому давление кислорода в ростовой камере должно оказывать существенное влияние на физические свойства получаемых пленок. С целью определения характера этого влияния была выращена серия пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ с концентрацией кобальта 20 ат% в диапазоне давлений буферного кислорода от $4 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Количество лазерных импульсов при напылении образцов было одинаковым и составляло $2 \cdot 10^4$. Показано, что скорость роста V пленок немонотонно зависит от давления кислорода в вакуумной камере, достигая максимального значения 0.0135 нм/импульс при $5 \cdot 10^{-4}$ Торр. Такое поведение скорости роста вызвано двумя конкурирующими механизмами: достижением стехиометрического состава пленок и рассеянием частиц лазерного эрозивного факела буферным газом. В диапазоне давлений буферного газа до $5 \cdot 10^{-4}$ Торр преобладает первый механизм, а при больших давлениях — второй. Наименьшая скорость роста пленки 0.0022 нм/импульс наблюдалась при давлении $4 \cdot 10^{-6}$ Торр.

Исследования кристаллической структуры пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ выполнены методом рентгенодифракционного анализа. Установлено, что пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ имеют структуру вюрцита при концентрации кобальта вплоть до 35 ат%. На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$), полученных в диапазоне давления кислорода в камере от $4 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ Торр. Из рисунка видно, что дифракционный пик вблизи узла решетки (002) для пленки $Zn_{1-x}Co_xO$, полученной при давлении кислорода $1 \cdot 10^{-3}$ Торр, совпадает с положением пика для чистой пленки оксида цинка, а при уменьшении давления пик смещается в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния.

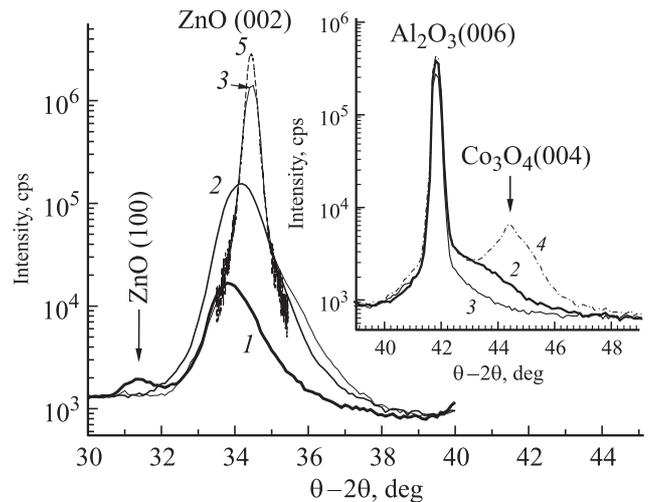


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции вблизи узла решетки (002) образцов $Zn_{1-x}Co_xO$. На вставке — дифрактограмма вблизи узла решетки сапфира (006). Образцы: 1 — $x = 0.2$, $P = 4 \cdot 10^{-6}$ Торр, $d = 100$ нм; 2 — $x = 0.2$, $P = 2 \cdot 10^{-4}$ Торр, $d = 160$ нм; 3 — $x = 0.2$, $P = 1 \cdot 10^{-3}$ Торр, $d = 270$ нм; 4 — $x = 0.45$, $P = 4 \cdot 10^{-6}$ Торр, $d = 60$ нм; 5 — $x = 0$, $P = 1 \cdot 10^{-2}$ Торр, $d = 300$ нм.

В рентгенодифракционном спектре пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ с $x = 0.45$, полученной при давлении кислорода в камере $4 \cdot 10^{-6}$ Торр, наблюдается дифракционный пик вблизи 44.5° (см. вставку к рис. 2), который соответствует отражению от плоскости (004) кубической фазы Co_3O_4 , либо от плоскости (400) кубической фазы $ZnCo_2O_4$, т.е. в этом случае тройной раствор $Zn_{1-x}Co_xO$ становится перенасыщенным с образованием крупноблочной кубической фазы оксида кобальта. Отметим, что этот пик практически не проявляется в образце с $x = 0.2$, выращенном в аналогичных условиях. Достигнутый нами предел растворимости кобальта в тройном растворе $Zn_{1-x}Co_xO$ с сохранением его кристаллической структуры типа вюрцита оказался выше 35 ат% при получении пленок в условиях низкого давления буферного кислорода ($\sim 10^{-6}$ Торр), что согласуется с результатом работы [3].

