

03,12

Тепловые свойства поликристаллических пленок ZnO, легированного марганцем

© Х.Т. Игамбердиев¹, Ш.У. Юлдашев^{1,2}, Т.В. Kang¹, В.О. Пеленович^{2,3}, Ш.М. Рахимова², Т.Х. Ахмедов²

¹ Quantum-Functional Semiconductor Research Center, Dongguk University, Seoul, Korea

² Отдел теплофизики АН Узбекистана, Ташкент, Узбекистан

³ Department of Physics, Wuhan University, Wuhan, China

E-mail: khusanti@yahoo.com

(Поступила в Редакцию 2 февраля 2012 г.
В окончательной редакции 19 марта 2012 г.)

В диапазоне температур 30–300 К исследованы теплопроводность и теплоемкость поликристаллов оксида цинка, легированного марганцем. Показано существенное влияние образовавшихся при легировании вторичной фазы или кластеров MnO на температурные зависимости теплофизических свойств поликристаллических пленок оксида цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда исследований Кореи (NRF) (грант No. 2012-0000217), финансируется правительством Кореи (MEST) и грантом фундаментальных исследований Академии наук Узбекистана (грант ФА-Ф2-Ф081).

1. Введение

Как известно, при легировании оксида цинка переходными металлами, например марганцем, полученное соединение относят к классу разбавленных магнитных полупроводников (Diluted magnetic semiconductors), представляющих чрезвычайный интерес для создания нового поколения устройств хранения и записи информации, поскольку появляется возможность оперировать как электрическими, так и магнитными степенями свободы в пределах одного и того же материала [1,2]. В большинстве случаев используются поликристаллические пленки, синтезированные на подложках традиционными технологическими методами. Тем не менее данные о магнитных свойствах оксида цинка, легированного марганцем ($Zn_{1-x}Mn_xO$), полученные различными исследователями группами, противоречивы [3–7]. Предполагается, что это связано с высокой чувствительностью магнитных свойств к методу и условиям синтеза, однако необходимо их дальнейшее изучение с применением как разнообразных методов синтеза, так и независимых методов исследования.

Для возможности теплового управления в низкоразмерных устройствах необходимо знать тепловые параметры (в частности, теплопроводность), величина которых может существенно изменяться в зависимости от технологии синтеза, легирования, наноразмерности кристаллов, и поэтому понимание механизмов теплопереноса также является важной прикладной и фундаментальной задачей.

В настоящей работе приводятся результаты исследований температурных зависимостей теплопроводности ($\lambda_P \sim T^n$), термодиффузии ($D_P \sim T^n$) поликристалличе-

ских пленок ($Zn_{1-x}Mn_xO$), синтезированных относительно новым и перспективным методом ультразвукового распыления (ultrasonic spray pyrolysis — USP) [8], отличающимся простотой и дешевизной, что важно при практическом применении.

2. Образцы и методика измерения

Легированные тонкие пленки $Zn_{1-x}Mn_xO$ осаждались на кремниевые подложки с помощью метода USP [8]. Водные растворы ацетата цинка (0.5 mol/l) и ацетата марганца (0.5 mol/l) использовались в качестве источников цинка и марганца. Температура подложки была на уровне 673 К. В аналогичных условиях в качестве эталонного образца были выращены пленки „чистого“ оксида цинка.

На рис. 1 представлены фотографии пленки $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ на кремниевой подложке, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Из фотографии поверхности пленки (рис. 1, а) хорошо видно, что синтезированные пленки являются поликристаллическими с характерным размером кристаллитов порядка 60 nm. В верхней части фотографии скола (рис. 1, б) хорошо заметна пленка (более светлая) на Si-подложке. Видно, что кристаллиты плотно упакованы. Для определения типа кристаллической структуры полученных пленок использовался рентгеноструктурный анализ. Из дифрактограмм (рис. 2) следует, что все пленки имеют гексагональную кристаллическую структуру (структура вюрцита). Примерно одинаковая интенсивность пиков, соответствующих плоскостям (100), (002) и (101), свидетельствует о поликристалличности пленок, что подтверждает данные SEM-микроскопии (рис. 1).

