

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



КУЗЬМИНА АЛИНА СЕРГЕЕВНА

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ
РАЗБАВЛЕННЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., начальник отдела
синтеза наноструктур ИРНИТУ
Шнейдер Александр Георгиевич

Иркутск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ZnO	11
1.1. История становления и перспективы развития полупроводниковой спинтроники.....	11
1.2. Общая характеристика ZnO.....	18
1.3. Тонкие плёнки: определение, классификация и применение.....	26
1.4. Механизмы эпитаксиального роста тонких плёнок.....	29
1.5. Методы получения тонких плёнок. Импульсное лазерное осаждение	33
1.6. Современное состояние исследований свойств разбавленных магнитных полупроводников на основе ZnO.....	46
1.6.1. Высокотемпературный ферромагнетизм	48
1.6.2. Электронная и дырочная проводимость	51
1.6.3. Отрицательное колоссальное магнитосопротивление	54
1.7. Выводы	57
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ, УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ZnO	59
2.1. Экспериментальные установки для импульсного лазерного осаждения тонких плёнок на основе ZnO	59
2.2. Подготовка подложек для осаждения тонких плёнок на основе ZnO.....	62
2.3. Условия синтеза тонких плёнок на основе ZnO	64
2.3.1. Условия синтеза тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	64
2.3.2. Условия синтеза тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$	65
2.3.3. Условия синтеза тонких плёнок $Zn_{1-x}Li_xO_y$	67
2.4. Методы исследования тонких плёнок на основе ZnO.....	69
2.5. Выводы.....	80

ГЛАВА 3. ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫЕ Co	81
3.1. Состав, структура и морфология мишеней до и после лазерной абляции.....	82
3.2. Состав, структура и морфология тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	92
3.3. Электрические свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	100
3.4. Магнитные свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	104
3.5. Магнитооптические свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$	107
3.6. Выводы	109
ГЛАВА 4. ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫЕ Mn.....	111
4.1. Состав, структура и морфология тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$	112
4.2. Электрические свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$	115
4.3. Магнитные свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$	120
4.4. Магнитотранспортные свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$	122
4.5. Выводы	128
ГЛАВА 5. ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫЕ Li	130
5.1. Состав, структура и морфология тонких плёнок $Zn_{1-x}Li_xO_y$	131
5.2. Электрические свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Li_xO_y$	133
5.3. Магнитные свойства тонких плёнок $Zn_{1-x}Li_xO_y$	138
5.4. Профилирование элементного состава по толщине и электронное состояние атомов в тонких плёнках $Zn_{1-x}Li_xO_y$	140
5.5. Выводы.....	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	149
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	152
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	157
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА СПИНТРОНИКИ	181

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена исследованию структурных, электрических, магнитных, магнитотранспортных и магнитооптических свойств тонкоплёночных разбавленных магнитных полупроводников на основе оксида цинка, синтезированных методом импульсного лазерного осаждения. Эти материалы представляют интерес для создания элементной базы и устройств полупроводниковой спинтроники.

Актуальность темы научного исследования. Микроэлектроника являлась одним из наиболее сильных, решающих факторов, определивших научно-технический прогресс и развитие экономики стран во второй половине XX века. Однако по оценкам многих учёных и специалистов в ближайшие несколько десятилетий без концептуальных решений микроэлектроника резко снизит темпы развития. Основными причинами этого являются технологические трудности (предел миниатюризации (1–10 нм) и плотности ($\sim 10^9$ см⁻²) электронных элементов [1, 2], высокое энергопотребление и тепловыделение наноструктур, проблема нанесения металлических контактов, усложнение схемотехнических решений, высокая стоимость производства) и фундаментальные физические ограничения (атомная природа вещества, туннельный эффект).

Одним из перспективных направлений развития микроэлектроники в XXI веке является *полупроводниковая спинтроника*, в которой наряду с зарядом электрона используется и его спин (собственный момент импульса). Полупроводниковая спинтроника открывает возможность создания базовых элементов, расширяющих функциональные возможности уже существующих устройств, а также позволяющих производить электронные приборы, основанные на принципиально новых эффектах и явлениях (магниторезистивная память; квантовый компьютер; спиновые транзисторы, вентили, магнитные сенсоры). Спинтронные устройства обладают быстротой и энергоэффективностью за счёт того, что спин электрона может быть переведён из одного состояния в другое с меньшими затратами энергии и за меньшее время, чем требуется на перемещение заряда. Кроме того,

поскольку при смене спина не меняется кинетическая энергия носителя заряда, то выделения тепла практически не происходит [3].

Основной задачей современного этапа развития полупроводниковой спинтроники является *интеграция магнитных систем в микроэлектронику*. Для её выполнения необходима разработка новых многофункциональных материалов, имеющих высокую концентрацию носителей заряда, низкое удельное сопротивление, ферромагнитное упорядочение и колоссальное магнитосопротивление при комнатной температуре и в слабых магнитных полях. Несмотря на то, что исследования в области спинтроники ведутся уже около тридцати лет, физическая природа возникновения этих параметров, а также вопросы их временной стабильности до конца остаются невыясненными, что затрудняет переход к массовому производству материалов и устройств спинтроники.

Тонкоплёночные разбавленные магнитные полупроводники (РМП) на основе оксида цинка являются основными кандидатами для удовлетворения многих требований, предъявляемых к материалам полупроводниковой спинтроники. В связи с достаточно высокой растворимостью ионов (до нескольких десятков процентов), в этих полупроводниковых соединениях появляется возможность для управления их магнитными, электрическими, магнитотранспортными и магнитооптическими свойствами в широком диапазоне концентраций легирующих элементов. Ожидается, что существенный вклад для достижения необходимых параметров будет вносить полупроводниковая матрица – *оксид цинка*, который обладает рядом достоинств: большой энергией связи экситонов (60 мэВ); высокой прозрачностью в видимой и инфракрасной областях спектра; твёрдостью; химической, термической, радиационной стойкостью и нетоксичностью.

Импульсное лазерное осаждение (ИЛО) является одним из лучших современных методов контролируемого синтеза тонкоплёночных РМП. Это обусловлено высокой степенью соответствия катионной стехиометрии формируемых плёнок составу материала мишени, высокой скоростью осаждения,

морфологической однородностью синтезированных плёнок, полным отсутствием загрязнений плёнки компонентами материалов вакуумной камеры, а также простотой легирования образцов.

Таким образом, *актуальность темы исследования* заключается в создании методом ИЛО тонкоплёночных РМП на основе оксида цинка с параметрами, оптимальными для разработки элементной базы и устройств полупроводниковой спинтроники и, как следствие, решения проблем современной микроэлектроники.

Целью работы является расширение существующих представлений о структуре и физических свойствах тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$, полученных методом ИЛО на сапфировых подложках *c*-ориентации, в зависимости от условий синтеза, внешних воздействий, толщины плёнок и концентрации легирующих элементов.

Для достижения поставленной цели в работе решаются следующие **задачи**:

1. Получение методом ИЛО тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,42$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), обладающих низкой шероховатостью поверхностей.

2. Исследование особенностей электрических свойств тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$, а также разработка методики получения тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ с высокой концентрацией дырок, стабильной во времени.

3. Определение физической природы высокотемпературного ферромагнетизма в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$.

4. Установление причин возникновения отрицательного колоссального магнитосопротивления в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$.

5. Изучение состава и морфологии поверхности керамических мишеней $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ до и после лазерной абляции эксимерным KrF-лазером.

6. Анализ результатов исследований тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ и мишеней $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ и их сопоставление с существующими теоретическими моделями и экспериментальными данными.

Научная новизна результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, состоит в следующем:

– Впервые обнаружен и объяснён низкотемпературный эффект отрицательного колоссального магнитосопротивления в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02-0,08$), который усиливается при снижении температуры и при увеличении концентрации марганца (до 225 % при $T = 1,4$ K).

– Впервые обнаружен и объяснён рост увеличения подвижности электронов в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при $0,24 \leq x \leq 0,42$.

– Разработана методика получения тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$) p -типа проводимости с относительно высокой концентрацией носителей заряда ($n_h \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$), стабильной во времени.

– Впервые обнаружено радиальное распределение элементов в керамических мишенях $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ после лазерной абляции эксимерным KrF-лазером.

– Впервые установлено, что после лазерной абляции эксимерным KrF-лазером на поверхности керамических мишеней $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ формируются конусообразные структуры и микровискеры, ориентированные к центру мишеней.

Практическая значимость работы заключается в получении методом ИЛО тонкоплёночных РМП на основе оксида цинка со стабильными характеристиками, которые могут быть использованы для создания новых энергоэффективных и быстродействующих устройств полупроводниковой спинтроники. Предполагается, что разработанная методика получения тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ p -типа может быть применена для синтеза других тонкоплёночных РМП с дырочной проводимостью. Результаты исследований могут быть использованы в организациях, которые занимаются синтезом оксидных материалов для полупроводниковой индустрии (ООО «Элмос»; ООО «Изовак»; ОАО «Полема»; ООО «Элитех» и др.), а также в процессе подготовки студентов, обучающихся по специальностям «Электроника и нанoeлектроника», «Нанотехнологии и микросистемная техника».

Методология и методы исследования. Объектом исследования являлись структура и свойства тонкоплёночных РМП на основе оксида цинка; предметом

исследования – особенности и закономерности изменения структуры и свойств тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$, синтезированных методом ИЛО на сапфировых подложках *c*-ориентации. Для проведения исследований применялись следующие *методы анализа*: рентгеновская дифракция, атомно-силовая микроскопия, растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ, интерференционный метод измерения толщины плёнок, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, метод холловских измерений, вибрационная магнитометрия, магнитооптическая спектроскопия. Синтез и измерения образцов проведены с использованием оборудования Гонконгского университета науки и технологии (HKUST), Института проблем лазерных и информационных технологий РАН (ИПЛИТ РАН), Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (МГУ) и Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ).

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод импульсного лазерного осаждения позволяет получать на сапфировых подложках *c*-ориентации тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,42$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,08$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,06$), которые во всём диапазоне x сохраняют кристаллическую структуру вюрцита, ориентированную вдоль направления (001), и обладают низкой шероховатостью поверхностей.

2. Особенности зависимостей концентрации и подвижности электронов от содержания кобальта в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,42$), полученных методом ИЛО на сапфировых подложках *c*-ориентации, обусловлены глубиной залегания примесных уровней в запрещённой зоне ZnO и плотностью вакансий кислорода.

3. Высокотемпературный ферромагнетизм в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0,13\text{--}0,42$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,08$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02\text{--}0,06$), полученных методом ИЛО на сапфировых подложках *c*-ориентации, имеет различную природу и усиливается с ростом количества кластеров металлического кобальта, $\text{Mn}\text{--}\text{V}_\text{O}\text{--}\text{Mn}$ поляронов и дефектов внедрения Li_i .

4. Эффект отрицательного колоссального магнитосопротивления в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02\text{--}0,08$), полученных методом ИЛО на сапфировых подложках c -ориентации, усиливается при увеличении атомной концентрации марганца и снижении температуры ($50\text{ K} \geq T \geq 1,4\text{ K}$).

5. Кратковременный послеростовой отжиг тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,06$), синтезированных методом ИЛО на сапфировых подложках c -ориентации, последовательно в потоках аргона и кислорода с промежуточной закалкой в деионизированной воде приводит к смене типа проводимости образцов с электронного на дырочный со стабильной во времени концентрацией носителей заряда.

Достоверность научных результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечивается их воспроизводимостью, использованием апробированных методов анализа и современного сертифицированного оборудования, а также сходимостью полученных данных с существующими теоретическими моделями и опубликованными экспериментальными данными.

Апробация результатов работы. Материалы диссертационной работы были представлены на следующих всероссийских и международных научных мероприятиях: I российском кристаллографическом конгрессе «От конвергенции наук к природоподобным технологиям» (г. Москва, 2016 г.); VII международной научной конференции «Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ–2016)» (г. Минск, 2016 г.); VII байкальской международной конференции «Магнитные материалы. Новые технологии» (п. Листвянка, 2016 г.); XIV международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современной науки» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.); V всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Перспективы развития технологии переработки углеводородных, растительных и минеральных ресурсов» (г. Иркутск, 2015 г.); II всероссийской молодёжной научно-практической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (г. Москва, 2015 г.); всероссийской выставке научно-технического творчества молодёжи (г. Москва,

2014 г.; медаль ВВЦ «За успехи в научно-техническом творчестве»); конкурсе «Изобретатель XXI века» всероссийского фестиваля науки (г. Иркутск, 2013 г.; I место в номинации «Лучший научно-исследовательский проект»); X всероссийской научно-практической конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2013 г.); XII международной научно-практической конференции «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (г. Саранск, 2013 г.); XIV всероссийской научно-практической школе–семинаре «Проблемы физики конденсированного состояния вещества» (г. Екатеринбург, 2013 г.).

Личный вклад автора. Автором лично или при его непосредственном участии выполнен анализ литературных данных, подготовлены сапфировые подложки, синтезированы керамические мишени и тонкие плёнки на основе ZnO и исследованы их структура и свойства. Обработка, систематизация и интерпретация большинства полученных экспериментальных данных проводилась автором. Автор также принимал активное участие в апробации результатов исследований и написании научных статей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 15–32–50690 мол_нр; 2015 г.), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» (№ 1986ГУ1/2014, № 6157ГУ2/2015; 2014–2015 гг.), а также ОК «РУСАЛ» для прохождения научной стажировки в HKUST (2013 г.).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 15 публикациях, в числе которых 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ, и 11 публикаций в материалах международных и всероссийских научно-практических конференций и других изданиях.

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 238 наименований и 1 приложения. Работа изложена на 180 страницах, содержит 68 рисунков и 12 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ZnO

1.1. История становления и перспективы развития полупроводниковой спинтроники

Спинтроника (спиновая электроника) – стремительно развивающаяся область квантовой электроники, основанная на использовании как заряда электрона, так и его спина (собственного момента импульса). По принципу квантования проекции спина на выбранную ось электроны разделяют на два типа носителей тока: электроны со спином «вверх» и электроны со спином «вниз» [4]. Спинтроника относится к мультидисциплинарной области науки и технологии, образованной на стыке физики магнетизма, оптоэлектроники и микроэлектроники [5]. Она изучает магнитные и магнитооптические взаимодействия в металлических и полупроводниковых наногетероструктурах, динамику и когерентные свойства спинов в конденсированных средах, а также квантовые магнитные явления в структурах нанометрового размера [3, 4].

Впервые термин «спинтроника» был предложен *С.А. Вольфом* в 1996 году [6]. Однако становление спинтроники началось гораздо раньше – в 1970-х годах. Несмотря на огромный интерес исследователей, в эти годы воплощение их идей очень часто сталкивалось с технологическими трудностями, связанными с невозможностью синтеза тонкоплёночных структур с толщинами слоёв в несколько нанометров. Развитие в середине 1980-х годов технологий изготовления тонких плёнок (подобных молекурно-лучевой эпитаксии) способствовало улучшению результативности экспериментальных исследований.

В 1988 г. учёными *А. Фертом* [7] и *П. Грюнбергом* [8] независимо и одновременно было сделано открытие гигантского магнитосопротивления (ГМС), за которое спустя 19 лет они были удостоены Нобелевской премии по физике. Эффект ГМС заключается в существенном изменении электрического сопротивления (на десятки процентов) в многослойной структуре, состоящей из

чередующихся магнитных и немагнитных проводящих слоёв (Fe/Cr), под действием внешнего магнитного поля и зависит от взаимного направления намагниченности соседних магнитных слоёв. Открытие ГМС инициировало активную работу в новой области исследований и технологий, именуемой сейчас спинтроникой. Несмотря на то, что авторами открытия сделана только предварительная качественная интерпретация ГМС, именно они впервые высказали предположение, что перемещение электронов между слоями Fe зависит от направления их спинов по отношению к намагниченности, т.е. сопротивление структуры уменьшается, когда под действием магнитного поля векторы намагниченности в слоях Fe становятся параллельными [6]. Позже описание ГМС в рамках классической и квантовой теорий было представлено в работах *Р.Е. Кэмли* [9] и *П.М. Леви* [10] соответственно. Высокая чувствительность эффекта ГМС очень быстро была оценена по достоинству. Так в 1997 году компания *IBM* разработала первую считывающую головку, основанную на этом эффекте. Как сообщает *А. Ферт*, к моменту выступления со своей Нобелевской лекцией [11] применение открытого им эффекта привело к увеличению поверхностной плотности записи более, чем на два порядка (с 1 до 600 Гбит/дюйм²).

Несмотря на полезные фундаментальные и практические достижения менее чем за тридцать лет существования спинтроники, есть предположение [6], что она ещё находится на начальном этапе развития. *С. Пиартон* и его коллеги в статье [12] приводят развёрнутую схему развития технологии спинтронных материалов (рисунок 1.1). В основании схемы указаны трудности, связанные с пониманием природы некоторых эффектов и явлений, контролем синтеза материалов, стабильностью их характеристик, тестированием опытных элементов. Постепенное преодоление этих трудностей будет способствовать переходу от лабораторных разработок к массовому производству материалов и устройств спинтроники (магниторезистивной памяти; считывающих головок; чувствительных магнитных сенсоров для аэрокосмических систем наведения; датчиков скорости, положения и поворота; спиновых транзисторов; квантовых компьютеров и т.д.).

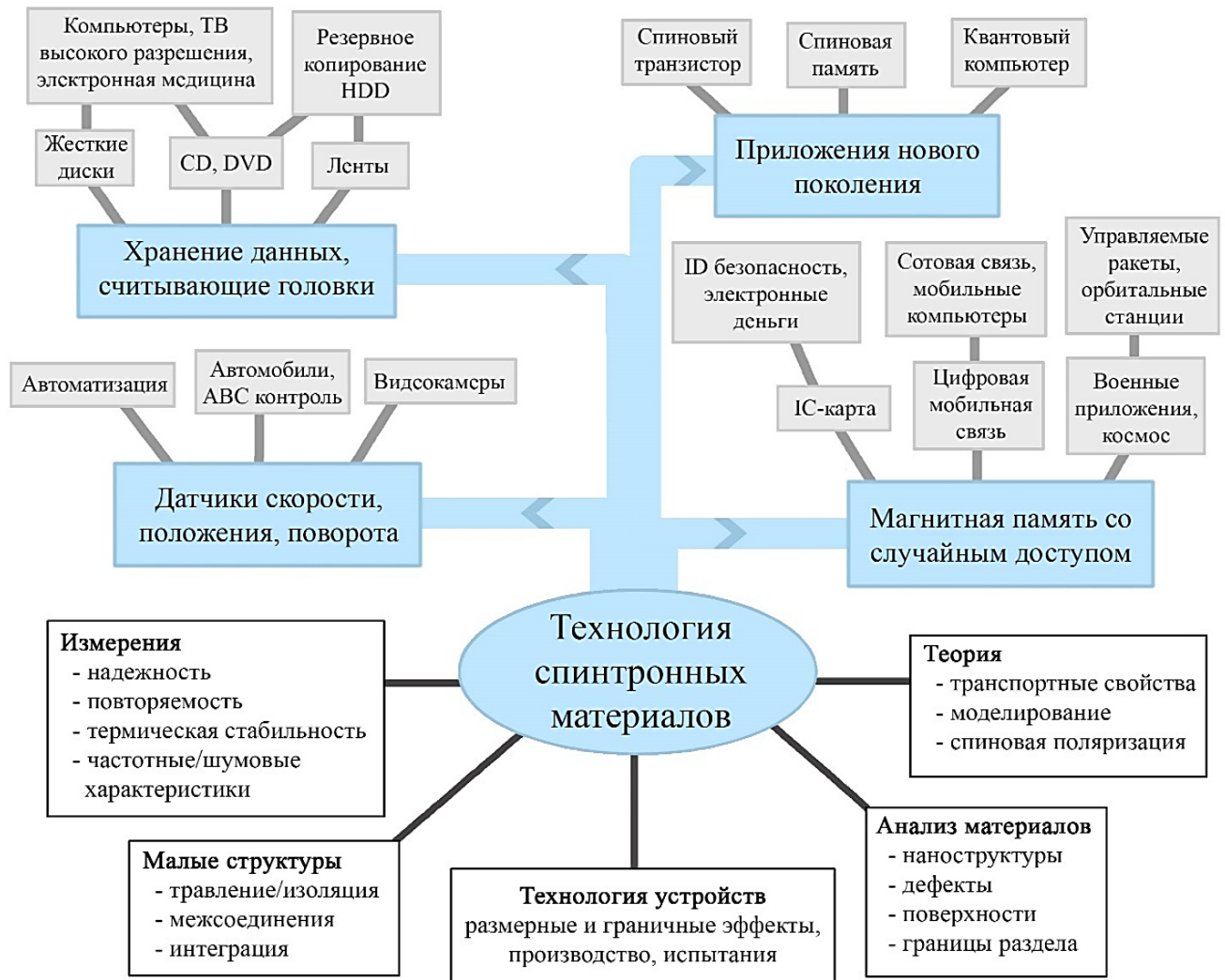


Рисунок 1.1 – Схема развития технологии спинтронных материалов [12]

В 2006 году в Японии была создана рабочая группа под председательством профессора Токийского университета *Я. Аракава* по изучению перспектив развития прикладных областей физики, основной задачей которой являлось проведение тщательной оценки последних достижений физики и создание объективных «дорожных карт» будущих технологий. На основании этих исследований *The Japan Society of Applied Physics* в марте 2008 года опубликован анализ перспектив развития спинтроники [13], одного из 19 отмеченных направлений, имеющих важное прикладное значение. Полученная технологическая карта спинтроники, представленная в приложении А (рисунок А.1), показывает ориентиры на ближайшие несколько десятилетий по следующим основным направлениям:

- получение контролируруемыми методами синтеза новых multifunctional материалов (диэлектриков, полуметаллов, термоэлектриков, магнитных суперсплавов) и устройств на их основе (спиновых транзисторов, спиновых вентилях), использующих спиновый ток;
- создание новых и усовершенствованных устройств записи, чтения и хранения информации (с объёмом памяти более 100 Тбит/дюйм²), основанных на эффекте ГМС, явлении туннельного магнитного перехода, а также других принципах;
- разработка устройств спиновой фотоники (спиновых фотодиодов, светодиодов);
- создание квантовых суперкомпьютеров (квантовых ретрансляторов, квантовой памяти, квантовых процессоров); в перспективе с использованием сложных кубитовых пар, а не спинов электронов.

В дополнение к описанным направлениям можно отнести [4]:

- разработку методики высокоскоростного переключения магнитного состояния (магнитного момента);
- создание спиновых магнитных сенсоров позиционирования и движения на основе эффекта ГМС и оптимизация их параметров (повышение чувствительности, стабильности, надёжности и подавление шумов) для применения в программируемых вентильных матрицах, авиационной и автомобильной электронике, системах управления и безопасности;
- создание спинового диода, в котором три ферромагнитных слоя разделены двумя слоями парамагнетика;
- разработку устройств когерентной квантовой спинтроники, размеры которых настолько малы, что квантовая когерентность волновой функции электрона сохраняется поперек устройства, связывая входящие и выходящие электрические сигналы.

Существует большое количество публикаций [14–22], отражающих перспективность научных исследований в области спинтроники, поэтому в рамках диссертационной работы нет необходимости подробнее освещать этот вопрос.

В настоящее время спинтроники разделяется на несколько подвидов: полупроводниковая, металлическая, органическая, сверхпроводниковая, молекулярная, квантовая и т.д. Они развиваются по общей схеме: эффекты → материалы → технология → устройства.

Полупроводниковая спинтроники является наиболее интенсивно развивающейся, поскольку направлена на решение ряда проблем современной микроэлектроники. *Полупроводниковая спинтроники* (ПС) – наука о сосуществовании зарядовых и спиновых степеней свободы в легированных полупроводниках и наноструктурах, методах синтеза этих материалов, а также создании приборов и устройств, использующих спиновые характеристики в полупроводниках [23]. Она вызывает особый интерес исследователей всего мира тем, что может сочетать достоинства полупроводников (управление током в полупроводнике электрическим потенциалом затвора, сочленение с оптическими элементами) с достоинствами магнитных материалов (управление током путём изменения распределения намагниченности в материале, энергонезависимость) [11]. К настоящему моменту ПС посвящено несколько обширных иностранных обзоров и книг [24–26]. В России, к сожалению, таких работ очень мало, что косвенно показывает неосведомлённость российских учёных о современном состоянии ПС и более медленном развитии отечественных исследований в этой области.

В обзоре *Д. Авсчалом* и *М. Флатте* [24] сообщается о проблемах ПС, её существующих и ожидаемых преимуществах. Кроме того, авторы представили краткую историческую справку о становлении ПС. Хронология экспериментальных открытий, заложивших основу ПС, показана на рисунке 1.2.

Сейчас ПС в основном сконцентрирована на изучении влияния дефектов, магнитных и немагнитных примесей на электронную структуру полупроводников, а также на изучении физико-химических свойств, которые важны для понимания природы различных эффектов и явлений (например, высокотемпературного ферромагнетизма), а также прогнозирования новых спинтронных материалов с требуемыми параметрами. Для практической

реализации материалы ПС должны удовлетворять, по крайней мере, четырём требованиям. Они должны:

- 1) обладать стабильностью свойств под действием внешних условий (давления, температуры, влажности);
- 2) обладать возможностью нанесения омических контактов;
- 3) иметь такое время спиновой когерентности, которое не приводит к разориентации спинов и потере информации;
- 4) обладать высокой подвижностью носителей заряда и быть ферромагнитными при комнатной температуре [27].

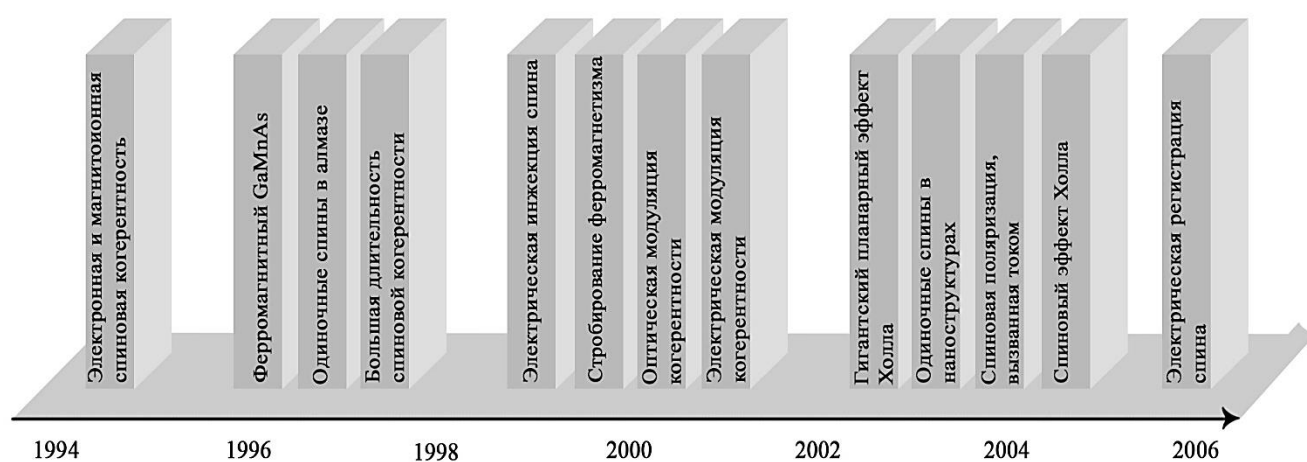


Рисунок 1.2 – Хронология основополагающих экспериментальных открытий полупроводниковой спинтроники (1994–2006 гг.) [24]

Одной из главных задач ПС является интеграция магнитных систем в полупроводниковую микроэлектронику. Для того чтобы создать эффективное устройство, которое использует и спин, и заряд электрона, необходим ферромагнетик, являющийся полупроводником. В большей степени требованиям, предъявляемым к материалам спинтроники, удовлетворяют *разбавленные магнитные полупроводники* (РМП) группы A^2B^6 (ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe). В связи с достаточно высокой растворимостью ионов (до нескольких десятков процентов), полупроводниковые соединения A^2B^6 являются перспективными для получения магнитных полупроводниковых материалов с высокими температурами Кюри, а также для управления их магнитными, электрическими и оптическими свойствами.

Широкозонный полупроводник – оксид цинка, обладающий большой энергией связи экситонов, является одним из наиболее интересных полупроводниковых материалов группы A^2B^6 для научных исследований. Уникальное сочетание существующих и потенциально возможных свойств тонких плёнок на основе ZnO открывают широкие перспективы их применения в новых спинтронных устройствах.

Согласно международной базе данных *Web of Science* (на 26.08.2016) в период с 1997 г. по 2016 г. по теме «тонкие плёнки ZnO» опубликовано 2925 статей с суммарным количеством цитирований – 83921. Следует отметить, что 1036 статей издано в последние несколько лет (2014–2016 гг.). Графики публикационной активности, представленные на рисунке 1.3, показывают рост количества статей и цитирований, что свидетельствует об *актуальности исследований* по указанной теме в России и за рубежом.

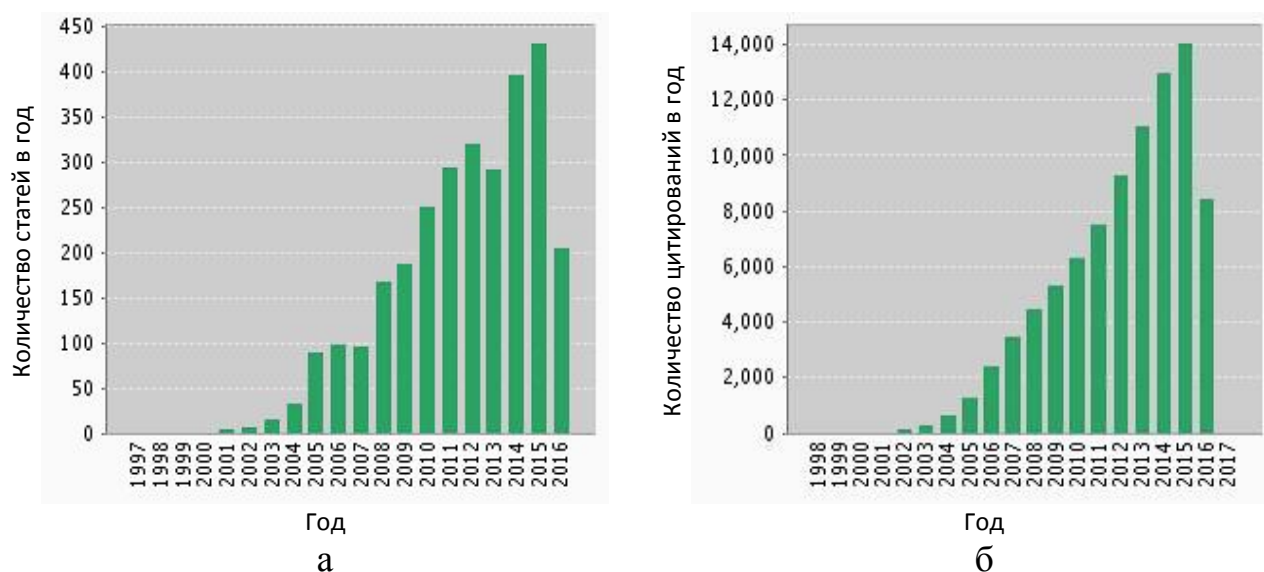


Рисунок 1.3 – Динамика публикационной активности по теме «тонкие плёнки ZnO»: количество опубликованных статей (а) и цитирований на них (б)

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, что дальнейшие научные исследования тонких плёнок ZnO откроют новые горизонты для практических применений, а полупроводниковая спинтроника на их основе может занять важнейшее место в науке и технологии XXI века.

1.2. Общая характеристика ZnO

Оксид цинка (ZnO) – перспективный функциональный полупроводник, обладающий уникальным сочетанием электрических, магнитных и оптических свойств, а также высокой технологичностью. Оксид цинка [28–31]:

- является прямозонным широкозонным полупроводником ($E_g = 3,37$ эВ при комнатной температуре);
- обладает большей среди полупроводников энергией связи экситона 60 мэВ (в сверхрешётках ZnO – 100 мэВ); для сравнения в GaN – 25 мэВ, в ZnSe – 20 мэВ;
- один из самых твёрдых материалов из полупроводников группы A^2B^6 ;
- при легировании позволяет достичь концентрации носителей заряда более 10^{20} см^{-3} и удельного сопротивления менее 10^{-3} – $10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$;
- обладает возможностью управления типом проводимости путём введения донорной или акцепторной примеси;
- в тонкоплёночном состоянии обладает высокой прозрачностью в видимой и ближней инфракрасной области спектра, чувствительностью к воздействию на поверхность различных газов и масштабируемостью (до 1 м^2);
- обладает высокой радиационной, химической и термической стойкостью;
- нетоксичен и распространён в земной коре.

Кристаллическая структура ZnO. Большинство полупроводников группы A^2B^6 кристаллизуются в структуру кубической цинковой обманки или гексагонального вюрцита, где каждый анион окружён четырьмя катионами, расположенных в углах тетраэдра, и наоборот [32].

Оксид цинка – полупроводниковое соединение группы A^2B^6 , химическая связь в котором имеет смешанный (частично ковалентный, частично ионный) характер (процент ионности равен 63).

Элементарная ячейка оксида цинка состоит из двух видов атомов [33]: цинка (Zn) и кислорода (O). ZnO может иметь следующие кристаллические структуры (рисунок 1.4):

- структура вюрцита (тип $B4$, $P6_3mc$, «тетраэдр»);
- структура кубической цинковой обманки или сфалерита (тип $B3$, $F\bar{4}3m$, «тетраэдр»);
- структура каменной соли – NaCl (тип $B1$, $Fm3m$, «октаэдр»).

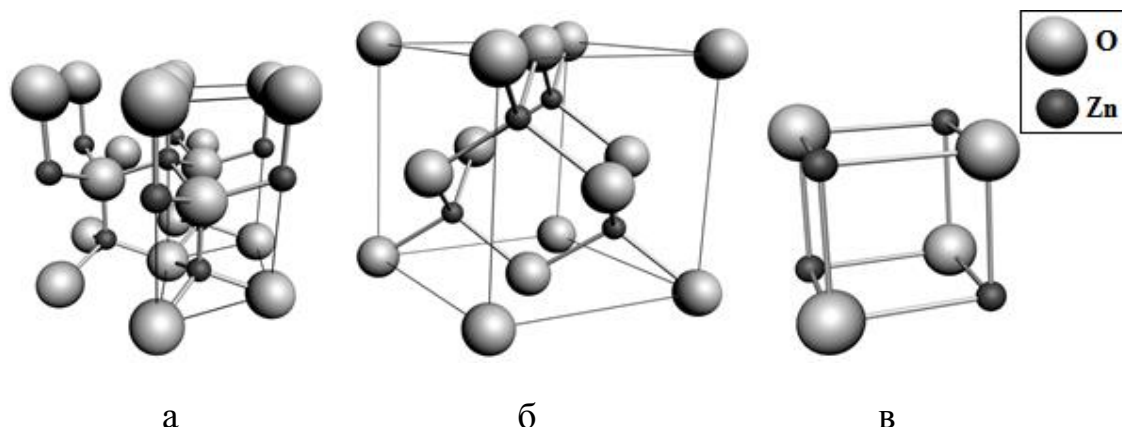


Рисунок 1.4 – Кристаллические структуры ZnO: а) структура вюрцита; б) структура кубической цинковой обманки; в) структура каменной соли [33]

Чаще всего оксид цинка кристаллизуется в термодинамически стабильную гексагональную структуру вюрцита, атомы кислорода в которой образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы цинка расположены в центрах тетраэдров, образованных атомами кислорода. У структуры ZnO отсутствует центр симметрии, поэтому кристаллы имеют полярную ось c , параллельную кристаллографическому направлению (001). В состоянии структуры цинковой обманки оксид может быть стабилен только при росте на кубических структурах (например, подложках Pt/Ti/SiO₂/Si, ZnS, GaAs/ZnS). Структура каменной соли ZnO образуется при относительно высоком давлении (выше 9,1 ГПа) путём фазового перехода из структуры вюрцита. Этот процесс характеризуется уменьшением объёма структуры на 17 % [34]. Тетраэдрическая координация атомов характерна для структур вюрцита и сфалерита (координационные числа Zn и O равны 4), а для структуры NaCl – октаэдрическая координация (координационные числа Zn и O равны 6).

Более подробно необходимо остановиться на структуре вюрцита, поскольку она является наиболее характерной для оксида цинка. Её изображение приведено

на рисунке 1.5. При нормальных условиях структура вюрцита ZnO имеет гексагональную ячейку с параметрами a (3,2475–3,2501 Å) и c (5,2042–5,2075 Å) [35–38]. Расстояние от Zn до O вдоль оси c несколько меньше ($l_{\text{Zn-O}(1)} = 0,190$ нм), чем до трёх остальных соседних атомов кислорода ($l_{\text{Zn-O}(2)(3)(4)} = 0,198$ нм). Для идеальной кристаллической структуры вюрцита значение отношения $c/a \approx 1,633$. Оно несколько превышает экспериментальные значения (c/a варьируется в интервале от 1,6018 до 1,6035), получаемые в результате рентгеноструктурного анализа, что связано с различием электроотрицательностей двух составляющих [39]. Рисунок 1.5 также показывает, что вюрцитный ZnO имеет слоистую структуру в плоскости, перпендикулярной оси c .

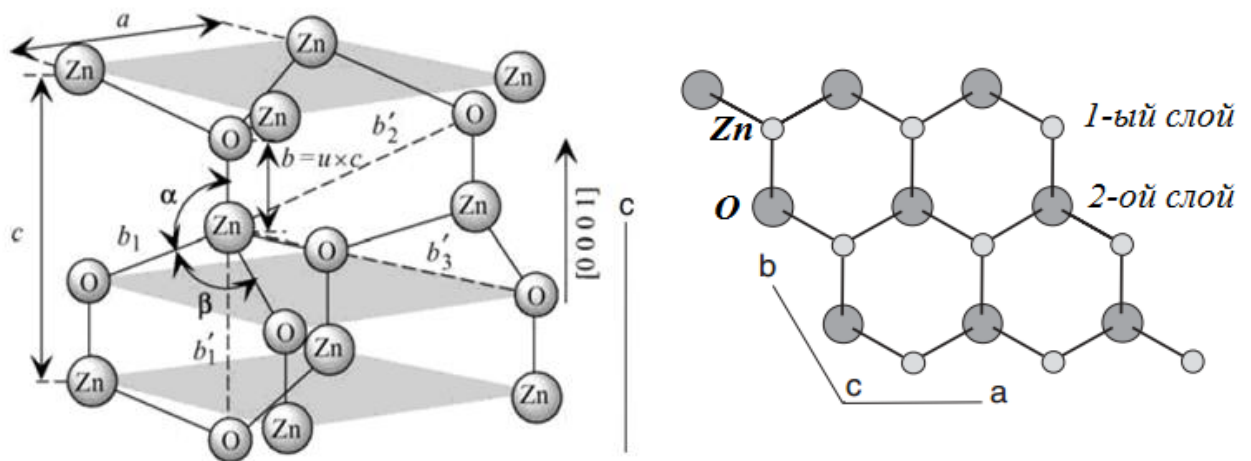


Рисунок 1.5 – Вюрцитная структура ZnO [30, 39]: a , c – постоянные решётки; u – параметр, выраженный через b/c ; α , β – углы связи; b'_1 , b'_2 , b'_3 – три вида расстояний до ближайших вторых соседних атомов; a , b , c – оси

Температурная зависимость изменения параметров элементарной ячейки ZnO со структурой вюрцита приведена на рисунке 1.6. Для температур ниже 200 К тепловое расширение решётки оксида цинка очень мало, а для температур выше 300 К параметры a и c линейно зависят от температуры, что означает, что продольные (α_{np}) и поперечные (α_{non}) коэффициенты температурного расширения постоянны. Линейные коэффициенты температурного расширения ZnO при комнатной температуре равны $\alpha_{np} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_{non} = 4,75 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что ниже, чем у In_2O_3 и SnO_3 , и несколько выше, чем у Si [30].

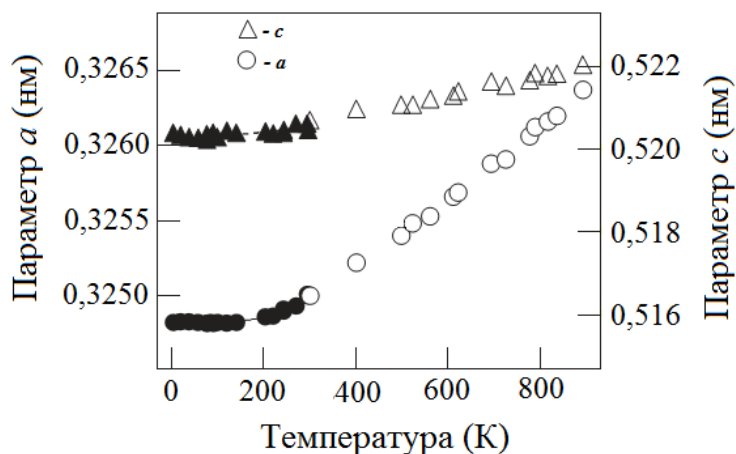
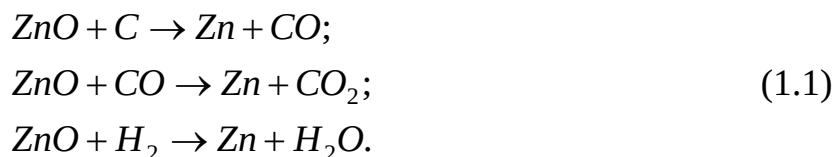


Рисунок 1.6 – Тепловое расширение вюрцитной структуры ZnO в температурном диапазоне 4–892 К (тёмные символы – до $T = 300$ К, светлые символы – после $T = 300$ К) [30]

Постоянные элементарной решётки в плёнках в зависимости от типа подложки и условий синтеза могут существенно отличаться от постоянных элементарной решётки объёмных тел [39].

Основные физико-химические свойства ZnO. Оксид цинка – амфотерное соединение, которое при нормальных температурах и атмосферном давлении плохо растворимо в воде [40]. В кислотах оксид цинка растворяется с образованием соответствующих солей, которые достаточно хорошо растворимы в воде. Как амфотерное соединение ZnO растворяется в щелочах, образуя различные цинкаты, причём его растворимость возрастает с увеличением концентрации щёлочи. Основные физические свойства оксида цинка следующие [40]: плотность – 5,78 г/см³; твёрдость по шкале Мооса – 4–5; диэлектрическая постоянная – 8,54; показатель преломления – 2,008; энтальпия образования ($\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$) – -83,17 ккал/моль; молярная теплоёмкость (25 °С) – 9,61 кал/(К·моль); теплопроводность – 54 Вт/(м·К); коэффициент линейного расширения – $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; растворимость в воде (25 °С) – $1,6 \cdot 10^{-6}$ г на 1 г H₂O.

При введении ZnO в шихту для проведения твердофазных реакций он мало реакционноспособен, поэтому взаимодействия с его участием требуют высоких температур. При нагревании до 1000 °С оксид цинка восстанавливается до металлического цинка углеродом, монооксидом углерода, водородом:



Оксид цинка сублимирует с разложением при температуре 1800 °С, температура его плавления равна 1969 ± 25 °С [41], 1975 ± 25 °С [30, 45].

ZnO имеет чисто-белый цвет и высокий коэффициент яркости (98–99 %). Он поглощает УФ–лучи особенно в области длин волн вблизи $\lambda = 360$ нм и обладает высокой фотохимической активностью.

Из-за большого числа природных точечных дефектов для нелегированного оксида цинка характерен электронный тип проводимости. В зависимости от условий получения материалов на основе ZnO величина их удельной электропроводности может варьироваться в пределах от 10^{-17} до 10^3 (Ом·см)⁻¹ [40] и в основном зависит от степени отклонения состава от стехиометрии. Примесное легирование позволяет улучшить проводимость и стабильность свойств материала.

Фазовая диаграмма Zn–O. Полная диаграмма состояний системы Zn–O ещё не построена [43]. Однако существует диаграмма состояния для конденсированной Zn–O системы при гидростатическом давлении 0,1 МПа, построенная в температурном диапазоне 200–900 °С (рисунок 1.7).

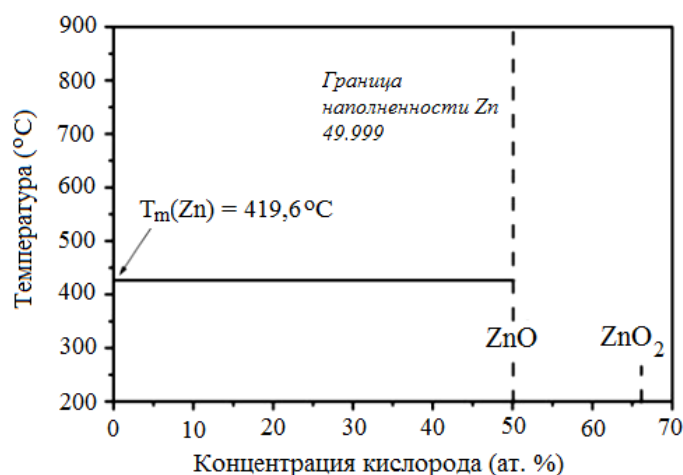


Рисунок 1.7 – Усечённая диаграмма состояний системы Zn–O при давлении 0,1 МПа; $T_m(\text{Zn})$ – температура плавления цинка [30]

Согласно литературным данным [30, 42], ZnO стабилен только при температуре выше 200 °С; ниже этой температуры возможно существование

только ZnO_2 (параметр $a = 0,4871$ нм). Температура плавления цинка составляет $419,6^\circ\text{C}$. Соединение ZnO имеет узкую область гомогенности. При изменении степени отклонения от стехиометрии ZnO меняет цвет от тёмно-красного при избытке цинка до светло-жёлтого при избытке кислорода. Авторы работы [44] определили положение границы области гомогенности в ходе электрохимических исследований и измерений эффекта Холла в интервале температур $700\text{--}1100^\circ\text{C}$ (рисунок 1.8).

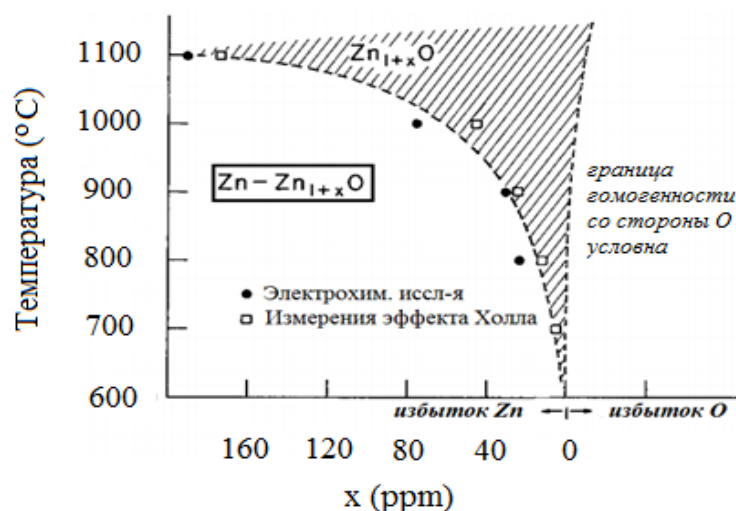


Рисунок 1.8 – Часть фазовой диаграммы $\text{Zn-Zn}_{1+x}\text{O}$, отражающая область гомогенности со стороны цинка [44]

Граница гомогенности со стороны кислорода изображена условно. Значения x в формуле Zn_{1+x}O были определены методом кулонометрии и путём измерения электропроводности и равны $5,9 \cdot 10^{-6}$ (при $t = 700^\circ\text{C}$), $3,9 \cdot 10^{-5}$ (при $t = 900^\circ\text{C}$) и $1,5 \cdot 10^{-4}$ (при $t = 1100^\circ\text{C}$) [42].

Зонная структура ZnO . Информация о зонной структуре полупроводников очень важна для определения и последующего улучшения их физических характеристик с целью увеличения эффективности различных устройств.

Впервые теоретические исследования зонной структуры полупроводников группы A^2B^6 (ZnO , ZnS , CdS , CdSe) были опубликованы в 1969 году У. Рёсслером [45]. У кристаллов A^2B^6 со структурой сфалерита зона проводимости является простой, её волновые функции в центре зоны Бриллюэна преобразуются по неприводимому представлению группы Γ_6 . Валентная зона расщеплена

вследствие спин-орбитального взаимодействия на две компоненты, имеющие симметрию Γ_8 и Γ_7 (рисунок 1.9). У кристаллов с решёткой типа вюрцита вследствие более низкой симметрии возникает дополнительное расщепление верхней компоненты валентной зоны на две подзоны Γ_9 и Γ_7 [46].

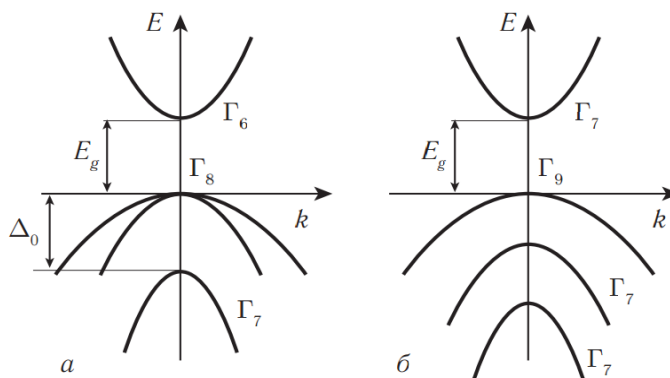


Рисунок 1.9 – Зонная структура кристаллов A^2B^6 : а) для решёток типа сфалерита; б) для решёток типа вюрцита [46]

К настоящему моменту существует множество теоретических методов (метод приближения локальной плотности [47], метод псевдопотенциала [48, 49], метод первых принципов [50, 51] и др.), которые позволяют получать диаграммы зонных структур оксида цинка, на качественном уровне хорошо согласующиеся с результатами экспериментов.

Описание первой зоны Бриллюэна оксида цинка структуры вюрцит, имеющей форму шестигранной призмы, приводится в работе Г. Цвикера [52]. Её изображение показано на рисунке 1.10.

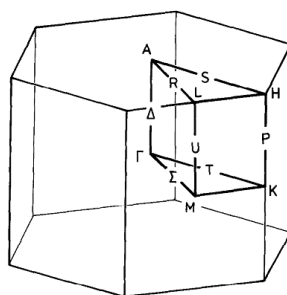


Рисунок 1.10 – Схема первой зоны Бриллюэна ZnO (вюрцит); линия Σ перпендикулярна плоскостям $(10\bar{1}0)$ в реальном пространстве [52]

В 1972 году в работе Р.А. Пауэлла [48] была приведена зонная структура вюрцитного оксида цинка, рассчитанная согласно теории псевдопотенциала

(рисунок 1.11 а). Спустя 35 лет *М. Гуано* и его коллегами [49] было улучшено описание валентной зоны за счёт использования поправок спин-орбитального взаимодействия и рассчитаны зонные структуры ZnO на основе эмпирических методов нелокального и локального псевдопотенциалов (рисунок 1.11 б). Зонные структуры *М. Гуано* и *Р.А. Пауэлла* имеют между собой хорошее согласование как по форме линий, так и по амплитуде. Максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости находятся в точке Γ , соответствующей значению квазиимпульса $k = 0$, что свидетельствует о том, что ZnO со структурой вюрцита является прямозонным полупроводником. Полосы в области энергий от -6 до 0 эВ соответствуют $2p$ -орбиталям кислорода.