Вместе с тем большая полуширина (ширина на полувысоте) пика (002) пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ ($\sim 1^\circ$), полученных при давлении кислорода $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ Торр, указывает на сильную их мозаичность и (или) содержание большого количества в них кристаллических дефектов. По значению полуширины пика рентгеновского отражения можно оценить размер кристаллитов в пренебрежении их разориентацией и наличием дефектов по формуле Дэбая–Шеррера. Найденный таким образом размер кристаллитов оказывается достаточно небольшим (~ 10 нм), что указывает на существенную роль в спектрах рентгеновской дифракции мозаичности пленки, дефектов и напряжений, связанных с ними. Источником напряжений могут являться как нанокластеры Co (или CoZn), так и ионы Co, замещающие атомы Zn в узлах

кристаллической решетки, или вакансии кислорода V_O . Из представленных данных следует также, что при увеличении давления кислорода в камере наблюдается монотонное уменьшение полуширины пика, свидетельствующее об улучшении кристаллического качества пленок.

3.2. Оптические свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$

Спектры пропускания (T_{opt}) пленок $Zn_{1-x}Co_xO$, полученных при давлении кислорода $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, с различным содержанием Co приведены на рис. 3, *a*. В видимом диапазоне спектров пропускания пленок наблюдаются экстремумы вблизи длин волн $\lambda = 663, 618, 571, 344$ нм (1.87, 2, 2.17, 3.6 эВ соответственно), обусловленные поглощением света ионами кобальта Co^{2+} [18,19]. По-

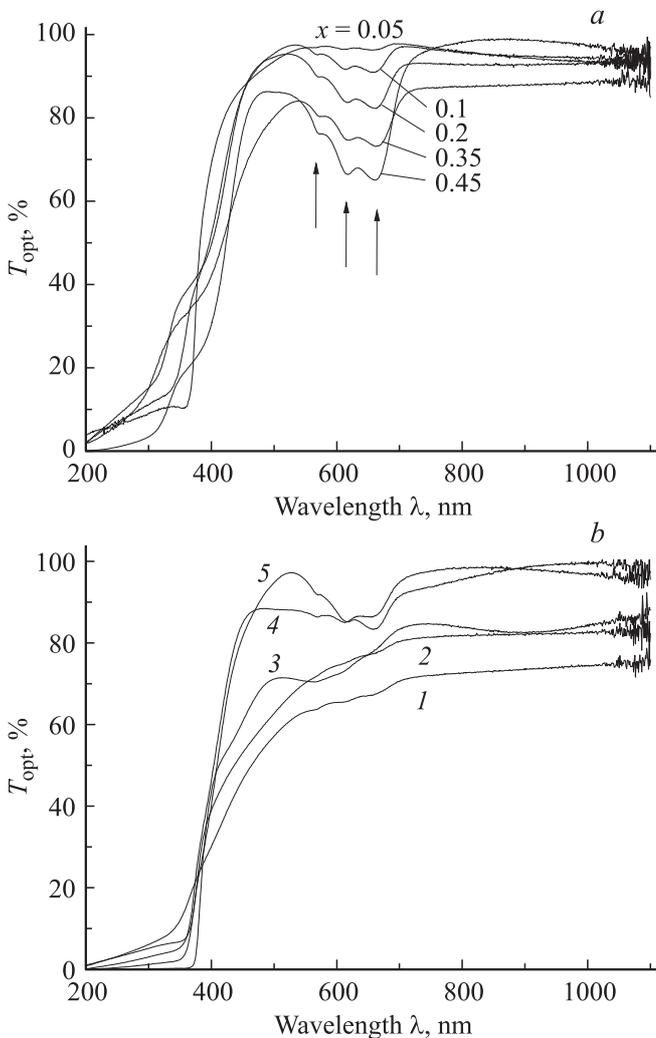


Рис. 3. *a* — спектры пропускания пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ с содержанием Co $x = 0.45, 0.35, 0.2, 0.1$ и 0.05 , полученных при давлении кислорода $5 \cdot 10^{-3}$ Торр; стрелками указаны положения экстремумов поглощения. *b* — спектры пропускания пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$), полученных при различных давлениях кислорода P , Торр: 1 — $4 \cdot 10^{-6}$, 2 — $5 \cdot 10^{-6}$, 3 — $6.5 \cdot 10^{-6}$, 4 — $5 \cdot 10^{-4}$, 5 — $5 \cdot 10^{-3}$.