Параметры поликристаллических пленок ZnO и Zn_{0.95}Mn_{0.05}O

Пленка	σ , $\Omega \cdot \text{cm}$	h_0 , nm	λ_P , W/m · K ($T = 300 \text{ K}$)
ZnO/Si(100) (<i>n</i> -тип)	3.6	200	34.3
То же	4.1	500	35.3
Zn _{0.95} Mn _{0.05} O/Si(100) (<i>n</i> -тип)	4.5	500	27.8
ZnO/Si		180	43 [9]
То же		213	5.2 [10]

Наблюдение экситонной структуры в спектрах фотолюминесценции (при $T = 10 \text{ K}$) позволяет сделать вывод о высокой степени кристалличности отдельных кристаллитов и низкой концентрации дефектов в нелегированных пленках. Основные электрические характеристики полученных пленок оксида цинка изучались широко распространенным четырехзондовым методом измерения удельного сопротивления и эффекта Холла. Некоторые параметры пленок оксида цинка приведены в таблице.

Измерения температурной зависимости теплопроводности ($\lambda_P \sim T^n$) проводились по наиболее часто при-

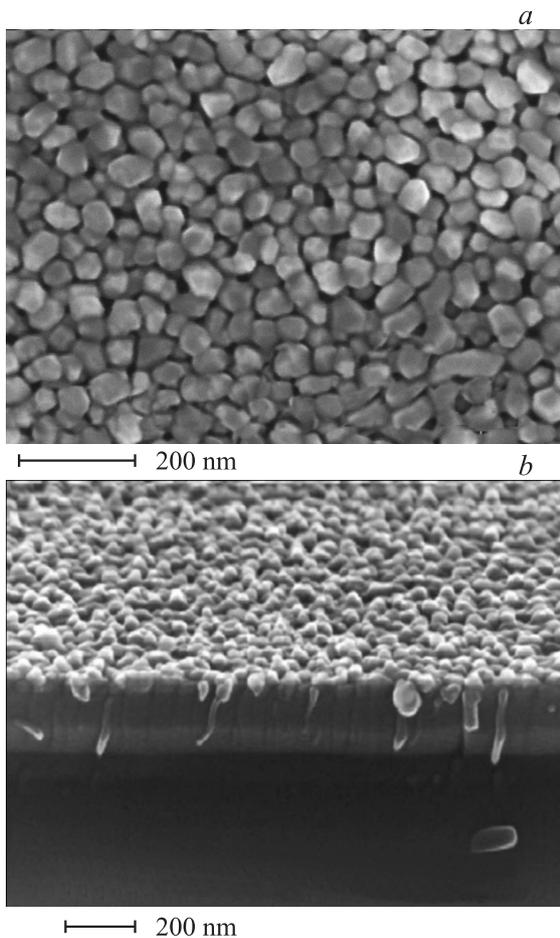


Рис. 1. SEM-фотографии поверхности (а) и скола (б) пленки Zn_{0.95}Mn_{0.05}O, выращенной на Si-подложке.

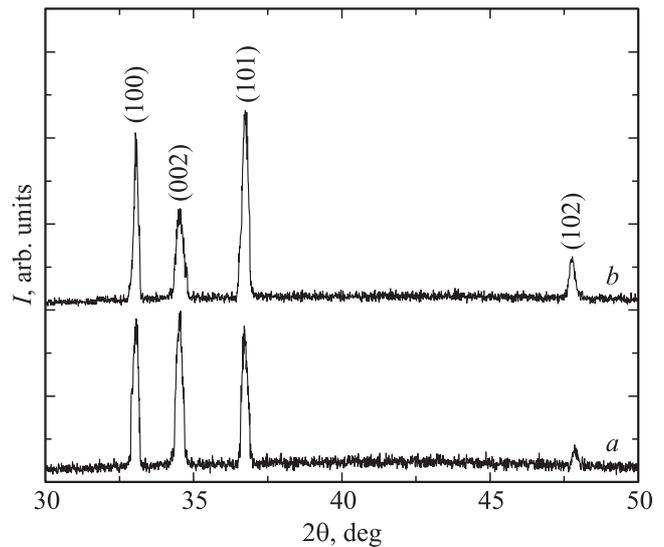


Рис. 2. Рентгенограммы нелегированной пленки (а) и легированной Mn пленки Zn_{0.95}Mn_{0.05}O (б), выращенных на Si-подложках.