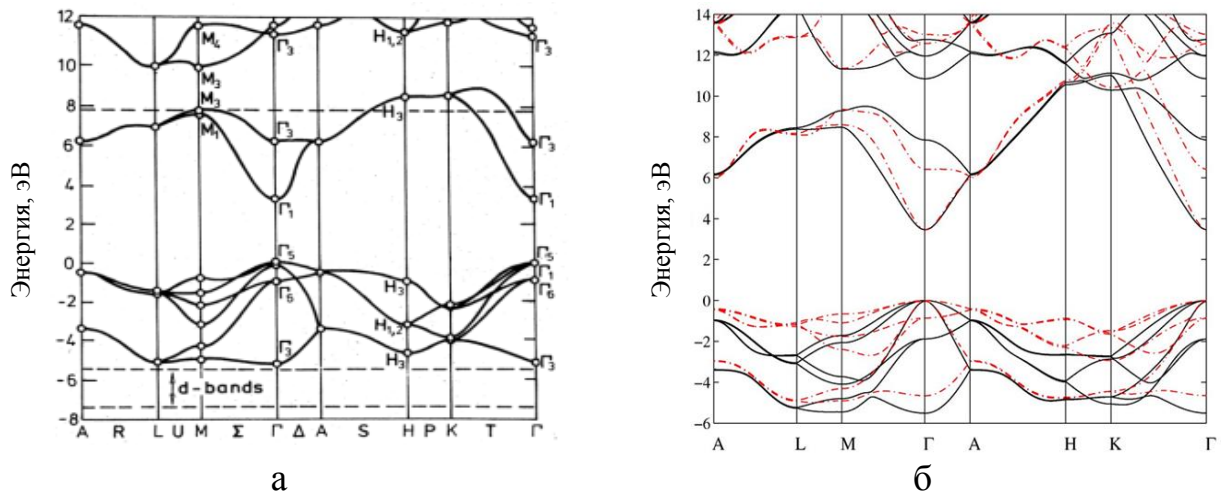


Рисунок 1.11 – Диаграммы зонной структуры ZnO (вюрцит) в $E(k)$ пространстве:
а) метод псевдопотенциала [48]; б) метод нелокального эмпирического псевдопотенциала (чёрные сплошные линии) и метод локального эмпирического псевдопотенциала (красные штрих-пунктирные линии) [49]

$Zn s$ - Or -взаимодействие определяет ширину запрещённой зоны оксида цинка со структурой вюрцита, которая при температуре 300 К находится в пределах от 3,1 до 3,6 эВ [53–55]. Принято считать, что наиболее точное значение ширины запрещённой зоны ZnO находится в диапазоне 3,34–3,4 эВ.

Также проводились расчёты зонных структур для других кристаллических структур оксида цинка: каменной соли и цинковой обманки [47, 50]. В работе *А. Шлайфе* [50] зонные структуры и плотности состояний (DOS) этих

полиморфов были определены при помощи теории функционала плотности с обобщёнными градиентными поправками (DFT–GGA). Результаты расчётов представлены на рисунке 1.12, на котором максимум валентной зоны выбран в качестве нулевой энергии.

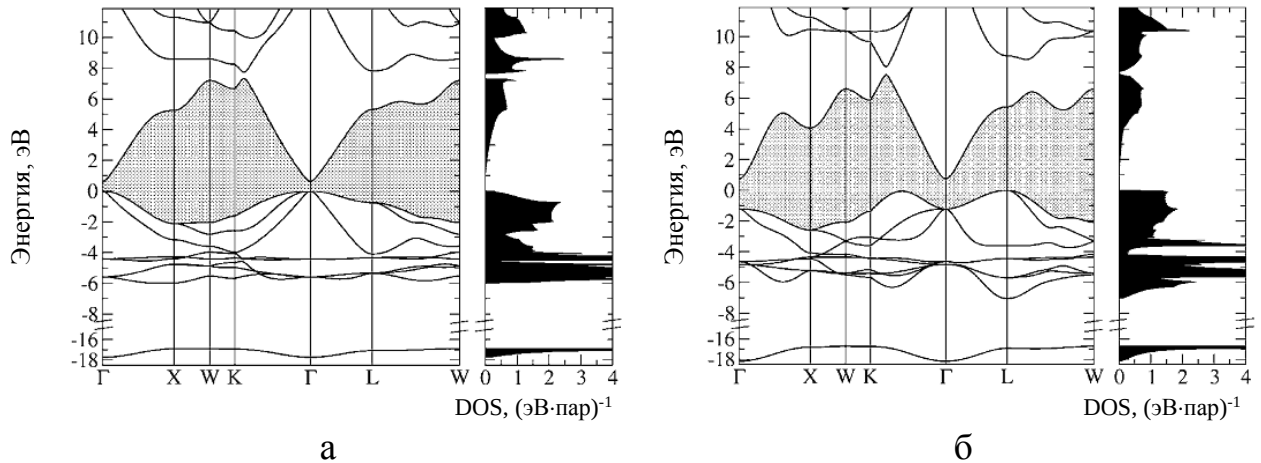


Рисунок 1.12 – Зонная структура в $E(k)$ пространстве и плотность состояний (DOS) ZnO, рассчитанные согласно DFT–GGA: а) структура цинковой обманки; б) структура каменной соли [50]

Для изучения зонной структуры ZnO также используются различные экспериментальные методы: дифракция медленных электронов [56], спектроскопия поглощения и отражения [57], фотоиндуцированное рентгеновское поглощение [58], рентгеновская фотоэмиссионная спектроскопия [59], фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением [52, 60] и межзонная магнитооптическая спектроскопия [61].

1.3. Тонкие плёнки: определение, классификация и применение

Физические процессы в тонких плёнках протекают иначе, чем в массивных материалах. В большинстве случаев теоретические модели, которые хорошо описывают процессы, протекающие в объёмном состоянии, становятся непригодными для описания тонкоплёночных материалов [62].

Определение. В настоящее время общепринятого определения тонкой плёнки не существует. Обобщая терминологию нескольких литературных источников [62, 63], определение можно сформулировать следующим образом:

тонкая плёнка – слой связанного конденсированного вещества толщиной от нескольких монослоёв до 1 мкм, нанесённый на подложку и представляющий термодинамически стабильную или метастабильную часть гетерогенной системы, занимающей промежуточное положение между отдельными молекулами (макромолекулами) и объёмными компонентами твёрдого тела. Слои вещества толщиной от 1 до 100 мкм называют толстыми плёнками, покрытиями или фольгой.

Тонкоплёночные системы имеют *два основных отличительных признака*:

1. *размерный фактор*, заключающийся в гиперболическом характере изменения фактора дисперсности $f_{дисп}$ ($f_{дисп} = \frac{S}{V}$), от размера;

2. *фактор гетерогенности* (фактор среды), заключающийся в существовании в твёрдых телах большей по сравнению с жидкими телами удельной поверхностной энергии, что обусловлено более прочными межатомными и межмолекулярными связями [62, 64].

Классификация. Тонкие плёнки условно могут быть классифицированы по следующим признакам [62–64]:

1. *По агрегатному состоянию вещества*: жидкие плёнки, находящиеся на поверхности жидкости (плёнки Ленгмюра); жидкие плёнки на твёрдой поверхности (плёнки Ленгмюра–Блоджетт); твёрдые плёнки на твёрдой поверхности.

2. *По толщине*: ультратонкие (0,1–10 нм) и просто тонкие (0,01–1 мкм).

3. *По способу получения*: естественные (появляются на границе раздела фаз) и искусственные (полученные физическими или химическими методами).

Авторами работы [62] составлена классификация твердофазных тонких плёнок, полученных искусственным путём. В основу этой классификации положены несколько признаков: по зонной модели твёрдого тела; по составу; по микро- и макроструктуре (рисунок 1.13). Гетероструктуры, сверхрешётки и другие структуры создаются на основе тонких полупроводниковых плёнок (П). Диэлектрические (Д) часто выступают в качестве изолирующих покрытий, а

металлические (М) – в качестве проводников в электронных изделиях. В настоящее время всё большее применение находят многослойные плёнки, полученные чередованием различных слоёв (М–Д–М, Д–Д, П–П, П–М и др.).

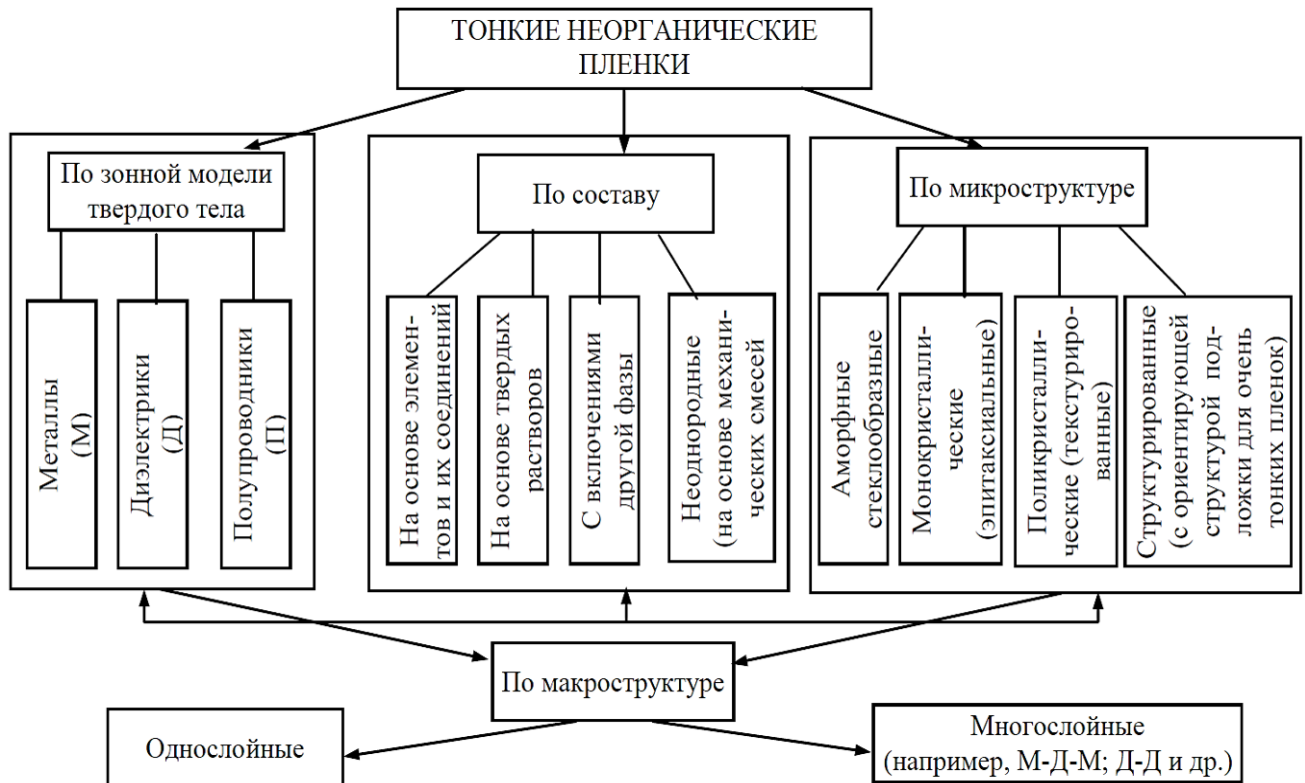


Рисунок 1.13 – Классификация твердофазных тонких плёнок, полученных искусственным методом [62]

4. *По однородности строения:* сплошные, дендритного типа, керамические, гранулированные, пористые и островковые.
5. *По размерности:* трёхмерные, квазидвумерные (слоистые), квазиодномерные (цепочечные), квазинульмерные (островковые).
6. *По внутренним химическим связям:* с металлическими, ковалентными, водородными, ионными и другими связями.

Применение. Тонкоплёночные материалы играют важную роль в современной технике. Наиболее широкое применение они находят в микро-, нано- и оптоэлектронной технике, электротехнике, светотехнике, космической технике, машиностроении и строительной индустрии [65–67]. Тонкие плёнки активно используются в качестве защитных, коррозионностойких, декоративных, фильтрующих, просветляющих и отражающих покрытий.

Оксидные тонкие плёнки представляют собой важную группу материалов для оптических покрытий различного назначения. Они обладают высокой механической прочностью и химической стабильностью [62].

В настоящее время требования, предъявляемые к новым и существующим тонким плёнкам, возрастают, что обусловлено потребительской способностью быстро развивающихся областей промышленности. Основными требованиями являются следующие [62]: однородность плёнки по толщине и составу; хорошая механическая прочность; высокая температурная и радиационная стойкость; сохранение свойств и структуры во времени; согласованность параметров кристаллических решёток тонкой плёнки и подложки; хорошая адгезия материала плёнки к материалу подложки; возможность создания необходимого рельефа поверхности плёнки; возможность синтеза экономичными методами и малая стоимость материала плёнки.

1.4. Механизмы эпитаксиального роста тонких плёнок

Механизм роста плёнок зависит от нескольких факторов: условий роста, материала и структуры подложки, метода получения.

Формирование тонких плёнок на поверхности подложек происходит в две стадии [68]:

1 стадия – образование критических зародышей, способных к последующему росту;

2 стадия – разрастание критических зародышей и, как следствие, образование сплошной плёнки.

В 1928 г. термин «эпитаксия» был предложен французским исследователем *М.Л. Руайе* для описания явления ориентированного нарастания кристаллов друг на друга. *Эпитаксия* – процесс получения монокристаллических (эпитаксиальных) слоёв вещества на подложке, при котором кристаллографическая ориентация слоёв повторяет ориентацию подложек [63]. Существует несколько видов эпитаксиального роста:

– Гомоэпитаксия (автоэпитаксия) – эпитаксия, при которой эпитаксиальный слой и подложка сходны по химическому составу и отличны по содержанию примесей. При когерентном срастании зародыш растёт, полностью повторяя ориентацию подложки, а при некогерентном – зародыш растёт с небольшой разориентацией по отношению к кристаллографической ориентации подложки, что приводит к появлению различных дефектов решётки.

– Гетероэпитаксия – эпитаксия, при которой слой вещества и подложка отличаются по химическому составу и кристаллической структуре.

– Диатаксия – искусственная эпитаксия, при которой плёнка синтезируется на аморфной подложке с искусственно созданным микрорельефом.

Одним из главных различий между гомо- и гетероэпитаксиальными плёнками является соответствие параметров решёток плёнок и подложек [69]. Параметр рассогласования p (несоответствия между решетками) определяется формулой:

$$p = \frac{a_s - a_f}{a_f}, \quad (1.2)$$

где a_s – постоянная недеформированной решётки подложки, м; a_f – постоянная недеформированной решётки плёнки, м. Если параметр рассогласования положителен, плёнка растянута, и наоборот, если отрицателен, плёнка сжата.

Кроме раскрытия термина «эпитаксия» *М.Л. Руайе* сформулировал правило, согласно которому эпитаксиальный рост возможен лишь тогда, когда срастающиеся кристаллы имеют одинаковый тип химической связи и являются изоструктурными с расхождением периода решёток не более, чем на 15 %. Позднее было доказано, что даже при рассогласовании $p = 90\text{--}100\%$ возможно эпитаксиальное сращивание кристаллов различной симметрии, но со значительным количеством дефектов.

В деформированных плёнках возникает энергия упругой деформации E_s :

$$E_s = 2\mu_f \left(\frac{1+\vartheta}{1-\vartheta} \right) \varepsilon_n^2 Sd, \quad (1.3)$$

где μ_f – модуль сдвига плёнки, Па; $\mathcal{P}$ – коэффициент Пуассона ($\mathcal{P} < 0,5$ для большинства материалов); ε_n – продольная (или поперечная) деформация; d – толщина плёнки, м; S – площадь поверхности, м². Энергия упругой деформации E_s может как накапливаться, деформируя плёнку и подложку, когда несоответствие решёток мало, так и релаксировать, образуя дислокации, когда несоответствие велико.

На рисунке 1.14 схематично показано гомоэпитаксиальная плёнка, имеющая с подложкой совпадающие параметры решёток, напряжённая и релаксированная гетероэпитаксиальные структуры.

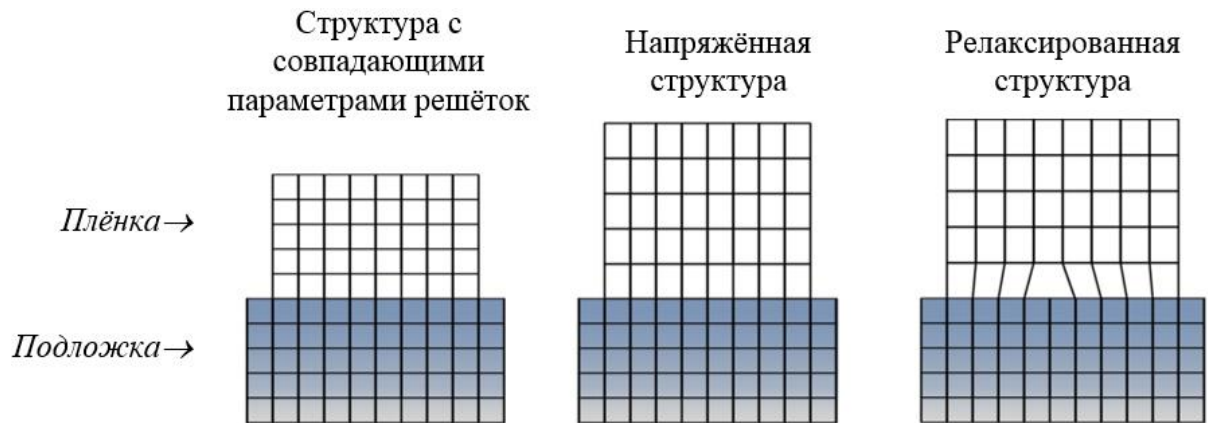


Рисунок 1.14 – Схематическое изображение гомоэпитаксиальной плёнки, напряжённых и релаксировавших гетероэпитаксиальных структур

Взаимодействие между эпитаксиальной плёнкой и подложкой играет важную роль в процессах нуклеации и дальнейшего роста плёнки [69]. На феноменологическом уровне существуют три механизма нуклеации плёнок на идеальных подложках, различающихся по величине изменения поверхностной энергии системы ΔE :

$$\Delta E = 2E_{св} - E_{адг}, \quad (1.4)$$

где $E_{св}$ – энергия связи между атомами плёнки и подложки, Дж; $E_{адг}$ – свободная энергия адгезии (сцепления), Дж. Рассмотрим эти механизмы:

1. механизм Фольмера–Вебера (*островковый рост*) – рост, который приводит к слиянию островков с образованием сплошной плёнки (компоненты наращиваемого вещества сильнее связываются друг с другом, чем с подложкой

($\Delta E > 0$), что обусловлено слабым смачиванием и слабой адгезией между плёнкой и подложкой);

2. механизм Франка–Ван-дер-Мерве (*послойный рост*) – рост, при котором сплошной монослой формируется до того, как начинается осаждение второго слоя (ростовые элементы значительно сильнее связываются с подложкой, чем друг с другом ($\Delta E < 0$), что связано с полным смачиванием и сильной адгезией между плёнкой и подложкой);

3. механизм Странски–Крастанова (*островково-послойный рост*) – комбинация послойного и островкового роста, которая обусловлена существенным несоответствием параметров плёнки и подложки ($\Delta E < 0$ свойственно для первых слоёв, а $\Delta E > 0$ – для трёхмерных островков).

На рисунке 1.15 эти режимы схематически проиллюстрированы.

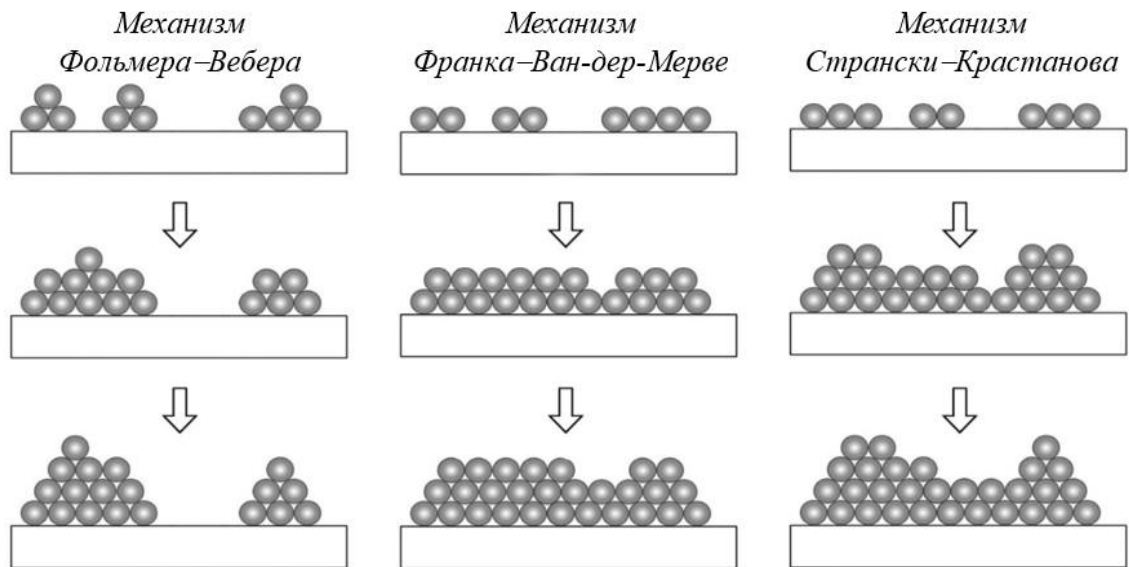


Рисунок 1.15 – Основные механизмы роста плёнок на идеальных подложках

Иногда рассматривают ещё один механизм эпитаксиального роста – *статистическое осаждение* [70], при котором атомы осаждаемого вещества располагаются на поверхности согласно распределению Пуассона случайно.

Следует отметить, что все описанные выше механизмы нуклеации применимы для описания процесса формирования как монокристаллических, так и поликристаллических и аморфных слоёв. Кроме того, они могут быть реализованы в различных методах получения тонких плёнок.

1.5. Методы получения тонких плёнок. Импульсное лазерное осаждение

Существует многообразие методов получения тонкоплёночных материалов: вакуумтермические, электрохимические, термохимические, плазмохимические и газохимические методы, сопровождаемые реакциями окисления, восстановления, разложения, замещения и обмена, а также процессами превращений (фазовых, полиморфных и поляризационных) [62]. Все эти методы можно условно разделить на четыре группы [63]: физические, химические, механические и керамические методы. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, а выбор одного из них зависит от конкретной задачи, стоящей перед исследователем.

Одними из простых в реализации методами получения оксидных плёнок являются *методы высокотемпературного и электрохимического окисления* металлов. Интерес к ним в последние годы значительно возрос в связи с их совместимостью с базовыми процессами производства интегральных микросхем, а также возможностью синтеза материалов большой площади.

Ранее нами были получены оксидные плёнки Cu_2O и CuO при *высокотемпературном отжиге* ($t = 800; 900\text{ }^\circ\text{C}$) *медной пластины* в потоке кислорода, варьируя время выдержки [71]. При закалке образцов в дистиллированной воде окалина отделялась от металлической меди и исследовалась. Результаты магнитных измерений окалины будут приведены далее (рисунок 1.18).

Кроме того, в работе [72] нами показана возможность получения плёнок оксида цинка *методом электрохимического окисления металлического цинка* в водном растворе хлорида калия при различных напряжениях. Электрохимическая ячейка была трёхэлектродной и представляла собой кварцевую колбу ёмкостью 500 мл с электролитом. В качестве анода использовался цинковый электрод, в качестве катода – платиновая пластинка. Платиновый электрод сравнения подводился к рабочему электроду как можно ближе, чтобы уменьшить омические потери. Схема установки для электрохимического окисления металлического цинка и снимок процесса окисления представлены на рисунке 1.16 *а, б*. Анализ

вольтамперных кривых с линейной развёрткой потенциала и хроноамперометрических зависимостей показал, что окисление в 0,1 М растворе KCl при напряжении 7,5 В позволяет получать сплошные устойчивые плёнки ZnO на металлическом цинке. В правой части металлографического снимка, представленного на рисунке 1.16 в, отчетливо видна сплошная плёнка ZnO толщиной несколько мкм, образовавшаяся путём объединения «островков» ZnO, как показано в центре снимка.

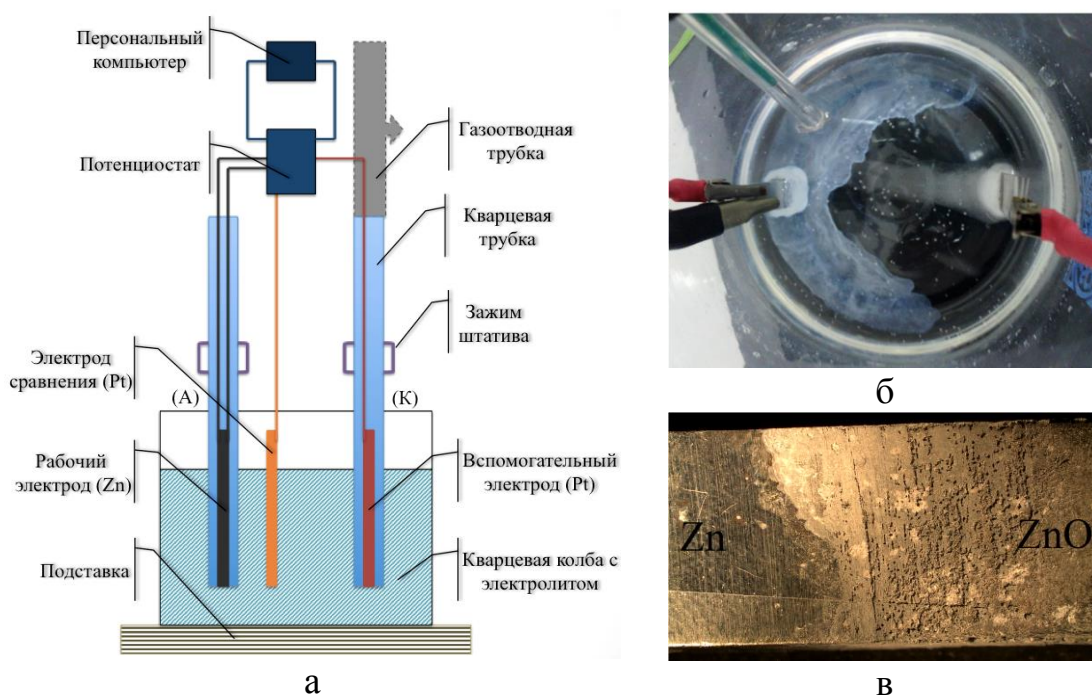


Рисунок 1.16 – Электрохимическое окисление металлического цинка:

а) схема установки; б) трёхэлектродная электрохимическая ячейка (вид сверху) спустя 4 мин от начала процесса окисления в 0,1 М растворе KCl при напряжении 7,5 В; в) металлографический снимок на границе плёнка ZnO–цинковый электрод

Несмотря на описанные достоинства *методов высокотемпературного и электрохимического окисления*, существенным их недостатком является невозможность строгого контроля параметров кристаллической структуры, толщины плёнок, а также концентрации легирующих элементов, что является важным для материалов полупроводниковой спинтроники.

Поиск эффективного метода легирования тонких оксидных плёнок также проводился. В нашей работе [73] легирование осуществлялось электрохимическим путём (*методом циклической вольтамперометрии*) в

трёхэлектродной электрохимической ячейке, где в качестве рабочего электрода выступала тонкая плёнка оксида индия–олова (ИТО) толщиной 200 нм, противoeлектродом – платиновый электрод, а электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод. В качестве электролита использовался раствор, содержащий 5 моль/л AlCl_3 и 100 моль/л KCl . Несмотря на улучшение транспортных и оптических параметров тонких плёнок ИТО, установлено, что даже после 30 циклов вольтамперометрии катионы алюминия внедряются в их структуру не на всю глубину (согласно РФЭС алюминий отсутствует на глубине 160 нм). Таким образом, *метод циклической вольтамперометрии* не позволяет быстро осуществить легирование тонких оксидных плёнок равномерно по всему их объёму. Необходимо использование более эффективного метода легирования.

Всех недостатков описанных методов синтеза и легирования оксидных материалов удастся избежать при использовании одного из лучших физических методов контролируемого синтеза (легирования) – *импульсного лазерного осаждения*. Опишем его особенности, достоинства и недостатки для получения тонких плёнок.

Импульсное лазерное осаждение (анг. – *pulsed laser deposition*), ИЛО – физический метод получения тонких плёнок, многослойных гетероструктур и покрытий на основе металлов, полупроводников, диэлектриков, сверхпроводников, полимеров путём конденсации в вакууме на поверхности подложки продуктов взаимодействия импульсного лазерного излучения с материалом мишени.

Механизм формирования плёнок методом ИЛО заключается в следующем (рисунок 1.17): импульсное лазерное излучение, попадая через оптическое окно вакуумной камеры на поверхность вращающейся твёрдой мишени, приводит к быстрому испарению её вещества (лазерной абляции) и образованию плазменного факела, обладающего высокой энергией, из которого затем вещество конденсируется на подложку, закреплённую на нагреваемом держателе. В реальности ИЛО сопровождается сложными физическими процессами, которые условно можно разделить на отдельные стадии: абляция, образование и рассеяние

плазменного факела (продуктов абляции), зародышеобразование и рост плёнки [74]. Стадии ИЛО зависят от температуры подложки, давления в вакуумной камере, плотности энергии на мишени, длины волны лазерного излучения, длительности импульса, а также от материала мишени.

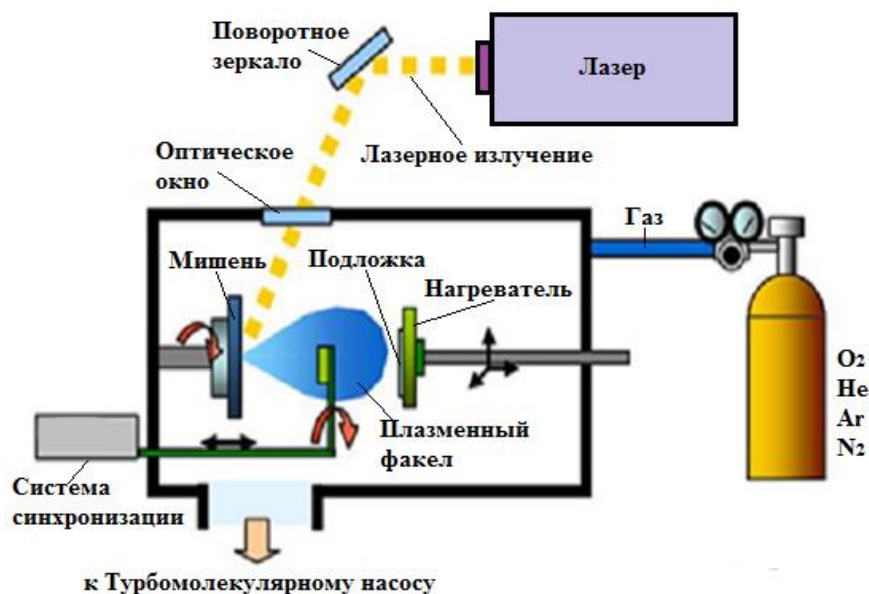


Рисунок 1.17 – Схема установки для импульсного лазерного осаждения

В работе *М. Стриковски* [75] показано, что оптимальная скорость для роста плёнок высокого качества должна составлять около $1 \text{ \AA}/\text{имп}$, что довольно близко к реальным значениям скоростей (от $0,1$ до $1 \text{ \AA}/\text{имп}$). Многочисленные исследования влияния параметров процесса ИЛО на скорость формирования плёнок ZnO [76–78] показали, что температура подложки является одним из наиболее важных параметров синтеза. Обнаружено, что при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ достигается максимальная скорость роста плёнок ZnO для широкого диапазона давления буферного газа (10^{-5} – 10^{-1} Торр).

Для лазерной плазмы, индуцированной наносекундными лазерными импульсами, характерна мощность ввода энергии от 10^7 до 10^{13} Вт, при этом плотность мощности падающего лазерного излучения может превышать 10^{20} Вт/см^2 . ИЛО широко используется для синтеза тонких плёнок на основе ITO [79], VO₂ [80], TiO₂ [81], MoS₂ [82], а также ZnO [76–78, 83–85].

Преимуществами ИЛО являются: высокое качество осаждаемых плёнок; возможность синтеза ультратонких плёнок ($0,3$ – 10 нм); высокая степень

соответствия стехиометрии формируемых плёнок составу мишени (конгруэнтность испарения многокомпонентной мишени); высокая морфологическая однородность формируемых плёнок; относительно низкая температура формирования плёнок (высокая подвижность частиц на подложке); высокая скорость осаждения для тонкоплёночных методов и практически полное отсутствие загрязнений плёнки компонентами материалов камеры.

Недостатком лазерного метода является возможность загрязнения плёнки твёрдыми частицами и каплями расплава материала мишени при высоких скоростях осаждения. Известно, что некоторые микрочастицы обладают большой энергией, поэтому при попадании на плёнку они в значительной степени ухудшают морфологию поверхности и приводят к структурным дефектам [86].

Для устранения главного недостатка метода ИЛО применяются:

1. сепараторы (экраны, диски), расположенные между мишенью и подложкой и задерживающие микрокапли, летящие по прямой («баллистические» микрочастицы) [86–89];
2. скрещенные лазерные пучки, направленные в две мишени и расположенные под углом друг к другу так, что образующиеся факелы пересекаются на середине пути между мишенями и подложкой [90, 91];
3. испарение микрочастиц, содержащихся в плазменном факеле, порождаемом одним лазером, под действием излучения другого лазера [92, 93].

В диссертационном исследовании использовался первый метод устранения частиц и микрокапель, распространяющихся в процессе ИЛО.

Лазеры, используемые для осаждения тонких плёнок. Впервые в 1965 г. *Х. Смитом* и *А. Тёрнером* с помощью импульсного лазера был успешно осуществлен конгруэнтный перенос вещества из мишени для получения плёнок полупроводников и диэлектриков [94]. Спустя 4 года *Х. Шварзем* и *Г. Тоуртеллотте* с использованием импульсного лазерного пучка были получены плёнки SrTiO_3 и BaTiO_3 [95].

Механизм взаимодействия импульсного лазерного излучения с твёрдым телом главным образом зависит от длины волны, длительности и энергии

одиноким импульсом. Именно достаточно малая длина волны способствует поглощению основной части энергии в тонком приповерхностном слое мишени. В противном случае при абляции с большой длиной волны излучения может происходить вскипание более глубоких слоёв мишени и выброс большого количества крупных частиц вещества, которые, попадая на поверхность плёнки, негативно влияют на её морфологию и другие свойства. Продолжительность импульса должна быть настолько короткой, чтобы не позволить поверхности мишени сильно разогреться и, как следствие, изменить стехиометрию компонентов из-за выброса крупных частиц. С другой стороны, импульс должен быть достаточно длительным, чтобы произошла передача необходимого количества энергии в плазму. Энергия импульса определяет размер пятна, т.е. объём материала, подвергнутого лазерной абляции за один импульс. Важно учитывать, что смена одного из параметров лазера может приводить к необходимости изменения других параметров установки по осаждению [73].

Лазеры, используемые для ИЛО, многообразны и отличаются по длинам волн излучения, пролегающих в диапазоне от середины инфракрасной области (например, CO₂-лазеры, $\lambda = 10,6$ мкм) через ближнюю инфракрасную и видимую область (Nd-YAG с фундаментальной гармоникой $\lambda_1 = 1064$ нм и второй гармоникой $\lambda_2 = 532$ нм) до ультрафиолетовой области спектра (XeF-лазер, $\lambda = 351$ нм; XeCl-лазер, $\lambda = 308$ нм; KrF-лазер, $\lambda = 248$ нм; KrCl-лазер, $\lambda = 222$ нм, ArF-лазер, $\lambda = 193$ нм; F₂-лазер, $\lambda = 157$ нм) [71]. Для ИЛО длительность импульса лазера обычно составляет 6–50 нс, частота – 1–10 Гц, а плотность потока – 0,5–5 Дж/см².

В последние годы наибольшее распространение получили эксимерные (импульсные монохроматические) лазеры: XeF, XeCl, KrF, KrCl и ArF, в которых активной средой являются нестабильные возбуждённые состояния химических соединений инертных газов. После снятия возбуждения эти соединения распадаются. Инициирование реакций, приводящих к появлению эксимеров, осуществляется путём разогрева газовой смеси пучком электронов электрического разряда либо, так называемой, «ядерной» накачки (использования

нейтронов ядерного реактора для образования в рабочем объёме высокоэнергетичных ионов, которые затем сами инициируют необходимые реакции). Для эксимерных реакций характерно высокое значение «внутреннего» КПД, т.е. выхода лазерного излучения по отношению к вложенной в активную среду энергии, который достигает 50 %. Но полный КПД системы составляет не более 5–10 % [96].

Следует отметить, что масса вещества, испарённого за один импульс с поверхности мишени, практически не зависит от интенсивности лазерного излучения. Поэтому по количеству лазерных импульсов возможен контроль толщины плёнки с высокой точностью (менее одного атомарного слоя). При стандартных параметрах процесса ИЛО за один импульс вырастает $\sim 0,1$ монослоя [97].

При выполнении диссертационной работы использовались установки для ИЛО плёнок, оснащенные KrF–лазером ($\lambda = 248$ нм). Этот лазер обладает высокими выходными параметрами: $\nu = 2\text{--}10$ Гц, $\tau = 15\text{--}25$ нс, $E = 0\text{--}400$ мДж. По мощности, КПД и выходной энергии KrF–лазер превосходит многие лазеры видимого и ультрафиолетового диапазонов [98].

Подложки для осаждения тонких плёнок. Подложка – объект, предназначенный для фиксации плёнки и оказывающий заметное влияние на её характеристики [63].

«Идеальная» подложка должна иметь атомно-гладкую поверхность и малое количество дефектов (трещин, пор), обладать гидрофобностью, достаточной твёрдостью, стойкостью к воздействию химических реагентов, температуры, механических напряжений и истиранию. Рассмотрим основные материалы подложек:

1. *стеклянные подложки*: натрий–кальциевые (67,7 % SiO_2 ; 15,6 % Na_2O ; 5,6 % CaO ; 4 % MgO и др.), боросиликатные (80,5 % SiO_2 ; 12,8 % B_2O_3 ; 4,1 % Na_2O и др.), алюмосиликатные (61,5 % SiO_2 ; 18,7 % Al_2O_3 ; 8,2 % MgO ; 11,4 % CaO и др.), плавленый кварц (99,5 % SiO_2 и др.);
2. *керамические подложки*: Al_2O_3 , BeO, BaTiO_3 , MgSiO_2 и др.;

3. *монокристаллические подложки*: Al_2O_3 , Si, SiC, ITO и др., которые обладают кристаллографическими параметрами и ориентацией, близкими к параметрам осаждаемых плёнок;

4. *металлические подложки*: W, V, Ta, Cu, Au, Pt, Ag, Pd и др. (благородные металлы в качестве подложек используют для уменьшения вероятности протекания химических реакций между плёнкой и подложкой);

5. *полимерные подложки*: фторопласт (тефлон), полистирол, нейлон, полиэтилен и др..

Для уменьшения деформаций и плотности дислокаций *в тонких плёнках на основе ZnO* наиболее предпочтительными являются монокристаллические подложки, согласованные по параметрам кристаллической решётки [32]. Для гетероэпитаксиального роста ZnO обычно используют сапфировые подложки преимущественно (0001) и $(11\bar{2}0)$ ориентаций. Кроме того, тонкие плёнки на основе ZnO выращивают на Si, SiC, ITO, NaCl, CaF_2 , GaAs, InP, LaNbO_3 , SrTiO_3 и ScAlMgO_4 подложках [32].

Сапфировые подложки. В настоящее время сапфир является одним из основных материалов для изготовления подложек электронного применения, поскольку его кристаллическая решётка позволяет получать полупроводниковые (эпитаксиальные) плёнки (GaN, Si, AlGaN, ZnO) на его поверхности с хорошими рабочими характеристиками.

Сапфир, представляющий собой монокристаллический оксид алюминия, имеет гексагональную структуру с параметрами кристаллической решётки $a = b = 0,477$ нм, $c = 1,304$ нм [99]. Он обладает химической инертностью и высокой износостойкостью (в 8 раз выше, чем у стали). *Основные свойства сапфира следующие*: плотность – $3,98$ г/см³; твёрдость по Моосу – 9; предел прочности на разрыв – 400 МПа (25 °C), 275 МПа (500 °C), 345 МПа (1000 °C); коэффициент трения – $0,1$; температура плавления – 2050 °C; удельная теплоёмкость – 105 Дж/(кг·K) (91 K), 761 Дж/(кг·K) (291 K); удельное сопротивление – 10^{16} Ом/см (25 °C), 10^{11} Ом/см (500 °C), 10^6 Ом/см (1000 °C). В воде сапфир не растворим. Его растворимость в кислотах отсутствует до 300 °C, в щелочах – до 800 – 1000 °C, в расплавах металлов – до 800 °C [99, 100].

Сапфир бывает природным и синтетическим. Последний получают ориентированным вытягиванием по методу Чохральского. Монокристаллический сапфир имеет ряд преимуществ по сравнению с поликристаллическим. Этот диэлектрик более однороден по своим свойствам, имеет высокую плотность. Его поверхность может быть обработана до высокой чистоты. Поэтому сапфир применяют в тех случаях, когда необходимы высокое разрешение и наибольшая однородность электрических свойств синтезируемых материалов [101].

Благодаря сочетанию определённых кристаллографических, физических и химических свойств материала, *сапфировые подложки*: обладают высокой степенью твёрдости и прочности (устойчивы к высокому давлению, к царапанию большинством материалов и изгибам); устойчивы к агрессивным средам и высоким температурам; имеют высокую чистоту (низкое содержание примесей) и низкую плотность дислокаций (менее 10^3 см^{-2}); имеют высокую удельную теплопроводность (способность к быстрому нагреву и охлаждению); обладают широким спектром пропускания: в УФ, видимом ИК и СВЧ-диапазонах; имеют низкую стоимость и доступность для серийного производства образцов; производятся в виде крупных пластин (вейферов), удобных для использования; имеют длительный срок службы. Сапфировые подложки благоприятны для роста высококачественных тонких плёнок ZnO, что обусловлено множеством описанных *достоинств*, а также подтверждено экспериментальными результатами различных работ [102, 103].

Тепловая модель взаимодействия лазерного излучения с полупроводником. Основным физическим механизмом взаимодействия импульсного лазерного излучения с поглощающей средой является нагрев (импульсный лазерный отжиг). На скорость нагрева поверхностных слоёв полупроводника влияют длительность воздействия и мощность излучения, коэффициент поглощения, удельная теплоёмкость и температуропроводность материала [104]. Существует два основных механизма импульсного лазерного отжига полупроводников: *тепловой*, объясняющий плавление кристалла с точки зрения интенсивного теплового движения атомов решётки, и *плазменный*, согласно

которому фазовый переход твёрдое тело–жидкость обусловлено «размягчением» поперечных акустических фононов в ковалентных полупроводниках при росте концентрации электронно-дырочной плазмы. Большая часть результатов комплексных исследований поверхностей полупроводников в процессе и после окончания действия лазерного излучения свидетельствует в пользу первого механизма отжига [105]. Это дает основание подробнее остановиться именно на тепловой модели.

Согласно тепловой модели лазерного отжига, когда плотность энергии лазерного импульса достаточно высока, аморфизованный приповерхностный слой толщиной 50–500 нм расплавляется. Фронт расплава быстро движется от поверхности в глубь вещества и достигает кристаллической «подложки». При его обратном движении к поверхности во время остывания образца после окончания импульса происходит рост кристалла. Температура плавления материала определяется по формуле:

$$T_{nl} = \frac{1}{45\hbar^2} mkT_D^2 a^2, \quad (1.5)$$

где m – масса атома, кг; T_D – температура Дебая, К; a – параметр элементарной ячейки, нм.

Скорость нагрева полупроводников наносекундным импульсным излучением с энергией 1–5 Дж/см² составляет $\sim 10^{10}$ К/с, что является достаточным для протекания разнообразных процессов на поверхности до полного остывания материала. Тепловая модель может объяснить основные процессы на поверхности поглощающих материалов: эмиссионные процессы; структурные процессы; поверхностные термохимические реакции; термомеханические эффекты; физические переходы и др. [106]. Существуют два приближения тепловой модели взаимодействия лазерного излучения с полупроводником [104]: диффузионное и адиабатическое, отличающиеся глубиной проникновения электромагнитного излучения.

Импульсный лазерный отжиг полупроводников в наносекундном диапазоне приводит к существенному изменению профилей практически всех примесей.

Перераспределение примеси по глубине полупроводника определяется энергией излучения в импульсе, коэффициентом диффузии (10^{-5} – 10^{-4} см²/с), коэффициентом сегрегации (0–1) и временем отжига. Примеси, характеризующиеся малой растворимостью (малым коэффициентом сегрегации), наряду с диффузией в глубь кристалла накапливаются на поверхности и частично испаряются [107]. Однако, отдельно вопрос распределения примесей по поверхности полупроводникового материала под действием наносекундного импульсного излучения не освещён.

Обобщённая модель роста нитевидных структур по механизму «пар–жидкость–кристалл». Исследования оксидных нитевидных структур (конусообразных структур, вискеро́в) на поверхностях металлических пластин и керамических многокомпонентных мишеней интересны как с теоретической точки зрения (для понимания механизма и кинетики образования), так и практической (для их использования в качестве элементов нано-, микро- и оптоэлектроники). Известно, что оксидные вискеры обладают бездефектным внутренним строением и уникальными механическими свойствами.

Проведенная в статье [108] оценка прочности на изгиб (σ_{max}) ZnO вискеро́в показала, что они обладают высокой прочностью, сравнимой с аналогичным показателем для CuO нитевидных структур ($\sigma_{max} \sim 1$ –9 ГПа). Это может свидетельствовать об их схожем механизме роста.

Ранее в нашей работе [71] показано, что рост CuO вискеро́в тетрагональной и кубической структуры происходит в результате эпитаксиального наращивания оксидов меди CuO и Cu₂O при высокотемпературном отжиге ($t = 800$; 900 °C) медной пластины в потоке кислорода. На рисунке 1.18 показаны схема образования вискеро́в и окислительных фаз меди при окислении медной пластины, а также результаты магнитных измерений гетероструктуры CuO–Cu₂O. Важно отметить, что гетероструктура, синтезированная при температуре 900 °C в течение 7 мин, приобретает антиферромагнитное упорядочение при температуре Нееля $T_N = 600$ К, которая достаточно хорошо укладывается в эмпирическую зависимость T_N для ряда оксидов переходных *d*-металлов (MnO–NiO).

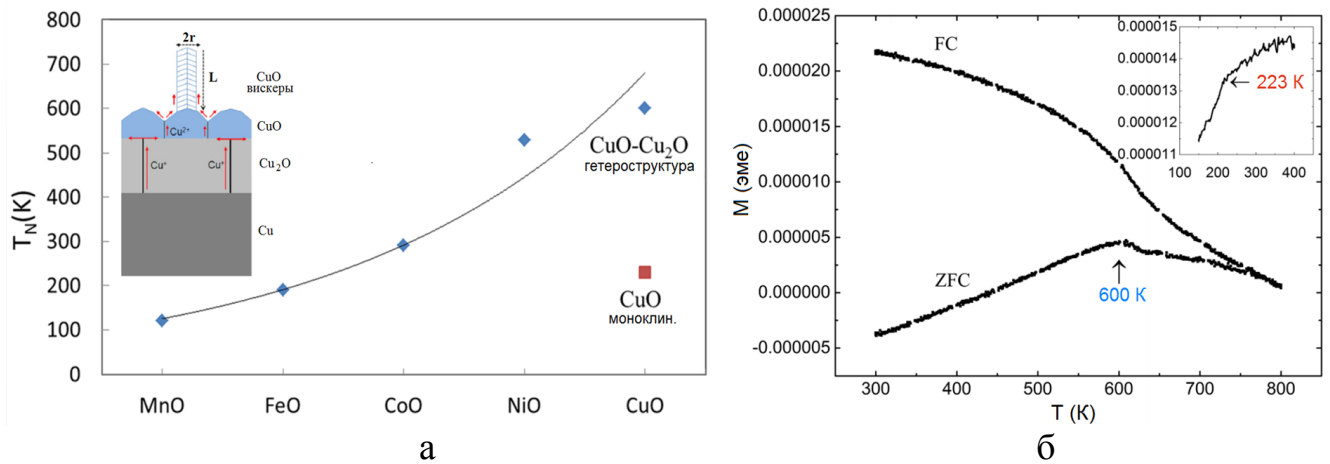


Рисунок 1.18 – Магнитные характеристики гетероструктуры CuO–Cu₂O, синтезированной при высокотемпературном отжиге медной пластины в потоке кислорода [71]: а) температуры Нееля для оксидов переходных металлов (на вставке – механизм образования вискерсов CuO при отжиге медной пластины); б) температурные зависимости магнитного момента гетероструктуры, синтезированной при $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, в ZFC и FC режимах (на вставке – при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)

В 2016 году в работе [109] впервые представлены результаты магнетронного распыления керамической мишени ZnO в атмосфере кислорода. Авторы обнаружили, что на мишени наблюдается формирование рельефа в виде нитевидных кристаллов и многогранных пирамид, форма и размеры которых зависят от давления рабочего газа в системе и температуры мишени, и предположили, что структуры образованы в процессах каскадного распыления, диффузии и испарения, происходящих одновременно. Работ, касающихся формирования нитевидных структур на поверхности мишеней под действием наносекундного импульсного излучения, не обнаружено.