глошение на этих длинах волн увеличивалось с ростом концентрации кобальта. Кроме того, при увеличении x также наблюдается сильный сдвиг края полосы фундаментального поглощения в длинноволновую область, что объясняется появлением „хвоста“ плотности состояний в полупроводниках при их сильном легировании вследствие случайных флуктуаций потенциала [20]. На рис. 3, *b* представлены спектры пропускания пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$) в зависимости от давления буферного кислорода P в вакуумной камере. Коэффициент пропускания этих образцов увеличивается с ростом P , что объясняется уменьшением поглощения излучения дефектами типа кислородных вакансий.

3.3. Транспортные свойства пленок $Zn_{1-x}Co_xO$

По результатам исследований эффекта Холла в пленках $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$), выполненных при комнатной температуре, было установлено, что пленки имеют электронный тип проводимости, причем концентрация электронов n в них сильно уменьшается (от $1.2 \cdot 10^{20}$ до $5.9 \cdot 10^{16}$ cm^{-3}) с ростом давления кислорода (рис. 4, *a*). Очевидно, что столь высокая концентрация электронов в образцах, полученных в слабо обогащенной кислородом атмосфере, обусловлена высокой плотностью вакансий кислорода V_O [17]. Увеличение давления кислорода в камере приводит к существенному снижению плотности вакансий и к более стехиометрическому росту пленок $Zn_{1-x}Co_xO$. При этом подвижность носителей μ в пленках возрастает от 0.32 до 22.5 $cm^2/V \cdot s$ при увеличении давления кислорода в камере в диапазоне от $P = 4 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ Торр (рис. 4, *b*). Однако при дальнейшем увеличении давления подвижность электронов μ снижается (см. рис. 4, *b*), что, по-видимому, объясняется сильным фазовым расслоением пленок, вытекающим из данных рентгеновских измерений, в частности связанным с образованием кубической фазы типа Co_3O_4 или $ZnCo_2O_4$.

На вставке к рис. 4, *a* приведена типичная температурная зависимость продольного сопротивления R_{xx} образца $Zn_{1-x}Co_xO$ с концентрацией кобальта 20 ат%, полученного при давлении кислорода в камере $P = 5 \cdot 10^{-6}$ Торр. Сопротивление образца увеличивается с уменьшением температуры T , однако незначительно (в ~ 1.5 раза при понижении температуры от 300 до 5 K), подобно наблюдающемуся в металл-диэлектрических нанокompозитах на металлической стороне перколяционного перехода [21,22].

Для анализа особенностей магнитного упорядочения пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ наряду с исследованиями намагниченности был изучен вклад аномальной компоненты в холловское сопротивление, который, как известно, указывает на наличие спиновой поляризации носителей заряда [23]. Напомним, что в магнитных материалах холловское сопротивление R_H определяется суммой