меняемой для тонких пленок дифференциальной 3ω -методике [11,12]. Использовался пленочный платиновый нагреватель-термодатчик на изолирующей висмутовой пленке толщиной $\sim 20 \text{ nm}$, изготовленной по стандартной технологии. Для измерения температурной зависимости термодиффузии ($D_P \sim T^n$) нами использовалась высокоразрешающая фототермическая методика с применением пироэлектрического сенсора как термочувствительного элемента [13] и модулированного по частоте He-Ne-лазера как источника тепла. Измерения проводились в вакуумном криостате (Janis Research VPF-475) при фиксированных температурах (с точностью определения $\pm 0.05 \text{ K}$) в стационарных условиях при отсутствии каких-либо динамических проблем. Применялся низкошумовой цифровой комплекс усилитель-анализатор SR830 („DSP Lock-In Amplifier“).

3. Результаты и обсуждение

На рис. 3,а представлены результаты измерений теплопроводности $\lambda_P \sim T^n$ поликристаллических пленок ZnO, а также известные экспериментальные данные по $\lambda_0 \sim T^N$ объемного монокристаллического ZnO [14]. Из рис. 3,а видно, что наблюдается смещение температуры максимума теплопроводности от $T_{\text{max}} \sim 15\text{--}20 \text{ K}$ для объемного ZnO к $T_{\text{max}} \sim 55 \text{ K}$ для поликристаллического ZnO. При этом вблизи температуры $\sim 119 \text{ K}$ для образцов Zn_{0.95}Mn_{0.05}O выявлено нетипичное поведение $\lambda_P \sim T^n$, характерное для магнитных фазовых переходов (рис. 3,б) [15–17].

Анализ экспериментальных данных по $\lambda_P \sim T^n$ ZnO проводился по теоретической модели теплопроводности поликристаллического материала, базирующейся на предположении фонон-прыжкового транспорта [18], согласно которой теплопроводность внутри зерен следует