Предполагается, что образование нитевидных структур на мишенях ZnO–Co₃O₄, впервые полученных в процессе ИЛО тонких плёнок в рамках диссертационного исследования, можно объяснить обобщённой моделью роста по механизму «пар–жидкость–кристалл» (адсорбционно-диффузионным механизмом). В отличие от элементарных моделей роста вискерсов (модели Гиваркизова–Чернова, модели Кашиева, модели Колмагорова, модели диффузионного роста) обобщённая модель роста одновременно учитывает процессы адсорбции, десорбции, нуклеации

и диффузии атомов. Согласно обобщённой модели роста по механизму «пар–жидкость–кристалл» скорость вертикального роста нитевидных структур в форме цилиндра определяется выражением [110]:

$$\frac{\pi r^2}{\Omega_s} \frac{dL}{dt} = \left(\frac{V}{\Omega_s} - \frac{V_s}{\Omega_s} - \frac{2Cl}{\tau_l} \right) \pi r^2 + j_{diff}(L), \quad (1.6)$$

где $r = const$ – радиус растущей структуры; V – скорость осаждения; V_s – скорость роста неактивированной поверхности; C – объёмная концентрация раствора в капле; Ω_s – объём атома в твёрдой фазе; l – межмолекулярное расстояние в жидкости; τ_l – время жизни атома в капле; $j_{diff}(L)$ – диффузионный поток на вершину растущей структуры. Первое слагаемое в правой части выражения (1.6) учитывает адсорбцию на поверхности капли, второе – рост неактивированной поверхности, третье – десорбцию из капли и четвёртое – диффузию адатомов с боковой поверхности.

Схема образования нитевидной структуры в форме конуса ($r \neq const$) по адсорбционно-диффузионному механизму представлена на рисунке 1.19.

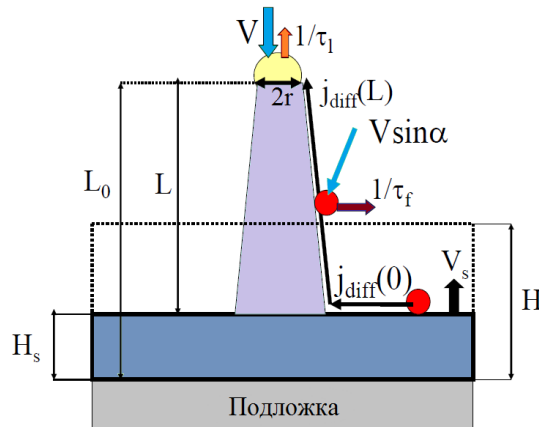


Рисунок 1.19 – Формирование нитевидной структуры

по адсорбционно-диффузионному механизму ($r \neq const$) [111]:

r – радиус структуры; L – длина структуры; H – эффективная толщина осаждённого материала в момент времени τ ; H_s – толщина неактивированной поверхности, равная $L_0 - L$; V – скорость осаждения; V_s – скорость роста неактивированной поверхности; α – эффективный угол падения потока; τ_l – время десорбции из капли; τ_f – время жизни адатома на боковой грани; $j_{diff}(0)$ – диффузионный поток адатомов на боковую грань; $j_{diff}(L)$ – диффузионный поток с боковой грани в каплю

В момент времени τ радиус нитевидных структур r определяется радиусом капли катализатора r_k по формуле [111]:

$$r = \frac{r_k}{(1 - \chi_{eq}(\zeta + 1))^{1/3}}, \quad (1.7)$$

где $\zeta = \frac{\chi}{\chi_{eq} - 1}$ – значение пересыщения жидкого раствора в капле; $\chi = \frac{N}{N_k + N}$ – концентрация полупроводникового материала в растворе; $\chi_{eq} = C_{eq} \cdot \Omega_l$ – равновесная процентная концентрация при ростовой температуре поверхности T (C_{eq} – равновесная концентрация при ростовой температуре T ; Ω_l – одинаковый объём, который занимают атомы катализатора и полупроводника в жидкой фазе).

1.6. Современное состояние исследований свойств разбавленных магнитных полупроводников на основе ZnO

Ключевой проблемой микроэлектроники является отсутствие новых ферромагнетиков, удовлетворяющих требуемой комбинации полупроводниковых, магнитных и оптических свойств при температурах выше комнатной [112]. Впервые совместимость ферромагнитных и полупроводниковых свойств была показана для магнитного полупроводника CrBr_3 (1960 г.) [113], позже – для халькогенидов европия и шпинели типа CdCr_2Se_4 [114]. Однако эти материалы были ограничены в использовании по нескольким причинам: их кристаллические структуры были несовместимы с Si и GaAs (затрудняло интеграцию с существующей электроникой), они обладали ферромагнитными свойствами только при низких температурах ($T_c < 150$ K), синтез этих материалов являлся дорогостоящим и трудно воспроизводимым [115].

Наиболее привлекательными материалами для решения основной проблемы электроники стали *разбавленные магнитные полупроводники* (РМП), представляющие собой немагнитные полупроводники, в которых часть атомов решётки замещена атомами магнитных переходных металлов, редкоземельных или лёгких элементов. Обменное взаимодействие электронов из частично

заполненных d - и f -оболочек магнитных ионов с зонными носителями заряда основного полупроводника может существенно изменять свойства последнего и приводить к появлению новых явлений, которые могут быть перспективными для практических применений [112]. Хронология появления различных РМП описана в работе [116].

РМП на основе оксида цинка начали исследоваться в начале 2000 г. Судя по количеству работ, опубликованных по ZnO наноструктурам, легированным различными элементами, в период с 2009 г. по 2014 г. (рисунок 1.20), наибольшую долю составляют работы по $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (23 %) и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ (27 %). По мнению многих авторов, именно кобальт и марганец являются наиболее подходящими легирующими элементами для создания структур на основе ZnO с уникальными свойствами.

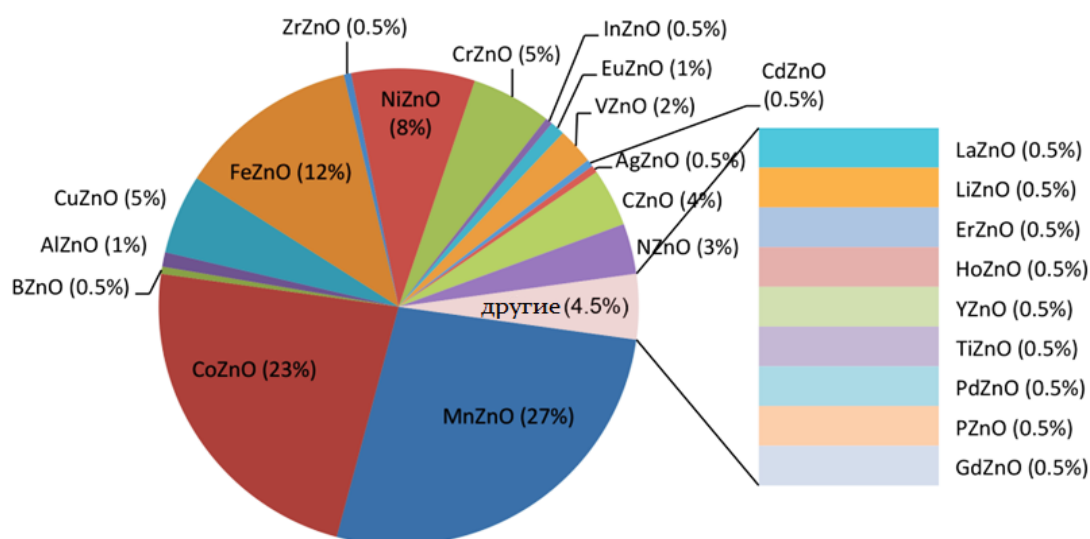


Рисунок 1.20 – Диаграмма процентного соотношения работ по M:ZnO в период с 2009 г. по 2014 г. [117]

В ближайшем будущем ожидается, что РМП на основе ZnO будут обладать высокотемпературным ферромагнетизмом ($T_C \geq 298$ K), n - или p -типами проводимости с высокой концентрацией носителей зарядов, а также большим магнитосопротивлением при комнатной температуре и в слабых магнитных полях.

1.6.1. Высокотемпературный ферромагнетизм

В настоящее время существует несколько основных теоретических *моделей*, описывающих ферромагнетизм РМП: модель среднего поля (Зинера) [118, 119]; модель связанных магнитных поляронов [120, 121]; модель примесной донорной зоны [122, 123]; кластерная модель [124, 125] и модель d^0 –магнетизма [126, 127]. Кроме того, с целью определения магнитных свойств полупроводников, легированных магнитными ионами, исследованы *прямые механизмы обмена* [128] и *косвенные механизмы обмена* (РККИ – обмен, обусловленный носителем [129, 130]; двойной обмен [118, 131]; суперобмен [132, 133]) между магнитным ионом и самим полупроводником. Несмотря на хорошее согласование некоторых моделей (механизмов обмена) для описания магнитных свойств РМП, большинство из них выдвигают противоречивые аргументы и не универсальны. В связи с этим они часто пересматриваются. Для подтверждения той или иной теории и получения реальной картины ферромагнетизма РМП в дальнейшем необходимо проведение дополнительных экспериментальных исследований.

Ферромагнетизм полупроводников, в том числе оксида цинка, легированных $3d$ –металлами (Mn, Fe, Co), при температурах выше комнатной впервые предсказан в теоретической работе *Т. Дитла* и его коллег [118]. Авторы указали важность эффекта, обусловленного спин-орбитальным взаимодействием в валентной зоне, для определения температуры Кюри в полупроводниках p –типа, а также в рамках модели среднего поля [119] представили для них расчётные значения температуры Кюри полупроводников p –типа, легированных марганцем, которые для GaN и ZnO оказались выше комнатной (рисунок 1.21). Используемая теоретическая модель описывает обменное взаимодействие, посредниками которого являются дырки. Она учитывает сложную структуру валентной зоны ферромагнитных полупроводников со структурой цинковой обманки. Указанная теоретическая работа сразу после опубликования вызвала множество экспериментальных исследований РМП на основе ZnO [134–149].

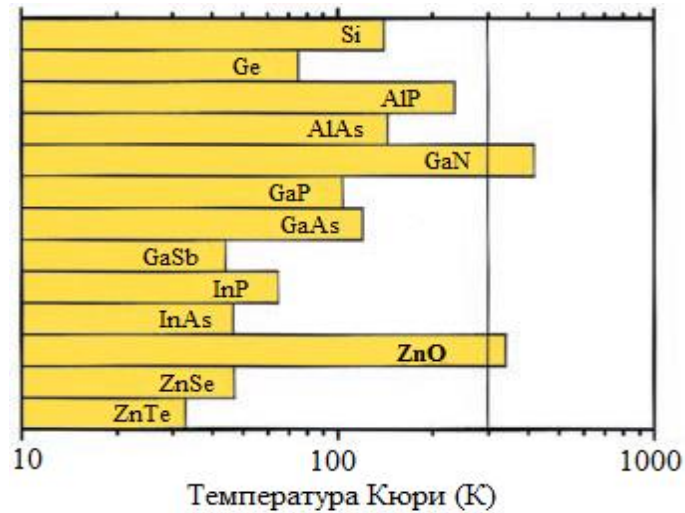


Рисунок 1.21 – Расчётные значения температуры Кюри для различных полупроводников p -типа ($n = 3,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$), содержащих 5 % Mn [119]

Авторы работы [134] обнаружили высокотемпературный ферромагнетизм ($T_C = 425 \text{ K}$) в тонких плёнках $\text{Zn}_{0,978}\text{Mn}_{0,022}\text{O}_y$, полученных методом ИЛО на кварцевых подложках, нагретых до температуры 400°C . При комнатной температуре намагниченность насыщения и коэрцитивная сила плёнок $\text{Zn}_{0,978}\text{Mn}_{0,022}\text{O}_y$ соответственно равны $0,05 \text{ эме/г}$ и 100 Э . Позже близкие значения температуры Кюри ($T_C > 350 \text{ K}$) и коэрцитивной силы ($H_c \sim 0,01 \text{ T}$) были получены для наночастиц $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x \leq 0,02$), синтезированных золь–гель методом [135].

В 2010 году высокие значения температуры Кюри ($T_C = 433\text{--}609 \text{ K}$) были зафиксированы для тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0,04\text{--}0,13$), осаждённых на кварцевые подложки (001) с помощью импульсного лазера [136]. Широкий разброс T_C был обусловлен различным парциальным давлением кислорода в вакуумной камере установки для ИЛО ($10^{-3}\text{--}10^{-6} \text{ Торр}$). Не меньший интерес представляет тот факт, что все измеренные тонкие плёнки обладали p -типом проводимости с относительно высокой концентрацией дырок ($n = 4,1 \cdot 10^{17}\text{--}5,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Авторы полагают, что, несмотря на то, что литий является немагнитным элементом, он создает дырки в ZnO и снижает энергию образования вакансий Zn (стабилизирует). Поэтому высокотемпературный ферромагнетизм в $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ объясняется магнитными моментами катионных вакансий, опосредованных высокой концентрацией дырок, вносимых Li_{Zn} и V_{Zn} .

В том же году авторы работы [137] обнаружили высокотемпературный ферромагнетизм (с рекордной температурой Кюри $T_C = 800$ К) в наночастицах ZnO, легированных кобальтом (3 %). Наночастицы были получены длительным измельчением в шаровой мельнице с последующим отжигом. Помимо магнитных измерений были проведены расчёты в рамках теории связанных магнитных поляронов. Вычисленная концентрация магнитных поляронов оказалась ниже типичного порога перколяции в ZnO. Расчёты не внесли ясность, поэтому авторы предположили, что основную роль в механизме высокотемпературного ферромагнетизма наночастиц играют дефекты (дислокации).

За последние несколько лет также появлялись сообщения о высокотемпературном ферромагнетизме в наноструктурах ZnO, легированных Co, Mn и Li. Согласно таблице 1.1 в сравнении с наночастицами тонкие плёнки на основе оксида цинка проявляют более сильное ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре ($H_{c(max)} = 1160$ Э), что является стимулом для их дальнейшего изучения.

Таблица 1.1 – Обнаружение высокотемпературного ферромагнетизма ($T_C \geq 300$ К) в наноструктурах ZnO, легированных Co, Mn и Li (работы последних лет)

РМП	Концентрация примеси	Структура	Метод	J_s	H_c , Э	Год, источник
(Co, Mn):ZnO	C(Co)=0–1 ат. %; C(Mn)=0–1 ат. %	ТП	Хим. соосажд.	0,221–0,918 эме/г	91,61–452,5	2016 , [138]
(Co, Cu):ZnO	C(Co)=0–2 ат. %; C(Cu)=5 ат. %	ТП	Золь–гель	$6,13 \cdot 10^{-5}$ – $7,8 \cdot 10^{-5}$ эме/г	59,53–63,70	2016 , [139]
Co:ZnO	0,05 ат. %	ТП	ИЛО	0,22–1,5 мВ/Co	–	2016 , [140]
Mn:ZnO	0–20 ат. %	ТП	Золь–гель	–	~ 50	2016 , [141]
(N, Mn): ZnO	Zn:N:Mn (1:3:0,08)	ТП	Спрей–пиролиз	$1 \cdot 10^{-4}$ эме/г	150	2016 , [142]
Mn:ZnO	0–0,1 ат. %	ТП	Спрей–пиролиз	–	–	2016 , [143]
(Li, Mn):ZnO	C(Li)=0–5 ат. %; C(Mn)=1 ат. %	НЧ	Золь–гель	$34,923 \cdot 10^{-3}$ эме/г (n-тип); $65,018 \cdot 10^{-3}$ эме/г (p-тип)	–	2016 , [144]
Co:ZnO	< 50 ат. %	ТП	ИЛО	100–150 кА/м	210–1160	2015 , [145]
Co:ZnO	$0,07 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М	ТП	Электрохим. осажд.	0,037–0,13 эме/г	95–695	2015 , [146]

<i>РМП</i>	<i>Концентрация примеси</i>	<i>Структура</i>	<i>Метод</i>	J_s	H_c , Э	<i>Год, источник</i>
<i>Li:ZnO</i>	5 ат. %	НЧ	Хим. соосажд.	–	129	2015 , [147]
<i>Li:ZnO</i>	0–10 ат. %	НЧ	Золь–гель	0,007–0,029 эме/г	–	2014 , [148]
<i>Li:ZnO</i>	5; 10 мол. %	ТП	Золь–гель	$6,9 \cdot 10^{-5}$ эме/см ³	97,7	2014 , [149]

Примечание: ТП – тонкие плёнки; НЧ – наночастицы

Природа и причины возникновения высокотемпературного ферромагнетизма в ZnO остаются до конца не выясненными, поэтому важным является продолжение как теоретических, так и экспериментальных исследований.

1.6.2. Электронная и дырочная проводимость

Для получения полупроводников электронного типа проводимости (*n*-типа) обычно используют донорные примеси, образующие «мелкие» энергетические уровни в запрещённой зоне вблизи дна зоны. Для полупроводниковых материалов дырочного типа проводимости (*p*-типа) задача решается введением акцепторных примесей, формирующих «мелкие» энергетические уровни в запрещённой зоне вблизи потолка валентной зоны [150]. На рисунке 1.22 приведена энергетическая диаграмма для полупроводников группы A^2B^6 при легировании переходными металлами, из которой видно, что ширина запрещённой зоны оксида цинка превышает E_g большинства полупроводников. Следует отметить, что легирование ZnO может приводить к увеличению E_g , отклонению зоны проводимости от внутренних донорных состояний и увеличению энергии активации и стабильности донорных центров [151]. Согласно диаграмме, энергетические уровни многих переходных металлов расположены практически по всей ширине запрещённой зоны, что путём легирования дает возможность прецизионного контроля электронной структуры ZnO.

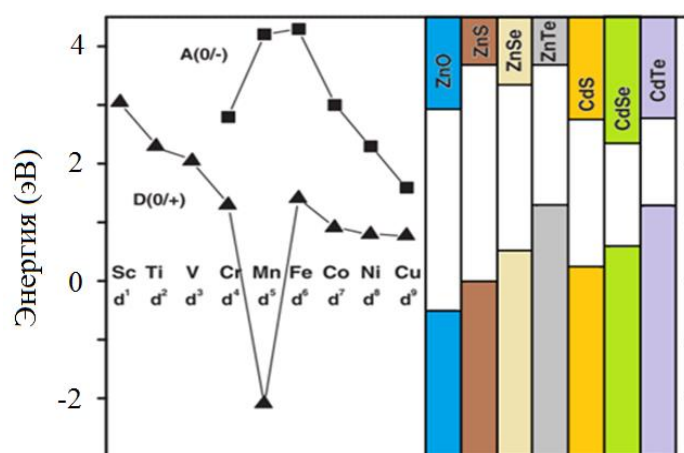


Рисунок 1.22 – Энергетическая диаграмма для полупроводников группы A^2B^6 , демонстрирующая расположение энергетических уровней переходных металлов. Треугольниками (квадратами) обозначены донорные (акцепторные) состояния, полученные от $3d$ -оболочек магнитных ионов [152]

Достоинством оксида цинка является возможность управления его свойствами и типом проводимости путём введения донорной или акцепторной примеси. Известно, что в основном РМП на основе ZnO проявляют электронную проводимость. Это объясняется присутствием в оксиде собственных дефектов (междоузельный цинк, вакансии кислорода) или водородных включений, которые способны связываться с вводимыми примесями, формируя тем самым неактивные комплексы, которые не способны изменить тип проводимости (эффект самокомпенсации) [153, 154]. В связи с этим получение электронной проводимости в РМП на основе ZnO является не сложной задачей. В настоящее время наибольшее практическое применение нашли тонкие плёнки на основе ZnO (n -типа) при легировании элементами III группы (Ga, Sn, Al, In), обладающие высокой удельной проводимостью [153, 155–157], высокой концентрацией носителей заряда (10^{17} – 10^{21} см⁻³) и стабильностью свойств во времени.

На данный момент контролируемое легирование ZnO, приводящее к p -типу проводимости полупроводника, затруднительно (эффект самокомпенсации, низкая растворимость примесей), но в перспективе оно имеет большое значение для приборного применения ZnO [158].

В 1997 году японские учёные впервые при комнатной температуре получили дырочную проводимость в тонких плёнках ZnO, синтезированных химическим осаждением из паровой фазы и имеющих концентрацию дырок $n = 1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ [159]. Позднее нескольким научным группам удалось получить плёнки ZnO p -типа при легировании азотом [160], мышьяком [161], фосфором [162], а также при совместном легировании магнием и фосфором [163], азотом и индием [164], литием и марганцем [144].

Одним из наиболее интересных материалов с точки зрения получения высокопроводящих плёнок p -типа и p - n -переходов на их основе является оксид цинка, легированный в широком диапазоне концентраций ионами лития. Согласно данным последних лет (таблица 1.2) в основном концентрация дырок в наноструктурах ZnO, легированных Li, варьируется в диапазоне 10^{11} – 10^{17} см^{-3} .

Таблица 1.2 – Обнаружение p -типа проводимости в наноструктурах ZnO, легированных Li (работы последних лет)

<i>РМП</i>	<i>Концентрация примеси</i>	<i>Структура</i>	<i>Метод</i>	<i>$n, \text{см}^{-3}$</i>	<i>$\rho, \text{Ом} \cdot \text{см}$</i>	<i>Год, источник</i>
<i>Li:ZnO</i>	15 ат. %	ТП	Золь–гель	$5,08 \cdot 10^{19}$	11,62	2016 , [165]
<i>(Li, Mn):ZnO</i>	C(Li)=0,5–5 ат. %; C(Mn)=1 ат. %	НЧ	Золь–гель	$2,331 \cdot 10^{11} - 3,231 \cdot 10^{12}$	$4,125 \cdot 10^5 - 1,79 \cdot 10^6$	2016 , [144]
<i>Li:ZnO</i>	5; 10; 15 ат. %	ТП	Золь–гель	$1,38 \cdot 10^{15} - 9,25 \cdot 10^{15}$	213–911	2016 , [166]
<i>Li:ZnO</i>	<i>Li:Zn (1:10)</i>	ТП	Золь–гель	$1,07 \cdot 10^{14} - 9,89 \cdot 10^{16}$	46,8– $3,01 \cdot 10^4$	2015 , [167]
<i>Li:ZnO</i>	0–10 ат. %	НЧ	Золь–гель	$2,4 \cdot 10^{17} - 7,3 \cdot 10^{17}$	$2,62 \cdot 10^3 - 7,62 \cdot 10^3$	2014 , [168]
<i>Li:ZnO</i>	3 ат. % (в мишени)	ТП	МР	$4,55 \cdot 10^{17} - 7,13 \cdot 10^{17}$	45,7–78,81	2014 , [169]

Примечание: ТП – тонкие плёнки; НЧ – наночастицы; МР – магнетронное распыление

Следует также отметить то, что золь–гель метод наиболее часто используется для синтеза наноструктур ZnO, легированных Li, обладающих дырочной проводимостью. Это связано с высокой гомогенизацией исходных компонентов, возможностью контроля размера частиц на разных стадиях, а также простой технологической схемой синтеза. Но недостатком золь–гель метода является сложность контроля свойств из-за возможного химического

взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом. Поскольку условия технологий синтеза наноструктур не оптимизированы, а акцепторные центры, создаваемые литием, малоустойчивы, то достоверность информации о стабильности и воспроизводимости p -типа проводимости в $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ пока вызывает сомнение.

В 2016 году в работе [165] сообщается о получении золь–гель методом тонких плёнок $\text{Zn}_{0,85}\text{Li}_{0,15}\text{O}_y$ p -типа с рекордной концентрацией носителей заряда ($n = 5,08 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), удельным сопротивлением 11,62 Ом·см и прозрачностью выше 95 %. Основным преимуществом этих плёнок является стабильность и воспроизводимость их характеристик, обусловленных на этапе синтеза контролем концентрации ПАВ и сниженной температурой отжига.

Несмотря на рост числа работ о получении дырочной проводимости в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$, механизм образования в них акцепторного центра и влияние кислородных вакансий и АХ– и DX–центров на механизм проводимости плёнок p -типа до конца не изучен [169].

1.6.3. Отрицательное колоссальное магнитосопротивление

Колоссальным магнитосопротивлением (КМС) называется эффект, который заключается в изменении электрического сопротивления материала на несколько порядков при помещении его во внешнее магнитное поле и характеризуется величиной относительного магнитосопротивления (δ_H):

$$\delta_H = \left| \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(H)} \right| \cdot 100\%, \quad (1.8)$$

где $\rho(H)$ – удельное сопротивление в магнитном поле напряженностью H , Ом·м; $\rho(0)$ – удельное сопротивление в нулевом магнитном поле, Ом·м. Явление получило название КМС, поскольку при низких температурах его величина существенно превышает величину ГМС многослойных гетероструктур.

Эффект уменьшения удельного сопротивления при приложении магнитного поля называется отрицательным магнитосопротивлением (ОМС). ОМС

наблюдается уже более 50 лет и в широком классе полупроводников [170]. Для описания ОМС в полупроводниках используются теория рассеянных носителей тока на локализованных моментах примесей [171] и теория квантовых поправок к проводимости [172, 173]. Но их применение возможно только при малых изменениях сопротивления в магнитном поле.

Поиск полупроводников, обладающих высоким значением ОМС в области комнатных температур и слабых магнитных полях, представляет особый интерес с точки зрения создания новых классов фотоманитных и магнитных приборов, элементов магнитометров, а также высокочувствительных датчиков для считывающих головок [174, 175].

Ранее большие значения ОМС ($\delta_H \approx 40\text{--}1000\%$) для полупроводников были определены в области низких температур и при достаточно высоких магнитных полях [176–179]. В работе [176] обнаружено гигантское ОМС кремния ($\delta_H = 100\%$ при $H = 3$ Тл), причиной которого, по мнению авторов, является изменение структуры примесной зоны в магнитном поле. В работе [177] сообщается об обнаружении гигантского ОМС в одноосно деформированном антимониде индия, легированного марганцем, как о результате изменения энергии обменного взаимодействия дырок на акцепторах (продольное магнитное поле, переориентируя спины дырок в направлении магнитного поля, уменьшает энергию обменного взаимодействия, что приводит к увеличению проводимости). Уменьшение удельного сопротивления исследуемого полупроводника в магнитном поле (более 8 Тл) наблюдалось более чем на три порядка.

Эффект гигантского ОМС был впервые обнаружен в немагнитном полупроводнике – в сульфоселениде серебра ($n\text{-Ag}_4\text{SSe}$) в окрестности фазового перехода I рода [180]. В диапазоне магнитных полей 0,6–0,9 Тл значения δ_H равны 42–52 %. Авторы полагают, что в немагнитных полупроводниках, имеющих переход I рода, возникает гигантское ОМС аналогично ГМС в магнитных полупроводниках в точке Кюри. Следует отметить, что магнитотранспортные исследования $n\text{-Ag}_4\text{SSe}$, представленные в работе, проведены при температурах, близких к комнатной и выше (до 413 К).

Литературный обзор показал, что статей об ОМС в тонких плёнках, обнаруженном при комнатной температуре, не так много. В работе [181] сообщается о получении плёнок Fe–Cr, полученных методом магнетронного напыления на эпитаксиальные подложки MgO, обладающих гигантским ОМС: $\delta_H = 150\%$ при $T = 4,2\text{ К}$ и $\delta_H = 30\%$ при $T = 300\text{ К}$.

Ещё более сильный эффект ОМС обнаружен в тонких плёнках $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$, синтезированных методом импульсного лазерного осаждения на подложках LaAlO_3 [182]. Так значения относительного магнитосопротивления для перовскита составили $\delta_H > 1,27 \cdot 10^5\%$ при $T = 77\text{ К}$ и $\delta_H \sim 1,3 \cdot 10^3\%$ при комнатной температуре. Колоссальное ОМС в $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_x$ можно объяснить следующим образом. В исходном состоянии при $H = 0\text{ Тл}$ носители тока «заперты» в высокопроводящих ферромагнитных областях, окруженных изолирующей антиферромагнитной фазой. Под действием магнитного поля происходят увеличение размера ферромагнитных областей, их перекрытие, а затем весь образец заполняется высокопроводящей ферромагнитной фазой. В результате носители тока получают возможность свободно перемещаться через кристалл, а сопротивление резко уменьшается [183].

Об ОМС в РМП на основе ZnO сообщается в работах [184–186]. Авторы [184] проводили при низких температурах (до 50 К) магнитотранспортные исследования тонких плёнок ZnO:Al и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O:Al}$ ($x = 0; 0,03; 0,07$), синтезированных методом импульсного лазерного осаждения, и обнаружили сосуществование положительного и отрицательного магнитосопротивления в образцах. Первый из эффектов авторы интерпретируют с точки зрения влияния s – d спинового расщепления на электрон–электронное взаимодействие, второй объясняют формированием магнитных поляронов. Работа [184] вызывает интерес для дальнейших исследований в связи с потенциальной возможностью контроля магнитотранспортных свойств (знака магнитосопротивления) тонких плёнок на основе ZnO путём изменения намагниченности магнитного поля, а также возможностью создания в них эффекта КМС при комнатной температуре и выше.

1.7. Выводы

В главе представлен литературный обзор современного состояния исследований свойств легированных тонких плёнок на основе оксида цинка. Эти материалы перспективны для разработки быстродействующих и энергоэффективных устройств полупроводниковой спинтроники.

1. *Дано* описание истории становления спиновой электроники, её основных направлений развития, научного и практического потенциалов. Особое внимание в главе уделено характерным признакам полупроводниковой спинтроники, хронологии экспериментальных открытий, заложенных в её основу. В настоящее время полупроводниковая спинтроника сконцентрирована на изучении влияния магнитных и немагнитных примесей на электронную структуру и физико-химические свойства полупроводников, которые важны для разработки новых спинтронных материалов с требуемыми параметрами.

2. *Отмечено*, что появление наноструктур на основе РМП, в частности, тонких плёнок на основе оксида цинка, вызывает интерес исследователей во всем мире с точки зрения уникального сочетания их магнитных, полупроводниковых и магнитооптических свойств. Этот интерес с каждым годом возрастает, что подтверждено представленной динамикой публикационной активности по теме «тонкие плёнки ZnO», а также диаграммой, отражающей количество публикаций по наноструктурам на основе ZnO, легированных различными элементами (2009–2014 гг.).

3. *Приведены* общая характеристика оксида цинка, определение тонких плёнок и их классификация. Описаны стадии и механизмы эпитаксиального роста плёнок. Метод импульсного лазерного осаждения отмечен как один из наиболее подходящих методов получения тонких плёнок, что обусловлено рядом описанных достоинств. Указаны лазеры и подложки, которые используются для осаждения тонких плёнок. Описаны тепловая модель взаимодействия лазерного излучения с полупроводниковым материалом и обобщённая модель роста нитевидных структур (вискеров) по механизму «пар–жидкость–кристалл».

4. *Приведено* описание современного состояния по вопросам изучения высокотемпературного ферромагнетизма, электрических свойств и отрицательного магнитосопротивления РМП на основе ZnO. Проведенный литературный обзор показал, что для широкого практического применения РМП на основе оксида цинка *существуют трудности, связанные с недостаточным объёмом знаний*, касающихся причин возникновения в них высокотемпературного ферромагнетизма, проводимости *p*-типа с высокой концентрацией носителей зарядов, а также колоссального магнитосопротивления при комнатной температуре и в слабых магнитных полях. Расширив существующие представления о свойствах РМП на основе ZnO, есть большая вероятность того, что достигнутые результаты будут определять технологию XXI века.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ, УСЛОВИЯ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ZnO

2.1 Экспериментальные установки для импульсного лазерного осаждения тонких плёнок на основе ZnO

Для получения тонких плёнок на основе оксида цинка использовались следующие экспериментальные установки для ИЛО:

– установка № 1 на базе вакуумного универсального поста ВУП–5 (Россия) серийного производства с эксимерным KrF–лазером (модель LC–7020, Россия), спиральным насосом фирмы Scroll Meister (скорость откачки 90 л/мин) для достижения предварительного вакуума $\sim 10^{-3}$ Торр, турбомолекулярным насосом ВВ–150 (скорость откачки 150 л/мин) и криогенным насосом СТИ Cryogenics (скорость откачки по азоту 1500 л/мин) для достижения в рабочем объёме вакуума $\sim 10^{-7}$ Торр;

– установка № 2: комплексная установка PLD–450 (Сингапур) с эксимерным KrF–лазером и возможностью достижения предварительного вакуума $\sim 10^{-4}$ Торр и вакуума в рабочем объёме $\sim 10^{-8}$ Торр.

В основе установок № 1 и № 2 для ИЛО лежит использование импульсного эксимерного KrF–лазера с длиной волны 248 нм и длительностью импульсов 20 нс. Выбор эксимерного лазера с такими параметрами обусловлен следующими причинами. Поскольку при малой длине волны ($\lambda = 248$ нм) происходит поглощение большей части энергии в очень тонком слое поверхности мишени, то это исключает вскипание вещества в слоях, расположенных глубже, и, как следствие, не приводит к выбросу на поверхность плёнки крупных частиц, способных нарушить стехиометрическое соотношение компонентов. Выбранная длительность импульсов ($\tau = 20$ нс) вполне короткая для того, чтобы не дать поверхности мишени сильно разогреться, но в то же время достаточная для осуществления передачи энергии в плазму. Максимальная энергия, которая может

быть достигнута в импульсе, составляет 400 мДж. Процесс ИЛО материалов можно объяснить на основе схемы, представленной на рисунке 2.1.

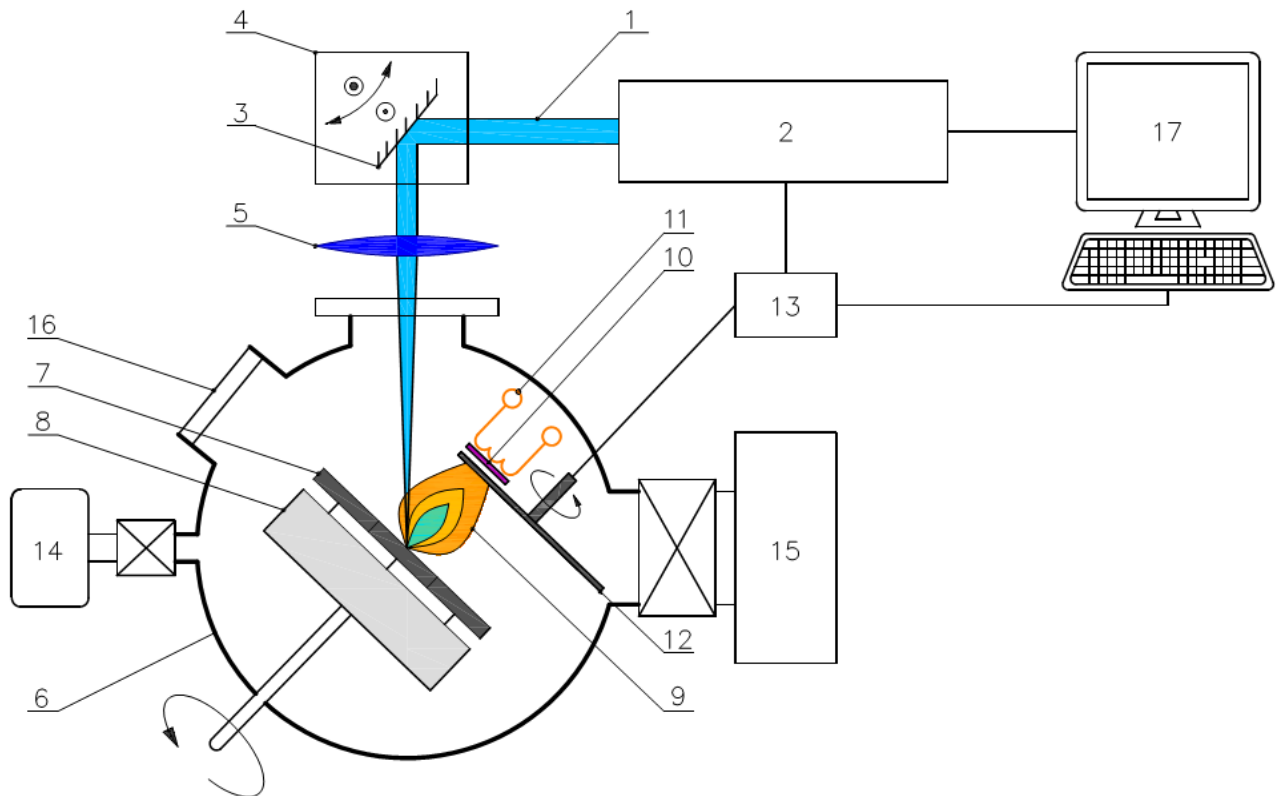


Рисунок 2.1 – Схема процесса ИЛО тонких плёнок:

- 1 – лазерное излучение; 2 – эксимерный KrF–лазер; 3 – поворотное зеркало;
 4 – сканатор; 5 – собирающая линза; 6 – вакуумная камера; 7 – мишень;
 8 – барабан для мишеней; 9 – плазменный факел; 10 – подложка;
 11 – нагреватель подложки; 12 – сепаратор (экран); 13 – система синхронизации
 сепаратора (экрана) и лазера; 14 – система газонапуска;
 15 – система откачки; 16 – окно; 17 – персональный компьютер

Высокоэнергетическое импульсное излучение (1) эксимерного KrF–лазера (2), сфокусированное линзой (5) (с фокусным расстоянием 20 см) на мишень (7), находящуюся в рабочем объёме вакуумной камеры (6), приводит при абляции мишени к образованию плазменного факела (9) из электронов, ионов, нейтральных частиц и твёрдых микрочастиц материала мишени. Плазменный факел (9) распространяется к подложке (10), расположенной на нагревателе (11), который с точностью ± 5 °С в установке № 1 и ± 1 °С в установке № 2 обеспечивает её нагрев от комнатной температуры до 800 °С. Для равномерного использования материала мишени применяется поворотное зеркало (3),

закреплённое на сканаторе (4), и вращающийся барабан для мишеней (8). В рабочем объёме одновременно может быть установлено до четырёх мишеней, закреплённых на барабане. Для устранения микрокапель в *установке № 1* применяется скоростной сепаратор (12), запатентованный сотрудниками ИПЛИТ РАН [187], а в *установке № 2* – противокапельный алюминиевый экран (12) диаметром 8 см, расположенный на расстоянии 2,5 см от мишени, каждый из которых взаимосвязан с лазером посредством системы синхронизации (13). Вакуум в камере достигается благодаря системе откачки (15). Напуск буферных газов (кислород, аргон) осуществляется с помощью системы газонапуска (14), а управление лазером – программой, установленной на персональном компьютере (17). Визуальный контроль процесса ИЛО происходит через окно (16) вакуумной камеры.

Траектория движения частиц в плазменном факеле и их распределение по энергиям зависят от интенсивности, продолжительности и частоты лазерных импульсов, а также от среды и давления в рабочей камере ($P = 10^{-6}$ – 10^2 Торр). Лазерная абляция в глубоком вакууме приводит к образованию узкого факела преимущественно из заряженных частиц, а при повышении давления – к образованию более широкого факела в основном из нейтральных частиц. На рисунке 2.2 представлен снимок процесса ИЛО тонкой плёнки $Zn_{1-x}Co_xO_y$ при плотности энергии излучения на мишени 4,2 Дж/см². Образования капель жидкой фазы не происходит.



Рисунок 2.2 – Процесс ИЛО тонкой плёнки $Zn_{1-x}Co_xO_y$ при плотности энергии излучения на мишени 4,2 Дж/см²

2.2. Подготовка подложек для осаждения тонких плёнок на основе ZnO

Все синтезированные тонкие плёнки осаждались на эпи–полированные сапфировые подложки *c*–ориентации размером 8×16 мм² и толщиной 0,43 мм. Подложки были изготовлены ООО «Монокристалл» (г. Ставрополь, Россия) из кристаллов, выращенных методом Киропулоса в расплаве путём плавного снижения температуры [188].

Анализ дифрактограммы, полученной для сапфировой подложки с помощью рентгеновского дифрактометра XRD–7000 (Shimadzu, Япония), показал отсутствие посторонних фаз и примесей (рисунок 2.3).

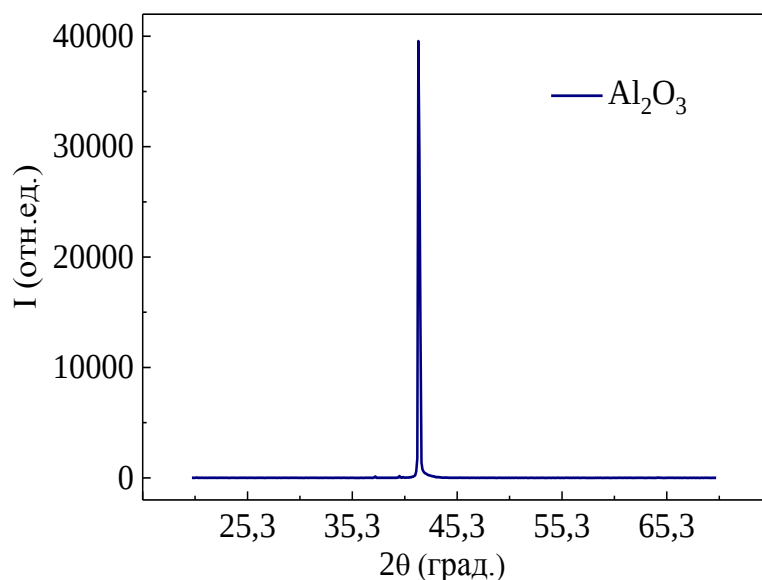


Рисунок 2.3 – Дифрактограмма сапфировой подложки *c*–ориентации в диапазоне углов 20,3–70,3 °2θ

Микроструктура поверхности сапфировых подложек изучалась на лазерном микроскопе МИМ–340 (Швабе, Россия). Исследования показали, что подложки имеют несовершенства поверхности (блочную структуру) с волнообразными границами между блоками (рисунок 2.4 а). Поверхность подложек гладкая; это способствует росту осаждаемого материала с менее напряжённой кристаллической структурой и, как следствие, лучшими рабочими характеристиками. Средняя арифметическая шероховатость (R_a) составляет менее 1,1 нм (рисунок 2.4 б).

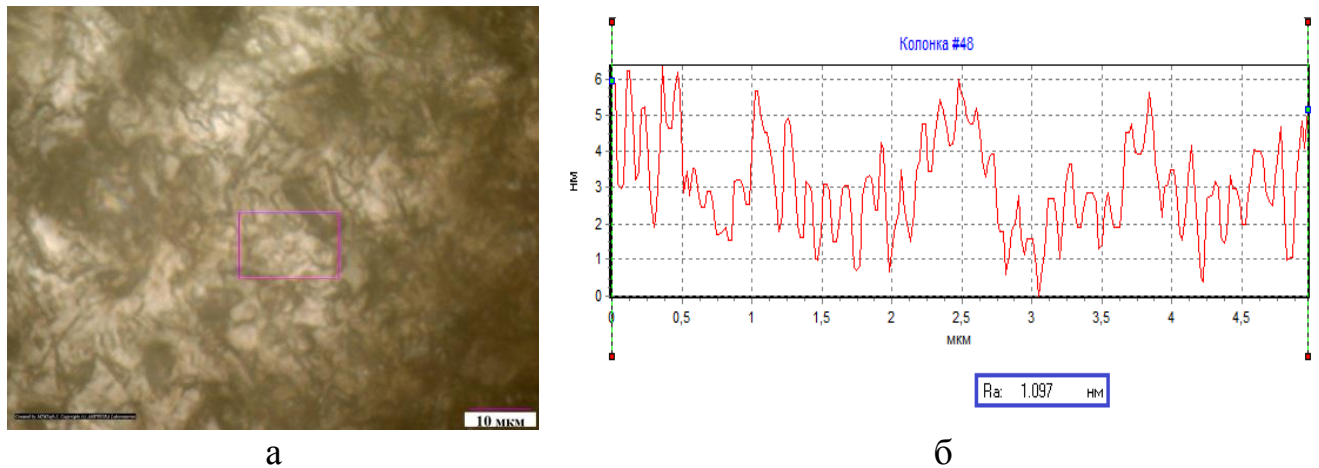


Рисунок 2.4 – Сапфировая подложка с-ориентации:

а) микроструктура поверхности; б) профиль поверхности

Очистка подложек от загрязнений и отпечатков крайне важна для получения плёнок с высоким кристаллическим совершенством и необходимыми свойствами. Поэтому перед закреплением в вакуумной камере подложки были предварительно очищены в несколько стадий:

- *ультразвуковая обработка* в ультразвуковой мойке Elmasonic S 10H (Elma, Германия) последовательно по 10 минут в ацетоне (99,5 %), в изопропиловом спирте (99,8 %) и в деионизированной воде (99,99999 %) при частоте 37 кГц и температуре 55 °С;
- *тщательная просушка* при комнатной температуре;
- *ионное травление* азотом в течение 3–4 с (время воздействия инертным газом обусловлено высокой степенью очистки верхнего слоя подложки при сохранении её кристаллической структуры).

Подготовка подложек осуществлялась в чистых лабораторных помещениях с использованием тщательно очищенных или одноразовых инструментов (пинцетов, держателей, перчаток и т.д.).

При оставлении инструментом, например, одноразовым пинцетом, следа на подложке дополнительно осуществлялась её промывка в спирте с последующей сушкой при температуре 25 °С. Подготовленные подложки хранились в эксикаторе.

2.3. Условия синтеза тонких плёнок на основе ZnO

Получение всех тонких плёнок на основе ZnO осуществлялось методом ИЛО при лазерной абляции керамических мишеней. Выбор керамических мишеней был обусловлен несколькими причинами:

- простота методики твердофазного синтеза мишеней;
- простота получения из керамических мишеней легированных плёнок (добавление в мишень соединений необходимых элементов на этапе её синтеза);
- лазерная абляция керамических мишеней практически не создает микрокапель, ухудшающих структуру синтезируемой плёнки.

2.3.1. Условия синтеза тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с концентрацией кобальта 0, 3, 6, 10, 13, 24, 30, 42 ат. % были синтезированы методом ИЛО (*установка № 1*) из керамических мишеней на эпи–полированных сапфировых подложках *c*–ориентации. Технологические параметры процесса осаждения приведены в таблице 2.1. Мишени ($m = 2$ г) получены твердофазным синтезом из порошков ZnO (ОСЧ) и Co_3O_4 (ХЧ), смешанных в количестве, необходимом для достижения нужной стехиометрии. Шихта тщательно перемешивалась в агатовой ступке в течение 2 часов и прессовалась в «таблетки» с усилием в 10 тонн/см², которые затем отжигались в муфельной печи при температуре 1000 °С в атмосфере кислорода в течение 2 часов. Расстояние от мишени до подложки (l) составляло 8 см. Частота повторений импульсов (ν) эксимерного KrF–лазера равнялась 10 Гц, энергия в импульсе (E) – 200 мДж. Плотность потока энергии на мишени поддерживалась 4,2 Дж/см². Элементный анализ керамических мишеней и плёнок проводился с помощью растрового электронного микроскопа Jib–Z4500 (Jeol, Япония) с энергодисперсионным детектором X–Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Он показал, что элементный состав тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с концентрацией кобальта 0, 3, 6, 10, 13 ат. % в пределах погрешности прибора совпадал с составом керамических мишеней, из которых они были получены.

Синтез плёнок осуществлялся при давлении в камере (P) $4 \cdot 10^{-5}$ Торр и температуре сапфировых подложек (t) 500 ± 5 °C, которые оптимальны для получения высококачественных плёнок на основе оксида цинка [189].

Таблица 2.1 – Технологические параметры ИЛО тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$

Образец	C (Co), ат. %	d , нм	l , см	t , °C	E , мДж	ν , Гц	P , Торр
$Zn_{1.0}Co_{0.0}O_y$	0	262	8	500	200	10	$4 \cdot 10^{-5}$
$Zn_{0.97}Co_{0.03}O_y$	3	260					
$Zn_{0.94}Co_{0.06}O_y$	6	151					
$Zn_{0.9}Co_{0.1}O_y$	10	230					
$Zn_{0.87}Co_{0.13}O_y$	13	204					
$Zn_{0.76}Co_{0.24}O_y(1)$	24	170					
$Zn_{0.76}Co_{0.24}O_y(2)$		115					
$Zn_{0.76}Co_{0.24}O_y(3)$		100					
$Zn_{0.76}Co_{0.24}O_y(4)$		64					
$Zn_{0.76}Co_{0.24}O_y(5)$		40					
$Zn_{0.76}Co_{0.24}O_y(6)$		10					
$Zn_{0.7}Co_{0.3}O_y$	30	180					
$Zn_{0.58}Co_{0.42}O_y$	42	225					

2.3.2. Условия синтеза тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$

Тонкие плёнки $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ с концентрацией марганца 0, 2, 4, 8 ат. % были синтезированы методом ИЛО (установка № 2) из керамических мишеней на эпи–полированных сапфировых подложках c –ориентации. Технологические параметры процесса осаждения приведены в таблице 2.2. Мишени ($m = 40$ г) были получены твердофазным синтезом из порошков ZnO (ОСЧ) и MnO_2 (ОСЧ), смешанных в количестве, необходимом для достижения нужной стехиометрии. Шихта перемешивалась в шаровой мельнице в течение 10 часов и прессовалась в «таблетки» с усилием в 10 тонн/см². Полученные «таблетки» отжигались в атмосфере кислорода в муфельной печи сначала 8 часов при температуре 400 °C,

[illegible]

2.3.3. Условия синтеза тонких плёнок $Zn_{1-x}Li_xO_y$

Тонкие плёнки $Zn_{1-x}Li_xO_y$ с концентрацией лития 0, 2, 4, 6 ат. % были синтезированы методом ИЛО (установка № 2) из керамических мишеней на эпи–полированных сапфировых подложках *c*–ориентации, равномерно нагретых до температуры 500 ± 1 °С (таблица 2.3). Мишени ($m = 40$ г) были получены из смесей порошков ZnO (ХЧ) и Li_2CO_3 (ХЧ) путём прессования с усилием в 10 тонн/см² и отожжены в муфельной печи при температуре 950 °С в атмосфере кислорода в течение 3 часов. Частота повторений импульсов (ν) эксимерного KrF–лазера составляла 2 Гц, энергия в импульсе (E) – 300 мДж.