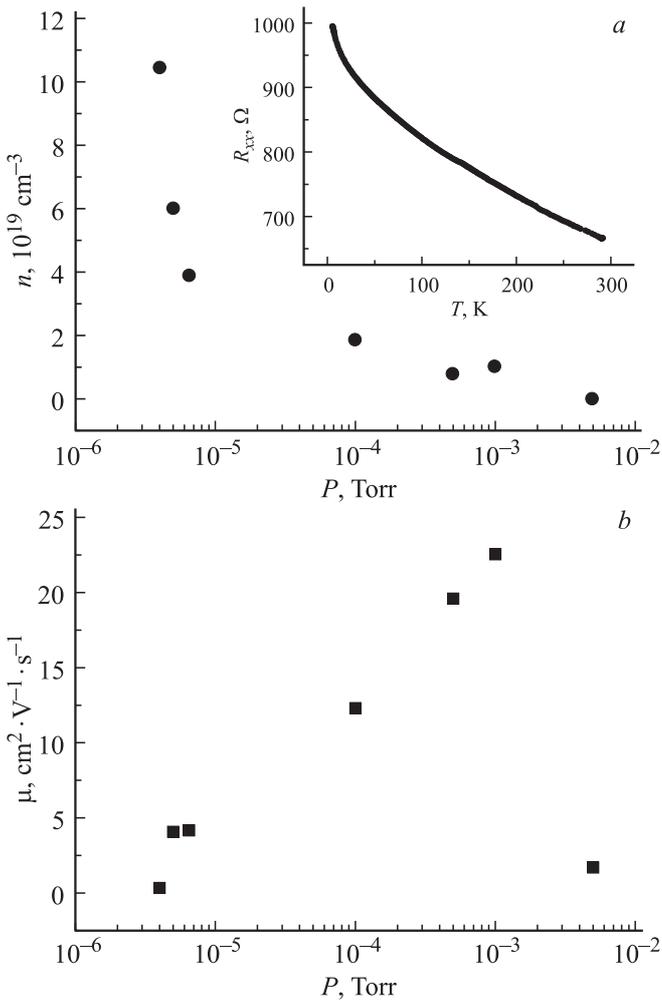


Рис. 4. Зависимости концентрации электронов n (a) и их подвижности μ (b) в пленках $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$) от давления буферного кислорода P в вакуумной камере. Толщина пленок увеличивалась от 70 до 270 нм при увеличении давления от $4 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ Торр и затем уменьшалась до 130 нм. На вставке (a) — типичная зависимость от температуры T продольного сопротивления R_{xx} пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ ($d = 130$ нм), полученной при давлении выше $5 \cdot 10^{-6}$ Торр.

нормальной и аномальной компонент эффекта Холла:

$$R_H d = \rho_H = R_0 B + R_s M, \quad (1)$$

где d — толщина слоя магнитного материала, R_0 — коэффициент нормального эффекта Холла, обусловленного силой Лоренца, а $R_s \propto (\rho_{xx})^\alpha$ — коэффициент аномального эффекта Холла (АЭХ), определяемый спиновой поляризацией носителей. Показатель степени $\alpha = 1$ в случае механизма АЭХ „skew-scattering“ и $\alpha = 2$ для механизмов „intrinsic“ и „side-jump“ [23,24].

Согласно (1), в сильных полях в условиях насыщения намагниченности зависимость $R_H(B)$ линейна и определяется нормальной компонентой эффекта Холла, знак которой в нашем случае отрицательный и соответствует электронному типу проводимости. Величина нормаль-

ной компоненты эффекта Холла находилась путем подгонки линейной зависимостью кривых $R_H(B)$ в полях с индукцией $B \geq 0.7$ Тл. Вычитая затем из полного холловского сопротивления $R_H(B)$ нормальную компоненту эффекта Холла, находили сопротивление R_H^a , определяемое только вкладом АЭХ.

Полевые зависимости аномальной компоненты холловского сопротивления R_H^a для образца $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$), полученные при $T = 5$ и 77 К, представлены на рис. 5, a и b соответственно. На этих же рисунках для сравнения приведены зависимости от поля магнитного момента M_Σ в данном образце в условиях, когда поле ориентировано вдоль пленки. Из представленных данных вытекает, что знак АЭХ для $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$) является положительным, так же как и в сплошных пленках Co [25]. Это свидетельствует о том, что АЭХ в данном случае определяется, скорее всего, взаимодействием носителей заряда с кластерами Co (или ZnCo). Аналогичное поведение наблюдалось нами в