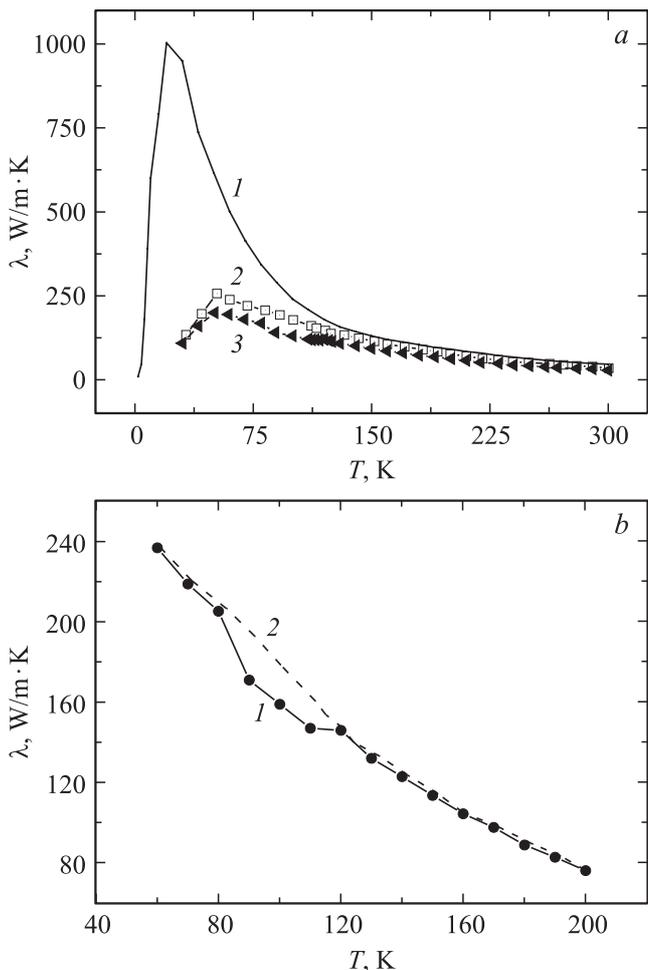


Рис. 3. а) Температурные зависимости теплопроводности исследованных образцов. 1 — монокристалл ZnO, 2, 3 — поликристаллические пленки ZnO и Zn_{0.95}Mn_{0.05}O соответственно. б) Температурная зависимость теплопроводности для пленок Zn_{0.95}Mn_{0.05}O, выращенных на Si-подложках в интервале температур 60–200 К. 1 — эксперимент, 2 — результаты моделирования теплопроводности по данным [18].

теории теплопроводности объемных кристаллических материалов, в то время как фоновый перескок от одного зерна к другому устанавливается параметром t , определяющим проникаемость (прозрачность) межзеренных границ. В этом случае эффективная теплопроводность ($\lambda_{\text{eff}} \sim T^N$) поликристаллического материала может быть представлена как [18]

$$\lambda_{\text{eff}} = k_B T \int_0^{1/\Theta} \frac{\lambda_0 B(x) t \bar{S} \Phi}{\hbar k_B^{-1} \lambda_0 a^2 + k_B T_D} \frac{1}{B(x) t \bar{S} \Phi} dx, \quad (1)$$

где

$$B(x) = \frac{9}{2} \Theta^4 \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \left(x - \frac{1}{\Theta}\right)^2. \quad (2)$$

Здесь λ_0 — теплопроводность объемного кристалла [14], \bar{S} — средняя площадь интерфейса зерна ($d = 60$ nm),

$\Theta = T/T_D$, T_D — температура Дебая, $x = \hbar\omega/k_B T$, a — параметр, вычисляемый на основе температурной зависимости параметра решетки ZnO [19]. Согласно [9,18], величину параметра Φ для ZnO принимаем равной 0.87, тогда моделирование экспериментальных значений λ_{eff} можно осуществлять лишь подгонкой параметра t . Моделирование показало, что наилучшее согласие расчетных и экспериментальных значений λ достигается при $t \sim 8$ и ~ 4 для „чистого“ и легированного марганцем оксида цинка соответственно. Низкие значения параметра $t < 10$ свидетельствуют о доминировании фоннодефектного рассеяния на границах зерен, а значительное уменьшение величины параметра t при легировании — о преимущественном распределении (накоплении) примесных атомов на границе зерен с возможным образованием вторичной фазы или кластеров легирующих элементов, которые снижают проникаемость границ зерен [20] и увеличивают термическое сопротивление легированного ZnO.

