

Электропроводность и магнитные свойства тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом

© 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 (физический факультет),
119991 Москва, Россия

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (химический факультет),
119991 Москва, Россия

(Получена 4 июня 2009 г. Принята к печати 23 июня 2009 г.)

Исследованы магнитные свойства, температурные зависимости сопротивления, эффект Холла и магнетосопротивление эпитаксиальных пленок оксида цинка, легированного кобальтом. Обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре. Проводимость и магнетосопротивление пленок объяснены переносом электронов в зоне проводимости при высоких температурах и прыжковой проводимостью при низких температурах. При увеличении концентрации кобальта сопротивление пленок увеличивается, а концентрация электронов в них уменьшается, что связано с увеличением энергии ионизации донорных состояний вследствие увеличения энергии обменного взаимодействия между электронами на донорных состояниях и электронами *d*-оболочки ионов кобальта.

1. Введение

В последнее время в связи с возможностью создания устройств, основанных на явлениях спин-зависимого переноса, исследования транспорта носителей заряда в магнитных полупроводниках, в первую очередь в разбавленных магнитных полупроводниках (РМП), стали одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в физике твердого тела [1,2]. Помимо прикладного значения разбавленные магнитные полупроводники представляют самостоятельный интерес для фундаментальных физических исследований. РМП содержат лишь несколько процентов атомов (ионов) магнитной примеси, прямое обменное взаимодействие между которыми пренебрежимо мало. Однако в разбавленных магнитных полупроводниках, в том числе оксидных [3–5], обнаружен ферромагнетизм. Обменное взаимодействие между магнитными примесями в таких ферромагнетиках является косвенным, т.е. осуществляется либо через носители заряда [6], либо через дефектные и (или) примесные электронные состояния с ненулевым спином [7]. В результате этого электронный транспорт в таких материалах оказывается существенно связанным с состоянием магнитной подсистемы, а состояние магнитной подсистемы в свою очередь зависит, например, от концентрации подвижных носителей заряда и положения уровня Ферми. В результате появляется возможность создания новых материалов, например, с гигантским магнетосопротивлением. Кроме того, изменяя спиновое состояние магнитной примеси, возможно изменять состояние электронов проводимости, т.е. использовать спин в качестве носителя информации.

В оксиде цинка, содержащем примеси ионов переходных металлов, в частности, кобальта, наблюдали ферромагнетизм при комнатной температуре [8,9]. Проведенные на настоящий момент исследования показали, что

температура ферромагнитного перехода в оксиде цинка слабо и нерегулярно зависит от концентрации электронов [10]. В то же время, согласно некоторым опубликованным данным, ферромагнетизм в оксиде цинка чувствителен как к концентрации магнитной примеси, так и к кислородной нестехиометрии [10]. В соответствии с этими данными была предложена модель [7], в которой обменное взаимодействие между атомами магнитной примеси осуществляется через электронные состояния доноров с ненулевым спином. Такие состояния, связанные с атомами магнитной примеси, образуют связанные магнитные поляроны, которые в свою очередь могут формировать поляронные кластеры. При образовании бесконечного кластера происходит переход вещества в ферромагнитное состояние. Следует отметить, что в рамках данной модели ферромагнитное состояние может образовываться при наличии достаточной концентрации любых парамагнитных дефектов, а не только атомов магнитной примеси. Например, роль парамагнитных дефектов могут играть кислородные вакансии, дающие глубокие донорные уровни в запрещенной зоне [11]. Повышенное содержание кислородных вакансий на поверхности наночастиц (по сравнению с объемом материала) было предложено для объяснения недавно обнаруженного ферромагнетизма в некоторых нанокристаллических оксидах металлов, не содержащих примесных атомов с ненулевым магнитным моментом [11,12].