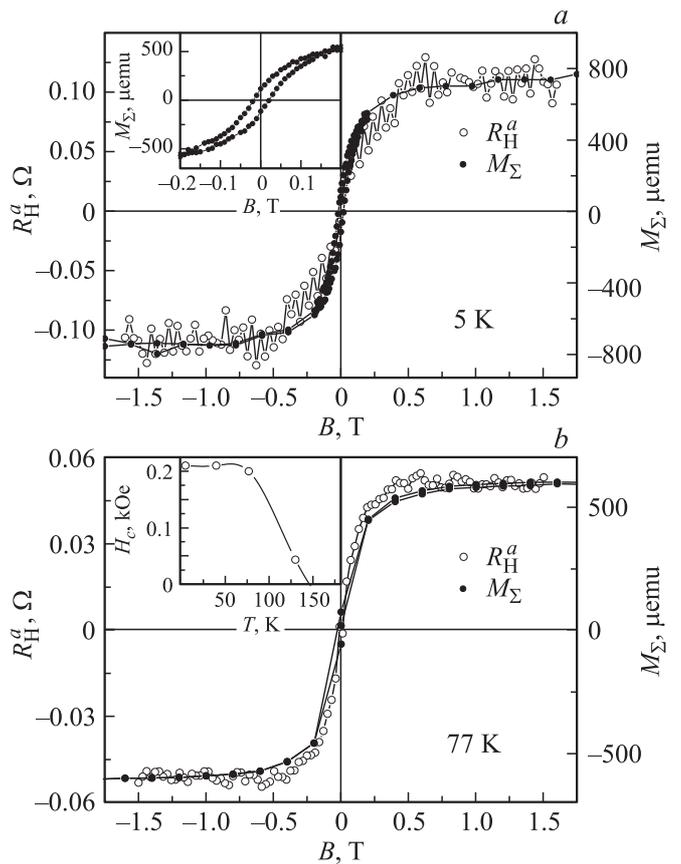


Рис. 5. Зависимости аномального холловского сопротивления R_H^a и магнитного момента M_Σ от индукции магнитного поля B при 5 (a) и 77 К (b) для образца пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$) толщиной $d = 130$ нм. Пленка получена при давлении кислорода в камере $P = 5 \cdot 10^{-6}$ Торр. На вставках: a — магнитолевая зависимость магнитного момента при 5 К в увеличенном масштабе; b — температурная зависимость коэрцитивной силы H_c , определенная из магнитолевой зависимости магнитного момента.

двухфазных пленках GaMnSb [10], в которых знак АЭХ являлся положительным и АЭХ имел место лишь при высокой концентрации носителей заряда, когда барьер Шоттки, окружающий кластеры MnSb, не препятствовал их взаимодействию с носителями заряда (в однофазных пленках GaMnSb АЭХ имеет отрицательный знак [26]). Дело в том, что при достаточно высокой концентрации носителей заряда ширина барьера Шоттки становится меньше глубины проникновения волновой функции носителя заряда под этим барьером.

Обращает на себя внимание также тот факт, что полевая зависимость намагниченности в целом совпадает с зависимостью $R_H^a(B)$, хотя направления магнитного поля относительно плоскости пленки в этих экспериментах разные (поле параллельно и перпендикулярно плоскости образца). В частности, в этом случае одинаковыми оказываются поля насыщения намагниченности (~ 0.4 Тл). Такое поведение наблюдается обычно в металл-диэлектрических нанокompозитах на диэлектрической стороне перколяционного перехода, в которых отсутствует четко выделенная ось легкого намагничивания [27,28]. При этом в полевой зависимости намагниченности $M_\Sigma(B)$ может проявляться небольшой гистерезис, что наблюдается в данном образце (см. вставку к рис. 5, *a*).

Температурная зависимость коэрцитивной силы H_c представлена на вставке к рис. 5, *b*. Из рисунка видно, что ферромагнитное упорядочение наблюдается до температуры блокирования $T_b \approx 140$ К, выше которой, по видимому, происходит переход к суперпарамагнитному поведению гранул Co.

Неожиданным оказалось поведение транспортных свойств тонких пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ толщиной $d = 60$ нм, в которых наблюдалась сильная гистерезисная зависимость продольного сопротивления R_{xx} от поля B , ориентированного перпендикулярно пленке (в образцах толщиной $d > 100$ нм гистерезис в зависимости $R_{xx}(B)$ практически отсутствовал). Полевая зависимость продольного сопротивления $R_{xx}(B)$ для пленки $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$) толщиной $d = 60$ нм представлена на рис. 6, *a*. Видно, что магнетосопротивление является отрицательным. Такое поведение магнетосопротивления (МС) присуще гранулированным металлам в условиях спин-зависящего рассеяния носителей заряда, когда величина МС пропорциональна M^2 (M — намагниченность) [27,28]. Сопротивление в этом случае уменьшается при параллельной ориентации магнитных моментов гранул и максимально при $M_\Sigma = 0$, т.е. в поле $H = H_c$ [27].