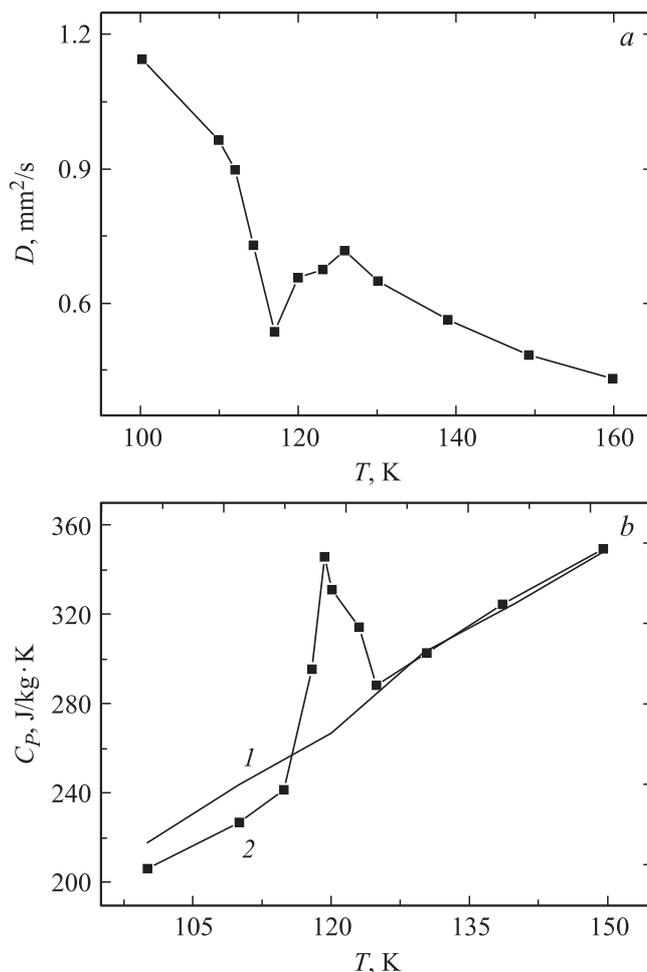


Рис. 4. а) Температурная зависимость термодиффузии для пленок Zn_{0.95}Mn_{0.05}O, выращенных на Si-подложках. б) Температурные зависимости теплоемкости для поликристаллических пленок нелегированного ZnO (1) и Zn_{0.95}Mn_{0.05}O (2), выращенных на Si-подложках.

В таблице представлены результаты измерений теплопроводности λ ($T = 300$ К) поликристаллических пленок ZnO, выращенных тремя технологическими методами [9,10]. По нашему мнению, именно различие микроструктуры границ зерен и соответственно проницаемости межзеренных границ обуславливает значительный разброс экспериментальных значений теплопроводности „чистых“ поликристаллических пленок оксида цинка, наблюдаемых различными исследователями группами.

Для более детального рассмотрения особенностей поведения тепловых свойств легированного марганцем оксида цинка проведены измерения температурной зависимости термодиффузии, результаты которых представлены на рис. 4, а. На основе экспериментальных данных по теплопроводности и термодиффузии по известной формуле [13,17] нами рассчитана кривая температурной зависимости теплоемкости для $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ (рис. 4, б). Как видно из рисунка, наблюдается характерная для фазовых переходов второго рода Λ -образная форма пика кривой теплоемкости с максимумом при $T \sim 119$ К и шириной ~ 10 К. В нашем случае при синтезе ZnMnO в нем могут образоваться следующие вторичные фазы: оксиды Mn_3O_4 , MnO, MnO_2 [21–24], однако наблюдаемые фазовые переходы не могут быть обусловлены магнитными окислами Mn_3O_4 и MnO_2 , так как температура Кюри в них составляет ~ 46 и ~ 84 К соответственно [22]. Полученная нами (из измерений тепловых свойств) температура Кюри $T \sim 119$ К близка к данным работ [23,24], где методом дифракции нейтронов исследовались фазовые переходы в наночастицах MnO и композитах MnO/пористое стекло. Как было показано в [16], температура Нееля T_N в наночастицах MnO может изменяться в зависимости от их размера или оставаться равной T_N объемного образца, поэтому предложенные теоретические модели не позволяют дать однозначный ответ на вопрос о природе обнаруженного в этом материале поведения T_N . Широкий интервал температур проявления фазового перехода и качественно подобное поведение температурных зависимостей термодиффузии и теплоемкости были установлены нами ранее также для пленок оксида цинка, легированных кобальтом, и ассоциируются с магнитным фазовым переходом образовавшейся вторичной фазы или кластеров CoO [25].

4. Заключение

На основе измерений теплопроводности и теплоемкости легированных марганцем тонких пленок оксида цинка установлено следующее.