Таблица 2.3 – Технологические параметры ИЛО тонких плёнок $Zn_{1-x}Li_xO_y$

Образец	$C(Li),$ ат. %	d, nm	$l,$ см	$t,$ °С	$E,$ мДж	$\nu,$ Гц	$P, Torr$	$P(O_2),$ $Torr$	$t(Ar),$ °С	$t(O_2),$ °С
$Zn_1Li_0O_y(10)$	0	100	8	500	300	2	$3,15 \cdot 10^{-5}$	–	–	300
$Zn_1Li_0O_y(11)$									700	
$Zn_1Li_0O_y(12)$									900	
$Zn_1Li_0O_y(20)$							$3,15 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	–	
$Zn_1Li_0O_y(21)$									700	
$Zn_1Li_0O_y(22)$									900	
$Zn_1Li_0O_y(30)$							$2,55 \cdot 10^{-4}$	–	–	
$Zn_1Li_0O_y(31)$									700	
$Zn_1Li_0O_y(32)$									900	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(10)$	2	100	8	500	300	2	$3,15 \cdot 10^{-5}$	–	–	300
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(11)$									700	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(12)$									900	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(20)$							$3,15 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	–	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(21)$									700	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(22)$									900	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(30)$							$2,55 \cdot 10^{-4}$	–	–	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(31)$									700	
$Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(32)$									900	

Образец	$C(Li),$ ат. %	$d, \text{ нм}$	$l,$ см	$t,$ °C	$E,$ мДж	$\nu,$ Гц	$P, \text{ Торр}$	$P(O_2),$ Торр	$t(Ar),$ °C	$t(O_2),$ °C
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(10)$	4	117	8	500	300	2	$3,15 \cdot 10^{-5}$	–	–	300
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(11)$									700	
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(12)$									900	
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(20)$							$3,15 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	–	
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(21)$									700	
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(22)$									900	
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(30)$							$2,55 \cdot 10^{-4}$	–	–	
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(31)$									700	
$Zn_{0,96}Li_{0,04}O_y(32)$									900	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(10)$	6	90	8	500	300	2	$3,15 \cdot 10^{-5}$	–	–	300
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(11)$									700	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(12)$									900	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(20)$							$3,15 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	–	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(21)$									700	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(22)$									900	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(30)$							$2,55 \cdot 10^{-4}$	–	–	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(31)$									700	
$Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(32)$									900	

Элементный анализ плёнок и мишеней проводился с помощью растрового электронного микроскопа Jib–Z4500 (Jeol, Япония) с энергодисперсионным детектором X–Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Он показал одинаковый элементный состав для плёнок и мишеней, из которых они были получены. Синтез плёнок осуществлялся как при остаточном давлении в камере (P) $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр или $2,55 \cdot 10^{-4}$ Торр, так и при $P = 3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр с последующим напуском кислорода $P(O_2) = 7,5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Некоторые образцы $Zn_{1-x}Li_xO_y$ были отожжены в муфельной печи в потоке аргона при температуре 700 или 900 °C в течение 10 мин. Затем уже все синтезированные образцы были отожжены в потоке кислорода при температуре 300 °C в течение 1 часа с промежуточным закаливанием их в деионизированной воде.

2.4. Методы исследования тонких плёнок на основе ZnO

Для изучения свойств тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ применялись следующие апробированные методы анализа:

- рентгеновская дифракция;
- атомно-силовая микроскопия;
- растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ;
- интерференционный метод измерения толщины плёнок;
- масс-спектрометрия вторичных ионов;
- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;
- метод холловских измерений;
- вибрационная магнитометрия;
- магнитооптическая спектроскопия.

Рентгеновская дифракция (дифракция рентгеновских лучей), включающая рентгенофазовый анализ (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА), является исключительно важным неразрушающим методом для решения вопросов, касающихся кристаллической структуры тонких плёнок, идентификации веществ, определения постоянных решётки, ориентации моно- и поликристаллов и поиска дефектов [69].

В рентгеновской дифракции коллимированный пучок рентгеновских лучей с характерной длиной волны λ (от 0,7 до 2 Å) падает на образец под углом θ и дифрагируется кристаллическими фазами в образце в соответствии с *законом Брэгга*:

$$n_\lambda \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.1)$$

где d_{hkl} – расстояние между атомными плоскостями в кристаллической фазе, м; n_λ – целое число длин волн. Интенсивность излучения измеряется как функция угла дифракции 2θ [69].

В отсутствие негомогенных напряжений размер кристаллита D (размер областей когерентного рассеяния) можно определить из ширины дифракционного отражения по формуле *Дебая–Шеррера*:

$$D = \frac{\kappa \lambda}{B \cos \theta_B}, \quad (2.2)$$

где B – полная ширина дифракционной линии на половине высоты ($FWHM$), $^\circ 2\theta$; θ_B – угол дифракции, $^\circ$; κ – постоянная Шеррера.

В настоящей работе исследование фазового состава и кристаллической структуры осуществлялось с помощью рентгеновского дифрактометра XRD–7000 (Shimadzu, Япония) с излучением Cu–K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Диапазон дифракционных углов изменялся от 10 до 140 $^\circ 2\theta$. Предел систематической погрешности измерения углов установки составляет $\pm 0,08 \text{ }^\circ 2\theta$. Анализ полученных дифрактограмм осуществлялся в программе *Match* с использованием картотеки *PDF–2*.

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) – один из видов сканирующей зондовой микроскопии, основанный на ван-дер-ваальсовых взаимодействиях зонда с поверхностью образца.

В настоящей работе морфология поверхности и шероховатость тонких плёнок определялись в контактном и бесконтактном режимах при помощи атомно-силовых микроскопов DualScope 2401 (DME, Германия) и Solver P47H (НТ–МДТ, Россия), разрешающая способность которых составляла 0,5 нм. Обработка снимков АСМ проводилась в программе *Gwyddion*.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) – метод, основанный на зондировании поверхности образца сфокусированным пучком электронов – электронным зондом. При взаимодействии электронов зонда с веществом возникают ответные сигналы различной физической природы (отраженные и вторичные электроны, оже-электроны, рентгеновское излучение, свет, поглощённый ток), которые регистрируются соответствующими датчиками и используются в дальнейшем для модуляции яркости электронного пучка в электронно-лучевой трубке монитора. В результате на экране монитора образуется изображение поверхности, отображающее топографию соответствующего физического свойства исследуемого образца [190].

Снимки РЭМ, представленные в работе, были получены в режиме вторичных электронов с помощью растрового электронного микроскопа Jib-Z4500 (Jeol, Япония). Этот микроскоп позволяет работать в диапазоне увеличений от 5 до 10^6 крат с разрешением до 2,5 нм (4 нм) в режиме высокого (низкого) вакуума. Для уменьшения вероятности образования тонкой диэлектрической плёнки в ходе разрушения загрязнений поверхности (особенно органических) под воздействием электронов зонда, способной заряжаться и искажать изображение рельефа поверхности, образцы перед съёмкой были тщательно очищены.

Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) – метод, позволяющий с помощью растрового (или просвечивающего) электронного микроскопа получить информацию о химическом составе образца в произвольно выбранном участке микроскопических размеров.

Для определения элементного состава керамических мишеней и тонких плёнок применялся РСМА с использованием энергодисперсионного детектора X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания), входящего в состав растрового электронного микроскопа Jib-Z4500 (Jeol, Япония). Известно, что при выполнении количественного микроанализа неровности поверхности образцов приводят к нетипичному рассеиванию рентгеновских лучей и значительным ошибкам в определении концентрации элементов, поэтому предварительно поверхности исследуемых образцов были тщательно очищены.

Интерференционный метод измерения толщины плёнок. Толщина тонких плёнок определялась с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 (Ломо, Россия) и оптического интерферометра NewView 7300 (Zygo, США). Принцип их действия основан на сравнении световых волн, получаемых при отражении когерентных пучков света от исследуемой поверхности и эталонного зеркала. При правильной настройке интерферометра в его поле зрения должны быть видны одновременно граница «плёнка–подложка» и интерференционные полосы, изогнутые на ступени и ориентированные перпендикулярно к её направлению. На рисунке 2.5 показаны интерференционные картины образцов

$Zn_{1-x}Co_xO_y$ и $Zn_{1-x}Li_xO_y$ на границе «плёнка–подложка», полученные при правильной настройке интерферометров. Погрешность измерения толщины плёнок для МИИ–4 и NewView 7300 составляет соответственно ± 10 нм и ± 1 нм.

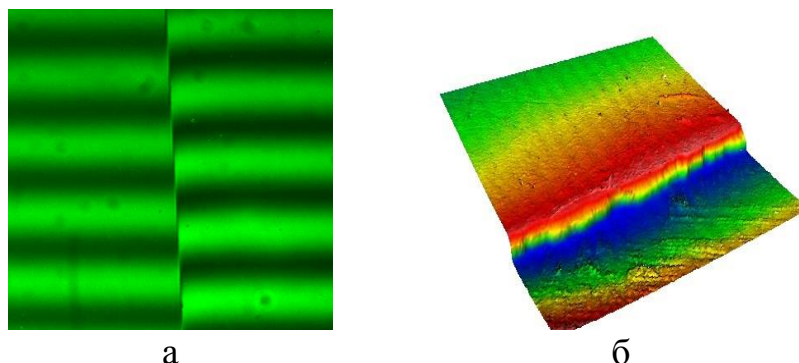


Рисунок 2.5 – Интерференционные картины на границе «плёнка–подложка»:

- а) изображение образца $Zn_{1-x}Co_xO_y$, полученное с помощью МИИ–4;
- б) 3D–изображение образца $Zn_{1-x}Li_xO_y$, полученное с помощью NewView 7300

Толщина плёнки d определялась по формуле:

$$d = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{\Delta A}{A}, \quad (2.3)$$

где ΔA – величина изгиба интерференционной полосы, м; A – расстояние между интерференционными полосами, м; λ – длина волны света, м.

Известно, что если плёнка является прозрачной на длине волны используемого света, то световая волна проходит через неё два раза, поэтому изменение оптического пути в этом случае будет равно $2d(n_{np}-1)$, где n_{np} – показатель преломления исследуемого образца. Тогда толщина плёнки d должна определяться по формуле:

$$d = \frac{\lambda}{2(n_{np} - 1)} \cdot \frac{\Delta A}{A}. \quad (2.4)$$

Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) – чувствительный и разрушающий метод определения элементного, изотопного или молекулярного состава твёрдой фазы, основанный на анализе ионизированных продуктов распыления (вторичных ионов). Метод можно подразделить на два типа – статический (анализ поверхности; $l \leq 1,5$ нм) и динамический (профилирование по

глубине; $l > 1,5$ нм). МСВИ применим для детектирования практически всех элементов периодической таблицы Менделеева (от водорода до урана) с пределом обнаружения 10^{-4} % [69].

Метод МСВИ применялся для глубинного профилирования тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ (динамический режим). Исследование осуществлялось с помощью времяпролётного масс-спектрометра вторичных ионов 7200 ToF-SIMS (Physical Electronics, США), работающего с распыляющим пучком ионов Cs^+ ($E = 3$ кэВ; $I = 27$ нА) и импульсным аналитическим пучком ионов Bi^+ ($E = 25$ кэВ; $I = 1$ пА). Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме. Для распыления поверхности тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ плотность первичных ионов поддерживалась на уровне 10^{13} ион/см². С целью получения хорошего разрешения по глубине площадь распыления (200×200 мкм²) выбиралась намного больше площади анализа (39×39 мкм²).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) основана на явлении фотоэффекта с использованием монохроматического рентгеновского излучения и позволяет определять энергии электронных уровней на основании измеренных кинетических энергий фотоэлектронов [70]. Распределение эмитированных фотоэлектронов по кинетическим энергиям представляет собой фотоэлектронный спектр, который несёт информацию о природе химической связи изучаемых элементов и соединений. Интенсивность фотоэлектронных линий в спектре отражает плотность занятых электронных состояний в приповерхностном слое.

РФЭС, результаты которой приведены в настоящей работе, проводилась с помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра модели РНІ 5600 (Physical Electronics, США), обладающего абсолютным разрешением энергоанализатора 0,5 эВ. В качестве источника рентгеновских фотонов использовалась рентгеновская трубка с анодом из алюминия, в качестве возбуждающей линии – К α линия Al с энергией 1486,6 эВ. Обработка (разделение компонентов по энергии) полученных РФЭС-спектров осуществлялась в программе *Origin* с помощью функции Гаусса.

Метод холловских измерений. Электрические характеристики (удельное сопротивление ρ , концентрация n и подвижность μ носителей заряда) синтезированных тонких плёнок определялись на автоматизированной установке для исследования электрофизических свойств HMS 3000/1T (Ecoria, Корея). Работа этой установки основана на поперечном гальваномагнитном эффекте – *эффекте Холла*. Суть его заключается в следующем: если поместить полупроводниковую пластину толщиной d во внешнее магнитное поле B и пропустить вдоль неё ток I , создав скрещенное с магнитным электрическое поле, то вследствие смещения движущихся зарядов к одной из граней пластины возникает поперечная разность потенциалов U_x (ЭДС Холла):

$$U_x = \frac{1}{ne} \cdot \frac{IB}{d} = R_x \cdot \frac{IB}{d}, \quad (2.5)$$

где $R_x = \frac{1}{ne}$ – постоянная Холла, м³/Кл; e – элементарный заряд, Кл.

Измеряя R_x , можно найти концентрацию носителей заряда n . Если определить удельную электропроводность σ , то можно рассчитать подвижность электронов или дырок (μ) по формуле [191]:

$$\mu = \frac{\sigma}{ne}. \quad (2.6)$$

В промежуточном случае, когда в дрейфовом процессе существенную роль играют носители обоих типов, удельная электропроводность σ принимает вид [192]:

$$\sigma = -en\mu_e + ep\mu_h, \quad (2.7)$$

а постоянная Холла:

$$R_x = \frac{1}{e} \cdot \left[\frac{-n\mu_e^2(1 + \mu_h^2 B^2) + p\mu_h^2(1 + \mu_e^2 B^2)}{n^2 \mu_e^2(1 + \mu_h^2 B^2) - 2np\mu_e \mu_h(1 + \mu_e \mu_h B^2) + p^2 \mu_h^2(1 + \mu_e^2 B^2)} \right], \quad (2.8)$$

где μ_e – подвижность электронов, м²/(В·с); μ_h – подвижность дырок, м²/(В·с).

Технология нанесения контактов значительно упрощается, если образцу придается форма двойного креста Холла. При этом обеспечивается хорошая воспроизводимость расстояния между контактами, облегчаются операции

вплавления и напыления, т.к. для металлизации используются расширенные участки боковых отводов. Образцы в форме двойного креста Холла изготавливаются с помощью ультразвука, химическим травлением либо с использованием прецизионных масок.

В настоящей работе исследовались электрические свойства тонких плёнок на основе ZnO , полученных с помощью прецизионных масок:

- в форме прямоугольников $8 \times 16 \text{ мм}^2$, которые при необходимости разрезались на квадраты $8 \times 8 \text{ мм}^2$;
- в форме двойного креста Холла, линейные размеры которого приведены на рисунке 2.6 а. Боковые отводы двойного креста Холла получали достаточно малыми, чтобы не исказить вдоль образца линии тока. На рисунке 2.6 б показано 3D-изображение образца $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, полученное с помощью оптического интерферометра NewView 7300, а на рисунке 2.6 в – снимок того же образца с нанесенными Au/Pt-контактами, к которым припаивались посеребрённые медные проволочки.

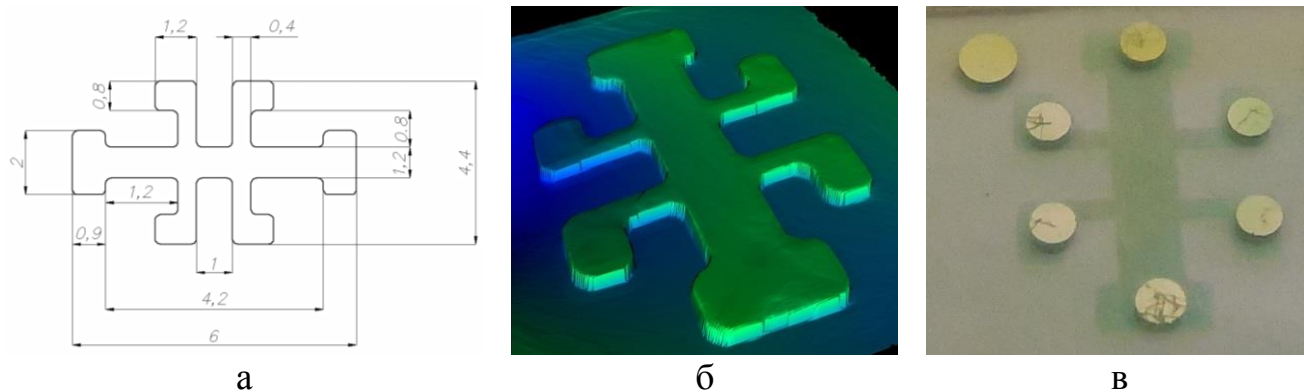


Рисунок 2.6 – Двойной крест Холла: а) схема двойного креста Холла (размеры в мм); б) 3D-изображение плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ для холловских измерений; в) снимок плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ в форме двойного креста Холла с нанесенными Au/Pt-контактами

С целью получения максимально достоверных электрических характеристик плёнок проводилось по 5–10 измерений, причём каждое из полученных значений уже являлось статистической обработкой 10 измерений, задаваемых в программе к установке для исследования электрофизических свойств HSM 3000/1T.

Вибрационная магнитометрия – высокочувствительный индукционный метод определения магнитных характеристик различных материалов. В основе этого метода лежит использование вибрационного магнитометра, принцип работы которого заключается в следующем: образец, закреплённый на держателе и помещённый в однородное магнитное поле электромагнита, приводится в колебательное движение параллельно плоскости измерительных катушек, расположенных на полюсах электромагнита. При движении образца вверх магнитный поток в верхних катушках возрастает, а в нижних – уменьшается. Благодаря встречному включению катушек, возникающие в них ЭДС разных знаков складываются. Регистрируемые сигналы преобразуются в полевые и температурные зависимости магнитного момента (намагниченности). Аналогичная ситуация наблюдается при движении образца вниз.

Исследования магнитных свойств тонких плёнок на основе ZnO осуществлялись с помощью:

- вибрационного магнитометра 7407 VSM (Lake Shore, США), позволяющего проводить измерения в магнитных полях до 2,62 Тл в диапазоне температур 80–450 К (чувствительность $\sim 10^{-7}$ эме);
- сквид-вибрационного магнитометра MPMS-5S (Quantum Design, США), позволяющего проводить измерения в магнитных полях до 5 Тл (опция: до 17 Тл) в диапазоне температур 1,4–400 К (чувствительность $\sim 10^{-8}$ эме);
- VSM магнитометра установки для измерения физических свойств PPMS-9 (Quantum Design, США), позволяющего проводить измерения в магнитных полях до 9 Тл в диапазоне температур 1,6–400 К (чувствительность $\sim 10^{-7}$ эме).

Для тонких плёнок были получены полевые и температурные зависимости намагниченности. Измерения намагниченности от температуры также осуществлялись при охлаждении в магнитном поле (FC – *field cooling*) и в нулевом магнитном поле (ZFC – *zero field cooling*), подобно методике, применяемой в нашей работе [71]. Предел допускаемой относительной погрешности при измерении намагниченности не превышал 6 %.

Обработка результатов магнитных измерений. Для анализа данных магнитных измерений зачастую требовалась их обработка в связи достаточно слабыми сигналами исследуемых тонких плёнок. Обработка данных осуществлялась в программе *Origin*. На рисунках 2.7 и 2.8 представлены этапы обработки результатов магнитных измерений для образца $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$.

Для получения полевой зависимости магнитного момента образца из фиксируемого сигнала магнитного момента $M(H)_{\text{изм}}$ вычитался диамагнитный вклад держателя образца $M(H)_{\text{держ}}$ и чистой подложки $M(H)_{\text{подл}}$, затем, зная объём образца, определялась его намагниченность $J(H)$ (рисунок 2.7).

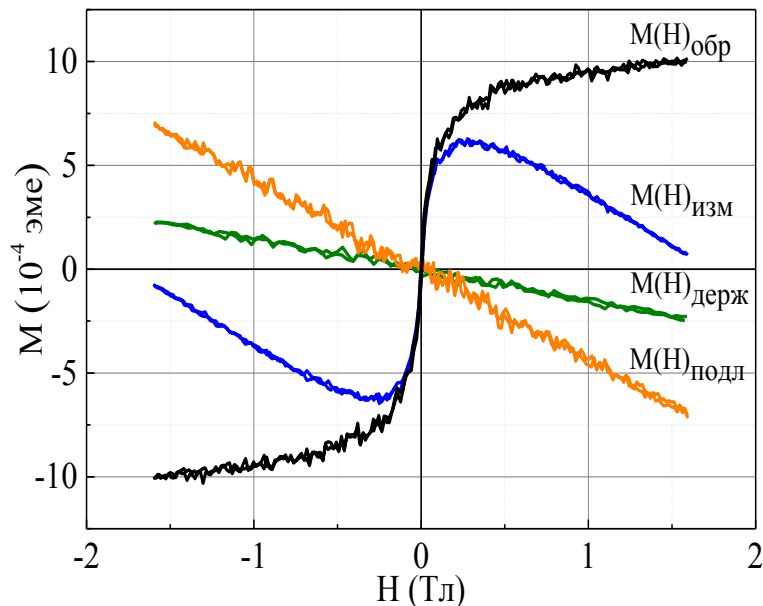


Рисунок 2.7 – Полевые зависимости магнитного момента при комнатной

температуре: $M(H)_{\text{изм}}$ – измеренная зависимость для $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$;

$M(H)_{\text{держ}}$ – сигнал держателя образца; $M(H)_{\text{подл}}$ – сигнал подложки;

$M(H)_{\text{обр}}$ – полученная зависимость для $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$

Для уменьшения шумов и более точного определения намагниченности насыщения (J_s) и коэрцитивной силы (H_c) образцов, проводилась аппроксимация кривых $J(H)$ с помощью функции Ланжевена $L(z)$ (классического приближения функции Бриллюэна), имеющей следующий вид:

$$L(z) = P_1 \cdot \left(\text{cth}(P_2(z - P_3)) - \frac{1}{P_2 \cdot (z - P_3)} \right) + P_4 \cdot z + P_5, \quad (2.9)$$

где P_1 – намагниченность насыщения, эме/м³; P_2 – коэффициент наклона линейной низкополевой части кривой $J(H)$ вблизи нуля; P_3 – коэрцитивная сила, Тл; P_4 , P_5 – угловой коэффициент и постоянная в уравнении прямой, отражающей общий диамагнитный сигнал подложки и держателя образцов (рисунок 2.8).

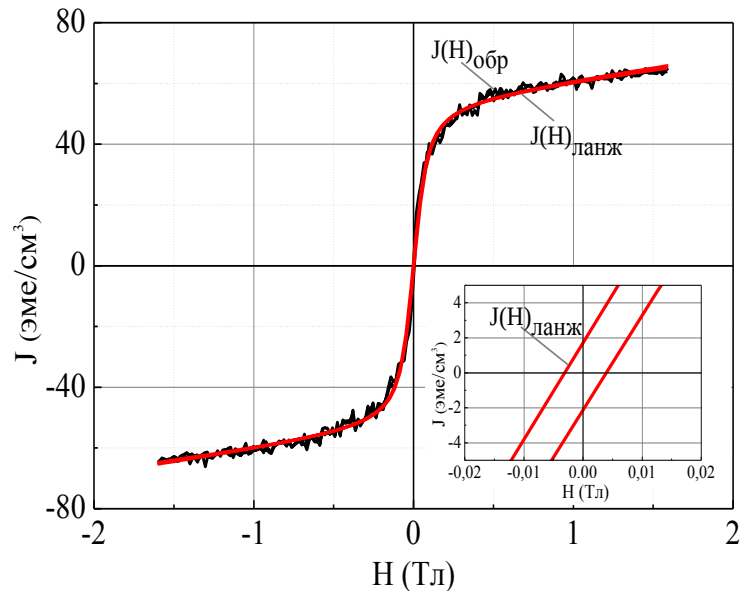


Рисунок 2.8 – Полевая зависимость намагниченности $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$ при комнатной температуре (чёрный график) и её аппроксимация функцией Ланжевена (красный график); на вставке – область от -0,02 до +0,02 Тл

Магнитооптическая спектроскопия. Наряду с магнитооптическими эффектами Фохта и Фарадея, возникающими при прохождении света через намагниченное вещество, существует ряд эффектов, проявляющихся при отражении света от поверхности намагниченного материала, объединённых общим названием – *магнитооптические эффекты Керра* [193]. С их помощью можно изучать различные процессы вблизи поверхности образца: фазовые превращения, изменения магнитной структуры, спонтанные магнитные образования.

В зависимости от взаимной ориентации намагниченности, направления световой волны и нормали к поверхности образца различают следующие виды эффектов Керра: полярный; меридиональный (продольный); экваториальный (поперечный). Первые два эффекта заключаются во вращении плоскости поляризации и появлении эллиптичности при отражении линейно поляризованного света от поверхности образца, когда вектор намагниченности направлен по

нормали к поверхности (*полярный эффект Керра*) и когда он лежит в плоскости образца и в плоскости падения света (*меридиональный эффект Керра*). В случае *экваториального эффекта Керра* (ЭЭК) вектор намагниченности направлен параллельно плоскости образца и перпендикулярно плоскости падения света.

Наибольший интерес представляют ЭЭК относительно изменения интенсивности прошедшего света (для p - и s -поляризаций):

$$\delta = \frac{I_M - I_0}{I_0}, \quad (2.10)$$

где I_M – интенсивность света для намагниченного образца, Вт/м²; I_0 – интенсивность света для ненамагниченного образца, Вт/м² [194].

Для измерения ЭЭК использовалась экспериментальная установка, разработанная на кафедре магнетизма МГУ. Схема и подробное описание принципа работы установки приведены в работе [195]. Основными элементами установки являлись галогеновая лампа, двойной монохроматор, потенциометр, поляризатор (призма Глана), фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) и селективный усилитель. Значение ЭЭК определялось следующим соотношением:

$$TKE = \frac{I_{пер.}}{I_{пост.} \cdot 10^k}, \quad (2.11)$$

где $I_{пер.}$ – переменная составляющая сигнала ФЭУ, пропорциональная изменению интенсивности при перемагничивании, Вт/м²; $I_{пост.}$ – постоянная составляющая сигнала ФЭУ, пропорциональная интенсивности отражённого света, Вт/м²; k – коэффициент усиления, задаваемый в зависимости качества и величины сигнала.

Съёмка спектральных зависимостей ЭЭК для тонких плёнок осуществлялась в диапазоне энергий от 0,5 до 4 эВ при комнатной температуре и постоянной напряженности магнитного поля 0,3 Тл. Также при комнатной температуре получены полевые зависимости ЭЭК в полях до 0,35 Тл при постоянном значении длины волны. Минимальное регистрируемое значение ЭЭК равно $\sim 2 \cdot 10^{-5}$. Величина суммарной погрешности измерения ЭЭК (погрешности считывания приборов, шумы, погрешности оптической настройки) не превышала 10 %.

2.5. Выводы

В главе приведена информация о применяемых экспериментальных установках для импульсного лазерного осаждения плёнок, об условиях синтеза керамических мишеней и тонких плёнок на основе оксида цинка, а также о приборной базе и методах, используемых для изучения их свойств.

1. *Описаны* схема процесса ИЛО и возможности экспериментальных установок ИЛО (комплексной установки PLD-450 и установки на базе ВУП-5). В основе установок лежит использование импульсного эксимерного KrF-лазера ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 20$ нс), а также криогенного и турбомолекулярного насосов. Для устранения микрокапель в установках применяются скоростной сепаратор и противодапельный алюминиевый экран, которые взаимосвязаны с лазером посредством системы синхронизации.

2. *Приведены* результаты исследования микроструктуры поверхности сапфировых подложек *c*-ориентации. *Изложены* методика подготовки подложек к процессу осаждения тонкоплёночных материалов, условия твердофазного синтеза керамических мишеней, а также условия синтеза методом ИЛО тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$.

3. *Описаны* используемые физические методы исследования тонких плёнок и мишеней на основе оксида цинка, которые позволяют определять морфологию поверхности, толщину, элементный и фазовый состав, кристаллическую структуру образцов, а также получать информацию об их электрических, магнитных, магнитотранспортных и магнитооптических свойствах.

ГЛАВА 3. ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫЕ Co

Теоретическая работа *Т. Дитла* [118] показала, что оксид цинка, легированный 3d–металлами (Mn, Fe, Co, Ni), может обладать воспроизводимыми ферромагнитными свойствами выше комнатной температуры. Это исследование вызвало множество противоречивых экспериментальных публикаций о магнитных свойствах тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$. Авторы одних работ наблюдали усиление ферромагнитного сигнала в этих плёнках при увеличении концентрации кобальта (x) и/или толщины образца (d) [196, 197], авторы других – его немонокотное изменение [198]. В настоящее время нет чёткого представления о природе возникновения высокотемпературного ферромагнетизма в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$. Кроме того, согласно анализу многочисленных источников, до сих пор не проводились исследования магнитооптических свойств плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ в зависимости от концентрации кобальта и толщины плёнок. *Целью настоящей главы* является изучение корреляции структурных, электрических, магнитных и магнитооптических свойств и определение физической природы высокотемпературного ферромагнетизма в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,42$) различной толщины, полученных методом ИЛО на сапфировых подложках.

Прежде чем приступить к изучению свойств тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, сначала целесообразно рассмотреть влияние ИЛО на состав и морфологию керамических мишеней, из которых плёнки были получены. Необходимость этого обусловлена рядом причин. *Во-первых*, для контроля характеристик синтезируемых материалов. *Во-вторых*, для проверки утверждения о том, что для метода ИЛО характерна высокая степень соответствия катионной стехиометрии формируемых плёнок составу материала мишени. Анализ ряда статей [78, 79, 197, 199–202], посвященных синтезу тонких плёнок методом ИЛО, показал, что одна группа исследователей чаще всего придерживается этого утверждения [78, 197, 199], хотя иногда в работах не приводит каких-либо экспериментальных доказательств, другая группа сообщает о несоответствии элементных составов

плёнок и мишеней [200–202], третья – вовсе не проводит параллели между составами плёнок и мишеней и для различия синтезированных плёнок указывает состав мишеней, из которой они были получены [79]. Использование последней методики, несмотря на то, что она не даёт точный количественный состав плёнок, допускается. Однако сравнение результатов исследований плёнок необходимо проводить только с результатами работ, в которых использовали ту же методику определения состава образцов. Несоблюдение исследователями единообразия методики для указания состава плёнок может приводить к увеличению противоречий полученных ими результатов. *Третья причина* – для получения информации о нано- и микроструктурах, сформированных на поверхности мишеней, и, как следствие, расширения области применения ZnO (биосенсоры, фотодетекторы, солнечные элементы) и развития технологии лазерной модификации поверхности полупроводников [107].

3.1. Состав, структура и морфология мишеней до и после лазерной абляции

Для получения шихты для каждой из будущих керамических мишеней, необходимых для синтеза тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, проводилось тщательное перемешивание порошков ZnO и Co_3O_4 в ступке. После исследовался фазовый состав шихты. РФА проводился с использованием рентгеновского дифрактометра XRD–7000 на Cu–K α излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $10\text{--}80^\circ 2\theta$ со скоростью $1^\circ 2\theta/\text{мин}$. На рисунке 3.1 представлена дифрактограмма шихты для мишени ZnO, содержащей 29 ат. % Co. Анализ показал, что шихта для всех мишеней содержит только две фазы: ZnO гексагональной структуры ($a = 3,256 \text{ \AA}$; $c = 5,212 \text{ \AA}$) и Co_3O_4 кубической структуры ($a = 8,085 \text{ \AA}$). Этот результат подтверждает, что используемые для приготовления мишеней реактивы являются особо чистыми и во время длительной гомогенизации в ступке не образуют новых фаз. После РФА шихта прессовалась в «таблетки», которые затем отжигались. Подробное описание условий синтеза керамических мишеней изложено в главе 2 (п. 2.3.1).

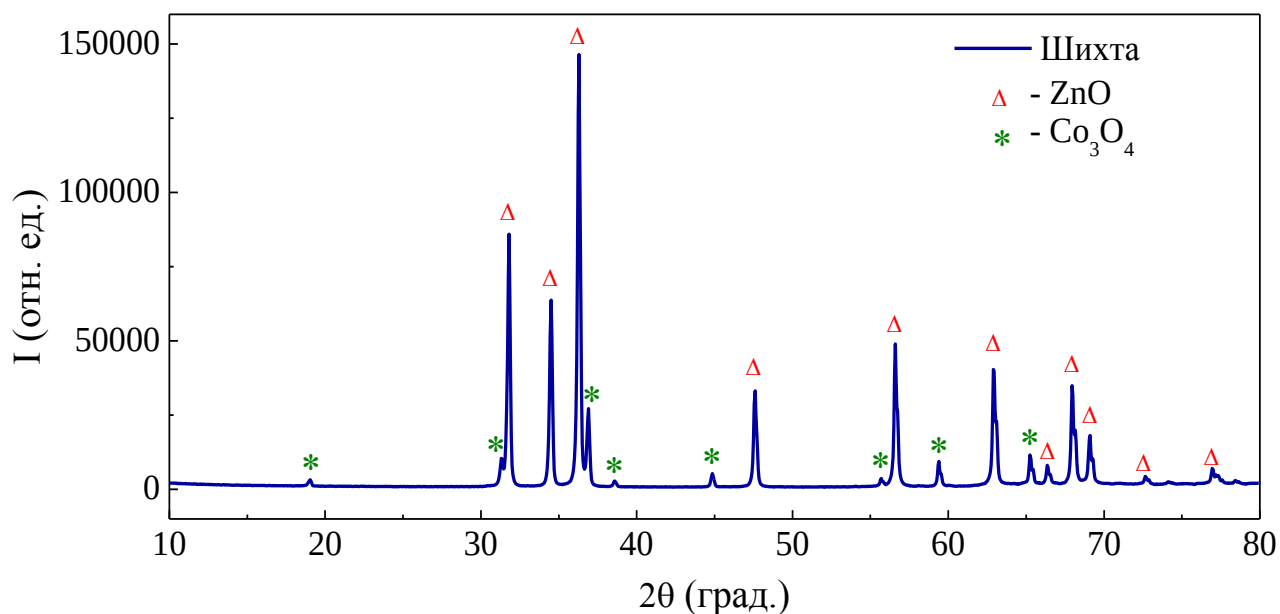


Рисунок 3.1 – Дифрактограмма шихты для керамической мишени ZnO, содержащей 29 ат. % Co

Ранее в работе [203] методами физико-химического анализа исследованы фазовые равновесия и построена концентрационная диаграмма системы Zn–Co–O. Авторами установлено, что значительная растворимость Co_3O_4 в ZnO (образование твёрдого раствора) в зависимости от содержания Co наблюдается при 900–1100 °C. Дальнейшее повышение температуры приводит к распаду твёрдого раствора. Принимая во внимание данные работы [203], есть основания утверждать, что мишени, отожжённые при 1000 °C в атмосфере кислорода, имеют следующие фазовые составы: при $x \leq 0,1$ – твёрдый раствор ZnO номинального состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, при $x > 0,1$ – ZnO и Co_3O_4 . Важно отметить, что результаты РФА относятся только к объёмным кристаллитам, участвующим в стабильных фазовых состояниях системы Zn–Co–O.

До процесса лазерной абляции концентрация кобальта в мишенях и морфология их поверхности определялись с помощью растрового электронного микроскопа Jib–Z4500 с энергодисперсионным детектором X–Max 80. На рисунке 3.2 приведены результаты, отражающие разницу концентраций кобальта, определённых в мишенях и синтезированных из них плёнках (атомная концентрация кобальта в мишенях указана на рисунке в квадратных скобках).

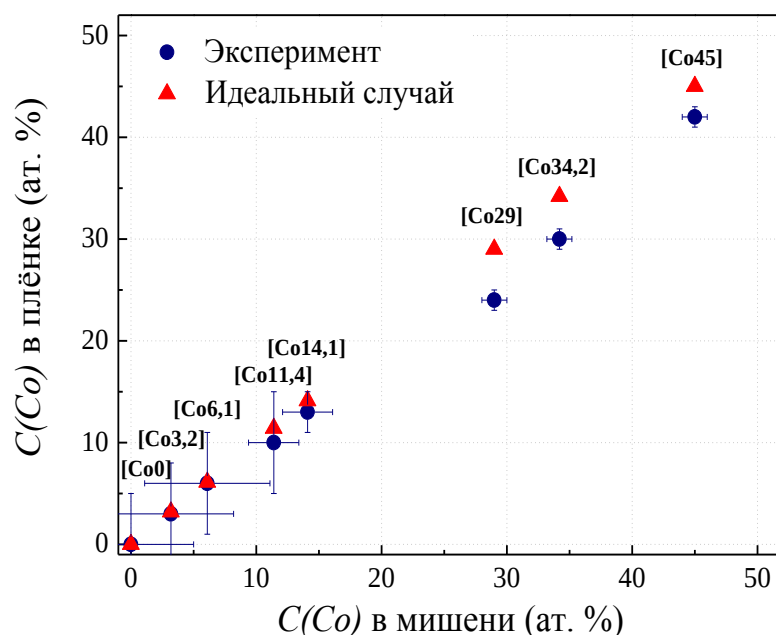


Рисунок 3.2 – Зависимость концентрации Co в мишенях от концентрации Co в плёнках, синтезированных из них ([CoC] – мишени ZnO, легированные Co, где C – концентрация Co в ат. %)

При сопоставлении полученных экспериментальных данных с данными, отражающими конгруэнтный перенос элементов мишеней на подложку (идеальный случай), определено, что вплоть до $\sim 14,1$ ат. % Co (в мишени) наблюдается высокая степень соответствия стехиометрии формируемых плёнок составу материала мишени. В сторону больших от этого значения концентраций степень соответствия падает ($\Delta C(\text{Co}) \leq 5 \pm 1$ ат. %), что связано с более трудным испарением кобальта в процессе ИЛО, обусловленным сильным взаимодействием атомов кобальта за счёт их близкого расположения и образованием кластеров.

Также до лазерной абляции проводились исследования морфологии мишеней. Все мишени имели однородную и гладкую поверхность без трещин (рисунок 3.3 а). Наблюдалось равномерное распределение элементов по поверхности мишеней (с учётом погрешности энергодисперсионного детектора $C(\text{Co})_{\text{спектр1}} = C(\text{Co})_{\text{спектр2}} = C(\text{Co})_{\text{спектр3}}$). На нескольких мишенях были обнаружены единичные микроповреждения поверхности (указаны стрелками), полученные механическими воздействиями (например, нажатием пинцета), которые оказывали незначительное влияние на качество синтезированных тонких плёнок.

Поверхность мишеней была образована множеством частиц размером 0,3–1,1 мкм, плотно прилегающих друг к другу (рисунок 3.3 б).

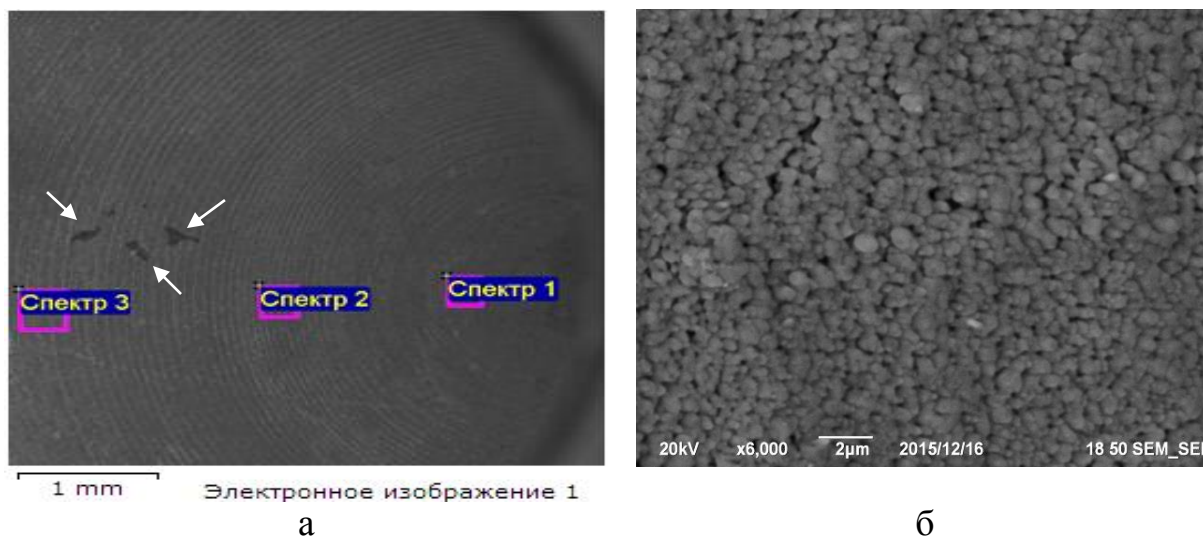


Рисунок 3.3 – Морфология мишени [Co34,2] до лазерной абляции:

а) снимок при увеличении $\times 10$; б) снимок при увеличении $\times 6000$

После процесса абляции KrF–лазером при плотности потока энергии 4,2 Дж/см² фазовый состав и морфология мишеней исследовались повторно. РФА мишеней при увеличении их степени легирования показал, что помимо закономерного увеличения количества фазы Co₃O₄ (исходный реактив) наблюдается рост количества фазы CoO кубической структуры с постоянной решётки $a = 4,25 \text{ \AA}$ (рисунок 3.4 а). Возникновение в мишенях фазы CoO обусловлено диссоциацией Co₃O₄ под воздействием лазерного излучения согласно реакции:



В работе [204] приведены кривые диссоциации Co₃O₄ и окисления CoO при $P(\text{O}_2) = 0,21 \text{ атм.}$, которые образуют гистерезис в диапазоне температур 949–958 °C (рисунок 3.4 б). Предполагается, что в высоком вакууме, создаваемом установкой для ИЛО, этот гистерезис смещается в область более низких температур – к температурам, близким к температуре нагрева мишеней в результате лазерной абляции. Определить точную температуру вещества поверхности мишени в условиях ИЛО не представляется возможным по причине вращения мишени.

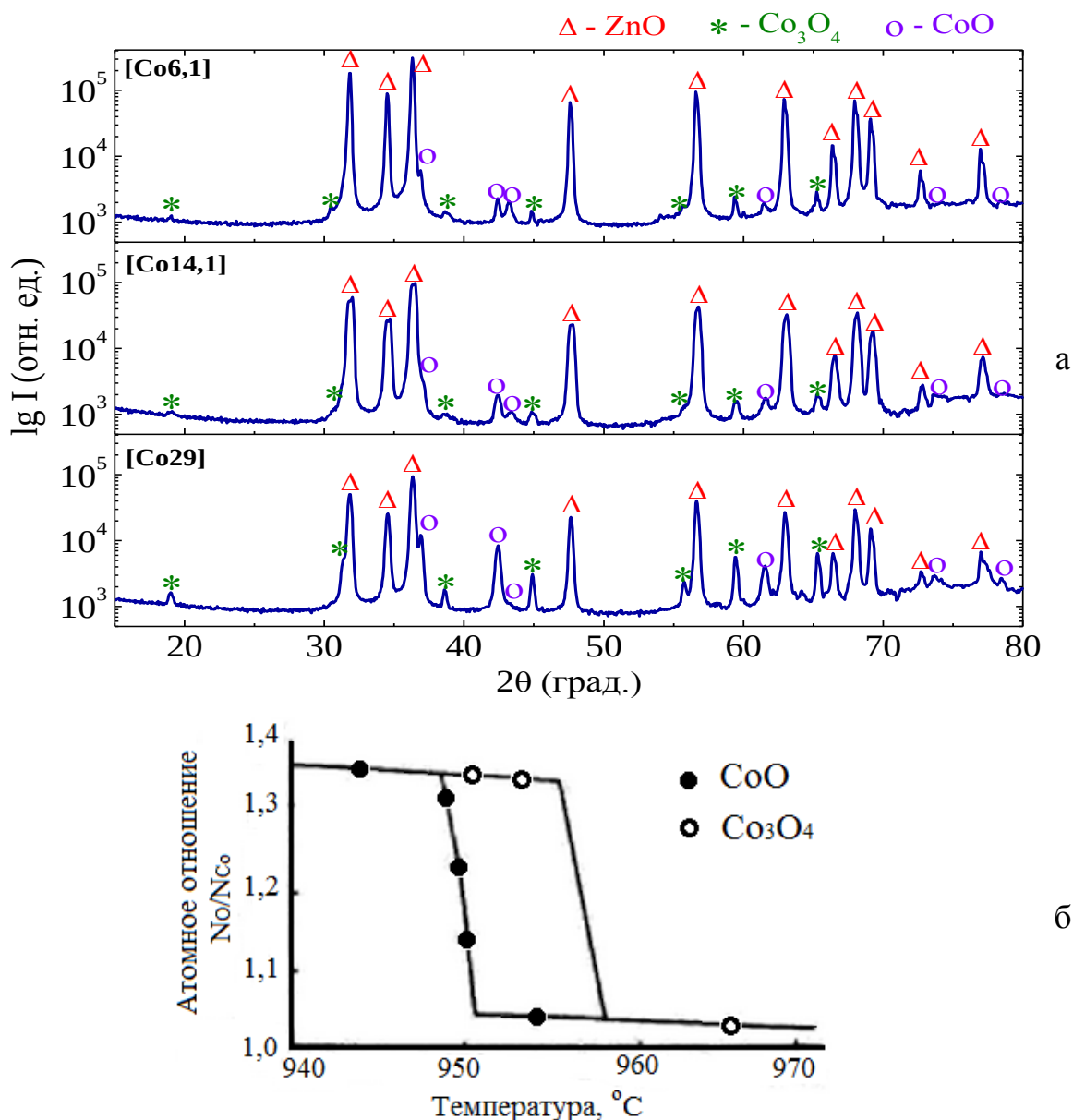
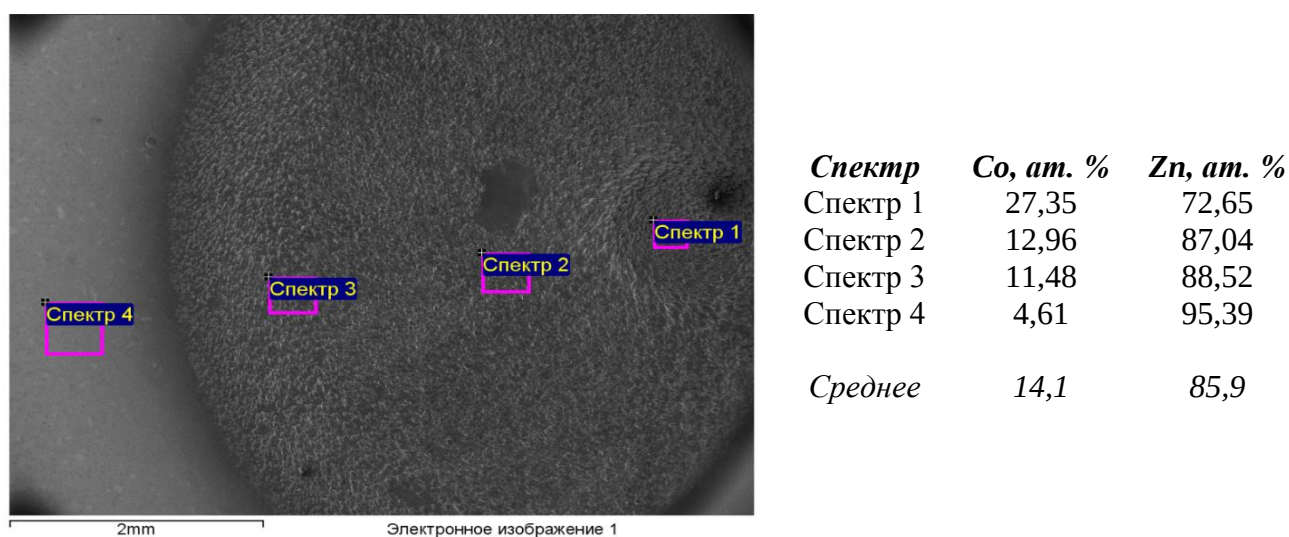


Рисунок 3.4 – а) Дифрактограммы мишеней [Co6,1], [Co14,1] и [Co29] после лазерной абляции (по оси ординат логарифмическая шкала); б) кривые диссоциации Co_3O_4 и окисления CoO при $P(\text{O}_2) = 0,21$ атм. из работы [204]

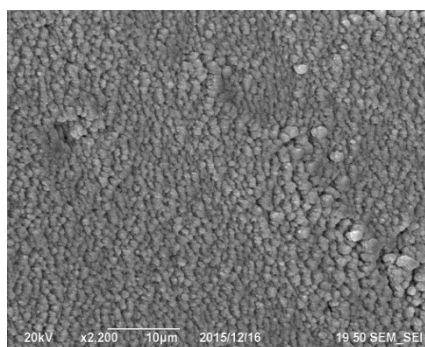
В вакууме под тепловым воздействием лазерного излучения фаза Co_3O_4 на поверхности мишени непрерывно теряет кислород и полностью переходит в фазу CoO (*поверхностная термохимическая реакция*). Содержание CoO увеличивается в мишенях при росте концентрации легирующего элемента.

В связи с тем, что образованный в вакууме оксид кобальта (II) способен при комнатной температуре поглощать избыток кислорода до состава Co_3O_4 [204], на дифрактограммах мишеней видны пики как CoO, так и Co_3O_4 .

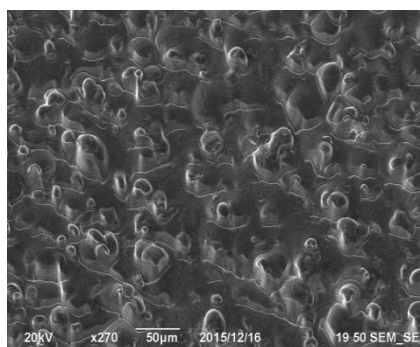
Особый интерес представляет распределение элементов в синтезированных мишенях после процесса ИЛО. Анализ снимков РЭМ показал, что в направлении от центра мишеней к их периферии содержание кобальта в разы уменьшается. Так на рисунке 3.5 а представлен снимок поверхности мишени [Co14,1], из которого видно, что содержание кобальта в центре (*спектр 1*) примерно в 6 раз превышает его содержание на краю мишени (*спектр 4*). Радиальное распределение элементов по поверхности мишеней может быть объяснено в рамках *тепловой модели взаимодействия лазерного излучения с полупроводником* [104–107] одной из следующих причин.



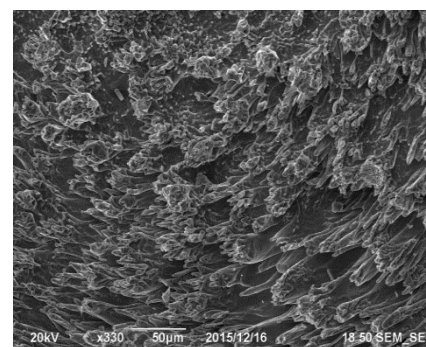
а



б



в



г

Рисунок 3.5 – Морфология поверхности мишени [Co14,1] после лазерной абляции:

а) слева – снимок поверхности мишени, справа – элементный анализ по спектрам;

б) микроснимок поверхности на краю мишени (область вблизи *спектра 4*);

в) микроснимок поверхности вблизи середины радиуса мишени (область между

спектром 2 и *спектром 3*); г) микроснимок поверхности в центре мишени

(область вблизи *спектра 1*)

Первой и наиболее вероятной из причин может являться термохимическая реакция под действием лазерного излучения на мишень. Как известно [205], лазерное излучение обладает различными возможностями для инициирования химических реакций: за счёт теплового воздействия; с помощью резонансного возбуждения электронных уровней атомов и молекул; за счёт возбуждения или разрыва молекулярной связи, ослабленной резонансной электромагнитной раскачкой. В процессе протекания химической реакции под действием лазерного излучения тепловая и «химические» степени свободы оказываются связанными. Их взаимная связь обусловлена, с одной стороны, экспоненциальной (аррениусовской) зависимостью константы скорости реакции Ψ от температуры:

$$\Psi = A \cdot e^{-E_a / (R_{ygn} T)}, \quad (3.2)$$

где A – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от T ; E_a – энергия активации химической реакции, определяемая природой реакции, Дж/моль; R_{ygn} – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – абсолютная температура, К; с другой стороны, изменением поглотительных характеристик системы в процессе химической реакции.