На рис. 6, *b* для сравнения показана также полевая зависимость магнитного момента $M_\Sigma(B)$, полученного для поля в плоскости пленки при $T = 40$ К. Из сравнения зависимостей $R_{xx}(B)$ и $M_\Sigma(B)$ видно, что коэрцитивное поле в гистерезисе $R_{xx}(B)$ достигает 2.4 кЭ, тогда как в намагниченности величина H_c не превышает 100 Э. Данное наблюдение свидетельствует о перпендикулярном направлении магнитной анизотропии, которое в

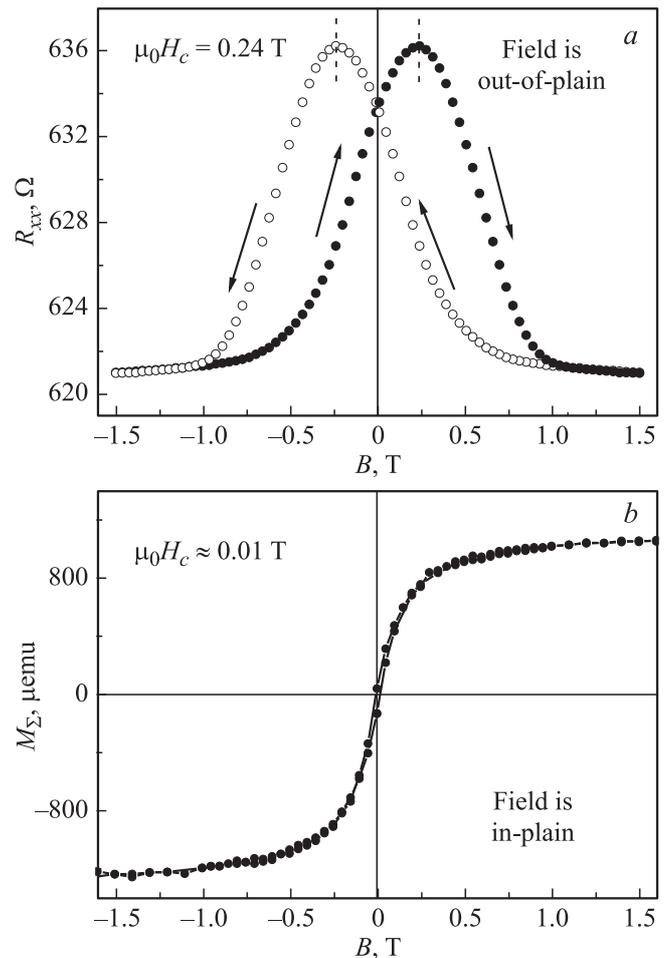


Рис. 6. Магнитополевые зависимости продольного сопротивления R_{xx} в поле, перпендикулярном пленке (*a*), и магнитного момента M_Σ в поле, параллельном пленке (*b*), для образца $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2$, $P = 4 \cdot 10^{-6}$ Торр) толщиной $d = 60$ нм. Температура измерений $T = 40$ К.

металл-диэлектрических нанокompозитах часто связано со столбчатой их структурой [28] (с вытянутостью гранул вдоль оси роста пленки). Причиной такой структуры в нашем случае могут являться механические напряжения, возникающие в тонких пленках в отсутствие буферных слоев из-за рассогласования решеток подложки и пленки. При более высоких температурах (> 40 К) амплитуда отрицательного магнетосопротивления и ширина гистерезиса уменьшаются в качественном согласии с температурной зависимостью коэрцитивной силы H_c (см. рис. 5, *b*, вставка). Отметим, что гистерезис зависимости $R_{xx}(B)$ для тонких образцов проявляется вплоть до 130 К.