В то время как проявления ферромагнетизма в легированном оксиде цинка изучались достаточно интенсивно, данные о влиянии легирования кобальтом на проводящие свойства ZnO опубликованы лишь в нескольких работах [13,14], а интерпретация этих данных различна. Так, в работе [13] проводимость и магнетосопротивление анализируется с точки зрения зонного транспорта электронов. В работе [14] температурные зависимости сопротивления интерпретируются в рамках прыжковой проводимости. Там же вводятся два разных

[¶] E-mail: kytin@mig.phys.msu.ru

Таблица 1. Толщина исследованных пленок оксида цинка и содержание в них кобальта

Толщина пленки, нм	Содержание Co в смеси прекурсоров Co/(Co + Zn)	Содержание Co по EDX, ат%	Удельное сопротивление при 300 К, Ом · см
50	0	0	$2 \cdot 10^{-3}$
180	3	1.5	$5.93 \cdot 10^{-2}$
260	5	2.9	$1.83 \cdot 10^{-1}$
380	7	6.3	$2.3 \cdot 10^{-1}$

масштаба локализации электронных состояний — для спина и заряда, что используется для объяснения связи между магнетизмом и электропроводностью. Данная модель, будучи привлекательной, нуждается, однако, в дальнейшем теоретическом анализе и экспериментальной проверке. Кроме того, недавно были опубликованы результаты исследования проводимости в нанокристаллическом оксиде цинка [15], в котором существенную роль могут играть электронные состояния, связанные с вакансиями кислорода. По-видимому, в зависимости от концентрации донорных дефектов и атомов магнитной примеси основной вклад в электропроводность могут вносить различные механизмы электронного транспорта. Отметим также, что до настоящего времени природа мелких доноров в нелегированном ZnO остается неясной [16]. Обычно их наличие связывают с кислородной нестехиометрией ZnO_{1-x} , но, согласно теоретическим расчетам, энергия ионизации кислородных вакансий значительно больше, чем энергия ионизации мелких доноров, определяемая из экспериментов.

Понимание механизмов переноса заряда в оксиде цинка и в других оксидах металлов, содержащих дефекты или магнитные примеси, позволило бы оценить возможности и наметить пути создания материалов с большим магнетосопротивлением и другими важными свойствами. Поэтому изучение электропроводности и гальваномагнитных свойств этих материалов является не менее важным, чем изучение их магнитных свойств. В данной работе мы представляем результаты исследования электропроводности, магнетосопротивления и эффекта Холла пленок оксида цинка, легированного кобальтом, в диапазоне температур 1.3–293 К и магнитных полях до 5.5 Тл.

2. Образцы и методика измерений

Пленки оксида цинка были получены методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) на монокристаллических подложках $R-Al_2O_3$. В качестве прекурсоров в процессе MOCVD использовались летучие β -дикетонаты металлов — безводные ацетилацетонаты $Zn(C_5H_7O_2)_2$ и $Co(C_5H_7O_2)_2$. Температура осаждения составляла 600° С, а температура испарителя и горячих линий — 220° С, в качестве газа-носителя использовался

аргон (10 л/ч), в качестве реакционного газа — кислород (5 л/ч). Общее давление в системе составляло 5 мбар.

Полученные пленки были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА, Θ – 2Θ -сканирование) на дифрактометре Brucker D8 Advance (ЦКП МИСиС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе JEOL JSM 840A с энергодисперсионным анализатором IGT. Магнитные свойства пленок изучались на вибрационном магнетометре MPMS XL5, Quantum Design. Электронная структура пленок (Zn,Co)O была исследована методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС) с использованием синхротронного излучения (центр синхротронного излучения BESSY II, RGLB, Берлин). Некоторые параметры исследованных пленок оксида цинка представлены в табл. 1.

Измерения температурных зависимостей сопротивления, эффекта Хола и магнетосопротивления были выполнены стандартным четырехконтактным методом на образцах размером 2×5 мм в плоскости пленки. Измерения проводились в криостате, позволяющем стабилизировать температуру от 1.3 до 295 К. Магнитное поле с индукцией до 6 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно данным рентгенофазового анализа, пленки ZnO кристаллизуются в гексагональной структуре вюрцита и являются поликристаллическими с преимущественной ориентацией ZnO (110), что характерно при росте ZnO на подложках $R-Al_2O_3$. Выделения вторых фаз, содержащих Co, не наблюдалось вплоть до максимального содержания кобальта в образце [17].