Ранее также сообщалось [206], что плазма, образующаяся вблизи поверхности мишеней, может радиально менять характер взаимодействия с веществом. Это является второй возможной причиной неравномерного распределения элементов по мишеням. С одной стороны, приповерхностная плазма сама частично или полностью поглощает лазерное излучение и тем самым изменяет его долю, попадающую на поверхность, с другой стороны, плазма начинает передавать телу энергию и тогда играет роль нелинейного преобразователя энергии. Кроме того, плазма у поверхности мишеней ускоряет протекание в ней химических реакций, а также процесс диффузии.

Периферия (внешняя часть) мишеней была незначительно подвержена воздействию лазерного излучения, поэтому морфология (рисунок 3.5 б) слабо отличалась от морфологии мишеней до абляции (рисунок 3.3 б). Основным отличием является увеличение размера зёрен примерно в два раза. Так из снимка

РЭМ, полученного на краю мишени [Co14,1], видно, что поверхность состоит из зёрен размером 0,5–2 мкм (рисунок 3.5 б).

Анализ морфологии мишеней показал, что рельеф поверхности их центральной и средней (область вблизи середины радиуса) частей во время процесса абляции претерпевает существенные изменения. В отличие от периферии в средней части мишени [Co14,1] наблюдается образование каплевидных структур («капель») (рисунок 3.5 в). Эти структуры получены в процессе кристаллизации частиц вещества на границе раздела «жидкость–кристалл», поступивших в расплав катализатора из паровой фазы и мигрировавших с поверхности мишени. Предполагается, что в качестве катализаторов роста микроструктур выступает металлический кобальт либо интерметаллическое соединение системы Zn–Co (для мишени [Co14,1] – CoZn_{13} или CoZn_7), формируя центры преимущественной адсорбции. Размер капли катализатора определял форму будущих каплевидных структур. На основании данных РФА и диаграммы состояний системы Co–O [207] можно сделать вывод, что в вакууме закристаллизовавшаяся поверхность мишени состоит из ZnO и CoO, температуры плавления которых близки и равны соответственно 1975 °C и 1935 °C.

Центральная часть мишени [Co14,1] представляет собой множество отдельных и соединенных конусообразных структур («конусов»), ориентированных по окружности (рисунок 3.5 г), механизм образования которых будет описан позже.

После лазерной абляции количество каплевидных и конусообразных структур для мишеней разной стехиометрии существенно отличаются. Сравнивая РЭМ–снимки мишеней [Co3,2] и [Co11,4] после абляции одинаковым количеством импульсов (~ 18000 имп) (рисунок 3.6 а, б), можно заметить, что поверхность мишени с большей концентрацией кобальта обладает более развитым рельефом, т.е. образована большим количеством конусообразных структур, ориентированных к центру, в то время как на мишени [Co3,2] количество «конусов» ограничено лишь тонким кольцом вокруг центра мишени шириной 300 мкм. «Конусы» образуются из столбчатых структур («столбов»),

которые были вытянуты из каплевидных структур. Структурный переход «столбов» в «конусы» изображен на рисунке 3.6 б (слева). Таким образом, увеличению количества микроструктур («конусов» и «столбов») способствует большее количество капель катализатора, которое пропорционально зависит от концентрации кобальта в исследуемых мишенях.

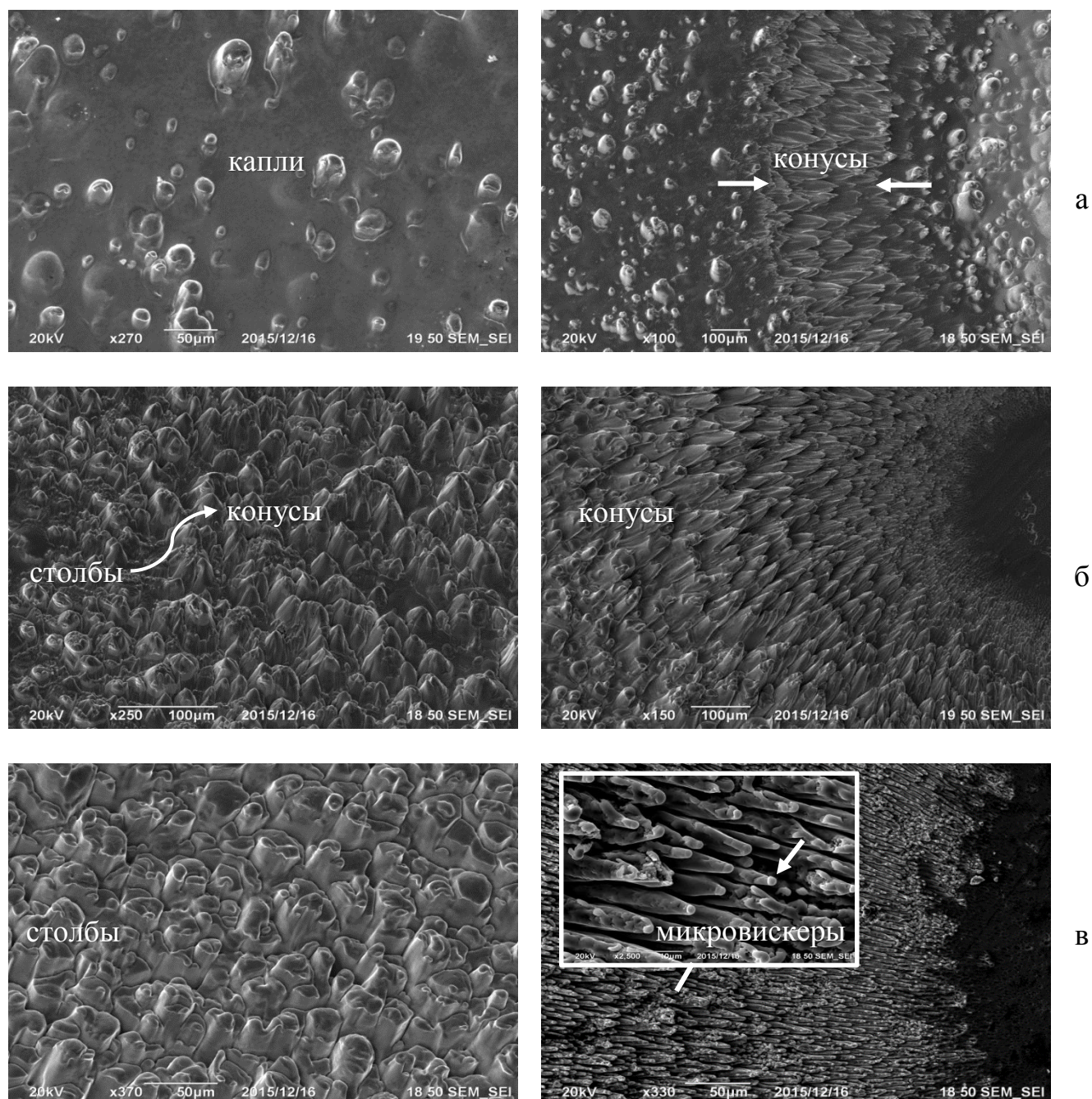


Рисунок 3.6 – Морфология поверхности мишеней: слева – области вблизи середины радиуса мишеней, справа – области вблизи центра мишеней:

а) [Co_{3,2}]; б) [Co_{11,4}]; в) [Co₂₉] (на вставке – область при увеличении $\times 2500$)

Поскольку из мишени [Co29] было синтезировано шесть тонких плёнок различных по толщине (таблица 2.1), а не одна, как в остальных случаях, и время воздействия эксимерного лазера на неё было значительно больше, то представляется целесообразным рассмотреть морфологию этой мишени отдельно. На рисунке 3.6 в показан рельеф поверхности средней и центральной частей мишени [Co29]. Средняя область мишени представляет собой плотный массив столбчатых структур диаметром 10–30 мкм. Ближе к центру мишени из них образуются нитевидные кристаллы диаметром 2–5 мкм и длиной 40–75 мкм (микровискеры), на вершинах которых расположены закристаллизовавшиеся капли (глобулы) катализатора (вставка рисунка 3.6 в).

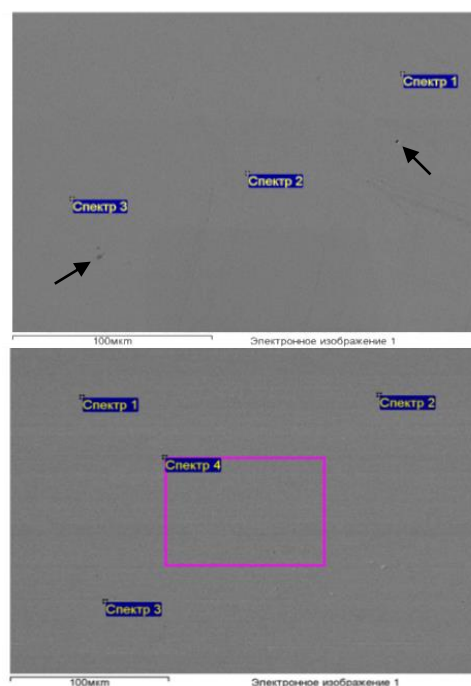
Образование «конусов» и микровискеро́в (при более длительной лазерной абляции), ориентированных к центру мишеней, можно объяснить в рамках *обобщённой модели роста по механизму «пар–жидкость–кристалл»* [110, 111]. Как было обнаружено ранее, в процессе абляции мишеней наблюдается рост содержания кобальта вблизи их центров (рисунок 3.5 а). Атомы кобальта объединяются и, достигая определённого размера, образуют капли катализатора (зародыши), способные инициировать рост микроструктур. Частицы вещества поступают в расплав капель из паровой фазы и с поверхности мишеней, растворяются, а затем, пересыщая капли, кристаллизуются под ними в конусообразной форме. Уменьшение радиуса кристаллов, формирующихся на поверхности модифицированных керамических мишеней, происходит в связи с уменьшением объёма (радиуса) капли катализатора в ходе её испарения при сохранении состава насыщенного раствора жидкости. Радиус нитевидных структур в любой момент времени определяется по формуле (1.7). Предполагается, что в условиях процесса ИЛО ориентированный к центру рост кристаллов является наиболее энергетически выгодным. Он определяется градиентами температур и плотности образующейся лазерной плазмы, обусловленными неоднородностью интенсивности лазерного излучения по сечению фокального пятна.

Таким образом, показано возникновение особенностей морфологии керамических мишеней, индуцированных наносекундным KrF–лазером при плотности потока энергии на мишени $4,2 \text{ Дж/см}^2$. В ходе исследования мишеней обнаружено, что в процессе лазерной абляции мишеней на их поверхности по механизму «пар–жидкость–кристалл» образуются ориентированные к центру конусообразные структуры и микровискеры (при длительном воздействии лазерного излучения) в рамках обобщённой модели роста. Увеличение количества этих микроструктур вблизи центра мишеней обусловлено радиальным распределением элементов (тепловой моделью взаимодействия лазерного излучения с полупроводником). Совокупность физических процессов в зоне лазерного воздействия определяется температурой, временем нагрева, скоростью охлаждения материала, которые, в свою очередь, зависят от энергетических характеристик лазерного излучения и свойств материала.

3.2. Состав, структура и морфология тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,42$) были синтезированы методом ИЛО на сапфировых подложках *c*–ориентации из керамических мишеней (рисунок 3.2). Условия получения плёнок подробно описаны в главе 2 (п. 2.3.1). Элементный анализ синтезированных плёнок был получен с помощью растрового электронного микроскопа Jib–Z4500 с энергодисперсионным детектором X–Max 80 в режиме вторичных электронов. Результаты анализа нескольких плёнок представлены на рисунке 3.7. Тонкие плёнки имеют однородный элементный состав. Несмотря на то, что на нескольких образцах были обнаружены единичные микродефекты (указаны стрелками), в целом синтезированные тонкие плёнки обладали высоким качеством поверхности и кристаллическим совершенством. Микрокапель на поверхности тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ обнаружено не было. Толщины тонких плёнок d определялись с помощью микроинтерферометра Линника МИИ–4 (таблица 3.1).

	Спектр	Co, ат. %	Zn, ат. %
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$	Спектр 1	0	100
	Спектр 2	0	100
	Спектр 3	0	100
	Среднее	0	100
$\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_y$	Спектр 1	30,08	69,92
	Спектр 2	29,78	70,22
	Спектр 3	29,86	70,14
	Спектр 4	29,42	70,58
	Среднее	29,78	70,22



а

б

Рисунок 3.7 – Элементный анализ и морфология тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$:а) $x = 0$; б) $x = 0,3$ Таблица 3.1 – Состав, структура и морфология тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Образец	C, ат. %	d, нм	Фазовый состав	D, нм	$\Delta\varepsilon/\varepsilon$, %
$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$	0	262	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$	85	0,602
$\text{Zn}_{0,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_y$	3	260	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$	52,2	0,839
$\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}_y$	6	151	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$	61	0,873
$\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_y$	10	230	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$ $\sim \text{Co}_{(\text{гекс})}$	44,2	0,748
$\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$	13	204	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$ $\text{Co}_{(\text{гекс})}$	46,8	0,793
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(1)$	24	170	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$ $\text{Co}_{(\text{гекс})}$ $\text{Co}_3\text{O}_4_{(\text{куб})}$	42,3	0,839
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(2)$		115		27,4	
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(3)$		100		21,7	
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(4)$		64		12,9	
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(5)$		40		12,3	
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(6)$		10		11,5	
$\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_y$	30	180	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$ $\text{Co}_{(\text{гекс})}$ $\text{Co}_3\text{O}_4_{(\text{куб})}$	60,3	0,799
$\text{Zn}_{0,58}\text{Co}_{0,42}\text{O}_y$	42	225	$\text{ZnO}_{(\text{вюрц})}$ $\text{Co}_{(\text{гекс})}$ $\text{Co}_3\text{O}_4_{(\text{куб})}$	—	—

Анализ поверхности тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ был проведён с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47H. Установлено, что шероховатость нелегированной тонкой плёнки мала – 1–2 нм. Шероховатость легированных тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ не превышает 4 нм, а размер зёрен этих образцов составляет 15–65 нм (± 5 нм) (рисунок 3.8), что согласуется с теоретическими оценками размеров зёрен для плёнок ZnO , синтезированных при температуре 500 °С [208], и размерами областей когерентного рассеяния (D), рассчитанными по данным РФА (таблица 3.1). Размеры зёрен в синтезированных плёнках более чем в два раза превышают размеры зёрен в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, полученных методом двулучевого ИЛО при температуре подложек 650 °С [197]. Морфология поверхности плёнки $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ существенно отличается от морфологии $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0; 0,1; 0,3$), поскольку $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ имеет наименьшую толщину (механизм роста Странски–Крастанова). Кроме того, предполагается, что количество циклов лазерной абляции одной и той же мишени обратно пропорционально размеру зёрен в плёнках, синтезированных из неё.

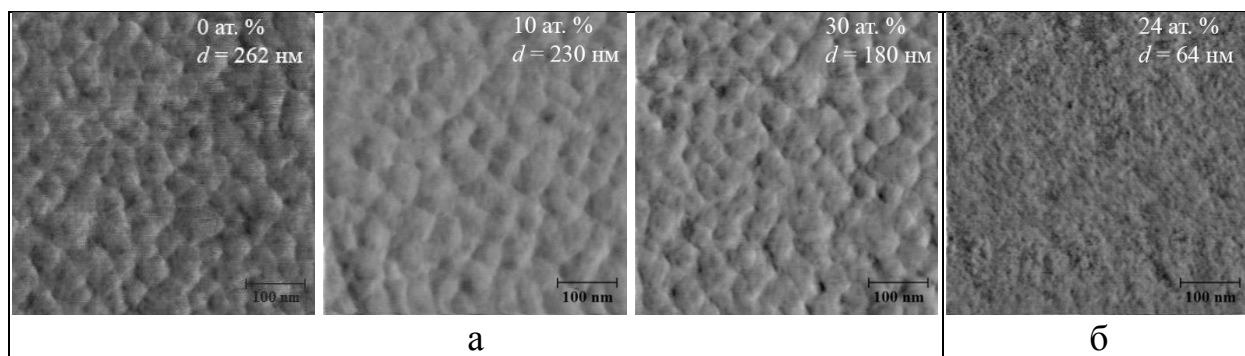


Рисунок 3.8 – Рельеф поверхности ($0,5 \times 0,5$ мкм²) тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$:

а) $x = 0; 0,1; 0,3$ (1-ый цикл абляции мишени);

б) $x = 0,24$ (4-ый цикл абляции мишени)

Исследования структуры и фазового состава тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0–0,42$) были проведены с использованием рентгеновского дифрактометра XRD–7000 на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении ($\lambda = 1,5418$ Å) в диапазоне углов $20–140^\circ 2\theta$. На рисунке 3.9 представлены дифрактограммы тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0–0,3$). РФА показал, что тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ содержат в качестве основной фазы ZnO

со структурой вюрцита ($P6_3/mc$), ориентированной вдоль оси c , о чём свидетельствуют пики вблизи углов $34,4; 72,1; 123,8^\circ 2\theta$, которые соответствуют порядкам $n = 2; 4; 6$ дифракционных отражений от плоскостей (001), что согласуется с данными РФА в работах [87, 189, 197, 210].

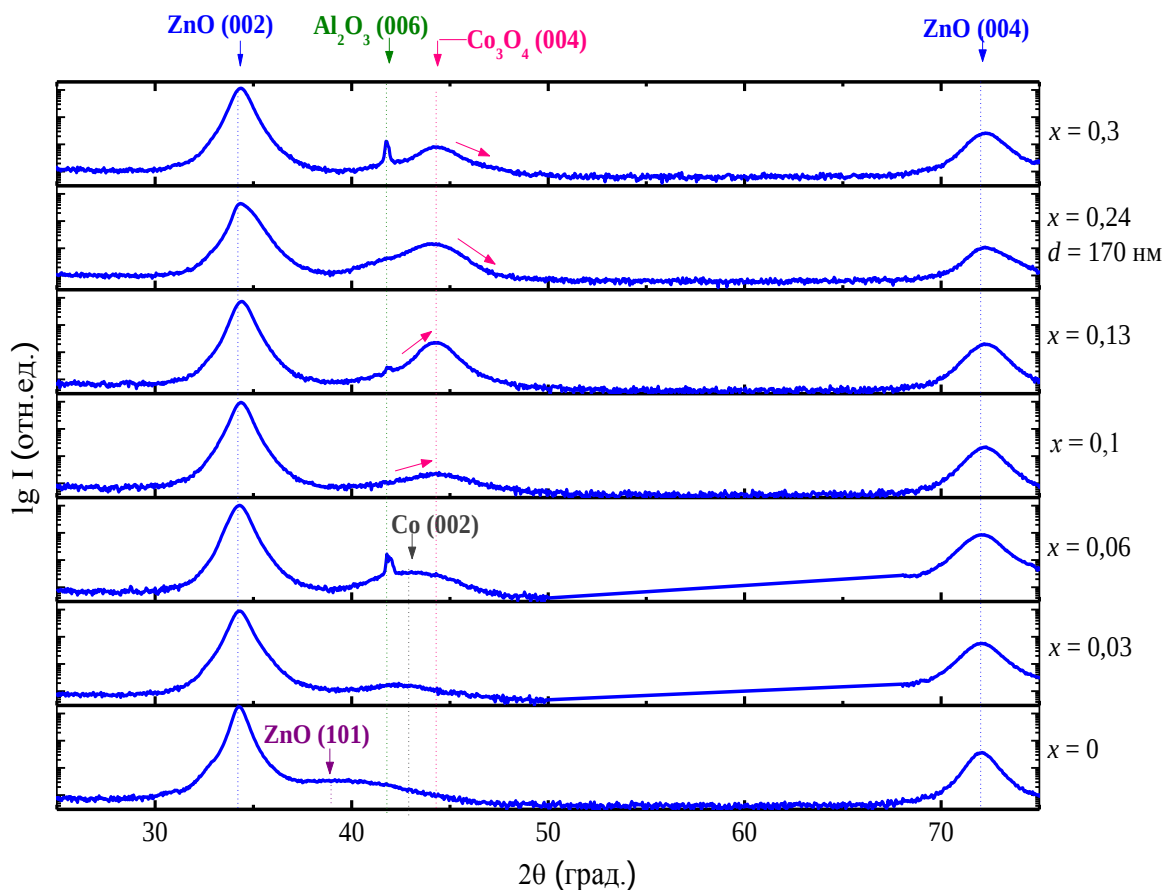


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ ($x = 0-0,3$) в диапазоне углов $25-75^\circ 2\theta$ (по оси ординат логарифмическая шкала)

При $x = 0$ вблизи угла $39^\circ 2\theta$ наблюдается широкий пик, который свидетельствует о наличии незначительного количества фазы ZnO с ориентацией (101). В диапазоне концентраций кобальта 3–6 ат. % появляется пик вблизи угла $43^\circ 2\theta$, которому соответствует отражение от плоскости (002) кубической фазы металлического кобальта. Большая ширина этого пика говорит о малых размерах кластеров Co (или CoZn), которые при оценке по формуле Дебая–Шеррера (2.2) в пренебрежении их разориентации и наличия дефектов равны несколько нанометров.

При $x > 0,1$ тройной раствор $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ становится перенасыщенным с образованием новой фазы – металлического кобальта гексагональной структуры ($a = 2,503 \text{ \AA}$, $c = 4,060 \text{ \AA}$), являющимся сильномагнитным ферромагнетиком ($T_C = 848 \text{ K}$) [209]. Интерес представляет то, что пики, соответствующие кластерам металлического кобальта ($44,24; 97,89^\circ 2\theta$), также как для ZnO , соответствуют отражениям только от плоскостей (001). Это говорит о строгой ориентации кластеров в основной монокристаллической фазе ZnO . Наиболее сильный по интенсивности пик гексагонального кобальта наблюдается вблизи угла $44,24^\circ 2\theta$ (рисунок 3.9). Замечено, что при увеличении концентрации примеси в тонких плёнках выше 13 ат. % (и кислорода при увеличении содержания Co_3O_4 в мишени) интенсивность этого пика уменьшается, что свидетельствует о фазовом переходе гексагонального кобальта в фазу Co_3O_4 кубической структуры ($a = 8,084 \text{ \AA}$). Окисление кластеров Co происходит постепенно; небольшое количество фазы металлического кобальта сохраняется вплоть до 30 ат. % [215].

Довольно широкие пики ZnO ($\sim 1\text{--}4,7^\circ 2\theta$) на всех рентгенограммах свидетельствуют в первую очередь о малом размере областей когерентного рассеяния (ОКР) в тонких плёнках, а также о напряжениях (деформациях), связанных с уменьшением параметров кристаллической решётки ZnO за счёт встраивания в неё атомов Co .

Зафиксировано, что при увеличении концентрации легирующей примеси в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ наблюдается тенденция смещения положений пиков ZnO в правую сторону по углу 2θ (рисунок 3.10 а). Это обусловлено именно уменьшением параметров кристаллической решётки основной фазы вследствие усиления напряжений в ней при увеличении степени легирования.

Об этих напряжениях также свидетельствуют уширения основных пиков ZnO . На рисунке 3.10 б представлены графики изменения полуширины ($FWHM$) рефлексов ZnO от роста концентраций Co в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$. Интерес представляют тонкие плёнки $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_y$, $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$ и $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_y$, в которых

согласно рисунку 3.10 б происходит либо незначительное увеличение размеров ОКР, либо «релаксация» (уменьшение напряжений) кристаллической решётки ZnO.

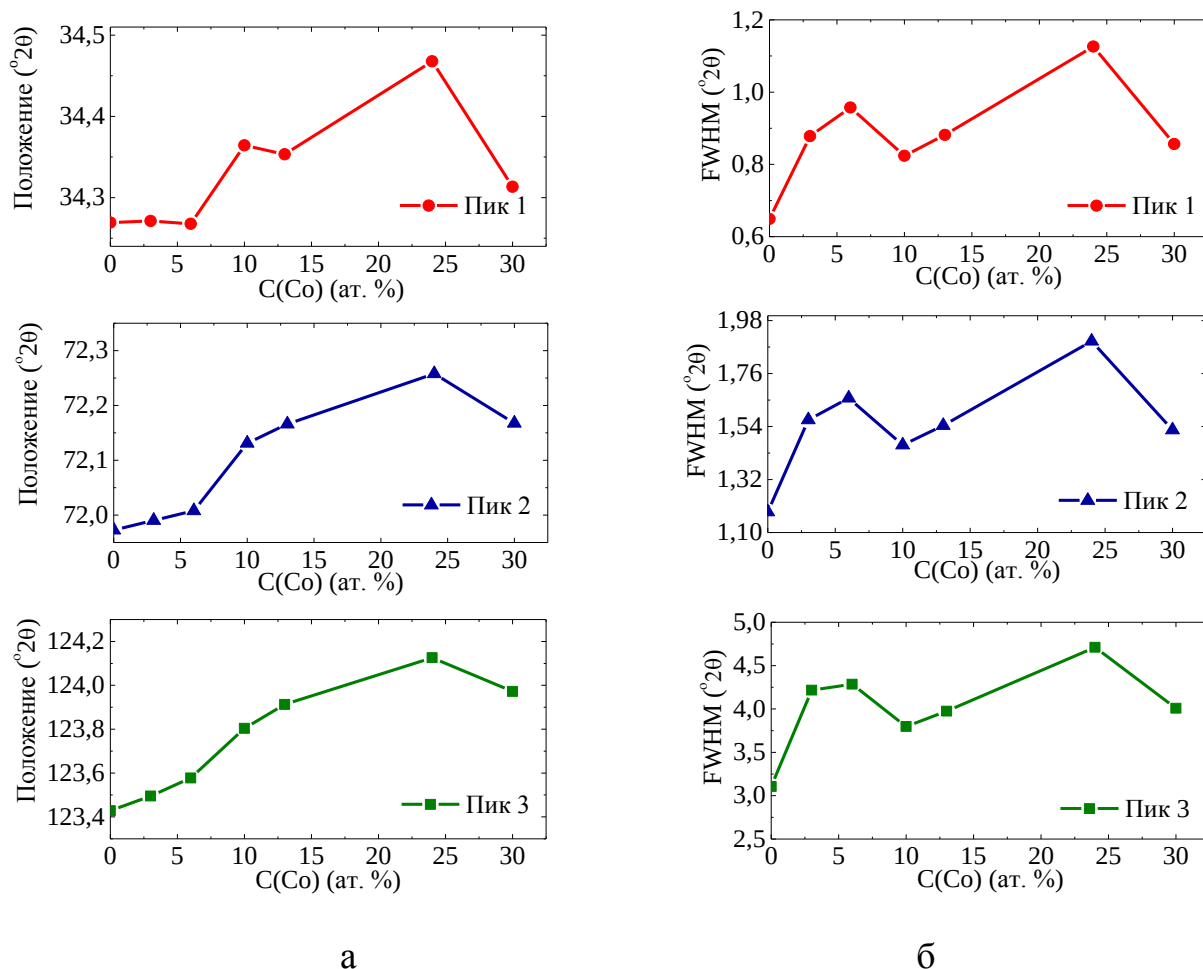


Рисунок 3.10 – Изменения положения (а) и $FWHM$ (б) основных рефлексов ZnO от концентрации кобальта в тонких плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ ($x = 0-0,3$)

Для установления степени влияния того или иного факта были проведены расчёты размеров ОКР (D) и относительной деформации ($\Delta\varepsilon/\varepsilon$) в тонких плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$. Наименьшим размером ОКР обладает серия тонких плёнок $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ ($D = 115-423$ Å), а наибольшим – нелегированная тонкая плёнка ZnO ($D = 850$ Å) (рисунок 3.11 а). Установлено, что рассогласование параметров на границе «подложка–плёнка» вносят напряжения ($\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0,602$ %) в кристаллическую структуру ZnO (рисунок 3.11 б). При легировании происходит незначительное усиление деформации решётки ZnO (до $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 0,873$ %), что не может в существенной мере влиять на свойства плёнок. Сравнивая рисунки 3.11 а и

3.11 б, определено, что особенности (перегибы) на графиках изменения $FWHM$ от концентрации кобальта в мишени (рисунок 3.10 б) обусловлены в большей степени «релаксацией» кристаллических решёток в тонких плёнках $Zn_{0,9}Co_{0,1}O_y$ и $Zn_{0,87}Co_{0,13}O_y$, а также увеличением размеров ОКР в плёнке $Zn_{0,7}Co_{0,3}O_y$. Значения D и $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ приведены в таблице 3.1.

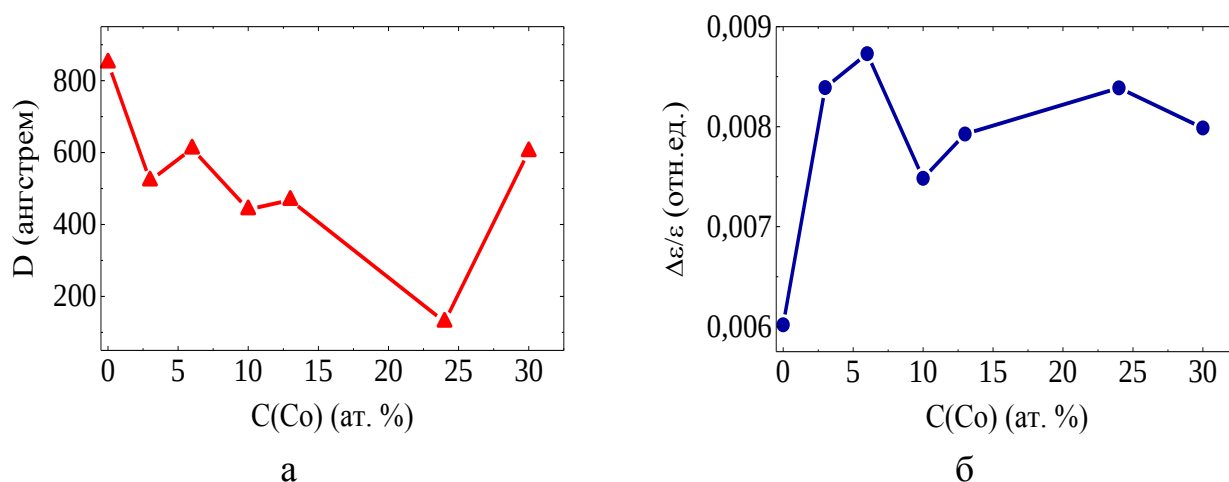


Рисунок 3.11 – а) Зависимость размеров ОКР от концентрации Со в тонких плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ ($x = 0-0,3$); б) Зависимость относительной деформации в тонких плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ ($x = 0-0,3$) от концентрации Со

Параметр c элементарной ячейки ZnO в плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ определялся по межплоскостному расстоянию d_{hkl} . Расчёт d_{hkl} , в свою очередь, производился по дифракционным линиям, находящимся в прецизионной области углов Вульфа–Брэгга ($2\theta > 120^\circ$), а именно вблизи угла $\sim 123,8^\circ 2\theta$, поскольку, исходя из дифференциального выражения Вульфа–Брэгга: $|\Delta d_{hkl}/d_{hkl}| = \operatorname{ctg}\theta \Delta\theta$, относительная погрешность в определении межплоскостного расстояния $|\Delta d_{hkl}/d_{hkl}|$ уменьшается с увеличением угла дифракции θ . Расчёт показал, что при увеличении концентрации Со в $Zn_{1-x}Co_xO_y$ параметр c кристаллической решётки ZnO уменьшается, причиной чего является «натяжение» кристаллической решётки в плоскости плёнок, происходящее за счёт замещения ионов Zn ионами Со меньшего радиуса ($r[Zn^{2+}] = 0,074$ нм; $r[Co^{2+}] = 0,072$ нм), а также с уменьшением кислородных вакансий ($y \rightarrow 1$ при $x \rightarrow 1$), т.е. приближением к стехиометрическому росту плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$.

Из рисунка 3.12 видно, что уменьшение параметра c (от 5,248 Å до 5,233 Å) при увеличении концентрации примеси в плёнке до 24 ат. % меняется по закону близкому к закону *Вегарда*, а после 24 ат. % наблюдается незначительный рост параметра c , что связано с тем, что кобальт перестаёт встраиваться в узлы кристаллической решётки ZnO, формируя только новые соединения. Параметр a кристаллической решётки ZnO при увеличении концентрации примеси кобальта не изменяется и равен 3,249 Å. Таким образом, можно утверждать, что объём элементарной ячейки в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ уменьшается с ростом x , стремясь к значению для объёмного оксида цинка.

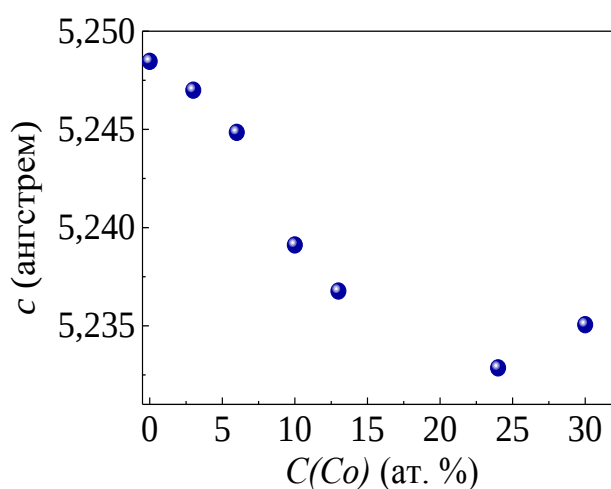


Рисунок 3.12 – Зависимость параметра c кристаллической решётки ZnO от концентрации Co в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Вопросы влияния давления кислорода в вакуумной камере и температуры нагрева подложек на структуру плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ были подробно освещены в работах [87, 210]. Результаты структурных исследований, опубликованные в статье [210], для тонких плёнок $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_y$, синтезированных методом ИЛО при различных температурах подложек (400, 600, 700 °C), показали, что все образцы однофазны (ZnO) и имеют структуру вюрцита, ориентированную по оси c . Представленные в работе [87] данные РФА для тонких плёнок $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_y$, полученных методом ИЛО на сапфировых подложках, свидетельствуют о том, что при увеличении давления кислорода в камере происходит улучшение кристаллического качества тонких плёнок.

3.3. Электрические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Влияние концентрации кобальта на электрические характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$. Электрические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ были исследованы при комнатной температуре методом Холла с помощью автоматизированной установки HSM 3000/1Т. На рисунке 3.13 представлены зависимости концентрации носителей заряда (n), подвижности носителей заряда (μ) и удельного сопротивления (ρ) от содержания кобальта (x) в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$.

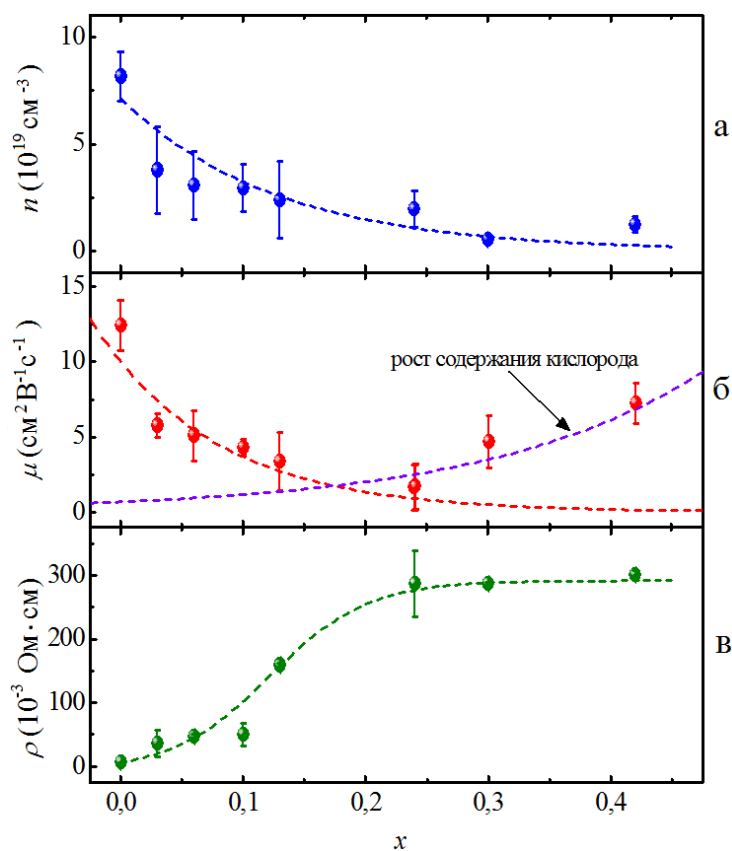
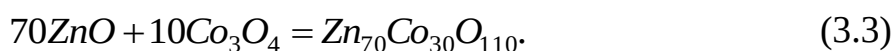


Рисунок 3.13 – Зависимости электрических характеристик тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ от содержания кобальта, полученные при комнатной температуре: а) концентрация носителей заряда; б) подвижность носителей заряда; в) удельное сопротивление

Аппроксимация экспериментальных значений концентрации электронов в исследуемом диапазоне x показала экспоненциальное уменьшение n с ростом содержания кобальта в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ (рисунок 3.13 а). Зависимость подобна концентрационной зависимости n , представленной в работе [197], но значения концентраций носителей заряда, полученные нами, на порядок выше. Очевидно,

что столь высокая концентрация электронов в образцах, полученных в слабо обогащённой кислородом атмосфере, обусловлена высокой плотностью вакансий кислорода (V_O). Увеличение давления кислорода в камере приводит к существенному снижению плотности вакансий и к более стехиометрическому росту плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$. Теоретические оценки [152, 212, 213] показали, что энергетические уровни Co (глубокие уровни) в запрещённой зоне оксида цинка расположены достаточно далеко от краёв разрешённых зон (рисунок 1.22), поэтому они не могут быть термически активированы и участвовать в проводимости (давать электроны проводимости), т.е. являются не эффективными поставщиками носителей в разрешённые зоны. Полученная зависимость концентрации носителей заряда также может быть связана с увеличением энергии ионизации донорных состояний вследствие увеличения энергии обменного взаимодействия между электронами на донорных состояниях и электронами d -оболочки ионов кобальта [211].

Известно, что широкозонные полупроводники со структурой вюрцита обладают невысокой подвижностью носителей заряда. Высокая плотность кислородных вакансий в нестехиометрических плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ формирует дополнительные внутрикристаллические поля, приводящие к уменьшению подвижности носителей заряда. Из рисунка 3.13 б видно, что подвижность μ экспоненциально убывает ($\mu = 10 \cdot e^{-0,1x}$) при увеличении концентрации кобальта вплоть до 24 ат. %, что вызвано уменьшением параметров кристаллической решётки. При дальнейшем увеличении содержания кобальта до 42 ат. % наблюдается рост μ . Это связано с тем, что мишени формируются из порошков ZnO и Co_3O_4 , и увеличение доли Co_3O_4 приводит к росту содержания кислорода при одинаковой массе мишени. Например, в мишени с содержанием кобальта 30 ат. % концентрация кислорода на 10 % выше, чем в чистой мишени ZnO:



Возрастание кислорода в мишени, в свою очередь, приводит к росту концентрации кислорода в плёнках, что делает более совершенными их

кристаллическую структуру и стехиометрию. Вследствие этого наблюдается увеличение подвижности.

На рисунке 3.13 введена зависимость удельного сопротивления от концентрации кобальта, которая связана с n и μ соотношением (2.6). В отличие от концентрационной зависимости удельного сопротивления, приведенной в статье [212], которая имеет максимум при 8,5 ат. % Co, удельное сопротивление в настоящей работе монотонно возрастает, достигая «насыщения» при $x = 0,24$. Это связано с пределом растворимости атомов кобальта в основной фазе оксида цинка, а также с тем, что электронные уровни кобальта в запрещённой зоне оксида цинка захватывают свободные носители зарядов, тем самым увеличивают удельное сопротивление. Полученные значения удельного сопротивления в несколько раз меньше, что в дальнейшем может дать исследуемым тонким плёнкам $Zn_{1-x}Co_xO_y$ более широкое применение. Значения электрических характеристик тонких плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Концентрация электронов, подвижность электронов и удельное сопротивление в тонких плёнках $Zn_{1-x}Co_xO_y$ (при комнатной температуре)

Образец	d , нм	n (10^{19} см^{-3})	μ ($\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$)	ρ ($10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$)
$Zn_1Co_0O_y$	262	8,147	12,394	6,271
$Zn_{0,97}Co_{0,03}O_y$	260	3,777	5,758	36,434
$Zn_{0,94}Co_{0,06}O_y$	151	3,069	5,100	46,580
$Zn_{0,9}Co_{0,1}O_y$	230	2,387	3,362	159,033
$Zn_{0,87}Co_{0,13}O_y$	204	2,937	4,318	49,822
$Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y(1)$	170	1,952	1,641	286,918
$Zn_{0,7}Co_{0,3}O_y$	180	0,532	4,587	287,567
$Zn_{0,58}Co_{0,42}O_y$	225	1,230	7,100	301

Поскольку все исследованные образцы различны по толщине (151–262 нм), в дальнейшем целесообразно рассмотреть влияние толщины плёнок на их электрические характеристики.

Влияние толщин плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$ на их электрические характеристики. Анализ транспортных свойств серии плёнок $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ толщиной от 10 до 170 нм выявил слабую зависимость концентрации и подвижности носителей заряда от толщины.

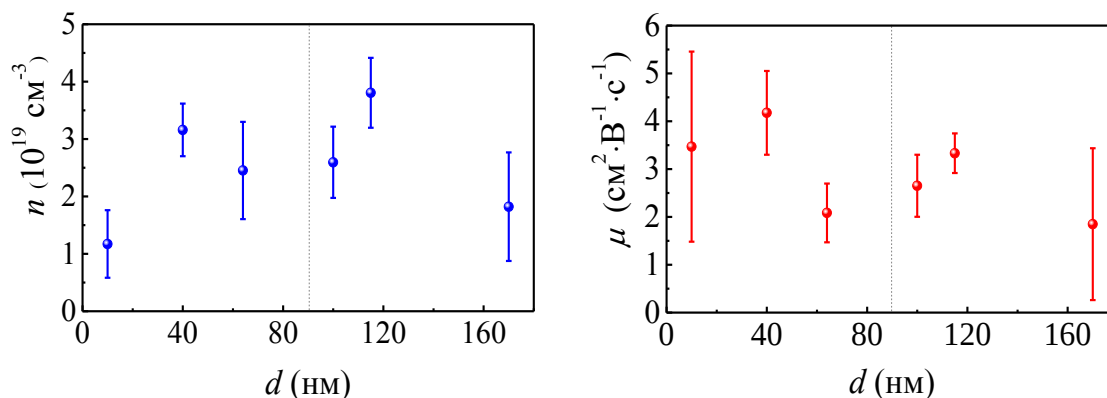


Рисунок 3.14 – Зависимости концентрации и подвижности носителей заряда тонких плёнок $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ от их толщины (при комнатной температуре)

Экспериментальные значения концентрации и подвижности носителей заряда образцов лучше всего описываются параболой с вершиной при $d = 90$ нм. Несмотря на некоторые изменения, n и μ колеблются в небольшом интервале значений ($\Delta n \leq 2,633$; $\Delta \mu \leq 2,092$), т.е. с учётом погрешностей измеряемых значений толщина плёнки слабо влияет на её электрические свойства. Результаты исследования влияния толщины тонких плёнок $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ на их электрические характеристики представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Концентрация и подвижность электронов в тонких плёнках $Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y$ разной толщины (при комнатной температуре)

Образец	d , нм	n (10^{19} см^{-3})	μ ($\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$)
$Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y(1)$	170	1,821	1,848
$Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y(2)$	115	3,805	3,332
$Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y(3)$	100	2,595	2,652
$Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y(4)$	64	2,453	2,084
$Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y(5)$	40	3,159	4,176
$Zn_{0,76}Co_{0,24}O_y(6)$	10	1,172	3,468

Влияние давления кислорода в камере установки ИЛО на электрические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_y$ неоднократно исследовалось. Так авторами работы [87] было экспериментально доказано, что плёнки $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_y$ имеют электронный тип проводимости, причём концентрация электронов в них с ростом давления кислорода уменьшается более чем на три порядка ($n_e = 1,2 \cdot 10^{20} - 5,9 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).

3.4. Магнитные свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Полевые зависимости намагниченности тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ были получены в диапазоне магнитных полей от -1,6 до +1,6 Тл и при комнатной температуре [215–218]. Для устранения шумов сигналов и определения намагниченности насыщения (J_s) и коэрцитивной силы (H_c) образцов была проведена аппроксимация кривых $J(H)$ с помощью функции Ланжевена $L(z)$ (2.9). Подробное описание обработки результатов магнитных измерений приведено в главе 2 (п. 2.4). Магнитные характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, которые удалось численно определить, представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Магнитные характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при комнатной температуре

Образец	$C(\text{Co})$, ат. %	d , нм	J_s , эме/см ³	H_c , Э	ΔH_c , Э
$\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$	13	204	54,5	24,1	± 12
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(1)$	24	170	58,7	40,2	± 15
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(3)$		100	102,7	24,9	± 9
$\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(4)$		64	56,4	39,3	± 17
$\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_y$	30	180	20,9	28,5	± 17

На рисунке 3.15 показаны полевые зависимости намагниченности тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ с концентрацией Co от 0 до 30 ат. %. Магнитные свойства $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при увеличении концентрации легирующего элемента изменяются немонотонно, что согласуется с данными, опубликованными в работе [198]. Обнаружено, что образцы $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0; 0,03; 0,06; 0,1$) являются

парамагнетиками, остальные образцы обладают слабым высокотемпературным ферромагнетизмом. Несмотря на то, что по данным РФА в плёнке при легировании 6 ат. % Co уже наблюдается начало образования кластеров кобальта (рисунок 3.9), их содержания в плёнках недостаточно для установления между ними ферромагнитного взаимодействия, что объясняет парамагнетизм плёнки $\text{Zn}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}_y$. Наибольший S-образный ферромагнитный сигнал имеет тонкая плёнка $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$ ($J_s = 54,5$ эме/см³, $H_c = 24,1 \pm 12$ Э).

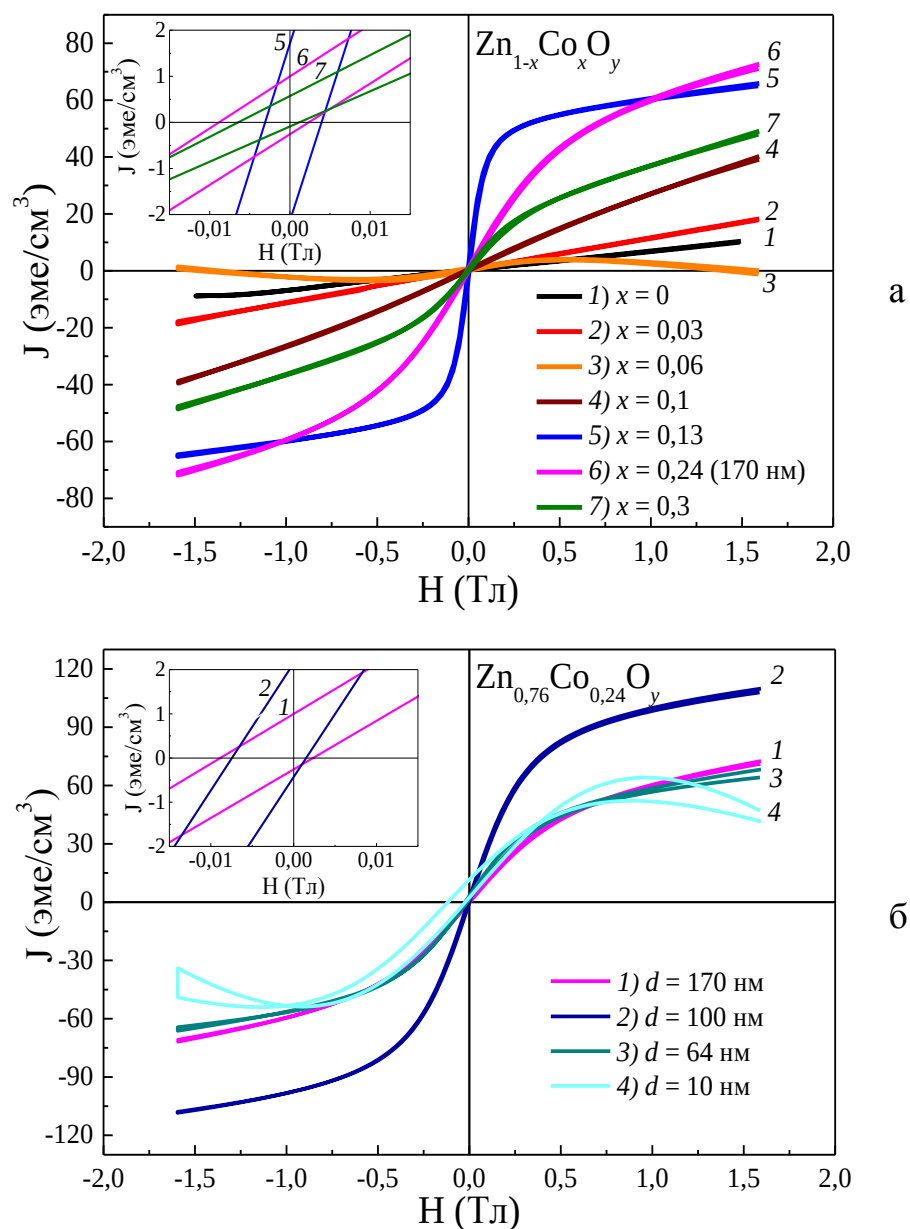


Рисунок 3.15 – Полевые зависимости намагниченности тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при комнатной температуре: а) по концентрации; б) по толщине; на вставках – H_c некоторых образцов

Уменьшение намагниченности насыщения при увеличении концентрации кобальта в плёнках после 13 ат. % (рисунок 3.15 а) объясняется суммой ферромагнитного и парамагнитного сигналов в образцах. Ферромагнитный отклик обусловлен кластерами металлического кобальта, в то время как парамагнетизм связан с образованием оксида кобальта Co_3O_4 в процессе окисления Co. Известно, что при комнатной температуре Co_3O_4 представляет собой парамагнитное вещество, имеющее структуру нормальной шпинели $\text{Co}^{2+}[\text{Co}]^{3+}\text{O}_4$ [204]. Увеличение количества парамагнитной фазы Co_3O_4 в тонких плёнках приводит к ослаблению ферромагнитного сигнала. Полученные результаты подтверждаются данными магнитных исследований тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, опубликованными в статье [214]. В этой работе авторами сообщается о формировании при $x > 0,12$ кластерного кобальта в плёнках, полученных золь–гель методом, для которых наблюдается ферромагнетизм при комнатной температуре. Несмотря на то, что для получения образцов применялся другой метод синтеза, начало области формирования кластеров кобальта близко к полученному нами значению – согласно РФА (рисунок 3.9) $x = 0,06$, что свидетельствует о схожей физической природе высокотемпературного ферромагнетизма плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$.