4. Заключение

Таким образом, в работе изучены структурные, оптические, магнитные и транспортные свойства слоев $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.2-0.45$), полученных на подложках

Al_2O_3 (0001) при температуре $T_s = 500^\circ\text{C}$ методом импульсного лазерного осаждения с использованием сепарации осаждаемых частиц по скорости. Показано, что тройной раствор $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ сохраняет кристаллическую структуру типа вюрцита вплоть до $x = 0.35$ при получении пленок в условиях низкого давления буферного кислорода ($\sim 10^{-6}$ Торр). Установлено, что в этих условиях концентрация электронов превышает 10^{20} см^{-3} из-за большого содержания донорных вакансий кислорода. При этом в пленках начинает проявляться ферромагнетизм в намагниченности и аномальном эффекте Холла при температурах выше 100 К. Знак АЭХ в пленках оказался положительным и противоположным знаком нормального эффекта Холла, так же как в металлических слоях Co , что указывает на кластерную природу ферромагнетизма пленок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, подобную той, что была обнаружена нами в слоях GaMnSb , содержащих ферромагнитные кластеры MnSb [10]. В тонких слоях $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.2$) толщиной $d = 60$ нм выявлен сильный гистерезис в магнетосопротивлении для поля, ориентированного перпендикулярно плоскости пленок, что указывает на их перпендикулярную магнитную анизотропию. Такая анизотропия, возможно, связана со структурированностью слоев (вытянутостью кластеров вдоль оси роста пленок из-за напряжений в них), усиливает их ферромагнетизм и важна для приложений магнитных полупроводниковых пленок в спинтронике.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 11-07-12050-офи-м, 12-07-00301-а, 12-08-00642-а, 12-02-33022-мол-а-вед, 11-02-00363) и гранта президента РФ (№ МК-5538.2013.2).

Список литературы

- [1] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L555 (2000).
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science*, **287**, 1019 (2000).
- [3] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 988 (2001).
- [4] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Seito, T. Sekiguchi, Y. Z. Yoo, M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3824 (2001).
- [5] M. Kobayashi, Y. Ishida, J.I. Hwang, T. Mizokawa, A. Fujimori, A.K. Mamiya, J. Okamoto, Y. Takeda, T. Okane, Y. Saitoh, Y. Muramatsu, A. Tanaka, H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai. *Phys. Rev. B*, **72**, 201201(R) (2005).
- [6] H.J. von Bardeleben, N. Jedrecy, J.-L. Cantin. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 142 505 (2008).
- [7] T.C. Kaspar, T. Droubay, S.M. Heald, M.H. Engelhard, P. Nachimuthu, S.A. Chambers. *Phys. Rev. B*, **77**, 201303(R) (2008).
- [8] D.P. Norton, M.E. Overberg, S.J. Pearton, K. Pruessner, J.D. Budai, L.A. Boatner, M.F. Chisholm, J.S. Lee, Z.G. Khim, Y.D. Park, R.G. Wilson. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5488 (2003).
- [9] S.M. Heald, T. Kaspar, T. Droubay, V. Shutthanandan, S. Chambers, A. Mokhtari, A.J. Behan, H.J. Blythe, J.R. Neal, A.M. Fox, G.A. Gehring. *Phys. Rev. B*, **79**, 075 202 (2009).
- [10] В.В. Рыльков, Б.А. Аронзон, Ю.А. Данилов, Ю.Н. Дроздов, В.П. Лесников, К.И. Маслаков, В.В. Подольский. *ЖЭТФ*, **127** (4), 838 (2005).
- [11] О.А. Новодворский, А.А. Лотин, Е.В. Хайдуков. Патент РФ на полезную модель № 89906. Оpubл. 20.12.2009, Бюл. № 35.
- [12] Е.В. Хайдуков, О.А. Новодворский, В.В. Рочева, А.А. Лотин, Д.А. Зуев, О.Д. Храмова. *Письма ЖТФ*, **37**, 39 (2011).
- [13] О.А. Новодворский, Л.С. Горбатенко, В.Я. Панченко, О.Д. Храмова, Е.А. Черобыло, К. Венцель, Й.В. Барта, В.Т. Бублик, К.Д. Щербачев. *ФТП*, **43**, 439 (2009).
- [14] А.А. Lotin, O.A. Novodvorsky, L.S. Parshina, E.V. Khaydukov, D.A. Zuev, O.D. Khramova, V.Ya. Panchenko. *Appl. Phys. B*, **104**, 565 (2011).
- [15] О.А. Новодворский, А.А. Лотин, В.Я. Панченко, Л.С. Паршина, Е.В. Хайдуков, Д.А. Зуев, О.Д. Храмова. *Квант. электрон.*, **41** (1), 4 (2011).
- [16] U. Ozgur, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoc. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [17] H.J. Ko, T. Yao, Y.F. Chen, S.K. Hong. *J. Appl. Phys.*, **92**, 4354 (2002).
- [18] P. Koidl. *Phys. Rev. B*, **15**, 2493 (1977).
- [19] K.J. Kim, Y.R. Park. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 1420 (2002).
- [20] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1977).
- [21] J.C. Denardin, M. Knobel, X.X. Zhang, A.B. Pakhomov. *J. Magn. Magn. Mater.*, **262**, 15 (2003).
- [22] Б.А. Аронзон, А.Б. Грановский, А.Б. Давыдов, М.Е. Докукин, Ю.Е. Калинин, С.Н. Николаев, В.В. Рыльков, А.В. Ситников, В.В. Тугушев. *ЖЭТФ*, **130** (7), 127 (2006).
- [23] T. Dietl. In: *Modern Aspects of Spin Physics* [Lecture Notes in Physics, v. 712], ed. by W. Potz, J. Fabian, U. Hohenester (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007), p. 1.
- [24] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kucera, A.H. MacDonald. *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 809 (2006).
- [25] D. Hou, Y. Li, D. Wei, D. Tian, L. Wu, X. Jin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 482 001 (2012).
- [26] E. Abe, F. Matsukura, H. Yasuda, Y. Ohno, H. Ohno. *Physica E*, **7**, 981 (2000).
- [27] X. Batlle, A. Labarta. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, R15 (2002).
- [28] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах* (М., Бином. Лаборатория знаний, 2012).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ films produced by pulsed laser deposition method with speed separation of particles