На рис. 1 представлены спектры РАС для пленок с различным содержанием кобальта. 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 [18]. 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 вюрцита.

Кривая зависимости намагниченности от внешнего магнитного поля при комнатной температуре для образца, содержащего 2.9 ат% Co, приведена на рис. 2. Зависимость имеет вид, типичный для ферромагнитного материала. Коэрцитивное поле для данного образца составляет ~ 80 Э. Аналогичные кривые намагничивания были получены для пленок с другим содержанием кобальта (нелегированный образец не исследовался). Для образца с содержанием Co 6.3 ат% коэрцитивная сила при 300 К составляет 100 Э.

Типичные температурные зависимости сопротивления образцов представлены на рис. 3. При понижении температуры сопротивление увеличивается как для пленки ZnO, не содержащей Co, так и для пленок ZnO, легированных Co, в диапазоне температур $T = 1.5\text{--}293$ К. В пленке нелегированного оксида цинка зависимость сопротивления от температуры слабая, что типично для сильно неупорядоченных металлов. Основной механизм

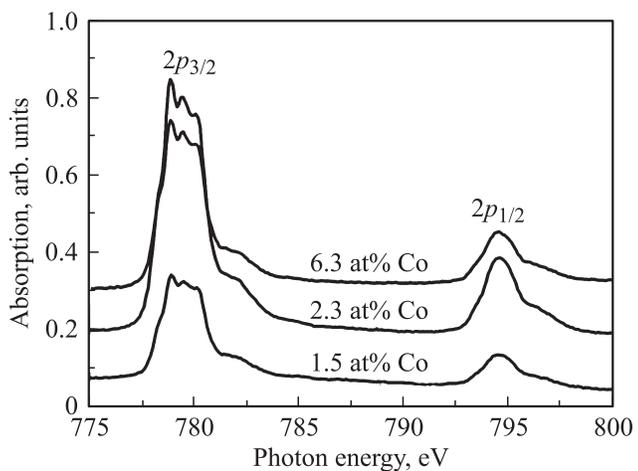


Рис. 1. Спектры рентгеновского поглощения края Co 2p для пленок с различным содержанием кобальта.

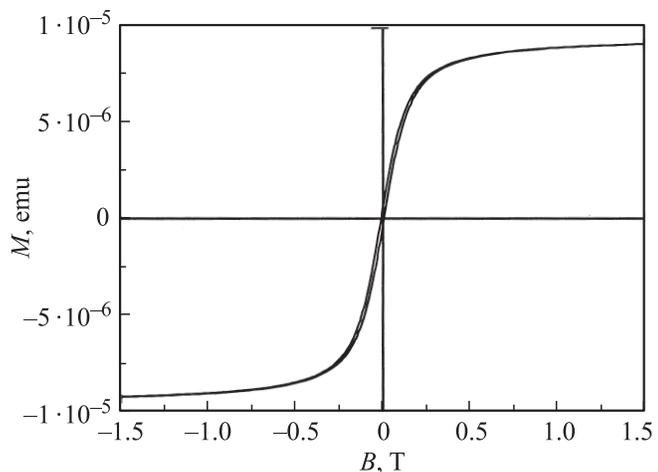


Рис. 2. Зависимость намагниченности от внешнего магнитного поля для образца, содержащего 2.9 ат% Co. $H_c \approx 80$ Э.

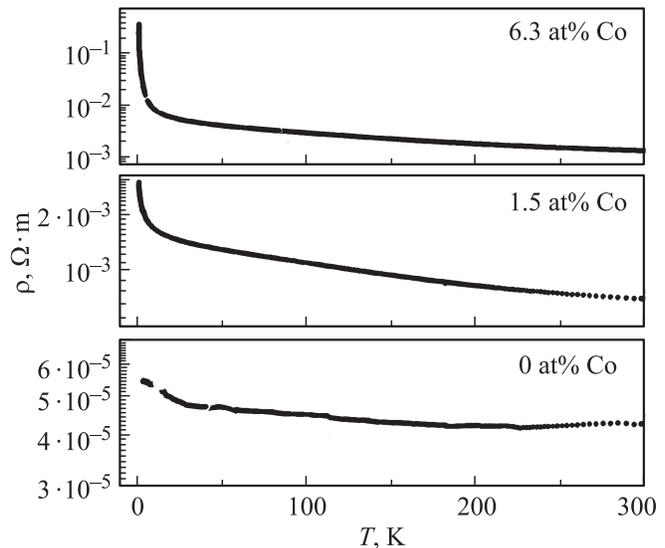


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления пленок оксида цинка с разным содержанием кобальта.