1. Относительно низкие значения величины теплопроводности пленок оксида цинка обусловлены эффективным фонон-граничным рассеянием. Различие микроструктуры границ зерен и соответственно проницаемости межзеренных границ обуславливает значительный разброс экспериментальных значений теплопроводности „чистых“ поликристаллических пленок оксида цинка, полученных различными технологическими методами.

2. Наблюдаемые аномалии на температурных зависимостях теплофизических свойств легированных марганцем пленок оксида цинка ассоциируются с магнитным фазовым переходом в образовавшейся вторичной фазе или кластерах MnO.

Список литературы

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand. *Science* **287**, 1019 (2000).
- [2] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring. *Nature Mater.* **2**, 673 (2003).
- [3] K.R. Kittilstved, N.S. Norberg, D.R. Gamelin. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147 209 (2005).
- [4] D.P. Norton, S.J. Pearton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, L.A. Boather, R.G. Wilson. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 239 (2003).
- [5] W. Yan, Z. Sun, Q. Liu, Z. Li, Z. Pan, D. Wang, Y. Zhou, X. Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 062 113 (2007).
- [6] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H. Koinuma. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 958 (2001).
- [7] Kh.T. Igamberdiev, Sh.U. Yuldashev, T.W. Kang., V.O. Pelenovich, A.G. Shashkov. *J. Appl. Phys.* **105**, 113 920 (2009).
- [8] Sh.U. Yuldashev, G.N. Panin, T.W. Kang, R.A. Nusretov, I.V. Khvan. *J. Appl. Phys.* **100**, 013 704 (2006).
- [9] J. Alvarez-Quintana, E. Martínez, I. E. Pérez-Tijerina, S.A. Pérez-García, J. Rodríguez-Viejo. *J. Appl. Phys.* **107**, 063 713 (2010).
- [10] Zheng Xing Huang, Zhen An Tang, JunYu, Suyuan Bai. *J. Physica B* **406**, 4, 818 (2011).
- [11] D.G. Cahill. *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
- [12] W.L. Liu, A.A. Balandin. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5230 (2004).
- [13] M. Marinelli, U. Zammit, F. Mercuri, R. Pizzoferrato. *J. Appl. Phys.* **72**, 1096 (1992).
- [14] J. Gustafson, C.Y. Walker. *Phys. Rev. B* **8**, 3309 (1973).
- [15] Ю.А. Кумзеров, Н.Ф. Карпенко, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.В. Фокин, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski. *ФТТ* **53**, 75 (2011).
- [16] Ю.А. Кумзеров, Н.Ф. Карпенко, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.А. Сысоева, H. Misiorek, A. Jezowski. *ФТТ* **54**, 1000 (2012).
- [17] A. Salazar, M. Massot, A. Oleaga. *Phys. Rev. B* **75**, 224 428 (2007).
- [18] L. Braginsky, N. Lukzen, V. Shklover, H. Hofmann. *Phys. Rev. B* **66**, 134 203 (2002).
- [19] R.R. Reeber. *J. Appl. Phys.* **41**, 5063 (1970).
- [20] W.L. Liu, M. Shamsa, I. Calizo, A.A. Balandin. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 171 915 (2006).
- [21] C.H. Wang, S.N. Baker, M.D. Lumsden, S.E. Nagler, W.T. Heller, G.A. Baker, P.D. Deen, L.M. Granswick, Y. Su, A.D. Christianson. *ArXiv: 1106. 3090 v1 [cond-mat. str-el]* 15 June (2011).
- [22] S.-J. Han, T.-H. Jang, Y.B. Kim, G.-B. Park, J.-H. Park, Y.H. Jeong. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 920 (2003).
- [23] R. Boire, M.F. Collins. *Can. J. Phys.* **55**, 7, 688 (1977).
- [24] V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. Andre, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5783 (2001).
- [25] Kh.T. Igamberdiev, Sh.U. Yuldashev, S.J. Lee, Y.H. Kwon, T.W. Kang, Yongmin Kim, Hyunsik Im, A.G. Shashkov. *AIP Conf. Proc.* **1399**, 709 (2011).