Из рисунка 3.15 б видно, что магнитные свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ слабо зависят от толщины. Образцы $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ толщиной 10, 64, 170 нм обладают одним характером изменения намагниченности от напряжённости магнитного поля. Сигнал самой тонкой плёнки $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ ($d = 10$ нм) имеет расщепления, связанные со сложностью аппроксимации сильных шумов плёнки функцией Ланжевена. Несмотря на это, видно, что кривая $J(H)$ этого образца почти совпадает с $J(H)$ плёнок $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ толщиной 64 и 170 нм. Интерес представляет образец $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ толщиной 100 нм, который при небольшой коэрцитивной силе ($H_c = 24,9 \pm 9$ Э) имеет в два и более раза большую намагниченность насыщения ($J_s = 102,7$ эме/см³). Для объяснения этого факта требуются дополнительные исследования.

3.5. Магнитооптические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$

Проведены измерения экваториального эффекта Керра (ЭЭК) для тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, имеющих наиболее сильные магнитные сигналы. Полевые зависимости ЭЭК образцов, полученные при комнатной температуре, имеют линейный вид. Полевая зависимость ЭЭК одной из плёнок, нормированная на максимальную величину, приведена на рисунке 3.16.

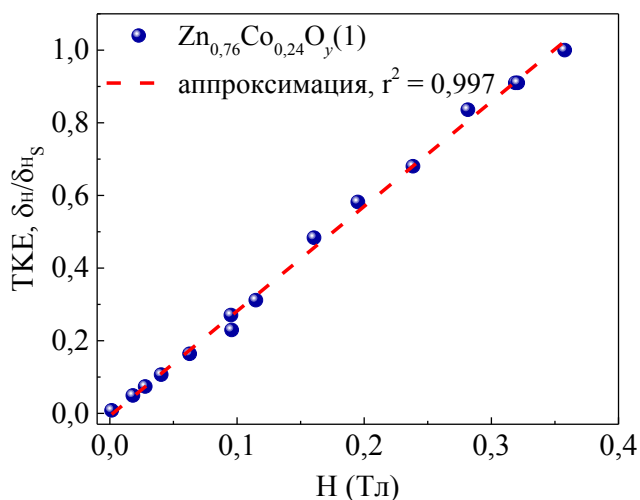


Рисунок 3.16 – Полевая зависимость ЭЭК для тонкой плёнки $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y(1)$, нормированная на максимальную величину

Также были получены спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при комнатной температуре и постоянной напряжённости магнитного поля ($H = 0,3$ Тл). Из зависимостей на рисунке 3.17 *а* видно, что наименьший магнитооптический (МО) отклик имеет образец $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_y$, а наибольший – $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$, что согласуется с данными магнитных исследований, при этом характер спектральных зависимостей этих образцов схож, что свидетельствует о схожести их фазового состава и структуры ($\text{ZnO}_{(\text{вюрце})}$; $\text{Co}_{(\text{гекс})}$). Тонкие плёнки $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ ($d = 170$ нм) и $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_y$ имеют меньшие МО сигналы по сравнению с сигналом образца $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$. Синий сдвиг МО спектра образца $\text{Zn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_y$ относительно спектра $\text{Zn}_{0,87}\text{Co}_{0,13}\text{O}_y$ обусловлен изменением фазового состава плёнки ($\text{Co}_{(\text{гекс})} \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_{4(\text{куб})}$). Форма спектральной кривой ЭЭК для плёнки $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ значительно отличается от формы спектров других легированных плёнок как в инфракрасном, так и в ультрафиолетовом диапазонах длин волн. Это

может быть связано с её меньшей толщиной ($d = 170$ нм), а также с меньшим размером ОКР (таблица 3.1).

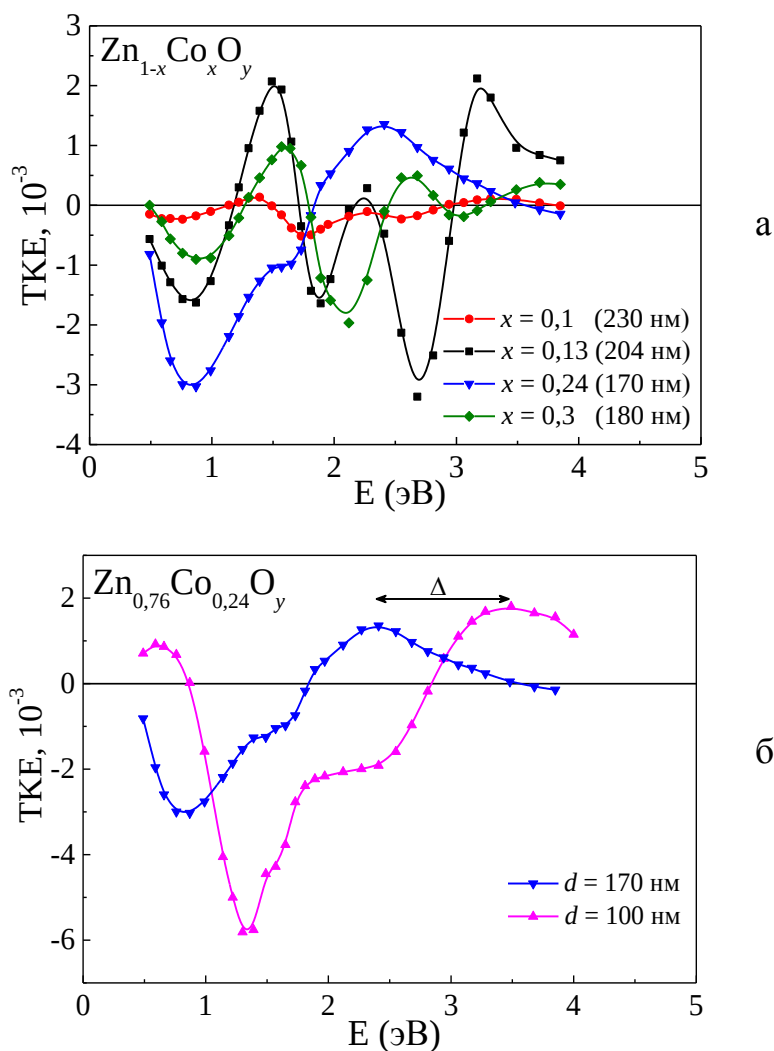


Рисунок 3.17 – Спектральные зависимости ЭЭК для тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при комнатной температуре и $H = 0,3$ Тл: а) по концентрации; б) по толщине

На рисунке 3.17 б показано, что МО спектры плёнок $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ разной толщины имеют схожий вид, что связано с одинаковым фазовым составом плёнок ($\text{ZnO}_{(\text{гюрц})}$; $\text{Co}_{(\text{гекс})}$; $\text{Co}_3\text{O}_4_{(\text{куб})}$). Спектральный Δ -сдвиг обусловлен *интерференцией*. Известно, что она возникает между двумя световыми волнами при отражении света от верхней и нижней поверхностей плёнок и зависит от разницы фаз волн, которая определяется толщиной плёнок, их показателем преломления и углом падения света. Для всех плёнок состава $\text{Zn}_{0,76}\text{Co}_{0,24}\text{O}_y$ показатели преломления и методика МО измерений одинаковые. Таким образом, определено, что магнитооптические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ зависят от их толщины [215].

3.6. Выводы

В настоящей главе приведены результаты исследования состава, структуры и морфологии керамических мишеней $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ до и после лазерной абляции эксимерным KrF -лазером, а также результаты структурных, электрических, магнитных и магнитооптических измерений тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,42$) толщиной 10–262 нм и шероховатостью не более 4 нм.

1. Интерес представляет радиальное распределение элементов в мишенях $\text{ZnO}-\text{Co}_3\text{O}_4$ после абляции эксимерным KrF -лазером. *Обнаружено*, что атомная концентрация кобальта в центре в несколько раз превышает его концентрацию на краю мишеней, что объяснено в рамках тепловой модели воздействия лазерного излучения на полупроводник. *Установлено*, что морфология поверхности мишеней после лазерной абляции претерпевает существенные изменения. Лазерное излучение импульсного наносекундного лазера индуцирует на поверхности мишеней формирование конусообразных структур и микровискеров, ориентированных к центру мишеней. Причём, чем больше концентрация легирующей примеси в мишени, тем большее количество структур наблюдается на поверхности. Образование «конусов» и микровискеров объясняется обобщённой моделью роста по механизму «пар–жидкость–кристалл».

2. *Определено*, что все синтезированные плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,42$) содержат в качестве основной фазы ZnO со структурой вюрцита, ориентированной вдоль оси c . При увеличении x в плёнках происходит уменьшение параметра c элементарной ячейки ZnO (от 5,248 Å до 5,233 Å). Начиная с образца $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_y$, на рентгенограммах наблюдается появление новой фазы – металлического кобальта гексагональной структуры ($a = 2,503$ Å, $c = 4,06$ Å). Дальнейшее увеличение концентрации кобальта приводит к окислению металлического кобальта и формированию парамагнитной фазы Co_3O_4 кубической структуры ($a = 8,084$ Å).

3. *Установлено*, что все тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ обладают n -типом проводимости и достаточно высокой концентрацией носителей зарядов ($n_e = 0,532 \cdot 10^{19} - 8,147 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), которая с ростом x убывает экспоненциально, что связано с глубоким залеганием энергетических уровней Co в запрещённой зоне

ZnO, являющихся не эффективными поставщиками носителей в разрешённые зоны. *Определено*, что подвижность носителей заряда в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ вплоть до 24 ат. % Co экспоненциально убывает из-за ухудшения кристаллической структуры плёнок, затем возрастает за счёт восстановления стехиометрии плёнок по кислороду вследствие роста его содержания в используемых керамических мишенях. *Обнаружено*, что удельное сопротивление тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ монотонно возрастает, достигая «насыщения» при $x = 0,24$, что связано с пределом растворимости атомов кобальта в основной фазе оксида цинка, а также с тем, что электронные уровни кобальта в запрещённой зоне оксида цинка захватывают свободные носители зарядов.

4. *Установлено*, что магнитные и магнитооптические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ при увеличении концентрации легирующей примеси изменяются немонотонно. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что высокотемпературный ферромагнетизм в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, полученных методом ИЛО, имеет кластерную природу. *Показано*, что толщина плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ слабо влияет на их электрические и магнитные свойства. Изменение магнитооптических характеристик от толщины плёнок связано с интерференционными эффектами.

ГЛАВА 4. ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫЕ Mn

Исследование ферромагнетизма в широкозонном полупроводнике ZnO открывает возможность его использования в спинтронике и магнитооптике [219]. При комнатной температуре намагниченность насыщения нелегированного ZnO составляет несколько эме/см³, что недостаточно для практического использования. Намагниченность может быть резко увеличена легированием переходными металлами. Интерес представляют соединения $Zn_{1-x}Mn_xO_y$, поскольку марганец является изовалентным элементом для цинка, а радиус иона Mn^{2+} (0,080 нм) сравним с радиусом Zn^{2+} (0,074 нм). Всё это обеспечивает теоретически предсказанный предел растворимости 35 ат. % при сохранении структуры вюрцита [220]. Кроме того, ион Mn^{2+} электрически нейтрален (не образует акцепторные или донорные центры) и обладает большим магнитным моментом. Марганец и его оксиды являются магнитными материалами, в связи с этим возникло предположение [134], что обнаруженный высокотемпературный ферромагнетизм в $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ может быть обусловлен образованием вторичной фазы Mn_3O_4 с дефицитом кислорода ($T_C = 46$ К). Позже теоретические и экспериментальные исследования [123, 126] показали, что ферромагнетизм в $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ связан с обменным взаимодействием между локализованными магнитными моментами Mn, обусловленными спинами носителей заряда (если носитель сможет делокализоваться на намагниченных ионах с последующим образованием магнитных поляронов). Это взаимодействие возможно, если существует примесная зона, которая перекрывается с незаполненными d -уровнями легирующей примеси. Считается, что в оксидах эту примесную зону можно сформировать путём создания высокой концентрации кислородных вакансий (V_O), являющихся двойными донорами [123].

Как правило, намагниченность увеличивается с ростом V_O . Однако, примечательным является то, что в работах, посвященных ферромагнетизму в системах на основе ZnO, обычно недостает информации о концентрации кислородных вакансий. На самом деле, как будет показано ниже, намагниченность

легированного ZnO может быть увеличена путём изменения концентрации как кислородных вакансий, так и легирующей примеси.

sp-d обменное взаимодействие между носителями заряда и локализованными спинами примесей в разбавленных магнитных полупроводниках может приводить к появлению аномальных оптических, магнитных и электрических свойств. Это взаимодействие лежит в основе гигантских магнитооптических эффектов, которые наблюдались в широкозонных полупроводниках, таких как GaN и ZnO [221–223]. Также отрицательное магнитосопротивление было обнаружено в ZnO, легированном Mn, при очень низких температурах [184]. Для моделирования этого аномального эффекта было предпринято несколько неудачных попыток, в которых использовалась теория связанных магнитных поляронов. Авторы полагали, что независимо от температуры все доноры активируются в зоне проводимости, и исключали возможность образования или аннигиляции связанных магнитных поляронов. Удивительно, что возможность существования канала прыжковой проводимости не рассматривалась, несмотря на то, что прыжковая проводимость при низких температурах была ранее продемонстрирована в ZnO и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ [224, 225].

В настоящей главе представлены результаты исследования структуры и свойств тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, полученных методом ИЛО, и описаны предполагаемые механизмы, объясняющие появление в них высокотемпературного ферромагнетизма и эффекта колоссального отрицательного магнитосопротивления, которые могут существенно расширить области применения РМП на основе оксида цинка.

4.1. Состав, структура и морфология тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$

Исследования проводились на тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0–0,08$), синтезированных методом ИЛО при различных температурах сапфировых подложек *c*-ориентации. Подробная информация о синтезе плёнок представлена в главе 2 (п. 2.3.2). Рентгенофазовый анализ, полученный с помощью рентгеновского дифрактометра XRD–7000 на Cu–K α излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне углов

20–80 °2θ, показал, что все тонкие плёнки однофазны и имеют структуру вюрцита ($\text{ZnO}_{(\text{вюрцит})}$), строго ориентированную вдоль направления (001). Об этом свидетельствуют единичные дифракционные пики (002), (004) и (006) (рисунок 4.1). Вторичных фаз Mn_xO_y обнаружено не было, что подтверждает образование твёрдых растворов $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ (концентрации марганца в синтезированных плёнках намного ниже, чем предел растворимости – 35 ат. % [220]). Увеличение концентрации марганца в плёнках до 8 ат. % существенным образом не приводит к изменению интенсивности и смещению положения дифракционных пиков, что из-за близких ионных радиусов Zn^{2+} и Mn^{2+} согласуется с законом Вегарда.

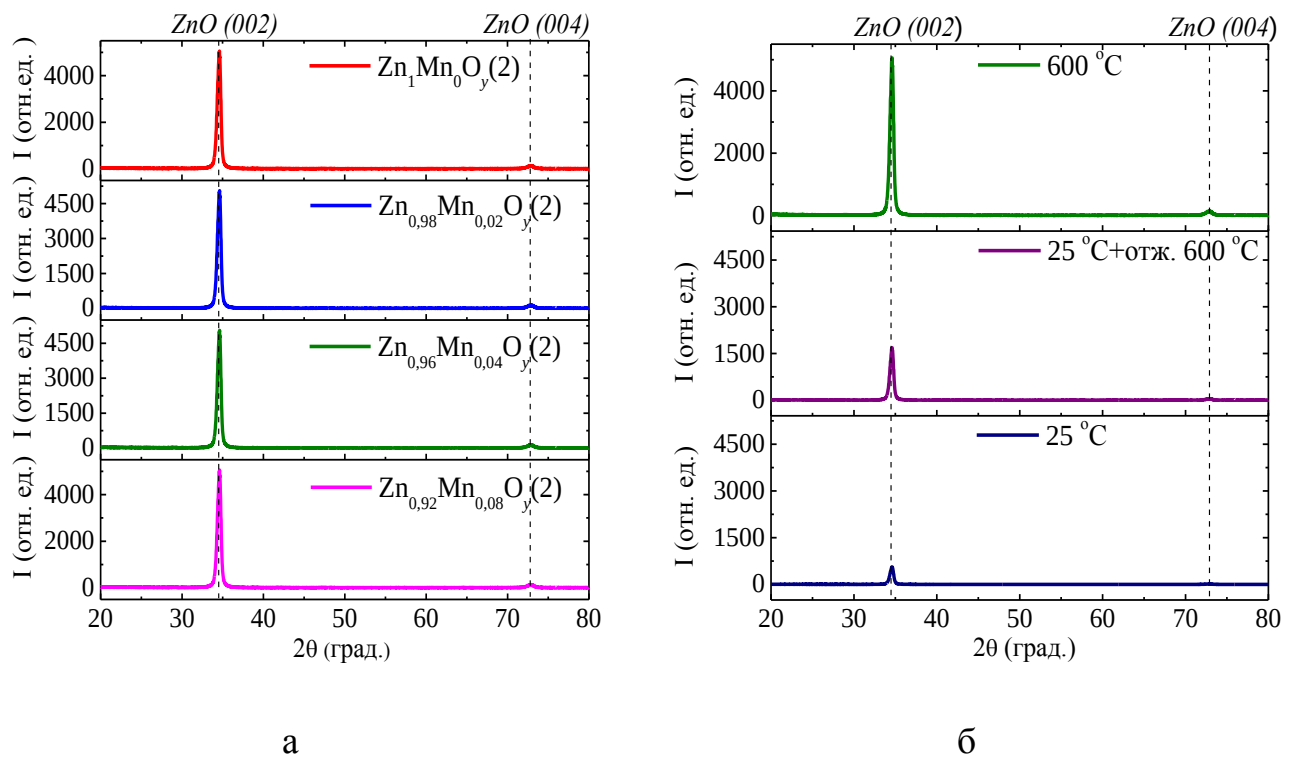


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ в диапазоне 20–80 °2θ
 а) $x = 0–0,08$, синтезированных при температуре подложки 600 °С; б) $x = 0,04$, синтезированных при различных условиях

Тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0–0,08$), выращенные при температуре подложки 600 °С, имеют более узкие дифракционные пики и, следовательно, лучшую кристалличность (рисунок 4.1 а). Вследствие увеличения концентраций V_O отжиг образцов, синтезированных при комнатной температуре, в атмосфере кислорода при 600 °С в течение 3 часов приводит к подобному эффекту

(улучшению кристалличности) (рисунок 4.1 б), но, как будет показано ниже, к совершенно отличающимся электрическим и магнитным свойствам.

Значения размеров кристаллитов (D) рассчитаны из $FWHM$, используя формулу Дебая–Шеррера (2.2), и представлены в таблице 4.1. Важно отметить, что нелегированные и легированные марганцем тонкие плёнки, полученные при одинаковых условиях синтеза, имеют близкие размеры кристаллитов, что подтверждает замещение ионами Mn^{2+} ионов Zn^{2+} в полупроводниковой матрице ZnO . Кристаллиты образцов $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ ($x = 0-0,08$), полученных при температуре подложки $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеют наибольшие размеры (400–424 нм).

Таблица 4.1 – Состав, структура и морфология тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$

Образец	$C(Mn)$, ат. %	Фазовый состав	$FWHM$, $^{\circ}2\theta$	D , нм	R_a , нм	Температура подложки
$Zn_1Mn_0O_y(1)$	0	$ZnO_{(вяруц)}$	0,254	374	1,21	25 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_1Mn_0O_y(2)$			0,230	413	2,77	600 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_1Mn_0O_y(3)$			0,240	400	8,15	25 $^{\circ}\text{C}$ + отж. 600 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,98}Mn_{0,02}O_y(1)$	2	$ZnO_{(вяруц)}$	0,300	317	1,35	25 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,98}Mn_{0,02}O_y(2)$			0,240	400	2,89	600 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,98}Mn_{0,02}O_y(3)$			0,280	341	9,37	25 $^{\circ}\text{C}$ + отж. 600 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,96}Mn_{0,04}O_y(1)$	4	$ZnO_{(вяруц)}$	0,290	329	1,66	25 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,96}Mn_{0,04}O_y(2)$			0,225	424	3,01	600 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,96}Mn_{0,04}O_y(3)$			0,247	386	9,45	25 $^{\circ}\text{C}$ + отж. 600 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,92}Mn_{0,08}O_y(1)$	8	$ZnO_{(вяруц)}$	0,295	322	1,84	25 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,92}Mn_{0,08}O_y(2)$			0,237	401	2,98	600 $^{\circ}\text{C}$
$Zn_{0,92}Mn_{0,08}O_y(3)$			0,255	373	9,92	25 $^{\circ}\text{C}$ + отж. 600 $^{\circ}\text{C}$

Морфология поверхности тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ ($x = 0-0,08$) исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47H. Все образцы, не подверженные послеростовому отжигу в кислородной атмосфере, не имеют ярко выраженных структурных неоднородностей. Шероховатость их поверхности (R_a) составляет менее 3,01 нм (таблица 4.1). АСМ изображение для тонкой плёнки $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O_y(2)$ представлено на рисунке 4.2.

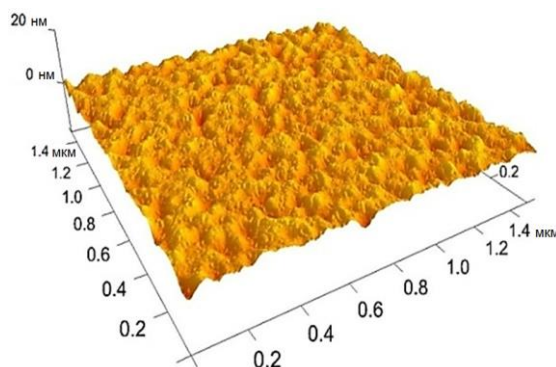


Рисунок 4.2 – Морфология тонкой плёнки $\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_y$, синтезированной при температуре сапфировой подложки $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($R_a = 3,01\text{ nm}$)

Отжиг образцов, полученных при температуре подложек $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, в атмосфере кислорода при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивает шероховатость поверхности, причём, чем выше концентрация марганца в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, тем больше значение R_a (~ до 10 nm).

4.2. Электрические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$

Влияние условий синтеза и степени легирования тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ на их электрические характеристики при комнатной температуре. Согласно холловским измерениям, проведённым при комнатной температуре, все синтезированные плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,08$) независимо от условий синтеза имеют электронный тип проводимости. Концентрация носителей зарядов тонких плёнок, синтезированных при температурах подложек $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, довольно высока и составляет соответственно $\sim 10^{20}$ и $\sim 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ (таблица 4.2). Таким образом, рост плёнок в условиях высокого вакуума обуславливает высокую концентрацию V_O и, следовательно, носителей n -типа. Увеличение степени легирования плёнок незначительно изменяет концентрацию электронов (не обеспечивает дополнительных носителей заряда), что исключает нахождение марганца в валентных состояниях, отличных от $2+$. Установлено, что в образцах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, выращенных при температуре $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, в сравнении с плёнками, синтезированными при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, происходит увеличение концентрации носителей заряда примерно на порядок, в то время как в плёнках, подверженных

последующему отжигу в кислородной атмосфере при 600 °С, концентрация носителей заряда падает до значений близких к пределу обнаружения установки для холловских измерений. Для определения электрических характеристик отожжённых образцов было произведено напыление на них тонкого слоя платины (~ 10 нм). Удельное сопротивление образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ (3) составило более 10^3 Ом·см, а концентрация носителей заряда – менее 10^{12} см⁻³. Резкое уменьшение концентрации электронов обусловлено их рассеянием на границах зёрен, обогащённых при отжиге адсорбированным кислородом, который, создавая области объёмного заряда, затрудняет протекание тока через тонкую плёнку.

Таблица 4.2 – Электрические характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ при комнатной температуре

Образец	$C(\text{Mn}), \text{ ат. } \%$	$n, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$
$\text{Zn}_1\text{Mn}_0\text{O}_y(1)$	0	$0,71 \cdot 10^{20}$	18,26	$4,82 \cdot 10^{-3}$
$\text{Zn}_1\text{Mn}_0\text{O}_y(2)$		$6,69 \cdot 10^{20}$	11,39	$8,20 \cdot 10^{-4}$
$\text{Zn}_1\text{Mn}_0\text{O}_y(3)$		$\sim 10^{12}$	$\sim 10^3$	$\sim 10^3$
$\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(1)$	2	$3,03 \cdot 10^{20}$	9,73	$2,12 \cdot 10^{-3}$
$\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(2)$		$2,34 \cdot 10^{21}$	4,28	$6,24 \cdot 10^{-4}$
$\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(3)$		$\sim 10^{12}$	$\sim 10^3$	$\sim 10^3$
$\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_y(1)$	4	$1,17 \cdot 10^{20}$	7,33	$7,29 \cdot 10^{-3}$
$\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_y(2)$		$1,01 \cdot 10^{21}$	46,18	$1,31 \cdot 10^{-4}$
$\text{Zn}_{0,96}\text{Mn}_{0,04}\text{O}_y(3)$		$\sim 10^{12}$	$\sim 10^3$	$\sim 10^3$
$\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}_y(1)$	8	$4,1 \cdot 10^{20}$	1,87	$8,15 \cdot 10^{-3}$
$\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}_y(2)$		$2,67 \cdot 10^{21}$	22,95	$1,02 \cdot 10^{-4}$
$\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}_y(3)$		$\sim 10^{12}$	$\sim 10^3$	$\sim 10^3$

Концентрация электронов, превышающая 10^{19} см⁻³, в тонких полупроводниковых плёнках, синтезированных вакуумными методами, означает, что преобладающие носители в них – кислородные вакансии, являющиеся двойными донорами в ZnO, т.е. приводящие к появлению двух состояний в запрещённой зоне оксида цинка. В процессе синтеза $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) увеличение температуры подложек приводит к увеличению концентрации V_O и,

как следствие, увеличению проводимости тонких плёнок. С другой стороны, отжиг в атмосфере кислорода приводит к удалению кислородных вакансий, и проводимость плёнок резко падает. Таким образом, определение концентрации носителей заряда в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, полученных в вакууме и не подверженных послеростовому отжигу, фактически является оценкой концентрации V_{O} , являющихся преобладающими носителями в образцах.

Влияние температуры и магнитного поля на электрические характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$. Температурные зависимости сопротивления (удельной электропроводности) плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) при различной напряжённости магнитного поля были получены с помощью установки для измерения физических свойств PPMS–9.

Удельная электропроводность примесного полупроводника может быть представлена в следующем виде:

$$\sigma_d = \sigma_0 \cdot e^{\frac{\Delta W_d}{2kT}}, \quad (4.1)$$

где σ_0 – коэффициент, зависящий от природы полупроводника; ΔW_d – энергия активации, эВ; k – постоянная Больцмана, Дж/К; T – абсолютная температура, К.

На рисунке 4.3 приведена типичная зависимость логарифма удельной электропроводности тонкой плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ в нулевом магнитном поле от обратной температуры в сравнении $\ln(\sigma) = f(10^3/T)$ нелегированной плёнки ZnO . В то время как при комнатной температуре плёнки имеют близкие значения проводимости (таблица 4.2), при низких температурах чистый ZnO становится более резистивным, чем $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$. Предположительно, механизм проводимости в нелегированном образце обусловлен переносом носителей зарядов в зоне проводимости [39]. В отличие от чистого ZnO удельная электропроводность легированных плёнок сильнее зависит от температуры [211]. В случае с $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ наблюдаются несколько режимов электропроводности (разделены пунктирными линиями). Участок вблизи комнатной температуры (1) соответствует собственной проводимости материала. Промежуточный участок (2) соответствует интервалу температур, при котором большая часть легирующей примеси ионизирована, а

собственная проводимость заметного вклада в проводимость не вносит (намного меньше примесной). Этот участок называется областью истощения. Интерес представляет перегиб вблизи $T = 6$ К, который свидетельствует о полном переходе от зонной к прыжковой проводимости. Линейный участок (3) при низких температурах указывает на примесную проводимость [226].

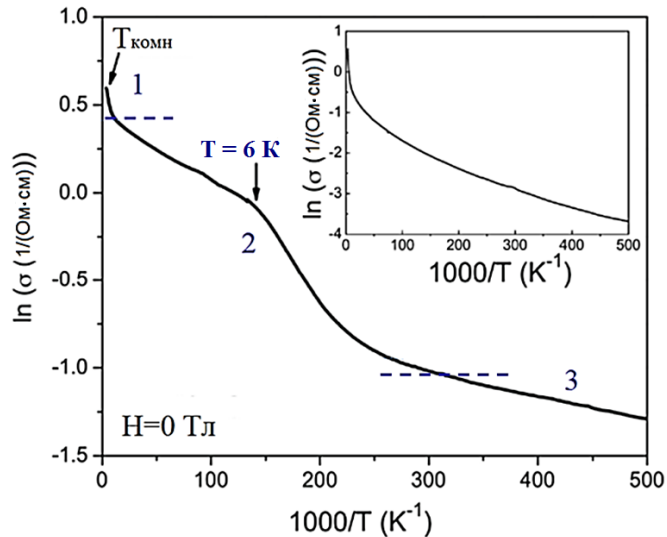


Рисунок 4.3 – Типичная зависимость логарифма удельной электропроводности тонкой плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ в нулевом магнитном поле от обратной температуры; на вставке – для нелегированной тонкой плёнки ZnO (плёнки ZnO и $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ получены при одинаковых условиях синтеза)

Определено, что рост содержания легирующего элемента в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ приводит к увеличению их сопротивления. Так на рисунке 4.4 представлены температурные зависимости сопротивления тонких плёнок $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(2)$ и $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}_y(2)$ при напряжённости магнитного поля 0–5 Тл, согласно которым сопротивление $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}_y(2)$ в 2–4 раза (в зависимости от напряжённости) больше сопротивления $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(2)$. Для всех синтезированных образцов, в т.ч. нелегированного (вставка рисунка 4.3), при температуре выше 20 К зависимость $R(T)$ близка к линейной ($y = kx + b$). При температуре ниже 20 К сопротивление резко возрастает, что указывает на преобладание прыжкового механизма проводимости. При температуре ниже 6 К температурная зависимость сопротивления в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка может быть описана законом Мотта:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(T_{Mott}/T\right)^{1/4}\right), \quad (4.2)$$

где $T_{Mott} = \gamma_p \alpha^3 / N_F$ – характеристическая температура, К; α – радиус локализации электронных состояний; N_F – плотность электронных состояний на уровне Ферми; γ_p – численный коэффициент. Результаты изменения электрических характеристик от температуры находятся в хорошем согласовании с опубликованными результатами для плёнок $Zn_{1-x}Co_xO_y$, синтезированных методом химического осаждения из паровой фазы на сапфировых подложках r -ориентации [211].

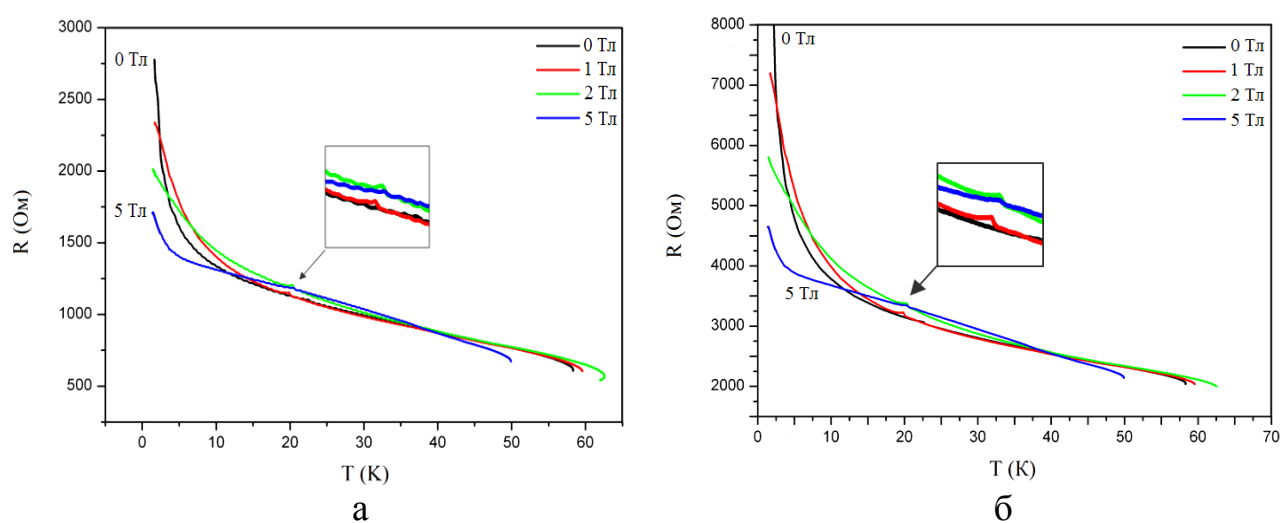


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости сопротивления при напряжённости магнитного поля 0–5 Тл для тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$, синтезированных при температуре сапфировых подложек 600 °С: а) $x = 0,02$; б) $x = 0,08$ (на вставках – области в температурном интервале 15–25 К)

В области низких температур также было исследовано влияние напряжённости магнитного поля на сопротивление тонких плёнок ZnO , легированных марганцем. Установлено, что при увеличении напряжённости магнитного поля тонкие плёнки $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ становятся менее резистивными, а также на несколько кельвинов происходит смещение пика, отражающего начало перехода от зонной к прыжковой проводимости, в область более высоких температур (вставки рисунка 4.4).

4.3. Магнитные свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$

Магнитные измерения тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) были проведены при комнатной температуре и при напряжённости магнитного поля в диапазоне от -2 до +2 Тл с использованием сквид-вибрационного магнитометра MPMS-5S. На рисунке 4.5 приведены полевые зависимости намагниченности тонких плёнок после вычитания вкладов подложек и держателя образцов. Детальное описание обработки результатов магнитных измерений приведено в главе 2 (п. 2.4).

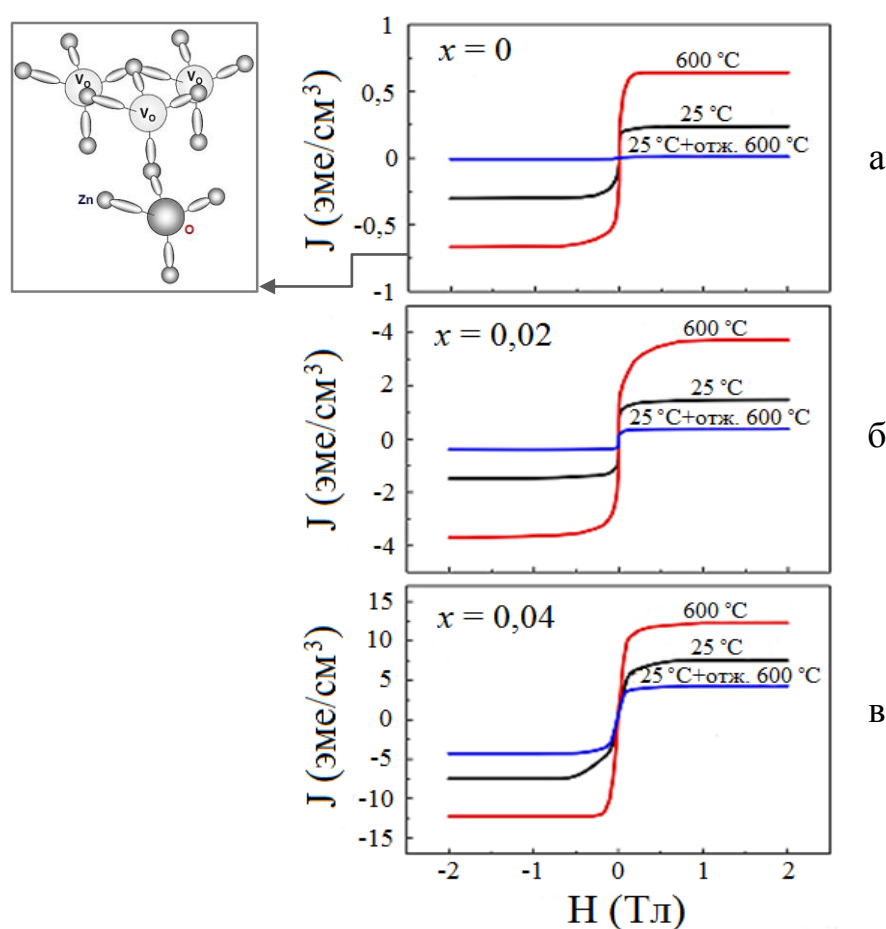


Рисунок 4.5 – Полевые зависимости намагниченности тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ при комнатной температуре: а) $x = 0$ (на вставке – кластер из трёх ближайших вакансий кислорода [219]); б) $x = 0,02$; в) $x = 0,04$

Установлено, что нелегированные образцы ($x = 0$) при комнатной температуре демонстрируют ферромагнитное упорядочение, которое зависит от вакансий кислорода (рисунок 4.1 а). Согласно работе [219] это упорядочение может усиливаться из-за обменного взаимодействия между кислородными

вакансиями, которые, по мнению авторов, в тонких плёнках с сильным дефицитом кислорода организованы в кластеры (вставка рисунка 4.1 а).

Все тонкие плёнки, легированные марганцем, также являются ферромагнитными при комнатной температуре. Определено, что намагниченность возрастает с увеличением кислородных вакансий и концентрации марганца в образцах. Несмотря на то, что отжиг ведёт к улучшению структуры (рисунок 4.1 б), намагниченность отожжённых плёнок меньше, чем намагниченность образцов, синтезированных при температурах подложек 25 °C и 600 °C (рисунок 4.5). Таким образом, становится очевидным, что намагниченность образцов связана с концентрацией кислородных вакансий (намагниченность насыщения J_s возрастает с увеличением концентрации носителей заряда). Несмотря на разную концентрацию кислородных вакансий в плёнках, синтезированных при разных условиях, характер изменения их магнитных характеристик, в частности намагниченности насыщения от концентрации марганца, очень схож (рисунок 4.6).

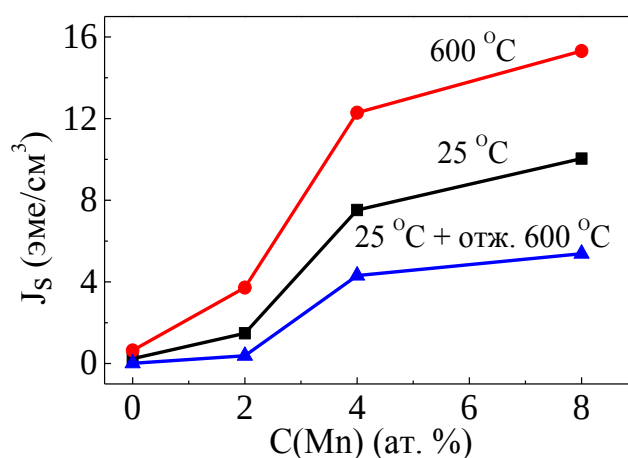


Рисунок 4.6 – Намагниченность насыщения тонких плёнок

$Zn_{1-x}Mn_xO_y$ ($x = 0-0,08$) при комнатной температуре

При комнатной температуре в связи со слабыми ферромагнитными сигналами тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ установить их коэрцитивную силу не представлялось возможным, однако, при более низких температурах H_c составляет 20 мТл. Для тонких плёнок $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ были получены зависимости намагниченности от температуры при охлаждении в магнитном поле 0,1 Тл (FC – *field cooling*) и в нулевом магнитном поле (ZFC – *zero field cooling*). На

рисунке 4.7 эти зависимости представлены для образца $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(2)$; для остальных тонких плёнок они имеют аналогичный характер. В отличие от FC и ZFC зависимостей, представленных в нашей работе [71], полученные для $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ кривые перекрываются в широком диапазоне температур, что свидетельствует об отсутствии суперпарамагнитной и антиферромагнитной фаз [227] в синтезированных плёнках.

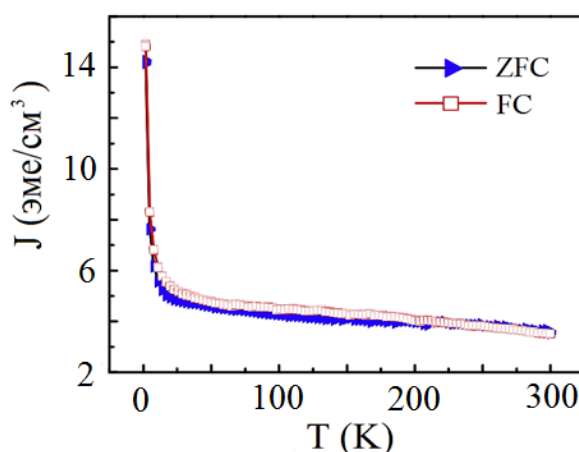


Рисунок 4.7 – Зависимость намагниченности тонкой плёнки $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(2)$ от температуры в FC и ZFC режимах

Результаты магнитных исследований показали, что в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, полученных методом ИЛО, сосуществуют два механизма, обуславливающих появление в них ферромагнитного упорядочения. Первый из них – ферромагнитный обмен между катионами Mn^{2+} посредством кислородных вакансий, второй – суперобменное взаимодействие между кислородными вакансиями, предположительно организованными в кластеры. Первый механизм при снижении температуры начинает преобладать над вторым.

4.4. Магнитотранспортные свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$

В связи с тем, что плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$), выращенные при температуре подложек $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, показывали наилучшие структурные, электрические и магнитные характеристики, исследования магнитотранспортных свойств методом Ван-дер-Пау проведены только для этих образцов. На рисунке 4.8 для трёх плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ при $x = 0; 0,02$ и $0,08$, выращенных при температуре сапфировых

подложек 600 °С, показано удельное сопротивление как функция от приложенного магнитного поля (0–13 Тл). Для каждого образца измерено удельное сопротивление при температурах 1,4; 5; 10; 20 и 50 К и в магнитном поле, направленном перпендикулярно (графики слева) и параллельно (графики справа) плоскости плёнки [226].

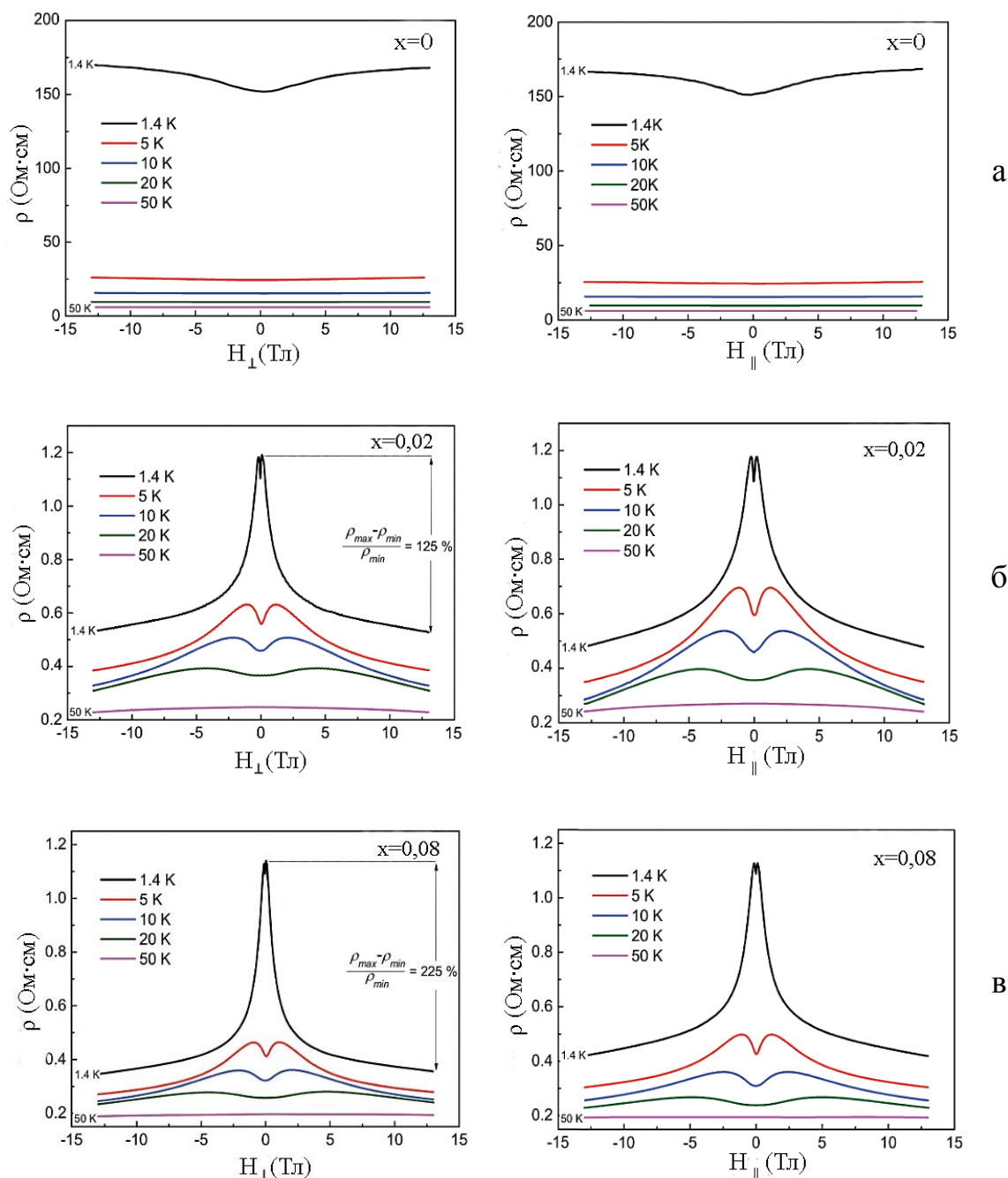


Рисунок 4.8 – Зависимости магнитосопротивления тонких плёнок $\text{Zn}_1\text{Mn}_0\text{O}_y(2)$, $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(2)$ и $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}_y(2)$ при различных температурах; графики получены в магнитных полях, приложенных перпендикулярно (графики *слева*) и параллельно (графики *справа*) плоскости образцов

Для легированных образцов обнаружен низкотемпературный эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления (ОМС), который усиливается при снижении температуры, а также при увеличении атомной концентрации марганца. Так, например, для тонких плёнок $\text{Zn}_{0,98}\text{Mn}_{0,02}\text{O}_y(2)$ и $\text{Zn}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{O}_y(2)$ значения относительного ОМС (δ_H), рассчитанные по формуле (1.8), при $T = 1,4$ К и в магнитном поле, перпендикулярном плоскости образцов, составляют соответственно 125 % и 225 %.

Важно обратить внимание на то, что при приложении магнитного поля удельное сопротивление монотонно увеличивается в чистом ZnO (положительное магнитосопротивление), в то время как в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ можно выделить три режима магнитосопротивления, которые частично сосуществуют: ρ возрастает в малых полях (I), и это увеличение подавляется значительным спадом ρ в области промежуточных полей (II) и, наконец, линейное отрицательное магнитосопротивление преобладает при очень больших полях (III) (рисунок 4.9).

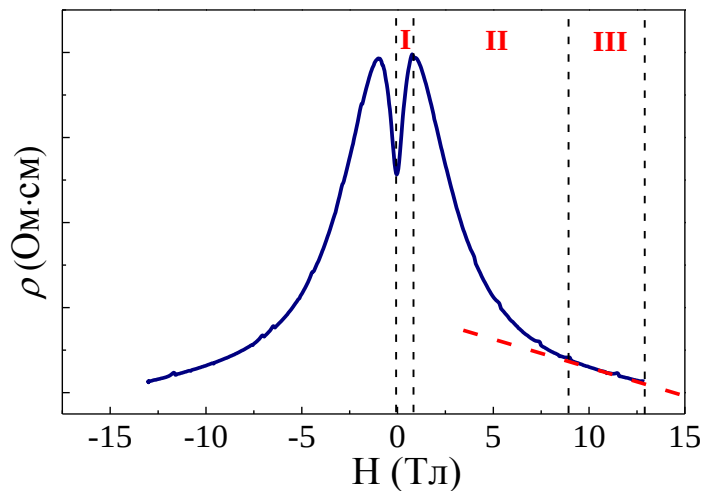


Рисунок 4.9 – Три режима магнитосопротивления тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02; 0,04; 0,08$) при $1,4 \text{ К} \leq T \leq 50 \text{ К}$

Положительное магнитосопротивление (I), наблюдаемое при слабых полях, экспоненциально зависит от магнитного поля. Это характерная особенность магнитосопротивления *Б. Шкловского*, которое появляется в полупроводниках в прыжковом режиме [228]. Механизм его следующий: магнитное поле сдавливает волновую функцию примесных электронов, как следствие, уменьшая перекрытие

концов волновой функции с последующим увеличением удельного сопротивления (эффект сжатия волновой функции в магнитном поле). Появление магнитосопротивления *Б. Шкловского* доказывает, что при низких температурах прыжковая проводимость становится доминирующим механизмом в синтезированных плёнках. Кроме того, в прыжковом режиме значительно более низкое удельное сопротивление (на один-два порядка) легированных плёнок в сравнении с ZnO показывает, что в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ прыжковая проводимость возникает между Mn, тогда как в ZnO – между дефектами кристалла.

По мере увеличения магнитного поля наблюдается резкое снижение удельного сопротивления (Π) в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, которое сменяет положительное магнитосопротивление *Б. Шкловского*. Точнее говоря, поле разрушает резкий рост удельного сопротивления, который обусловлен «вымораживанием» носителей заряда при охлаждении. В этой связи становится понятно, что прикладываемое магнитное поле способно переводить систему от прыжковой к зонной проводимости.

Такая строгая анизотропная зависимость энергии активации от магнитного поля указывает на физический механизм, схожий с тем, что обуславливает колоссальное магнитосопротивление слабелегированного халькогенида европия при охлаждении ниже его температуры Кюри [229]. Gd^{3+} замещает Eu^{2+} , и избыточные электроны формируют примесную зону металлического типа, которая перекрывается с зоной проводимости EuSe. При комнатной температуре примесные электроны термически возбуждены в зоне проводимости. При снижении температуры электроны локализуются на ионах Gd, и возникает прыжковая проводимость. В занятом месте примесный s электрон будет порождать обменное взаимодействие между $4f$ электронами Gd^{3+} также, как и между $4f$ электронами окружающего Eu^{2+} . Как только примесный электрон приобретает энергию s - f обменного взаимодействия, энергия активации возрастает. Прыжковая проводимость требует большую энергию активации, поскольку $4f$ спины в незанятом месте ориентированы случайным образом. Однако, если появляется магнитное упорядочение (прикладывается внешнее

магнитное поле), которое выравнивает $4f$ спины, энергия активации, как и сопротивление, резко уменьшается.