проводимости в нелегированных пленках оксида цинка — перенос электронов в зоне проводимости [9]. Наличие большого числа электронов в ZnO связывают с мелкими донорами, природа которых остается неясной [16]. Основные механизмы рассеяния — рассеяние на заряженных дефектах и границах кристаллитов. Удельное сопротивление пленок оксида цинка, легированного кобальтом, значительно больше, чем у чистого ZnO, и сильнее зависит от температуры. При увеличении содержания кобальта удельное сопротивление пленок увеличивается. Существенной особенностью температурных зависимостей сопротивления пленок оксида цинка, содержащих кобальт, является различный характер зависимости при высоких и низких температурах. Так, при температуре выше 25 К зависимость сопротивления от температуры слабая, как и в пленке нелегированного ZnO. При температуре ниже 25 К сопротивление резко увеличивается при понижении температуры, что указывает на преобладание прыжкового механизма проводимости. При температуре ниже 5 К (для образца с содержанием Co 2.9 ат%) температурная зависимость сопротивления пленок может быть описана законом Мотта [19]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]. \quad (1)$$

Здесь T — абсолютная температура; σ_0 — слабо зависящий от температуры множитель размерности электропроводности;

$$T_0 = \frac{21.2}{k_B g(\epsilon_F) a^3}, \quad (2)$$

где $g(\epsilon)$ — плотность электронных состояний, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — константа Больцмана, ϵ_F — энергия Ферми, a — радиус локализации электронных

Таблица 2. Концентрации и подвижности электронов в зоне проводимости, определенные из коэффициента Холла при температурах 77 и 300 К.

Содержание Co, ат%	$n_{300}, 10^{19} \text{см}^{-3}$	$n_{77}, 10^{19} \text{см}^{-3}$	$\mu_{300}, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\mu_{77}, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
0	9.4	—	26.5	—
1.5	1.1	1.0	10	6.7
6.3	0.67	0.27	4.1	8.3

состояний. При увеличении содержания Co температурный интервал применимости формулы (1) расширяется, а параметр T_0 увеличивается. Так, для образца с содержанием Co 6.3 ат% $T_0 = 4220 \text{ К}$, а для образца с содержанием Co 1.5 ат% $T_0 = 14 \text{ К}$.

Зависимость эдс Холла от магнитного поля в пленке нелегированного оксида цинка является линейной во всем исследованном интервале температур и магнитных полей. В пленках ZnO, легированного кобальтом, линейная зависимость коэффициента Холла от магнитного поля наблюдалась при температурах выше 77 К. При более низких температурах зависимость эдс Холла от магнитного поля в пленках, содержащих Co, была линейной, а при температурах ниже 4.2 К немонотонной. Такая температурная зависимость эдс Холла указывает на преобладание переноса электронов в зоне проводимости при высоких температурах и прыжкового транспорта при низких.

Когда основной вклад в электропроводность дают электроны в зоне проводимости, постоянная Холла однозначно связана с концентрацией электронов n . Так, для вырожденной статистики

$$n = \frac{1}{eR_H d}. \quad (3)$$

Здесь $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$ — элементарный заряд, R_H — коэффициент Холла, d — толщина пленки. Результаты расчета концентраций по формуле (3) и соответствующих подвижностей представлены в табл. 2. Концентрации и подвижности были рассчитаны при высоких температурах, когда перенос электронов в зоне проводимости должен давать основной вклад в электропроводность.

Согласно полученным данным, концентрация электронов в зоне проводимости уменьшается при увеличении концентрации кобальта. В пленках ZnO, содержащих Co, концентрация электронов в зоне проводимости уменьшается при понижении температуры. Это уменьшение становится более заметным при увеличении содержания Co, что указывает на увеличение энергии ионизации донорных состояний.