A.A. Lotin⁺, O.A. Novodvorsky⁺, V.V. Rylkov^{*},
D.A. Zuev⁺, O.D. Khramova⁺, M.A. Pankov^{*},
B.A. Aronzon^{**}, A.S. Semisalova^{‡•}, N.S. Perov[‡],
A. Lashku[•], E. Lahderanta[•], V.Ya. Panchenko^{+*‡}

⁺ Institute on Laser and Information Technologies,
Russian Academy of Sciences,
140 700 Shatura, Russia

^{*} National Research Center „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

[‡] Lomonosov Moscow state University
(Faculty of Physics),

119991 Moscow, Russia

[•] Lappeenranta University of Technology,
Box 20, Lappeenranta 53851, Finland

Abstract The work presents a study of structural, optical, magnetic and transport properties of the $Zn_{1-x}Co_xO$ films ($x = 0.05-0.45$) with the thickness ranging from 60 to 300 nm, produced on $Al_2O_3(0001)$ substrates at the temperature of $T_s = 500^\circ C$ by the pulsed laser deposition method with speed separation of particles. It has been shown that the $Zn_{1-x}Co_xO$ ternary solution keeps the wurtzite-type crystal structure up to $x = 0.35$ at growing films under low pressure of buffer oxygen ($\sim 10^{-6}$ Torr). It has been established that in these conditions the electron concentration exceeds 10^{20} cm^{-3} because of high density of the donor oxygen vacancies and the films start exhibiting ferromagnetism in magnetization and in anomalous Hall effect at the temperatures higher than 100 K. The sign of anomalous Hall effect in the films was found to be positive and opposite to the sign of normal Hall effect in the metal Co layers, which is indicative of in the cluster nature of ferromagnetism the $Zn_{1-x}Co_xO$ films. In the thin $Zn_{1-x}Co_xO$ layers (thickness $d = 60 \text{ nm}$, $x = 0.2$) the strong hysteresis of magnetoresistance has been revealed in transverse geometry, that points to perpendicular magnetic anisotropy of the films. Such anisotropy is explained by structuring of the layers („elongation“ of magnetic clusters along the axis of film growth) which can lead to noticeable enhancement of their ferromagnetism.