Mn изовалентен Zn в вюрцитном ZnO кристалле, и, в отличие от Gd в EuSe, не является примесью. Спины носителей заряда, которые порождают обменное взаимодействие, обусловлены кислородными вакансиями. Обменное взаимодействие установлено, когда p электрон из V_O делокализуется на Mn^{2+} энергетическом уровне и порождает обменное взаимодействие между d электронами в Mn^{2+} . Более корректно следует считать, что этот процесс является делокализацией на $Mn-V_O$ комплексе, а не на ионе Mn^{2+} , хотя валентность марганца остается $2+$. Магнитное выравнивание обусловлено не двойным обменным взаимодействием между Mn смешанной валентности, а образованием $Mn-V_O-Mn$ поляронов. Когда температура снижается, примесные электроны из V_O начинают замораживаться и создавать канал прыжковой проводимости. Проводимость появляется между $Mn-V_O$ комплексами, которые ориентированы случайным образом, следовательно, принадлежат разным поляронам. Магнитное поле, которое стремится выстроить $Mn-V_O$ комплексы, приводит к резкому спаду удельного сопротивления. Колоссальное отрицательное магнитосопротивление в $Zn_{1-x}Mn_xO_y$ наблюдается до тех пор, пока канал прыжковой проводимости существует.

Важно подобрать концентрацию V_O в материале так, чтобы максимально увеличить отрицательное магнитосопротивление. Известно, что небольшая концентрация V_O сделает прыжковую проводимость энергетически невыгодной, тогда как чрезмерная концентрация V_O повлияет на канал зонной проводимости, что сузит канал прыжковой проводимости (приведёт к меньшему магнитосопротивлению). На рисунке 4.10 сравнивается поведение магнитосопротивления двух плёнок $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O_y(2)$, выращенных при разных давлениях кислорода. Более низкое давление кислорода в ходе роста плёнок приводит к большей концентрации V_O и, следовательно, к меньшему удельному сопротивлению. При снижении температуры плотность активированных электронов в зоне проводимости больше для низкорезистивного $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O_y(2)$.

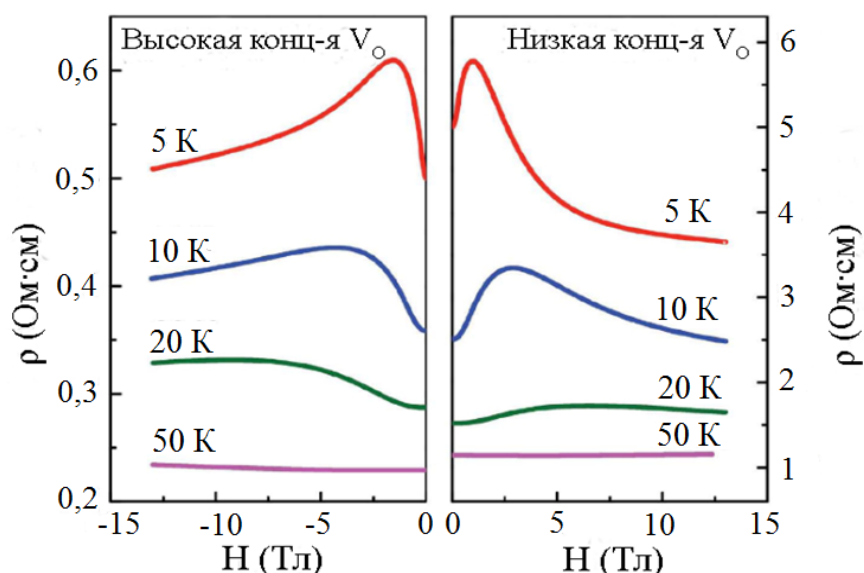


Рисунок 4.10 – Зависимости магнитосопротивления двух тонких плёнок $\text{Zn}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_y(2)$ с разными концентрациями кислородных вакансий в диапазоне температур 5–50 К ($P_{\text{слева}} < P_{\text{справа}}$)

В заключение необходимо прокомментировать слабое линейное отрицательное магнитосопротивление (III), которое становится доминирующим режимом в сильных магнитных полях (рисунок 4.8). Оно связано с процессом магнитного рассеяния ионов Mn^{2+} в пара- или антиферромагнитном состоянии. Ранее авторами работы [123] было установлено, что не все магнитные ионы образуют поляроны. Часть легирующей примеси находится в парамагнитном состоянии или формирует антиферромагнитные пары за счёт кислорода. В синтезированных плёнках с высокой концентрацией V_O типичный магнитный момент насыщения на атом Mn в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ равен $1 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$ (где μ_B – магнетон Бора), что в 5 раз меньше теоретически предсказанного значения ($5 \mu_B/\text{Mn}^{2+}$). Этот факт подтверждает, что большая часть ионов марганца не образуют магнитные поляроны с помощью V_O .

Результаты электрических, магнитных и магнитотранспортных измерений тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ были опубликованы в журнале *Scientific Reports* [226], входящем в международную базу данных *Web of Science*, а также в сборниках материалов конференций [230–233].

4.5. Выводы

В настоящей главе приведены результаты структурных, электрических, магнитных и магнитотранспортных измерений тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$), синтезированных методом ИЛО при различных условиях.

1. *Установлено*, что при легировании тонкие плёнки однофазны и сохраняют структуру вюрцита ($\text{ZnO}_{(\text{вюрцит})}$), ориентированную вдоль направления (001). *Определено*, что тонкие плёнки, полученные при одинаковых условиях синтеза, имеют близкие размеры кристаллитов, что подтверждает замещение ионами Mn^{2+} ионов Zn^{2+} в полупроводниковой матрице ZnO . *Показано*, что отжиг образцов в кислородной атмосфере увеличивает шероховатость поверхности с 1–3 нм до ~ 10 нм, причём, чем выше концентрация марганца в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$, тем больше значение R_a .

2. *Определено*, что все синтезированные плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) независимо от условий синтеза имеют электронный тип проводимости. Концентрация носителей зарядов в них довольно высока ($n_e \sim 10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$), поскольку преобладающими носителями являются кислородные вакансии. Увеличение степени легирования плёнок незначительно изменяет концентрацию электронов, что исключает нахождение марганца в валентных состояниях, отличных от $2+$. При увеличении температуры подложек происходит увеличение концентрации кислородных вакансий и, как следствие, проводимости тонких плёнок. Однако отжиг в атмосфере кислорода удаляет кислородные вакансии, в связи с этим проводимость плёнок резко падает. Резкое уменьшение концентрации электронов ($n_e \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$) в тонких плёнках, подверженных послеростовому отжигу в потоке кислорода при 600°C , обусловлено их рассеянием на границах зёрен, обогащённых адсорбированным кислородом, который, создавая области объёмного заряда, затрудняет протекание тока.

3. *Установлено*, что удельная электропроводность легированных плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ проявляет более сильную зависимость от температуры, чем удельная электропроводность чистого ZnO . *Определено*, что при увеличении напряжённости магнитного поля тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ становятся менее

резистивными, а также на несколько кельвинов происходит смещение пика, отражающего начало перехода от зонной к прыжковой проводимости, в область более высоких температур.

4. *Показано*, что все тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,08$) при комнатной температуре демонстрируют ферромагнитное поведение, которое с увеличением в образцах концентрации кислородных вакансий и марганца проявляется сильнее. Предполагается, что в плёнках сосуществуют два механизма, объясняющие высокотемпературный ферромагнетизм: первый – ферромагнитный обмен между катионами Mn^{2+} посредством кислородных вакансий, второй – суперобменное взаимодействие между кислородными вакансиями.

5. *Обнаружен* низкотемпературный ($1,4 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$) эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02\text{--}0,08$), который усиливается при снижении температуры и при увеличении концентрации марганца. Этот аномальный эффект обусловлен тем, что внешнее магнитное поле стремится выстроить $\text{Mn}\text{--V}_\text{O}$ комплексы, которые ориентированы случайным образом (принадлежат разным магнитным поляронам), и поэтому приводит к резкому снижению удельного сопротивления плёнок.

ГЛАВА 5. ТОНКИЕ ПЛЁНКИ ZnO, ЛЕГИРОВАННЫЕ Li

Важным достоинством РМП на основе ZnO является возможность управления их электрическими свойствами, в частности типом проводимости. Известно, что в естественном состоянии ZnO является полупроводником *n*-типа благодаря большому числу собственных дефектов (Zn_O ; V_O ; Zn_i). Создание ZnO *p*-типа является довольно сложной задачей. Основные причины этого – низкая растворимость и большая глубина акцепторных уровней легирующих добавок, а также метастабильность примесных центров, которая приводит к эффекту самокомпенсации в ZnO [153, 154].

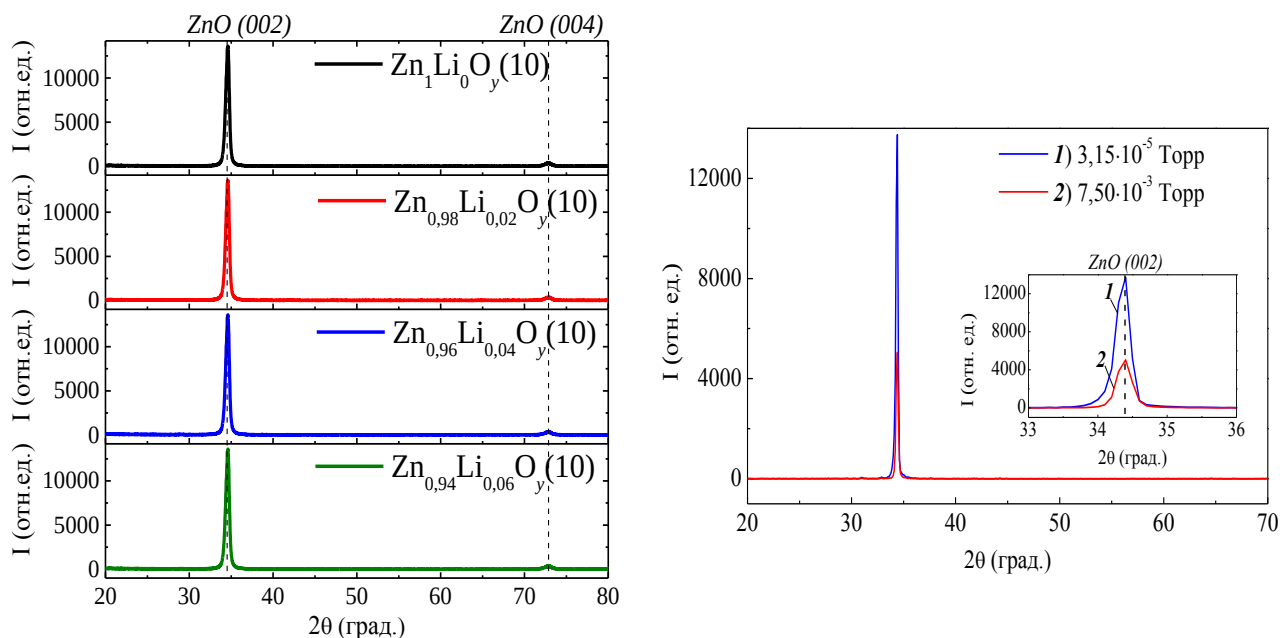
Литий – один из немногих акцепторных элементов, который способен создавать неглубокие акцепторные уровни и изменять тип проводимости с электронного на дырочный. Но создаваемые литием центры малоустойчивы, поэтому на данный момент недостаточно данных, способных внести ясность в понимание механизма проводимости плёнок *p*-типа и роли примесных центров и кислородных вакансий для его осуществления.

Кроме того, судя по количеству работ о наноструктурах ZnO (рисунок 1.20), использование щелочных металлов, в частности лития, в качестве легирующего элемента для получения ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре недооценено. Обнаружение высокотемпературного ферромагнетизма в $Zn_{1-x}Li_xO_y$ может открыть возможность управления с помощью магнитного поля электрическими свойствами материала, а с помощью электрического поля его магнитными свойствами. Тонкие плёнки $Zn_{1-x}Li_xO_y$ могут быть использованы одновременно в качестве канала полевого транзистора и бистабильного сегнетоэлектрического элемента для записи информации [234]. Отмечается, что структура элемента памяти на основе $Zn_{1-x}Li_xO_y$ при многократном считывании информации не обладает усталостью. Предполагается, что это позволит существенно увеличить ресурс устройств памяти. Важно отметить, что, несмотря на попытки создания различных устройств, вопрос стабильности и воспроизводимости электрических и магнитных свойств $Zn_{1-x}Li_xO_y$ остаётся актуальным.

В связи со сказанным выше задачей настоящей главы является получение стабильных во времени дырочной проводимости и ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$; $0,89 < y < 1$), синтезированных методом ИЛО на сапфировых подложках. Условия синтеза образцов описаны в главе 2 (п. 2.3.3).

5.1. Состав, структура и морфология тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$

Структура и фазовый состав тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в диапазоне от 20 до $80^\circ 2\theta$ со скоростью $1^\circ 2\theta/\text{мин}$. Дифрактограммы плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), синтезированных при давлении $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр, представлены на рисунке 5.1 а. РФА показал, что тонкие плёнки содержат единственную фазу ZnO со структурой вюрцита ($P6_3/mc$), ориентированной вдоль направления (001), о чём свидетельствуют пики вблизи углов $34,3$; $72,1^\circ 2\theta$.



а

б

Рисунок 5.1 – Дифрактограммы тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$: а) $x = 0-0,06$, синтезированных при $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр; б) $x = 0,06$, синтезированных при $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр и $7,5 \cdot 10^{-3}$ Торр (на вставке – область $33-36^\circ 2\theta$)

Увеличение концентрации легирующего элемента не приводит к уширению, смещению дифракционных пиков и изменению их интенсивности, что говорит о том, что легирование литием существенно не искажает кристаллическую решётку ZnO. Это обусловлено междоузельным положением лития в ZnO и соизмеримыми ионными радиусами Li^+ и Zn^{2+} , равными соответственно 0,076 и 0,074 нм. Разное давление в вакуумной камере на этапе синтеза плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ не влияет на их фазовый состав. Дополнительных дифракционных пиков не обнаружено. Пики, отражающие ZnO фазу, в зависимости от давления отличаются только по интенсивности. На рисунке 5.1 б показаны дифрактограммы тонких плёнок $\text{Zn}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{O}_y$, полученных при давлениях $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр и $7,5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Разница интенсивностей дифракционных пиков ($\sim$ в 3 раза) связана с разной концентрацией кислородных вакансий в структурах плёнок. Смещений положения пиков не зафиксировано.

Морфология и шероховатость тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$) исследовались с использованием атомно-силового микроскопа Solver P47H. Поверхность всех образцов однородна. Микрокапли, которые могли осесть на поверхность во время процесса ИЛО, отсутствуют. Увеличение степени легирования плёнок, которые не были отожжены в потоке аргона, существенным образом не сказывается на морфологии и шероховатости поверхности. Установлено, что в этих образцах размер зёрен составляет 100–300 нм, а шероховатость 2–7 нм. Типичные морфология и профиль поверхности $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ приведены на рисунке 5.2.

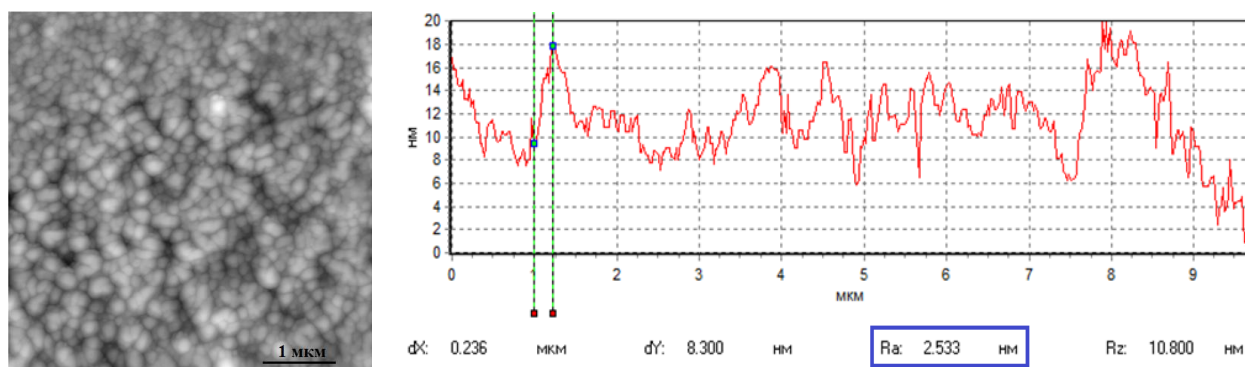


Рисунок 5.2 – Морфология (5×5 мкм²) и профиль поверхности тонкой плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$, не отожжённой в потоке аргона

Кратковременный отжиг тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,06$) в атмосфере аргона при температурах 700 и 900 °С приводит к уплотнению зёрен и увеличению их размеров до 370 нм, а также увеличению шероховатости поверхности до 20 нм.

Толщины тонких плёнок определялись оптическим интерферометром NewView 7300, основанным на принципе сканирующей интерферометрии белого света. Из рисунка 5.3 видно, что для образцов $\text{Zn}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{O}_y$ переход «плёнка–подложка» довольно резкий ($\Delta l \sim 0,03$ мм), а их толщина равна 90 нм. Следуя той же методике, определены толщины образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0; 0,02; 0,06$), которые равны 100–117 нм.

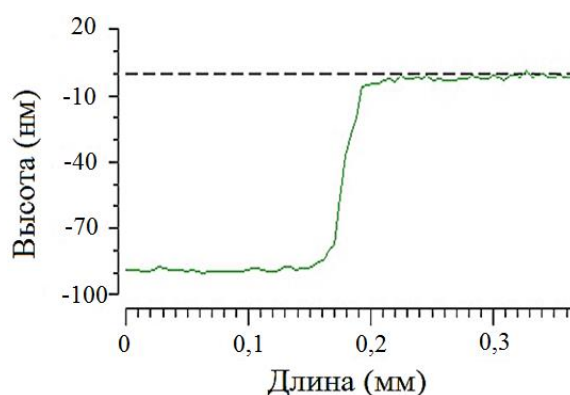


Рисунок 5.3 – График толщины тонкой плёнки $\text{Zn}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{O}_y$, полученный с помощью оптического интерферометра NewView 7300

5.2. Электрические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$

Электрические свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,06$) были исследованы методом Холла при комнатной температуре. Концентрация и подвижность носителей заряда, а также удельное сопротивление образцов определялись с помощью автоматизированной установки HSM 3000/1T. Эти параметры связаны друг с другом согласно формуле (2.6).

Влияние давления в вакуумной камере на электрические характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,06$). На рисунке 5.4 представлены зависимости электрических характеристик тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y(10)$ (не отожжённых в аргоне) от содержания лития в них. Графики получены для образцов, синтезированных при различном давлении в вакуумной камере.

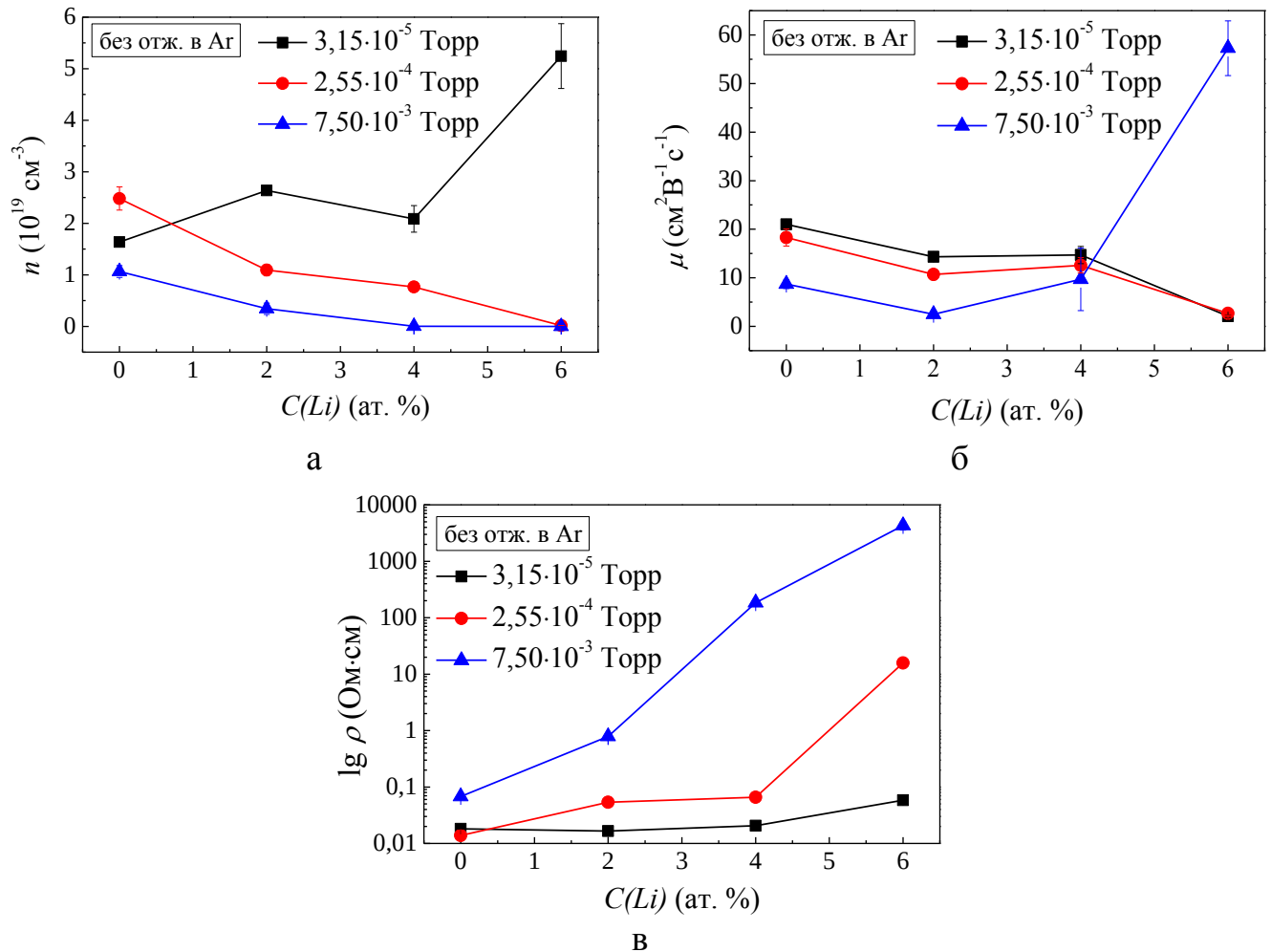


Рисунок 5.4 – Влияние давления в вакуумной камере на электрические характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$): а) на концентрацию носителей заряда; б) на подвижность носителей заряда; в) на удельное сопротивление

Установлено, что исследуемые ZnO плёнки, легированные акцепторной примесью (Li), обладают электронной проводимостью, обусловленной эффектом самокомпенсации [153, 154]. При увеличении содержания лития до 6 ат. % происходит рост концентрации электронов ($\sim$ в 2 раза) только в плёнках, полученных при давлении $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр (рисунок 5.4 а). Для образцов, синтезированных при более низком давлении, n монотонно уменьшается во всём диапазоне x . Следовательно, росту концентрации носителей заряда способствует более высокое давление в процессе роста, т.е. большая нестехиометрия плёнок по кислороду. Обратная ситуация складывается для подвижности носителей заряда. С увеличением концентрации легирующего элемента в плёнках, полученных при

самом низком давлении, наблюдается рост подвижности. Для остальных образцов происходит её падение. При увеличении степени легирования удельное сопротивление увеличивается для всех исследуемых образцов. Наименьшим удельным сопротивлением обладают образцы $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), полученные при $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр. Следует отметить, что при самом низком давлении увеличение содержания лития в плёнках ведет к существенному росту ρ (на несколько порядков). Таким образом, давление в вакуумной камере оказывает значительное влияние на электрические характеристики тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), синтезированных методом ИЛО. Наилучшими электрическими свойствами (более высокими значениями n , меньшими значениями ρ , сопоставимыми значениями μ) обладают образцы, полученные при более высоком давлении.

Влияние температуры отжига в потоке аргона на концентрацию носителей заряда тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$. Кратковременный отжиг ($\tau = 10$ мин) в атмосфере аргона при температурах 700 и 900 °С во всем диапазоне x не ведёт к значительному изменению концентрации электронов в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$, полученных при одинаковых условиях. Но, как будет показано позже, может способствовать изменению типа проводимости образцов. Согласно рисунку 5.5 до 4 ат. % Li в отожжённых плёнках наблюдается слабый рост n , который затем сменяется резким падением.

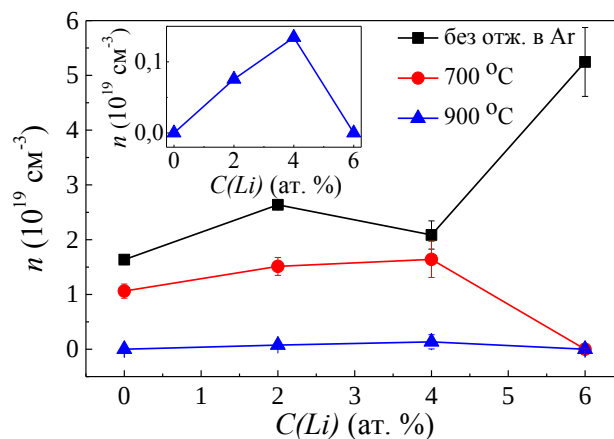


Рисунок 5.5 – Влияние температуры отжига в атмосфере аргона на концентрацию носителей заряда тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), синтезированных при $P = 3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр (на вставке – при $t = 900$ °С)

Наибольшей концентрацией носителей заряда обладают плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), которые не подвергались отжигу в потоке аргона, наименьшей – отожжённые при $t = 900\text{ }^\circ\text{C}$.

Влияние времени отжига в потоке кислорода на концентрацию носителей заряда тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$. Синтезированные плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$) были отожжены в потоке кислорода при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа с промежуточным закаливанием их в деионизированной воде и измерением концентрации носителей заряда (после 5-ой, 10-ой, 20-ой, 40-ой и 60-ой минуты). Обнаружено, что образцы, которые ранее не были подвержены температурному воздействию в аргоне, сохраняли электронную проводимость в течение всего эксперимента. Концентрация электронов (n_e) в них монотонно уменьшалась, но в пределах одного порядка. Так для образца $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$ n_e изменяется в диапазоне $1,12 \cdot 10^{19} - 2,64 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ (рисунок 5.6 а). Тонкие плёнки, которые перед отжигом в кислородной атмосфере подвергались кратковременному высокотемпературному отжигу в потоке аргона, изменяли тип проводимости на дырочный, который сохранялся до конца эксперимента. Наибольшая концентрация дырок (n_h) для этих плёнок достигалась спустя 10 мин отжига в потоке кислорода ($\sim 10^{17} - 10^{18}\text{ см}^{-3}$) (рисунок 5.6 б). Максимальное значение n_h , равное $1,91 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$, зафиксировано для образца $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y$, предварительно отожжённого в потоке аргона при $700\text{ }^\circ\text{C}$. После 10 мин концентрация носителей заряда образцов уменьшалась по закону близкому к экспоненциальному ($n = n_0 + ae^{\gamma}$), достигая значений $\sim 10^{16}\text{ см}^{-3}$ (вставки на рисунке 5.6 б). Важным фактором, определяющим возможное использование тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ p -типа в устройствах спиновой электроники, является временная стабильность их электрических свойств. В связи с этим несколько раз в течение трёх недель проводились повторные измерения концентрации носителей заряда для тонких плёнок $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y$, которые были подвержены термообработке в потоке кислорода. Установлено, что для всех плёнок, в которых ранее был достигнут p -тип проводимости, концентрация дырок в пределах погрешности оставалась стабильной во времени (рисунок 5.7).

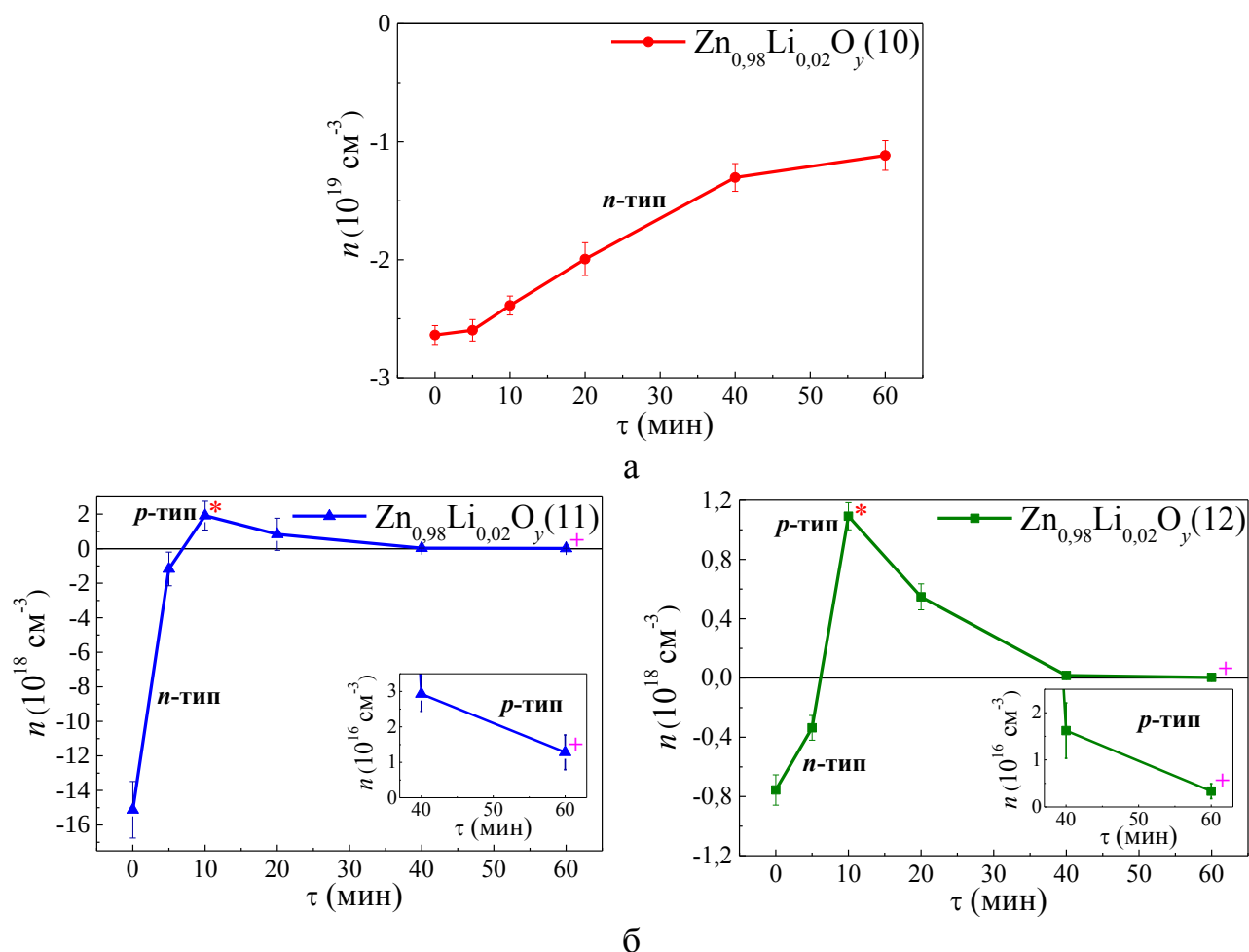


Рисунок 5.6 – Зависимости концентрации носителей заряда тонких плёнок $\text{Zn}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{O}_y$ от времени отжига в потоке кислорода: а) образец, ранее не отожжённый в аргоне; б) образцы, предварительно отожжённые в аргоне при 700 °С (слева) и 900 °С (справа); на вставках – $n(\tau)$ при $\tau = 40-60$ мин

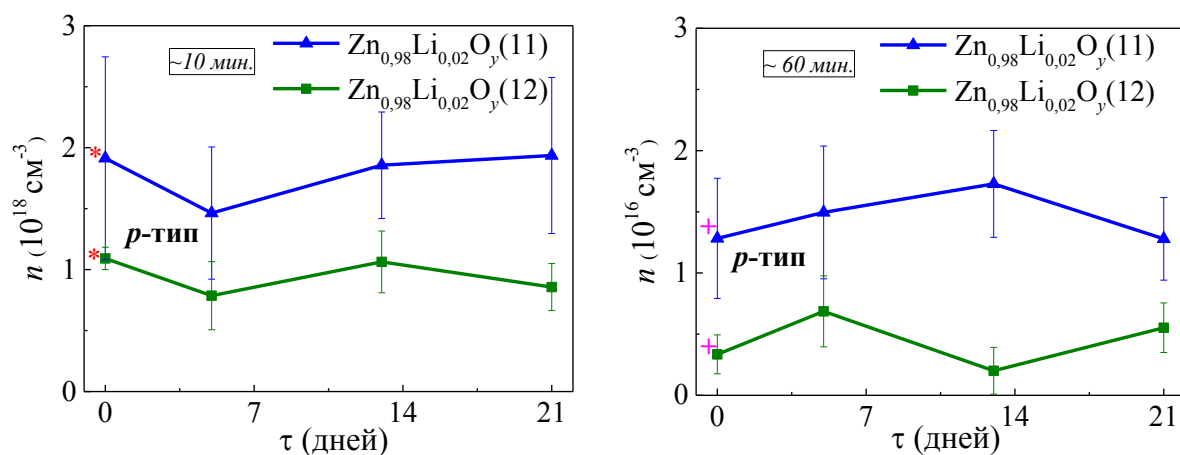


Рисунок 5.7 – Результаты повторных измерений концентрации носителей заряда в тонких плёнках $\text{Zn}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{O}_y(11)$ и $\text{Zn}_{0.98}\text{Li}_{0.02}\text{O}_y(12)$ спустя несколько недель после их отжига в потоке кислорода в течение 10 и 60 мин и закаливания

Таким образом, разработана методика получения стабильной во времени дырочной проводимости ($n_h \sim 10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0 - 0,06$), заключающаяся сначала в их кратковременном ($\tau = 10$ мин) высокотемпературном отжиге в потоке аргона, затем низкотемпературном отжиге в потоке кислорода с промежуточной закалкой в деионизированной воде. Важную роль для p -типа проводимости играет концентрация кислородных вакансий, предположительно входящих в комплексы $\text{V}_\text{O}-\text{Li}_i$, которые являются акцепторными центрами. Механизм переноса носителей заряда в плёнках пока до конца не ясен. Несмотря на это, проведённые исследования показали, что температурная обработка тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0 - 0,06$) последовательно в инертной и окислительной атмосфере является эффективным методом управления электрическими свойствами.

5.3. Магнитные свойства тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$

Магнитные измерения легированных тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ показали наличие слабого высокотемпературного ферромагнетизма (при $x = 0$ плёнки являются парамагнетиками). На рисунке 5.8 представлены полевые зависимости магнитного момента образцов $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06$), синтезированных при давлении $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр без послеростового отжига в потоке аргона, после вычитания вкладов подложек и держателя образцов. Описание обработки результатов магнитных исследований с помощью функции Ланжевена приведено в главе 2 (п. 2.4). Данные магнитных измерений получены при комнатной температуре в диапазоне полей от $-0,1$ до $+0,1$ Тл, используя вибрационный магнитометр 7407 VSM. Несмотря на достаточно слабые магнитные сигналы ($M \sim 10^{-6}$ эме), отчетливо виден ферромагнитный ход кривых. В отличие от данных в работе [238] с увеличением концентрации легирующего элемента ферромагнитный сигнал в плёнках монотонно возрастает. Магнитные характеристики образцов $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$ и $\text{Zn}_{0,96}\text{Li}_{0,04}\text{O}_y(10)$ очень близки. Для этих тонких плёнок магнитные моменты насыщения (M_s) соответственно равны

$4,3 \cdot 10^{-6}$ и $4,8 \cdot 10^{-6}$ эме, а коэрцитивная сила (H_c) – 28 и 40 Э. Наиболее явно выраженный высокотемпературный ферромагнетизм наблюдается для образца $Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y(10)$. Для него характерна более широкая петля гистерезиса с коэрцитивной силой 72 Э и наибольший среди исследуемых образцов магнитный момент насыщения, равный $7 \cdot 10^{-6}$ эме. Значение коэрцитивной силы близко к значению ($H_c = 80$ Э), полученному для $Zn_{0,94}Li_{0,06}O_y$ в работе [235]. Увеличение концентрации лития с 2 до 6 ат. % позволяет увеличить коэрцитивную силу в плёнках $Zn_{1-x}Li_xO_y(10)$ почти пропорционально ($\sim$ в 3,2 раза). Таким образом, при увеличении концентрации лития в тонких плёнках $Zn_{1-x}Li_xO_y$ наблюдается усиление ферромагнитного сигнала при комнатной температуре, что, как будет показано ниже (п. 5.4), связано с ростом количества дефектов внедрения (Li_i) в образцах. Этот факт подтверждается результатами РФЭС и магнитных измерений, опубликованными в статье [238], согласно которым большая доля междоузельных атомов Li_i в сравнении с атомами замещения Li_{Zn} в плёнках $Zn_{1-x}Li_xO_y$, полученных золь–гель методом, приводит к увеличению ферромагнитного сигнала при комнатной температуре.

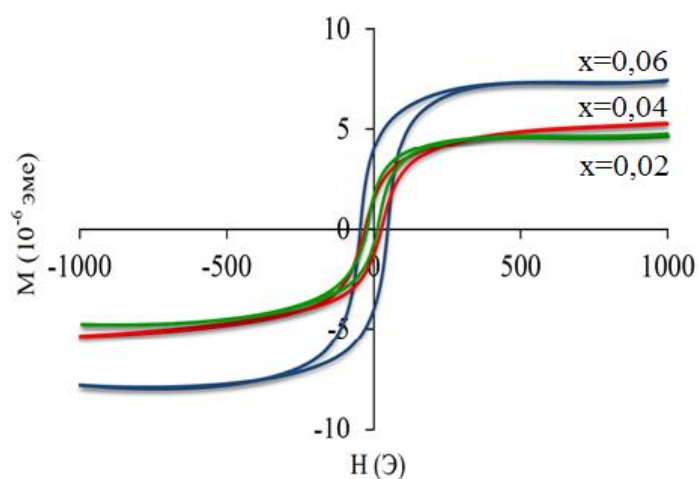


Рисунок 5.8 – Полевые зависимости магнитного момента тонких плёнок

$Zn_{1-x}Li_xO_y(10)$ ($x = 0,02; 0,04; 0,06$) при комнатной температуре

Следует отметить, что изменение электрических (рисунок 5.4 а) и магнитных характеристик $Zn_{1-x}Li_xO_y(10)$ с ростом x пропорционально. Результаты измерений тонких плёнок ZnO , легированных Li , опубликованы в работе [236], а также в сборниках материалов конференций [230–232].

5.4. Профилирование элементного состава по толщине и электронное состояние атомов в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$

Известно, что МСВИ метод является одним из самых чувствительных методов анализа поверхностей. Принцип действия метода МСВИ и условия съёмки описаны в главе 2 (п. 2.4). Поскольку этот метод является разрушающим, измерения были проведены лишь для нескольких образцов: плёнок $\text{Zn}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{O}_y(10)$ и $\text{Zn}_{0,94}\text{Li}_{0,06}\text{O}_y(20)$ равной толщины, синтезированных при давлениях соответственно $3,15 \cdot 10^{-5}$ и $7,5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Положительные и отрицательные МСВИ–профили распределения элементов по толщине этих плёнок и подложек, на которых они синтезированы, приведены на рисунке 5.9. Профили были получены в помощью масс-спектрометра вторичных ионов 7200 ToF–SIMS. По оси ординат указана интенсивность вторичных ионов, по которой масс-анализатор спектрометра определяет элементный состав, по оси абсцисс – время измерения, которое интерпретируется как глубина плёнок. На рисунке 5.9 $\tau_0 = 0$ с соответствует первому слою атомов поверхности, а $\tau_1 = 500$ с – полной толщине исследуемых плёнок ($d = 90$ нм). Можно считать, что условная вертикальная прямая через τ_1 является границей «плёнка–подложка». Толщину исследуемой глубины подложки однозначно определить нельзя, поскольку время, затраченное бомбардировкой первичных ионов слоя плёнки толщиной 1 нм, отличается от времени, необходимого для бомбардировки той же глубины подложки. Несмотря на это, можно провести анализ распределения веществ и увидеть взаимную диффузию элементов плёнок и подложек [237].

Согласно положительным МСВИ–профилям цинк и кислород равномерно распределены по толщине плёнок (рисунок 5.9), что свидетельствует об однородности керамических мишеней и стабильности параметров процесса ИЛО во времени. На границе «плёнка–подложка» концентрация цинка и кислорода резко уменьшается, что связано со сложностью диффузии атомов в кристаллическую структуру сапфировой подложки.

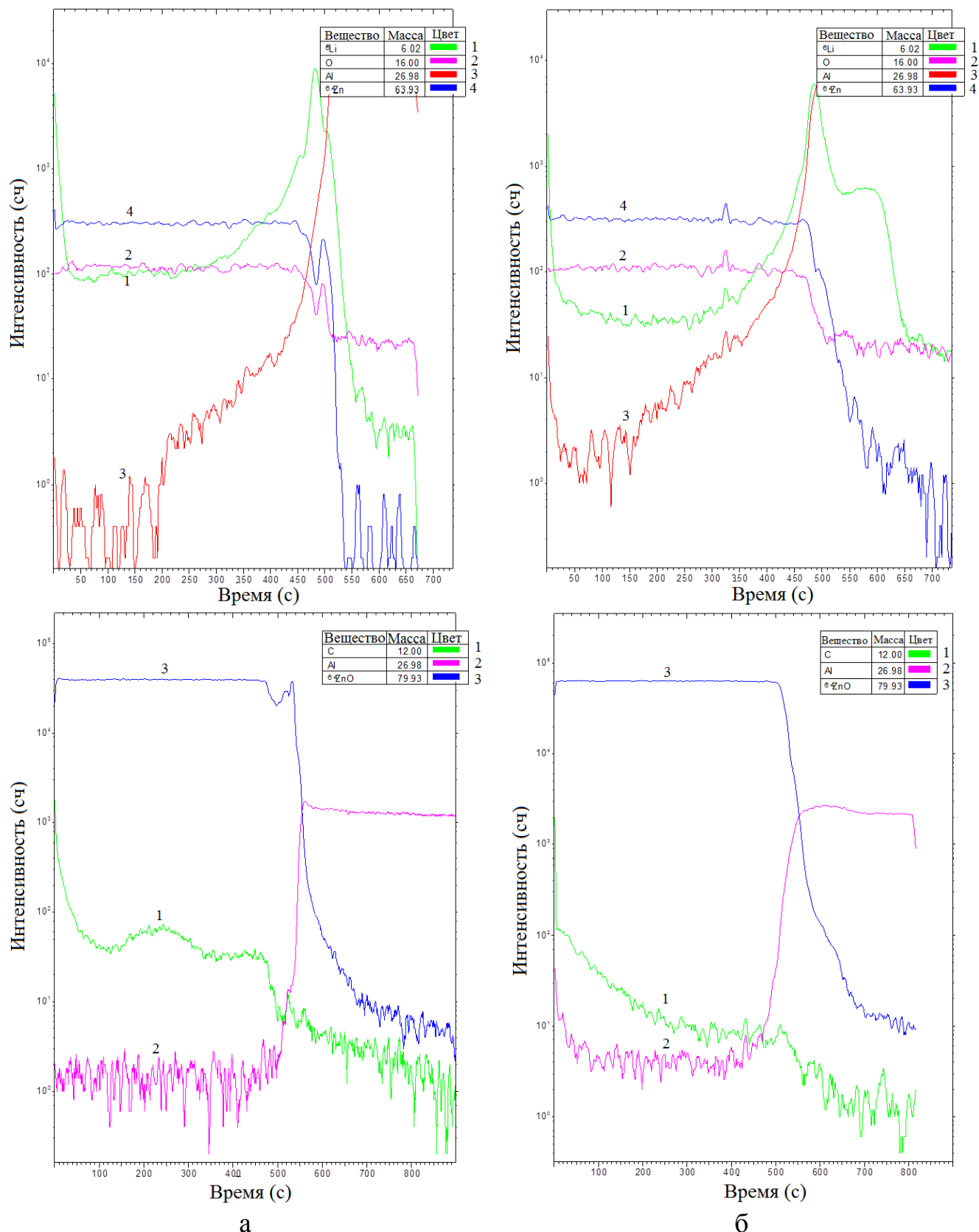


Рисунок 5.9 – МСВИ–профили распределения элементов по толщине в тонких плёнках $\text{Li}_{0,06}\text{Zn}_{0,94}\text{O}_y$, синтезированных при разном давлении: а) $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр; б) $7,5 \cdot 10^{-3}$ Торр (сверху – положительные профили, снизу – отрицательные профили)

Диффузия алюминия из подложек в тонкие плёнки имеет плавный характер. Интерес представляет тот факт, что концентрация лития на поверхности плёнок ($d < 18$ нм) и на границе «плёнка–подложка» значительно выше его концентрации в объёме плёнок. Этот результат подтверждается данными РФЭС, которые будут представлены ниже. Вероятно, дефекты поверхности и дислокации, образованные относительно высокой степенью рассогласования параметров кристаллических решёток плёнок и подложек, способствуют движению атомов лития из объёма плёнок, где структура обладает большим кристаллическим совершенством, к её границам. На поверхности плёнок также наблюдается повышенное содержание углерода, адсорбированного из атмосферы. Незначительное количество углерода в объёме плёнок не удивительно, поскольку для синтеза керамических мишеней использовался карбонат лития. Сравнивая рисунки 5.9 а и 5.9 б, можно заключить, что давление во время синтеза оказывает незначительное влияние на концентрацию элементов и их распределение по толщине. Результаты МСВИ показали, что ИЛО позволяет осуществлять синтез тонких плёнок с высокой степенью однородности элементного состава по толщине.

Для того чтобы понять роль дефектов в возникновении особых свойств плёнок, в т.ч. ферромагнитного упорядочения при комнатной температуре, установленного ранее, было рассмотрено электронное состояние каждого из видов атомов и сделана попытка по соотнесению роли атомов Li (междоузельных атомов Li_i и/или атомов замещения Li_{Zn}) с наличием кислородных вакансий. С помощью рентгеновского фотоэлектронного спектрометра РНІ 5600 для нелегированной и легированной 2 ат. % Li тонких плёнок ZnO, синтезированных при давлении $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр, были получены фотоэлектронные спектры цинка, лития, кислорода и углерода, представленные на рисунках 5.10 и 5.11. Принцип РФЭС, параметры спектрометра и методика обработки РФЭС–спектров описаны в главе 2 (п. 2.4). Отсутствие какого-либо магнитного элемента вплоть до предела обнаружения РФЭС указывает на то, что высокотемпературный ферромагнетизм обусловлен «внутренней» природой плёнок.