Магнетосопротивление пленки нелегированного оксида цинка качественно отличается от магнетосопротивления пленок ZnO, легированных кобальтом (рис. 4). Так, при низких температурах магнетосопротивление пленки

оксида цинка, не содержащей кобальт, сравнительно небольшое и отрицательное. В то же время магнетосопротивление пленок ZnO, легированного кобальтом, большое и положительное. Так, при 4.2 К сопротивление пленки ZnO, содержащей 6.3 ат% Co, увеличивается почти в 3 раза при увеличении магнитной индукции от 0 до 5.5 Тл. Положительное магнетосопротивление, в слабых полях пропорциональное квадрату магнитного поля, насыщается в магнитных полях $\sim 4 \text{ Тл}$ и даже становится отрицательным в магнитном поле более 5 Тл в пленке, содержащей 6.3 ат% Co. При повышении температуры величина положительного магнетосопротивления в пленках, содержащих кобальт, уменьшается, и при некоторой температуре положительное магнетосопротивление переходит в слабое отрицательное. Изменение магнетосопротивления при изменении температуры для пленки оксида цинка, содержащей 6.3 ат% Co, представлено на рис. 5. Такой характер температурной зависимости магнетосопротивления согласуется с предположением о прыжковом переносе электронов при низких температурах и о переносе электронов в зоне проводимости при высоких температурах. Известно, что при прыжковом механизме переноса электронов большое положительное магнетосопротивление связано с уменьшением перекрытия волновых функций локализованных состояний в направлении, перпендикулярном магнитному полю. Для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка было получено следующее

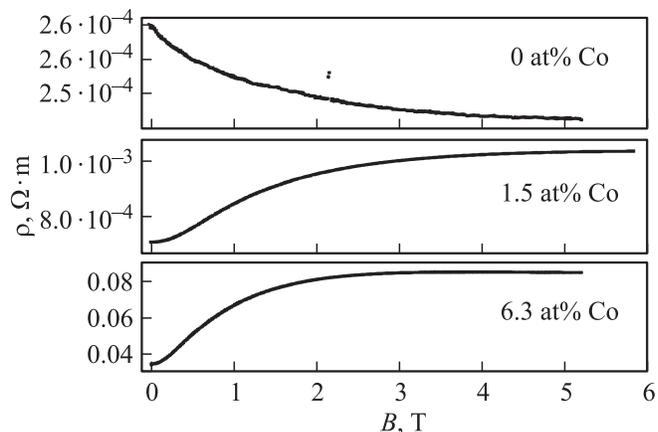


Рис. 4. Магнетосопротивление пленок оксида цинка с различным содержанием кобальта при температуре 4.2 К.

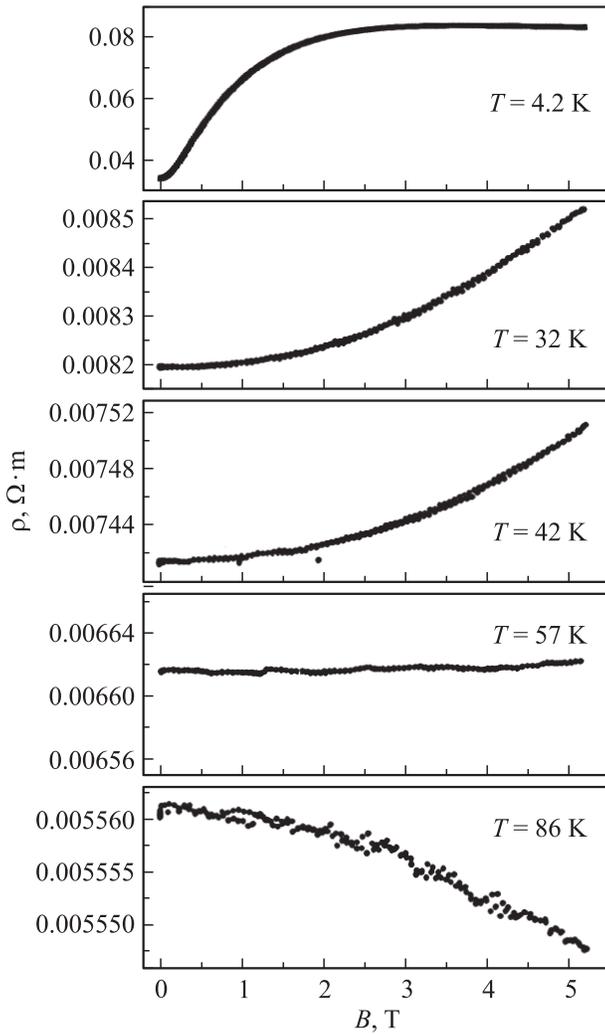


Рис. 5. Магнетосопротивление пленки оксида цинка, содержащей 6.3% кобальта при разных температурах.

выражение для магнетосопротивления [19]:

$$\ln \left(\frac{\rho(B)}{\rho(0)} \right) = \frac{5}{2016} \frac{e^2 a^4}{\hbar^2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{3/4} B^2. \quad (4)$$

Здесь $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка, B — магнитная индукция. Выражение (4) справедливо в слабых магнитных полях. Аппроксимируя начальный участок зависимости сопротивления от магнитного поля по формуле (4) и используя значения параметра T_0 , определенные из температурной зависимости сопротивления, можно определить значения радиуса локализации и плотность электронных состояний в окрестности уровня Ферми. Так, например, для пленки оксида цинка с содержанием Co 6.3 ат%, расчет по формулам (1) и (4) дает $g(\varepsilon_F) = 6.3 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3} \text{эВ}^{-1}$, $a = 21$ нм. Таким образом, если предположение о прыжковом переносе электронов при низких температурах правильное, то прыжки происходят по состояниям с большим радиусом локализации.

Полученные экспериментальные результаты не противоречат современным объяснениям ферромагнетизма в оксиде цинка [7]. Они также позволяют дополнить идеи о связи прыжкового переноса электронов с ферромагнитным упорядочением, описанные в [14]. Именно увеличение содержания Co должно приводить к увеличению энергии связи магнитных поляронов, образующихся из локализованных донорных состояний. В ферромагнитном состоянии большинство магнитных моментов ионов кобальта ориентированы одинаково. Поэтому прыжковый перенос электронов не должен сопровождаться переориентацией магнитных моментов, не требует затрат связанной с переориентацией энергии и близок к обычной прыжковой проводимости, с той разницей, что прыжковый ток должен быть спин-поляризованным. В то же время содержание кобальта должно влиять на энергию и плотность локализованных состояний, как показано на рис. 6. При увеличении содержания кобальта за счет обменного взаимодействия должны увеличиваться как энергия ионизации локализованных состояний, так и ширина их распределения по энергии. Кроме того, при увеличении энергии ионизации может уменьшаться радиус локализации состояний. Прыжковый перенос электронов при низких температурах происходит в основном по состояниям вблизи энергии Ферми. В исследованных образцах уровень Ферми должен располагаться близко (в пределах нескольких мэВ) от дна зоны проводимости, так как перенос электронов по зоне проводимости дает определяющий вклад в электропроводность при температуре выше 77 К. В то же время энергия обменного взаимодействия, приводящего к ферромагнитному упорядочению при комнатной температуре, должна превышать тепловую энергию — около 26 мэВ. Энергия ионизации электронных состояний (связанных магнитных поляронов), образующих

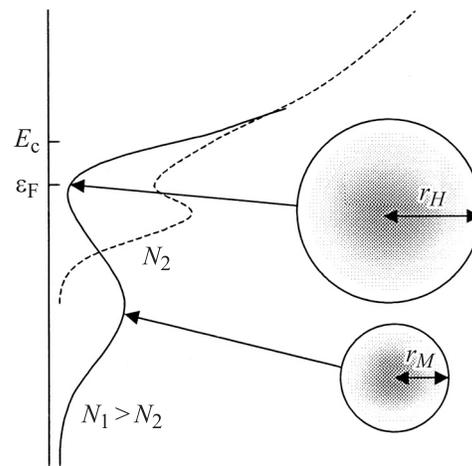


Рис. 6. Предполагаемый вид плотности состояний вблизи дна зоны проводимости оксида цинка с содержанием кобальта N_1 и $N_2 < N_1$. Схематически показан радиус локализации состояний с энергией, близкой к энергии Ферми, r_H , и с энергией максимума плотности состояний, r_M .

ферромагнитное состояние, также должна превышать тепловую энергию. Радиус локализации таких состояний r_M может быть заметно меньше радиуса локализации состояний, по которым происходит прыжковый перенос r_H . Это может служить основанием для введения двух разных радиусов локализации — одного из прыжковой проводимости, другого для магнитного упорядочения, предложенного в [14].

Таким образом, проведенные исследования электропроводности и гальваномагнитных свойств тонких пленок оксида цинка, содержащих кобальт, указывают на увеличение энергии ионизации донорных состояний при увеличении содержания кобальта. Это приводит к увеличению удельного сопротивления и уменьшению концентрации электронов в зоне проводимости.

Представленная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 09-03-00942-а.

Список литературы

- [1] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, A.H. MacDonald. *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 809 (2006).
- [2] I. Žutić, O. Fabian, S. Das Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323 (2004).
- [3] M.L. Reed, N.A. El-Masry, H.H. Stadelmaier, M.K. Ritums, M.J. Reed, C.A. Parker, J.C. Roberts, S.M. Bedair. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3473 (2001).
- [4] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S.-Y. Koshihara, H. Koinuma. *Science*, **291**, 854 (2001).
- [5] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 988 (2001).
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science*, **287**, 1019 (2000).
- [7] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald. *Nat. Mater.*, **4**, 173 (2005).
- [8] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 988 (2001).
- [9] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041 301 (2005).
- [10] Q. Liu, C.L. Gan, C.L. Yuan, G.C. Han. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 032 501 (2008).
- [11] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C.N.R. Rao. *Phys. Rev. B*, **74**, 161 306(R) (2006).
- [12] A. Sundaresan, C.N.R. Rao. *Nano Today*, **4**, 96 (2009).
- [13] Hsin-Hung Huang, Chih-An Yang, Po-Hsiang Huang, Chih-Huang Lai, T.S. Chin, *J. Appl. Phys.*, **101**, 09H116 (2007).
- [14] H. Chou, C.P. Lin, J.C.A. Huang, H.S. Hsu. *Phys. Rev. B*, **77**, 245 210 (2008).
- [15] M. Naeem, S.K. Hasanain, A. Mumtaz. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 025 210 (2008).
- [16] S. Lany, A. Zunger. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 045 501 (2007).
- [17] L.I. Burova, S.V. Samoilenkov, V. Fonin, E. Biegger, Y. Dedkov, E.A. Ganshina, O.Y. Gorbenko, U. Rüdiger, A.R. Kaul. *Thin Sol. Films*, **515**, 8490 (2007).
- [18] S.C. Wi, J.-S. Kang, J.H. Kim, S.-B. Cho, B.J. Kim, S. Yoon, B.J. Suh, S.W. Han, K.H. Kim, K.J. Kim, B.S. Kim, H.J. Song, H.J. Shin, J.H. Shim, B.I. Min. *J. Appl. Phys.*, **84**, 4233 (2004).

- [19] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).

Редактор Т.А. Полянская

Electrical conductivity and magnetic properties of Co-doped zinc oxide thin films

V.G. Kytin, V.A. Kulbachinskii, D.S. Glebov, L.I. Burova*, A.R. Kaul*, O.V. Reukova

Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

* Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Chemistry),
119991 Moscow, Russia

Abstract Temperature dependence of conductivity, Hall effect, and magnetoresistance of Co-doped zinc oxide thin films have been examined. Room-temperature ferromagnetism has been found in the films investigated. Temperature dependences of conductivity and magnetoresistance can be interpreted as band transport of electrons at high temperatures and hopping transport at low temperatures. The resistance of the films increases and the concentration of electrons decreases with the growth of cobalt content. This can be explained by the increase of ionization energy of donor states caused by the enhancement of exchange interaction between electrons localized at the donor states and electrons of *d*-shell of cobalt ions.