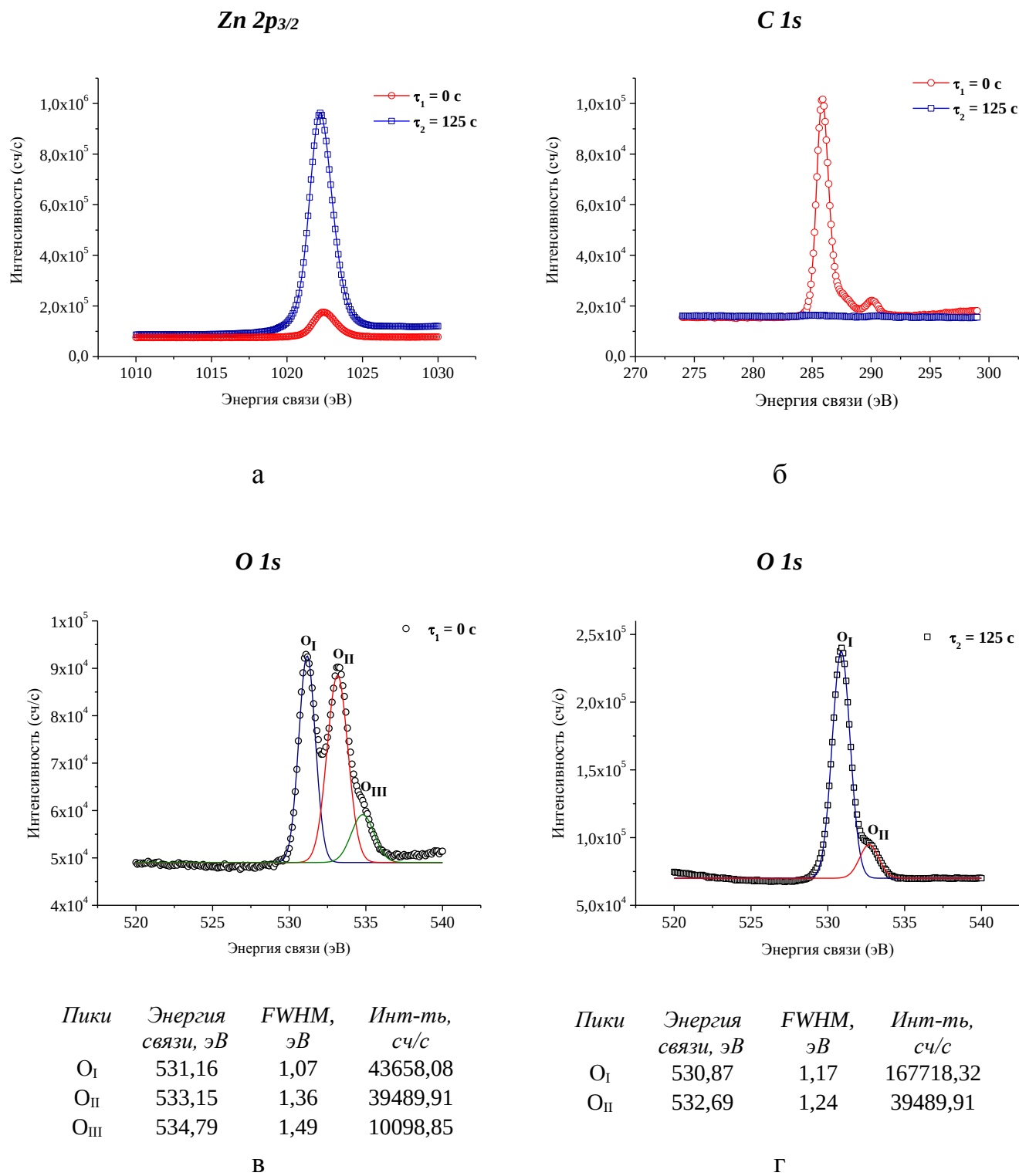


Рисунок 5.10 – Фотоэлектронные спектры нелегированной тонкой плёнки ZnO, синтезированной при давлении $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр (образец $Zn_{10}LiO_y(10)$):

- а) цинк в начальный момент времени и спустя 125 с; б) углерод в начальный момент времени и спустя 125 с; в) кислород в начальный момент времени; г) кислород спустя 125 с от начала эксперимента

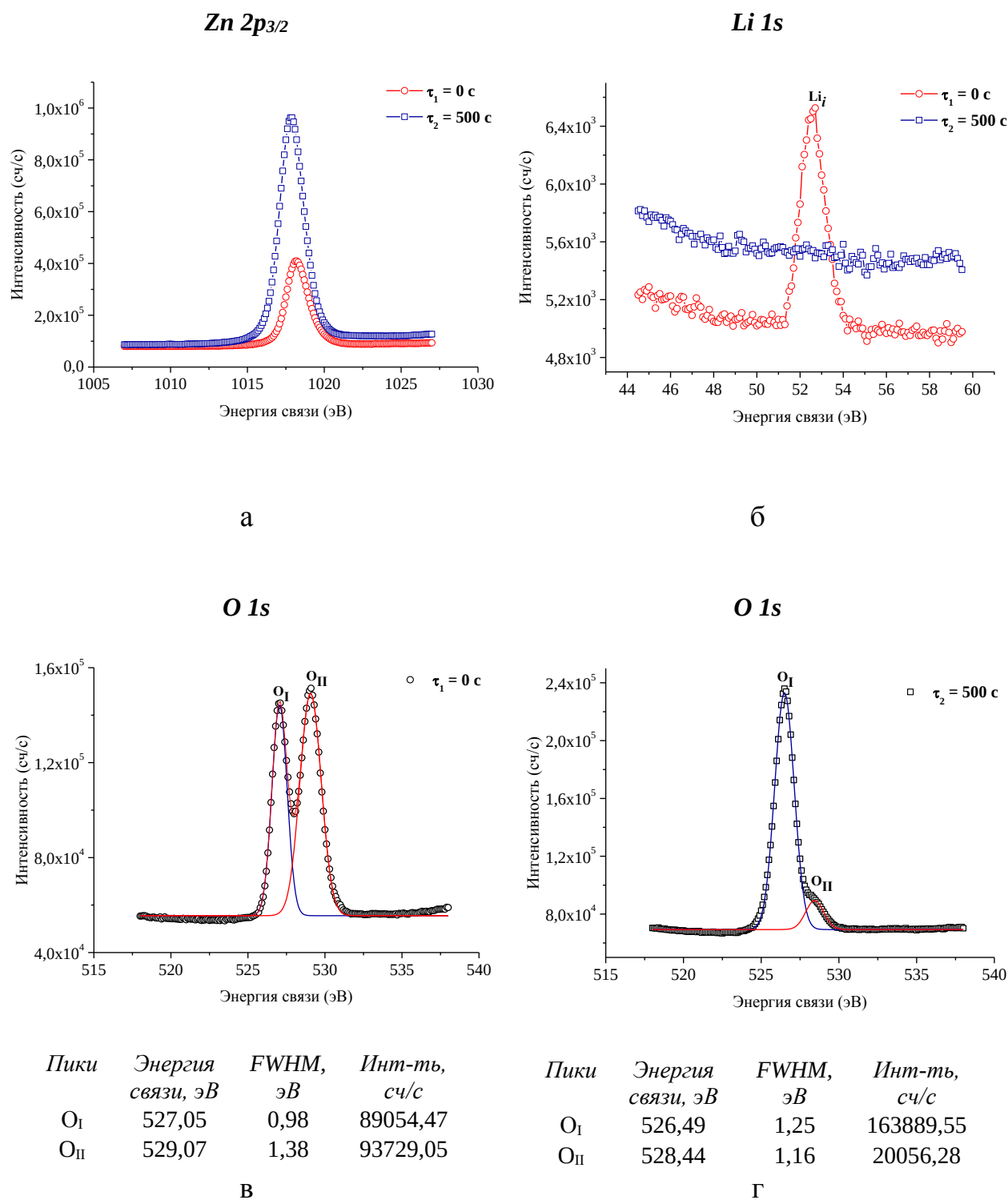


Рисунок 5.11 – Фотоэлектронные спектры тонкой плёнки $Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y$, синтезированной при давлении $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр (образец $Zn_{0,98}Li_{0,02}O_y(10)$): а) цинк в начальный момент времени и спустя 500 с; б) литий в начальный момент времени и спустя 500 с; в) кислород в начальный момент времени; г) кислород спустя 500 с от начала эксперимента

В начальный момент времени энергия связи $\text{Zn } 2p_{3/2}$ пиков для нелегированного образца составляет 1022,4 эВ, а спустя 125 с – 1022,2 эВ. Энергия связи $\text{Zn } 2p_{3/2}$ пиков для легированной плёнки при $\tau_1 = 0$ с равна 1018,2 эВ, а при $\tau_2 = 500$ с также, как для $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$, смещается на несколько десятых эВ и составляет 1017,9 эВ. Положение, ширина и симметричность всех пиков $\text{Zn } 2p_{3/2}$ пиков исключают вероятность нахождения цинка в других устойчивых состояниях, кроме Zn^{2+} .

Для понимания химической связи атомов лития были рассмотрены фотоэлектронные спектры лития для образца $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$ (рисунок 5.11 б). В результате измерений обнаружен пик лития в состоянии Li_i , максимум которого находится при 52,7 эВ. Лёгкая асимметричность пика в область больших энергий может указывать на существование небольшого количества Li_{Zn} атомов. Таким образом, большинство атомов лития не внедряются в кристаллическую решётку, а занимают междоузлия, при этом, как установил РФА, не искажая её. Поскольку ферромагнетизм при комнатной температуре был обнаружен только у легированных тонких плёнок, можно сделать вывод, что особую роль для его возникновения играют именно междоузельные атомы лития.

Пики $\text{O } 1s$ также ассиметричны и могут быть представлены двумя (или тремя) функциями Гаусса, максимумы которых соответствуют значениям энергии связи, представленным под рисунками 5.10 в, г и 5.11 в, г. Для каждой плёнки кривая O_I (при более низкой энергии связи) отражает связь Zn-O . Площадь под ней пропорциональна количеству атомов кислорода, окружённых атомами цинка в тетраэдрической симметрии. Следующий график O_{II} обусловлен наличием кислородных вакансий (V_O) в кристаллической структуре. Важно отметить, что площадь под O_{II} всегда меньше площади под O_I , кроме случая для поверхности легированной плёнки при $\tau_1 = 0$ с (рисунок 5.11 в). Установлено, что на поверхности $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$ количество V_O соизмеримо с количеством атомов кислорода, образующих Zn-O связь в этой плёнке, и примерно в 2,4 раза превышает количество V_O на поверхности нелегированного образца. Кривая O_{III} на рисунке 5.10 в отражает присутствие на поверхности легированной плёнки

гидроксидов или адсорбированных H_2O и O_2 . Спектры РФЭС исследуемых плёнок хорошо согласуются со спектрами, приведёнными в работе [238].

Количественные данные РФЭС анализа (таблица 5.1) показывают, что в начальный момент времени на поверхности плёнок наблюдается повышенное содержание углерода (67,79 ат. %), которое спустя 125 с падает более чем на порядок (до 1,11 ат. %). Это количественно согласуется с данными отрицательного МСВИ–профиля плёнки, синтезируемой при тех же условиях (рисунок 5.9 а). Столь высокая концентрация углерода обусловлена либо органическими загрязнениями поверхности плёнки, либо адсорбцией углерода из воздушной атмосферы до процесса съёмки.

Таблица 5.1 – Количественные данные РФЭС анализа тонких плёнок $\text{Zn}_1\text{Li}_0\text{O}_y(10)$ и $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$

Образец	τ , с	Пик	Энергия связи, эВ	FWHM, эВ	C, ат. %
$\text{Zn}_1\text{Li}_0\text{O}_y(10)$	0	Zn $2p_{3/2}$	1022,4	1,758	7,13
		O $1s$	531,1	3,482	25,08
		C $1s$	285,9	1,223	67,79
	125	Zn $2p_{3/2}$	1022,2	1,778	53,75
		O $1s$	530,9	1,379	45,14
		C $1s$	284,2	0,290	1,11
$\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$	0	Zn $2p_{3/2}$	1018,2	1,656	26,63
		O $1s$	529,1	1,651	60,00
		Li $1s$	52,7	1,310	13,37
	500	Zn $2p_{3/2}$	1017,8	1,843	54,89
		O $1s$	526,5	1,448	44,88
		Li $1s$	54	0,098	0,23

Несмотря на то, что поверхности всех образцов перед МСВИ и РФЭС подвергались очистке, в дальнейшем необходимо предпринимать дополнительные меры по снижению нежелательных поверхностных примесей (например, прогрев в вакууме при температуре 200 °С в течение нескольких часов).

Согласно РФЭС–анализу в начальный момент литий концентрируется вблизи поверхности легированной плёнки. Спустя непродолжительное время его концентрация уменьшается почти на два порядка. Так для $\text{Zn}_{0,98}\text{Li}_{0,02}\text{O}_y(10)$ содержание лития на поверхности составляет 13,37 ат. %, а спустя 500 с от начала эксперимента – 0,23 ат. %. Неравномерное распределение лития по толщине подтверждается результатом МСВИ для образца, также полученного при давлении $3,15 \cdot 10^{-5}$ Торр (рисунок 5.9 а). Как отмечалось ранее, этот факт обусловлен множеством дефектов (дислокаций) на поверхности плёнок и на границах «плёнка–подложка». Кроме того, РФЭС данные (таблица 5.1), полученные после бомбардировки электронами, подтверждают, что тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,06$) имеют дефицит по кислороду ($0,89 < y < 1$), поскольку были синтезированы в неравновесных условиях.

5.5. Выводы

В настоящей главе приведены результаты структурных, электрических и магнитных измерений тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0\text{--}0,06$), синтезированных методом ИЛО при различных условиях, а также результаты изучения элементного состава по толщине образцов и электронного состояния атомов.

1. Установлено, что все тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ содержат единственную фазу ZnO со структурой вюрцита ($P6_3/mc$), ориентированной вдоль направления (001). Определены толщины (90–117 нм) и шероховатость (2–7 нм) синтезированных плёнок. Разное давление в вакуумной камере в процессе синтеза образцов влияет на количество кислородных вакансий в них, но не на фазовый состав и распределение элементов по толщине плёнок. Кратковременный отжиг образцов в потоке аргона при температурах 700 и 900 °C приводит к увеличению зёрен до 370 нм и шероховатости поверхности до 20 нм.

2. Обнаружено, что исследуемые ZnO плёнки, легированные акцепторной примесью (Li) и не подверженные отжигу в потоке кислорода, имеют электронную проводимость, обусловленную эффектом самокомпенсации.

Росту концентрации электронов способствует более высокое давление в процессе роста (большая нестехиометрия плёнок по кислороду).

3. *Разработана* методика получения дырочной проводимости ($n_h \sim 10^{16}\text{--}10^{18} \text{ см}^{-3}$) в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$, заключающаяся сначала в их кратковременном ($\tau = 10$ мин) высокотемпературном отжиге в потоке аргона, затем низкотемпературном отжиге в потоке кислорода с промежуточной закалкой в деионизированной воде. Установлено, что дырочная проводимость тонких плёнок стабильна во времени. Предполагается, что концентрация кислородных вакансий, входящих в комплексы $\text{V}_\text{O}\text{--Li}_i$ (акцепторные центры), является важным фактором, определяющим проводимость p -типа. Наибольшей концентрацией дырок ($n_h = 1,91 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) обладает плёнка ZnO , легированная 2 ат. % Li.

4. *Обнаружен* слабый высокотемпературный ферромагнетизм $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02\text{--}0,06$), который усиливается с ростом концентрации лития. Предполагается, что особую роль в его возникновении играют междоузельные атомы лития (Li_i).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом ИЛО *получены* тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,42$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) и $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$) различной толщины, обладающие низкой шероховатостью поверхностей (1–7 нм). *Установлено*, что кратковременный отжиг образцов в потоке аргона или кислорода приводит к увеличению шероховатости поверхности до 10–20 нм. *Определено*, что все синтезированные плёнки содержат в качестве основной фазы ZnO со структурой вюрцита ($P6_3/mc$), ориентированной вдоль оси c . При увеличении степени легирования в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ образования вторичных фаз не происходит, в то время как для $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ наблюдается появление новой фазы – металлического кобальта гексагональной структуры, окисление которого приводит к формированию парамагнитной фазы Co_3O_4 кубической структуры.

2. *Определено*, что во всем диапазоне x все тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,42$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) и $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), кроме отождествлённых в потоке кислорода, обладают проводимостью n -типа и достаточно высокой концентрацией носителей заряда ($n_e \sim 10^{19}-10^{21} \text{ см}^{-3}$), обусловленной ростом плёнок в условиях высокого вакуума (нестехиометрией плёнок по кислороду).

3. *Обнаружено*, что с ростом x в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ концентрация электронов убывает экспоненциально, что связано с глубоким залеганием энергетических уровней Co в запрещённой зоне ZnO, являющихся не эффективными поставщиками носителей в разрешённые зоны. *Определено*, что подвижность носителей заряда в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ вплоть до 24 ат. % Co экспоненциально убывает из-за уменьшения параметров кристаллической решётки, затем возрастает за счёт восстановления стехиометрии плёнок по кислороду вследствие роста его содержания в используемых керамических мишенях. *Показано*, что удельное сопротивление тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ монотонно возрастает, достигая «насыщения» при $x = 0,24$, что связано с пределом растворимости атомов кобальта в основной фазе оксида цинка, а также

с тем, что электронные уровни кобальта в запрещённой зоне оксида цинка захватывают свободные носители зарядов.

4. *Определено*, что концентрация носителей зарядов в $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) довольно высока ($n_e \sim 10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$). Это означает, что преобладающими носителями в них являются кислородные вакансии. Увеличение степени легирования плёнок незначительно изменяет концентрацию электронов, что исключает нахождение марганца в валентных состояниях, отличных от $2+$. При увеличении температуры подложек происходит увеличение концентрации кислородных вакансий и, как следствие, увеличение проводимости тонких плёнок. Однако отжиг в атмосфере кислорода удаляет кислородные вакансии, в связи с этим проводимость плёнок резко падает.

5. *Разработана* методика получения стабильной во времени дырочной проводимости ($n_h \sim 10^{16}-10^{18} \text{ см}^{-3}$) в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,06$), заключающаяся сначала в их кратковременном ($\tau = 10$ мин) послеростовом отжиге в потоке аргона, затем в потоке кислорода с промежуточной закалкой в деионизированной воде. Наибольшая концентрация дырок ($n_h = 1,91 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) достигнута в плёнке ZnO , легированной 2 ат. % Li.

6. *Обнаружен* слабый высокотемпературный ферромагнетизм в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ ($x = 0,13-0,42$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$), $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02-0,06$). *Показано*, что при комнатной температуре с ростом концентрации легирующей примеси в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ наблюдаются усиление ферромагнитного сигнала, в то время как магнитные свойства в $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ изменяются немонотонно. *Установлено*, что природа высокотемпературного ферромагнетизма в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ и $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ различна. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что высокотемпературный ферромагнетизм в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ имеет кластерную природу, а в $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_y$ он связан с ростом количества дефектов внедрения (Li). Предполагается, что в плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0-0,08$) сосуществуют два механизма, обуславливающие высокотемпературный

ферромагнетизм: первый – ферромагнитный обмен между катионами марганца посредством кислородных вакансий, второй – суперобменное взаимодействие между кислородными вакансиями.

7. *Обнаружен* низкотемпературный эффект колоссального отрицательного магнитосопротивления в тонких плёнках $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_y$ ($x = 0,02\text{--}0,08$) с дефицитом кислорода, который усиливается при снижении температуры и при увеличении концентрации марганца. Этот аномальный эффект обусловлен тем, что внешнее магнитное поле стремится выстроить $\text{Mn}\text{--}\text{V}_\text{O}$ комплексы, которые ориентированы случайным образом (принадлежат разным магнитным поляронам), и поэтому приводит к резкому снижению удельного сопротивления плёнок.

8. *Установлено*, что атомная концентрация кобальта в центре мишеней $\text{ZnO}\text{--}\text{Co}_3\text{O}_4$, полученных твердофазным синтезом, в несколько раз превышает его концентрацию на краю мишеней, что объяснено в рамках тепловой модели воздействия лазерного излучения с полупроводником. *Обнаружено*, что при воздействии излучения эксимерного KrF –лазера на поверхности керамических мишеней по механизму «пар–жидкость–кристалл» формируются конусообразные структуры и микровискеры, ориентированные к центру мишеней (обобщённая модель роста нитевидных структур). Уменьшение радиуса кристаллов от времени происходит в связи с уменьшением объёма капли катализатора в ходе её испарения при сохранении состава насыщенного раствора жидкости. *Определено*, что количество структур на поверхности модифицированных мишеней пропорционально зависит от концентрации кобальта в мишенях.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращения

<u>Сокращение</u>	<u>Расшифровка</u>
<i>АСМ</i>	атомно-силовая микроскопия
<i>ВУП</i>	вакуумный универсальный пост
<i>ГМС</i>	гигантское магнитосопротивление
<i>ИЛО</i>	импульсное лазерное осаждение
<i>КМС</i>	колоссальное магнитосопротивление
<i>КПД</i>	коэффициент полезного действия
<i>КТ</i>	комнатная температура (~ 298 К)
<i>МО</i>	магнитооптический
<i>МР</i>	магнетронное распыление
<i>МСВИ</i>	масс-спектрометрия вторичных ионов
<i>ОКР</i>	область когерентного рассеяния
<i>ОМС</i>	отрицательное магнитосопротивление
<i>ОСЧ</i>	особо чистый
<i>ПС</i>	полупроводниковая спинтроника
<i>РМП</i>	разбавленные магнитные полупроводники
<i>РСА</i>	рентгеноструктурный анализ
<i>РСМА</i>	рентгеноспектральный микроанализ
<i>РФА</i>	рентгенофазовый анализ
<i>РФЭС</i>	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
<i>РЭМ</i>	растровая электронная микроскопия
<i>ТМС</i>	туннельное магнитосопротивление
<i>ФЭУ</i>	фотоэлектронный умножитель
<i>ХЧ</i>	химически чистый
<i>ЭДС</i>	электродвижущая сила
<i>эме</i>	электромагнитная единица, равная 10^{-3} А·м ² (англ. – emu)

<u>Сокращение</u>	<u>Расшифровка</u>
<i>ЭЭК</i>	экваториальный эффект Керра
<i>DOS</i>	плотность состояний (<i>англ.</i> – density of states)
<i>DFT</i>	теория функционала плотности (<i>англ.</i> – density functional theory)
<i>FC</i>	охлаждение в магнитном поле (<i>англ.</i> – field cooling)
<i>FWHM</i>	ширина на уровне половины амплитуды (<i>англ.</i> – full width at half maximum)
<i>GGA</i>	обобщенные градиентные поправки (<i>англ.</i> – generalized gradient corrections)
<i>ITO</i>	оксид индия–олова (<i>англ.</i> – indium tin oxide)
<i>MRAM</i>	магниторезистивная оперативная память (<i>англ.</i> – magnetoresistive random-access memory)
<i>ppm</i>	величина, равная 10^{-6} от показателя (<i>англ.</i> – parts per million)
<i>ZFC</i>	охлаждение в нулевом магнитном поле (<i>англ.</i> – zero field cooling)

Условные обозначения

<u>Обозначение</u>	<u>Расшифровка</u>
$Zn_{1-x}M_xO_y$ (или $M:ZnO$)	тонкая плёнка ZnO, легированная элементом М
$[MC]$	мишень ZnO, легированная элементом М с концентрацией С
C	концентрация, ат. %
T_C	температура Кюри, К
T_N	температура Нееля, К
t	температура нагрева (печи; подложки), °С
$t_{кип}$	температура кипения, °С
d	толщина плёнки, м
d_{hkl}	межплоскостное расстояние, м

<u>Обозначение</u>	<u>Расшифровка</u>
m	масса, кг
S	площадь, м ²
V	объём, м ³
v	скорость, м/с
l	длина (расстояние мишень–подложка), м
N	количество импульсов, имп
n	концентрация носителей заряда, м ⁻³
n_e, n_h	концентрация электронов, м ⁻³ ; концентрация дырок, м ⁻³
μ	подвижность носителей заряда, м ² /(В·с)
μ_e, μ_h	подвижность электронов, м ² /(В·с); подвижность дырок, м ² /(В·с)
μ_f	модуль сдвига плёнки, Па
ρ	удельное сопротивление, Ом·м
δ_H	относительное магнитосопротивление, %
σ	удельная электропроводность (проводимость), Ом ⁻¹ ·м ⁻¹
σ_{max}	прочность на изгиб, Па
R	сопротивление, Ом
R_a	среднее арифметическое отклонение профиля, м
I	ток, А
M	магнитный момент, эме
M_s	магнитный момент насыщения, эме
J	намагниченность, эме/м ³
J_s	намагниченность насыщения, эме/м ³
H	напряжённость магнитного поля, Тл
H_c	коэрцитивная сила, Тл
P	давление, Торр
α, φ, ω	угол, °
θ_B	угол дифракции (брэгговский угол), °

<u>Обозначение</u>	<u>Расшифровка</u>
$\Delta\theta, B$	ширина рефлекса на полувысоте (FWHM), °2 θ
λ	длина волны, м
ν	частота, Гц
τ	время, с
E	энергия, Дж
$E_{св}$	энергия связи между атомами плёнки и подложки, Дж
$E_{адг}$	свободная энергия адгезии, Дж
E_s	энергия упругой деформации, Дж
E_g	ширина запрещённой зоны, эВ
E_a	энергия активации химической реакции, Дж/моль
ΔW_d	энергия активации примесной проводимости, эВ
$f_{дисп}$	фактор дисперсности, м ⁻¹
ζ	теплопроводность материала, Вт/(м·К)
γ	оптическое поглощение, м ⁻¹
D	размер области когерентного рассеяния, м
$\Delta\varepsilon/\varepsilon$	относительная деформация, %
ε_n	продольная (поперечная) деформация
p	параметр рассогласования решёток
a_s	постоянная недеформированной решётки подложки, м
a_f	постоянная недеформированной решётки плёнки, м
$\alpha_{пр}$	продольный коэффициент температурного расширения, К ⁻¹
$\alpha_{поп}$	поперечный коэффициент температурного расширения, К ⁻¹
κ	коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера)
n_λ	целое число длин волн (закон Брэгга)
$n_{пр}$	показатель преломления
ϑ	коэффициент Пуассона
e	элементарный электрический заряд, Кл
U_x	поперечная разность потенциалов (ЭДС Холла), В

<u>Обозначение</u>	<u>Расшифровка</u>
R_x	постоянная Холла, м ³ /Кл
$L(z)$	функция Ланжевена
L	средний размер кристаллитов, м
I_M	интенсивность света для намагниченного образца, Вт/м ²
I_0	интенсивность света для ненамагниченного образца, Вт/м ²
TKE	значение ЭЭК
$I_{пер.}$	переменная составляющая сигнала, Вт/м ²
$I_{пост.}$	постоянная составляющая сигнала, Вт/м ²
μ_B	магнетон Бора, $\sim 927,4 \cdot 10^{-26}$ Дж/Тл
k	постоянная Больцмана, $\sim 1,3 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
$R_{узн}$	универсальная газовая постоянная, $\sim 8,314$ Дж/(моль·К)
h	постоянная Планка, $\sim 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
m_e	масса электрона, $\sim 9,10 \cdot 10^{-31}$ кг
c	скорость света, $\sim 3 \cdot 10^8$ м/с

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MoS₂ transistors with 1-nanometer gate lengths / S.B. Desai, S.R. Madhupathy, A.B. Sachid et al. // Science. – 2016. – Vol. 354, № 6308. – P. 99–102.
2. El-Aawar H. Increasing the transistor count by constructing a two-layer crystal square on a single chip / Intern. journal of comp. science & inform. tech. – 2015. – Vol. 7, № 3. – P. 97–105.
3. Борисов Е. Спинтроника. Куда двигаться дальше? / Е. Борисов // Вектор высоких технологий. – 2013. – Т. 4, № 4. – С. 41–45.
4. Огнев А.В. Спинтроника: физические принципы, устройства, перспективы / А.В. Огнев, А.С. Самардак // Вестник ДВО РАН. – 2006. – № 4. – С. 70–80.
5. Данилов Ю.А. Магнитные полупроводниковые наноструктуры для приборов спинтроники / Ю.А. Данилов // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ». – 2009. – № 4. – С. 1–6.
6. Данилов Ю.А. Основы спинтроники: учеб. пособие / Ю.А. Данилов, Е.С. Демидов, А.А. Ежевский. – Нижний Новгород, 2009. – 173 с.
7. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001)Cr magnetic superlattices / M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert et al. // Phys. rev. lett. – 1988. – Vol. 61, № 21. – P. 2472–2475.
8. Binasch G. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange / G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach // Phys. rev. B. – Vol. 39, № 7. – P. 4828–4830.
9. Camley R.E. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling / R.E. Camley, J. Barnas // Phys. rev. lett. – 1989. – Vol. 63. – P. 664–667.
10. Levy P.M. Electrical conductivity of magnetic multilayered structures / P.M. Levy, S. Zhang, A. Fert // Phys. rev. lett. – 1990. – Vol. 65. – P. 1643–1646.

11. Ферт А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники (Нобелевская лекция. Стокгольм, 8 декабря 2007 г.) / А. Ферт // УФН. – 2008. – Т. 178, № 12. – С. 1336–1348.
12. Advances in wide bandgap materials for semiconductor spintronics / S.J. Pearton, C.R. Abernathy, D.P. Norton et al. // Materials science and engineering R. – 2003. – Vol. 40. – P. 137–168.
13. Academic roadmap [Электронный ресурс] // The Japan Society of Applied Physics. – Режим доступа: <https://www.jsap.or.jp/english/aboutus/academic-roadmap.html>.
14. Fabian J. Spin relaxation of conduction electrons / J. Fabian, S. Das Sarma // J. vac. sci. tech-nol. B. – 1999. – Vol. 17. – P. 1708–1715.
15. Theoretical perspectives on spintronics and spin-polarized transport / S. Das Sarma, J. Fabian, X. Hu et al. // IEEE Trans. magn. – 2000. – Vol. 36. – P. 2821–2826.
16. Spin electronics and spin computation / S. Das Sarma, J. Fabian, X. Hu et al. // Solid state commun. – 2001. – Vol. 119, № 4–5. – P. 207–215.
17. Spintronics: electron spin coherence, entanglement, and transport / S. Das Sarma, J. Fabian, X. Hu et al. // Superlattices microstruct. – 2000. – Vol. 27. – P. 289–295.
18. Zutic I. Bipolar spintronics: from spin injection to spin-controlled logic / I. Zutic, J. Fabian, S.C. Erwin // J. phys.: condens. matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 165219 (1–23).
19. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future / S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman et al. // Science. – 2001. – Vol. 294, № 5546. – P. 1488–1495.
20. Johnson M. Spintronics / M. Johnson // J. phys. chem. B. – 2005. – Vol. 109, № 30. – P. 14278–14291.
21. Flatte' M.E. Spintronics / M.E. Flatte' // IEEE Trans. electronic devices. – 2007. – Vol. 54. – P. 907–920.

22. Zutic I. Bipolar spintronics: fundamentals and applications / I. Zutic, J. Fabian, S.C. Erwin // IBM. J. res. & dev. – 2006. – Vol. 50. – P. 121–139.
23. Спинтроника и спинтронные материалы / В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев и др. // Изв. акад. наук. Сер. Хим. – 2004. – № 11. – С. 2255–2303.
24. Awschalom D.D. Challenges for semiconductor spintronics / D.D. Awschalom, M. E. Flatté // Nature physics. – 2007. – Vol. 3. – P. 153–159.
25. Rashba E.I. Semiconductor spintronics: progress and challenges / E.I. Rashba // Future trends in microelectronics. Up to nano creek; Ed. by S. Luryi, J.M. Xu, A. Zaslavsky. – Wiley-Interscience: Hoboken, 2007. – P. 28–40.
26. Ohno H. Semiconductor spin electronics / H. Ohno, F. Matsukura, Y. Ohno // JSAP international. – 2002. – Vol. 5. – P. 4–13.
27. Jonker B.T. Electrical spin injection and transport in semiconductors: nanomagnetism / B.T. Jonker, M.E. Flatté. – Elsevier, Amsterdam, 2006 – P. 227–272.
28. Impedance control of reactive sputtering process in mid-frequency mode with dual cathodes to deposit Al-doped ZnO films / M. Kon, P.K. Keun, Y. Shigesato et al. // Jpn. J. appl. phys. – 2002. – Vol. 41. – P. 263–269.
29. Электрические и оптические свойства плёнок оксида цинка, нанесённых методом ионно-лучевого распыления оксидной мишени / А.П. Достанко, О.А. Агеев, Д.А. Голосов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48, № 9. – С. 1274–1279.
30. Ellmer K. ZnO and its applications. Transparent conductive ZnO: basics and applications in thin film solar cells / K. Ellmer, A. Klein. – Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – P. 1–33.
31. Родный П.А. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка (Обзор) / П.А. Родный, И.В. Ходюк // Оптика и спектроскопия. – 2011. – Т. 111, № 5. – С. 814–824.
32. Morkoç H. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology / H. Morkoç, Ü. Özgür. – Weinheim : Wiley-VCH, 2008. – 500 p.

33. Jagadish C. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications / C. Jagadish, S.J. Pearton. – Elsevier, 2011. – 600 p.
34. Anderson J. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor / J. Anderson, C.G. Van de Walle // Reports on progresses in physics. – 2009. – Vol. 72, № 12 – P. 126501 (1–29).
35. Kisi E.U parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction / E. Kisi, M.M. Elcombe // Acta crystallogr., Sect. C: Cryst. struct. commun. C. – 1989. – Vol. 45. – P. 1867–1970.
36. Gerward L. The high-pressure phase of zincite / L. Gerward, J.S. Olsen // J. Synchrotron radiat. – 1995. – Vol. 2. – P. 233–235.
37. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures / H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein et al. // Phys. rev. B – 1996. – Vol. 53, № 17. – P. 11425–11438.
38. Reeber R.R. Lattice parameters of ZnO from 4.2 ° to 296 °K / R.R. Reeber // J. appl. phys. – 1970. – Vol. 41. – P. 5063–5066.
39. Comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü.A. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu et al. // J. appl. phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301 (1–103)
40. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. / Я.А. Угай. – 5-е изд., стер. – М. : Высш. школа, 2007. – 528 с.
41. Lamoreaux R.H. High-temperature vaporization behavior of oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg / R.H. Lamoreaux, D.L. Hildenbrand, L. Brewer // J. phys. chem. ref. data. – 1987. – Vol. 16. – P. 419–443.
42. Wriedt H.A. The O–Zn (oxygen-zinc) system / H.A. Wriedt // Bulletin of alloy phase diagrams. – 1987. – Vol. 8, № 2. – P. 166–176.
43. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под общ. ред. Н.П. Лякишева: в 3 т. – Т.1. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.

44. Hagemark K.I. Determination of excess Zn in ZnO. The phase boundary Zn–Zn_{1+x}O / K.I. Hagemark, P.E. Toren // J. electrochem. soc. – 1975. – Vol. 122. – P. 992–994.
45. Rössler U. Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors / U. Rössler // Phys. rev. – 1969. – Vol. 184, № 3. – P. 733–738.
46. Агекян В.Ф. Разбавленные магнитные полупроводники: магнитные и оптические свойства / В.Ф. Агекян, Н.Г. Философов. – СПб., 2014. – 58 с.
47. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO / J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin et al. // Phys. rev. B. – 2000. – Vol. 62, № 3. – P. 1660–1665.
48. Powell R.A. Photoemission studies of wurtzite zinc oxide / R.A. Powell, W.E. Spicer, J.C. Mc Menamin // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 6, № 8. – P. 3056–3065.
49. Goano M. Electronic structure of wurtzite ZnO: nonlocal pseudopotential and ab initio calculations / M. Goano, F. Bertazzi, M. Penna et al. // J. appl. phys. – 2007. – Vol. 102. – P. 083709 (1–11).
50. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs / A. Schleife, F. Funch, J. Pollmann et al. // Phys. rev. B. – 2006. – Vol. 73, № 24. – P. 245212–245226.
51. Polarization and dynamical charge of ZnO within different one-particle schemes / S. Massidda, R. Resta, M. Posterna et al. // Phys. rev. B. – 1995. – Vol. 52, № 24. – P. 16977–16980.
52. Zwicker G. Experimental band structure of ZnO / G. Zwicker, K. Jacobi // Solid state commun. – 1985. – Vol. 54, № 8. – P. 701–704.
53. Hirschwald W.H. Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor / W.H. Hirschwald // Acc. chem. res. – 1985. – Vol. 18, № 8. – P. 228–234.
54. Medvedeva J. Tuning the properties of complex transparent conducting oxides: Role of crystal symmetry, chemical composition, and carrier generation /

J. Medvedeva, L. Chaminda, L. Hettiarachchi // Phys. rev. B. – 2010 – Vol. 81. – P. 125116 (1–16).

55. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO / B. Meyer, H. Alves, A. Hoffmann et al. // Phys. stat. sol. B. – 2004. – Vol. 241, № 2. – P. 231–260.

56. Low-energy-electron-diffraction analysis of the atomic geometry of ZnO (10 $\bar{1}$ 0) / C.B. Duke, A.R. Lubinsky, S.C. Chang et al. // Phys. rev. B. – 1977. – Vol. 15, № 10. – P. 4865–4873.

57. Exciton spectrum of ZnO / Y.S. Park, C.W. Litton, T.C. Collins et al. // Phys. rev. – 1966. – Vol. 143, № 2 – P. 512–519.

58. Langer D.W. Electronic core levels of zinc chalcogenides / D.W. Langer, C.J. Vesely // Phys. rev. B. – 1970. – Vol. 2, № 12. – P. 4885–4892.

59. Valence-band electronic structure of CdO, ZnO, and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations / P.D.C. King, T.D. Veal, A. Schleife et al. // Phys. rev. B. – 2009. – Vol. 79, № 20. – P. 205205 (1–6).

60. Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO (10 $\bar{1}$ 0) / K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori et al. // Phys. rev. B. – 2003. – Vol. 68, № 12. – P. 125417 (1–6).

61. Hümmer K. Interband magnetoreflexion of ZnO / K. Hümmer // Phys. status solidi B. – 1973. – Vol. 56. – P. 249–260.

62. Борило Л.П. Тонкоплёночные неорганические наносистемы / Л.П. Борило; под ред. В.В. Козика. – Томск : Томский гос. универ., 2012. – 134 с.

63. Антоненко С.В. Технология тонких плёнок: учеб. пособие / С.В. Антоненко. – М. : МИФИ, 2008. – 104 с.

64. Макаrchук М.В. Физика тонких плёнок: учебное пособие / М.В. Макаrchук, А.П. Королев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. – 44 с.

65. Физика тонких плёнок / под ред. Г. Хасса, М. Франкомба, Р. Гофмана. – М. : Мир, 1978. – Т. 8. – 359 с.

66. Хасса Г. Физика тонких плёнок / Г. Хасса. – Рипол Классик, 2013. – Т. 1. – 350 с.
67. Карпенков С.Х. Концепции современного естествознания / С.Х. Карпенков. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Академический проект, 2000. – 639 с.
68. Барыбин А.А. Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники / А.А. Барыбин, В.И. Томилин, В.И. Шаповалов. – М. : Физматлит, 2011. – 783 с.
69. Цао Г. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение / Г. Цао, Ин Ван; пер. с англ. 2-го изд. А.И. Ефимова, С.И. Каргов. – М. : Научный мир, 2012. – 515 с.
70. Фельдман Л. Основы анализа поверхности и тонких плёнок / Л. Фельдман, Д. Майер – М. : Мир, 1989. – 344 с.
71. Magnetic properties of high-symmetry CuO / K.S. Rabinovich, L.L. Samoilenko, A.S. Zhuravleva (*Kuz'mina*) et al. // Appl. phys. lett. – 2014. – Vol. 104, № 18. – P. 182406 (1–2).
72. Влияние условий электрохимического оксидирования на морфологию и устойчивость анодных плёнок ZnO / А.С. Журавлёва (*Кузьмина*), О.Д. Петрова, М.П. Кузьмин и др. // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2016. – № 1 (108). – С. 107–115.
73. Changing the properties of indium tin oxide by introducing aluminum cations / M.P. Kuz'min, X.-Y. Li, A.S. Zhuravlyova (*Kuz'mina*) et al. // Electrochemistry communications. – 2016. – Vol. 67. – P. 35–38.
74. Токонесущие ленты второго поколения на основе высокотемпературных сверхпроводников / под ред. А. Гояла; пер. с англ.; ред. пер. А.Р. Кауль. – М. : Издательство ЛКИ, 2009. – 432 с.
75. Strikovski H.M. Deposition rate as the key parameter in pulsed laser deposition of oxides: a practical model and experiment / H.M. Strikovski, J.H.J. Miller, J. Wosik // Physica C. – 2000. – Vol. 341–348, № 4. – P. 2349–2350.

76. Sun X.W. Optical properties of epitaxially grown zinc oxide films on sapphire by pulsed laser deposition / X.W. Sun, H.C. Kwok // J. appl. phys. – 1999. – Vol. 86, № 1. – P. 408–411.
77. Pulsed laser deposition of ZnO thin films for applications of light emission / S.H. Bae, A.Y. Lee, B.J. Jin et al. // Appl. sur. sci. – 2000. – Vol. 154–155. – P. 458–462.
78. Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient / A.V. Singh, R.M. Mehra, N. Buthrath et al. // J. appl. phys. – 2001. – Vol. 90, № 11. – P. 5661–5665.
79. Импульсное лазерное осаждение тонких плёнок ИТО и их характеристики / Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский и др. // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 425–429.
80. Новодворский О.А. Импульсное лазерное осаждение плёнок диоксида ванадия / О.А. Новодворский, Л.С. Паршина, О.Д. Храмова // Изв. рос. акад. наук. Серия физич. – 2016. – Т. 80, № 4. – С. 417–421.
81. Optical properties of TiO₂ thin films grown by PLD / V.N. Cancea, V. Ion, M. Filipescu et al. // Physics AUC. – 2013. – Vol. 23. – P. 18–27.
82. Highly crystalline MoS₂ thin films grown by pulsed laser deposition / C.R. Serrao, A.M. Diamond, S.-L. Hsu et al. // Appl. phys. lett. – 2015. – Vol. 106. – P. 052101 (1–4).
83. Microstructure and photoluminescence properties of ZnO thin films grown by PLD on Si(111) substrates / X.M. Fan, J.S. Lian, Z.X. Guo et al. // Appl. surf. science. – 2005. – Vol. 239, № 2. – P. 176–181.
84. Zeng Y. ZnO thin films prepared on titanium substrate by PLD technique at different substrate temperatures / Y. Zeng, Y. Zhao, Y. Jiang // Surf. and interf. analysis. – 2014. – Vol. 46, № 9. – P. 602–606.
85. Optimised pulsed laser deposition of ZnO thin films on transparent conducting substrates / J.B. Franklin, B. Zou, P. Petrov et al. // J. mater. chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 8178–8182.

86. Булаев С.А. Сущность импульсного лазерного напыления в вакууме как способа получения плёнок нанометровых толщин / С.А. Булаев // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 18. – С. 25–28.
87. Properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ films produced by pulsed laser deposition with fast particle separation / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, D.A. Zuev et al. / Semiconductors. – 2014. – Vol. 48, № 4. – P. 538–544.
88. Буримов В.Н. Импульсное лазерное напыление тонких плёнок $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ / В.Н. Буримов, А.Н. Жерихин, В.Л. Попков // Квант. электр. – 1996. – Т. 23, № 1. – С. 73–75.
89. Особенности импульсного лазерного осаждения тонкоплёночных покрытий с применением противокапельного экрана / В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский, А.Г. Гнедовец и др. // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79, № 11. – С. 120–127.
90. Tselev A. Cross-beam pulsed laser deposition: general characteristic / A. Tselev, A. Gorbunov, W. Pompe // Rev. sci. instrum. – 2001. – Vol. 72, № 6. – P. 2665–2672.
91. Kinoshita K. Improved surface smoothness of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ films and related multilayers by ArF excimer laser deposition with shadow mask «Eclipse method» / K. Kinoshita, H. Ishibashi, T. Kobayashi // Jpn. J. appl. phys. – 1994. – Vol. 33, № 3B. – P. L417–L420.
92. Mukherjee P. Plume expansion and stoichiometry in the growth of multi-component thin films using dual-laser ablation / P. Mukherjee, J.B. Cuff, S. Witanachchi // Applied surface science. – 1998. – Vol. 127–129. – P. 620–625.
93. Particulates reduction in laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\sigma}$ thin films by laser-induced plume heating / G. Koren, R.J. Baseman, A. Gupta et al. // Appl. phys. lett. – 1990. – Vol. 56. – P. 2141–2143.
94. Smith H.M. Vacuum deposited thin films using a ruby laser / H.M. Smith, A.F. Turner // Appl. opt. – 1965. – Vol. 4, № 1. – P. 147–148.

95. Schwarz H. Vacuum deposition high-energy laser with emphasis on barium titanate films / H. Schwarz, H.A. Tourtellotte // J. vac. sci. technol. – 1969. – Vol. 6. – P. 373–378.
96. Арбатов А.Г. Космическое оружие: дилемма безопасности: общественно-политическая литература / А.Г. Арбатов, А.А. Васильев, Е.П. Велихов; под ред. Е.П. Велихова. – М. : Мир, 1986. – 181 с.
97. Гапонов С.В. Вакуумное напыление с помощью импульсных лазеров / С.В. Гапонов, Н.Н. Салащенко // Электронная промышленность. – 1976. – № 1. – С. 11–20.
98. Елецкий А.В. Эксимерный лазер / А.В. Елецкий // УФН. – 1978. – Т. 125, № 2. – С. 279–314.
99. Свойства сапфира [Электронный ресурс] // Монокристалл. – Режим доступа: <http://www.monocrystal.com/ru/production/sapphire/properties>.
100. Физические свойства синтетического корунда / Тр. ин-та кристаллогр; под ред. Шубникова А.В. – М. : Изд-во АН СССР, 1953. – 356 с.
101. Данилина Т.И. Технология тонкопленочных микросхем: учеб. пособие / Т.И. Данилина. – Томск : Томский межвуз. центр дист. обр-я, 2006. – 164 с.
102. Лазерное напыление плёнок ZnO на кремниевые и сапфировые подложки / А.Н. Жерихин, А.И. Худобенко, Р.Т. Вилльямс и др. // Квант. электрон. – 2003. – Т. 33, № 11. – С. 975–980.
103. Особенности роста плёнок $A_{II}B_{VI}$ на подложках (0001) Al_2O_3 / А.В. Буташин, В.М. Каневский, А.Э. Муслимов и др. // Кристаллография. – 2014. – Т. 59, № 3. – С. 463–466.
104. Bloembergen N. Fundamentals of laser-solid interactions / N. Bloembergen // Applications of lasers in materials processing. – 1979. – Vol. 50, № 1. – P. 1–11.
105. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика / С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев и др. // УФН. – 1985. – Т. 147, № 4. – С. 675–745.

106. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика / В.П. Вейко, М.Н. Либенсон, Г.Г. Червяков и др.; под ред. В.И. Конова. – М. : Физматлит, 2008. – 312 с.
107. Импульсный отжиг полупроводниковых материалов / А.В. Двуреченский, Г.А. Качурин, Е.В. Нидаев и др. – М. : Наука, 1982. – 209 с.
108. Nanowhisker of copper oxide: Fabrication technique, structural features and mechanical properties / A.N. Abramova, M.V. Dorogov, S. Vlassov et al. // Materials Physics and Mechanics. – 2014. – Vol. 19, № 1. – P. 88–95.
109. Образование кристаллических структур на поверхности «горячей» мишени ZnO при магнетронном распылении / А.М. Исмаилов, С.Л. Гамматаев, М.Р. Рабаданов и др. // Прикладная физика. – 2016. – № 3. – С. 33–38.
110. Дубровский В.Г. Рост нанометровых нитевидных кристаллов по обобщённому механизму «пар–жидкость–кристалл» / В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, № 5. – С. 1–7.
111. Theoretical analysis of the vapor-liquid-solid mechanism of nanowire growth during molecular beam epitaxy / V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirilin et al. // Phys. rev. E. – 2006. – Vol. 73. – P. 021603 (1–10).
112. Иванов В.А. Разбавленные магнитные полупроводники и спинтроника / В.А. Иванов // Известия РАН. Сер. физическая. – 2007. – Т. 71, № 11. – С. 1651–1653.
113. Tsubokawa I. On the magnetic properties of a CrBr₃ single crystal / I. Tsubokawa // J. phys. soc. jpn. – 1960. – Vol. 15. – P. 1664–1668.
114. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников / Э.Л. Нагаев. – М. : Наука, 1979. – 431 с.
115. Chen W.M. Handbook of spintronic semiconductors / W.M. Chen. – Singapore : Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2010. – 358 p.
116. Tanaka M. Spintronics: recent progress and tomorrow's challenges / M. Tanaka // Journal of crystal growth. – 2005. – Vol. 278. – P. 25–37.

117. Mustaqima M. ZnO-based nanostructures for diluted magnetic semiconductor / M. Mustaqima, C. Liu // Turk. J. phys. – 2014. – Vol. 38. – P. 429–441.
118. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors / T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura et al. // Science. – 2000. – Vol. 287. – P. 1019–1022.
119. Zener C. Interaction between the *d* shells in the transition metals II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure / C. Zener // Phys. rev. – 1951. – Vol. 82, № 3. – P. 403–405.
120. Kaminski A. Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors/ A. Kaminski, S. Das Sarma // Phys. rev. lett. – 2002. – Vol. 88, № 24. – P. 247202 (1–4).
121. Wolff P.A. Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors / P.A. Wolff, R.N. Bhatt, A.C. Durst // J. appl. phys. – 1996. – Vol. 79, № 8. – P. 5196–5198.
122. Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide / M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney et al. // Phys. rev. lett. – 2004. – Vol. 93, № 17. – P. 177206 (1–4).
123. Coey J.M.D. Donor impurity band exchange in dilute magnetic oxides / J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald // Nature materials. – 2005. – Vol. 4. – P. 173–179.
124. Van Schilfgaarde M. Anomalous exchange interactions in III-V dilute magnetic semiconductors / M. Van Schilfgaarde, O.N. Mryasov // Phys. rev. B. – 2001. – Vol. 63 – P. 233205 (1–4).
125. Dilute magnetic III–V semiconductor spintronics materials: A first-principles approach / G.P. Das, B.K. Rao, P. Jena et al. // Comp. mat. science. – 2006. – Vol. 36, № 1–2. – P. 84–90.
126. Venkatesan M. Unexpected magnetism in a dielectric oxide / M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.M.D. Coey // Nature. – 2004. – Vol. 430. – P. 630.

127. Coey J.M.D. d^0 ferromagnetism / J.M.D. Coey // Solid state sciences. – 2005. – Vol. 7. – P. 660–667.
128. Getzlaff M. Fundamentals of magnetism / M. Getzlaff. – Berlin : Springer, 2008. – 388 p.
129. Ruderman M.A. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons / M.A. Ruderman, C. Kittel // Phys. rev. – 1954. – Vol. 96, № 1. – P. 99–102.
130. Kasuya T. A theory of metallic ferro- and antiferromagnetism on Zener's model / T. Kasuya // Progress of theoretical physics. – 1956. – Vol. 16, № 1. – P. 45–57.
131. Akai H. Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In, Mn)As / H. Akai // Phys. rev. lett. – 1998. – Vol. 81, № 14. – P. 3002–3005.
132. Anderson P.W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction / P.W. Anderson // Phys. rev. – 1950. – Vol. 79, № 2. – P. 350–356.
133. Paramagnetism and antiferromagnetic $d-d$ coupling in GaMnN magnetic semiconductor / M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska et al. // Appl. phys. lett. – 2001. – Vol. 79, № 15. – P. 2432–2434.
134. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO / P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao et al. // Nature materials. – 2003. – Vol. 2, № 10. – P. 673–677.
135. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles/ J.B. Wang, G.J. Huang, X.L. Zhong et al. // Appl. phys. lett. – 2006. – Vol. 88. – P. 252502 (1–3).
136. Ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors through defect engineering: Li-doped ZnO / J.B. Yi, C.C. Lim, G.Z. Xing et al. // Phys. rev. lett. – 2010. – Vol. 104. – P. 137201 (1–4).

137. Pal B. High temperature ferromagnetism and optical properties of Co doped ZnO nanoparticles / B. Pal, P. K. Giri // *Journal of applied physics*. – 2010. – Vol. 108. – P. 084322 (1–8).

138. Yakout S.M. Synthesis, structure, and room temperature ferromagnetism of Mn and/or Co doped ZnO nanocrystalline / S.M. Yakout, A.M. El-Sayed // *J. supercond. nov. magn.* – 2016. – Vol. 29, № 6. – P. 1593–1599.

139. Huan Y. Ferromagnetic mechanism of (Co, Cu)-codoped ZnO films with different Co concentrations investigated by x-ray photoelectron spectroscopy / Y. Huan, D. Xiaosong, X. Ming // *Physica E: low-dimensional systems and nanostructures*. – 2016. – Vol. 79. – P. 119–126.

140. Ferromagnetism and conductivity in hydrogen irradiated Co-doped ZnO thin films / A.D. Trolino, P. Alippi, E.M. Bauer et al. // *ACS appl. mater. interf.* – 2016. – Vol. 8, № 20. – P. 12925–12931.

141. Ferromagnetism in sol-gel derived ZnO: Mn nanocrystalline thin films / M. Tanemura, P. K. Shishodia / *Adv. mater. lett.* – 2016. – Vol. 7, № 2. – P. 116–122.

142. Preparation of ferromagnetic N–Mn codoped ZnO thin films by ultrasonic spray pyrolysis / C. Zhang, J. Kong, F. Wang et al. / *J. mater. sci.: mater. electron.* – 2017. – Vol. 28. – P. 426–435.

143. Correlating the magnetism and gas sensing properties of Mn-doped ZnO films enhanced by UV irradiation / D.E. Motaung, I. Kortidis, G.H. Mhlongo et al. / *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 26227–26238.

144. Satheesan M.K. Influence of Lithium doping on the correlated ferromagnetic ordering and red shift of band gap in weakly Mn-doped ZnO nanoparticles / M.K. Satheesan, V. Kumar // *J. mater. sci: mater. electron.* – 2016. – Vol. 27, № 6522. – P. 1–4.

145. Ferromagnetism and magnetoresistance of nanocomposite ZnO-Co thin films / M. Hamieh, N. Jedrecy, C. Hebert et al. // *Phys. rev. B.* – 2015. – Vol. 92. – P. 155302 (1–10).

146. Enhanced room temperature ferromagnetism in electrodeposited Co-doped ZnO nanostructured thin films by controlling the oxygen vacancy defects / A. Simimol, A.A. Anappara, S. Greulich-Weber et al. // J. appl. phys. – 2015. – Vol. 117. – P. 214310 (1–10).

147. Pazhanivelu V. Unexpected ferromagnetism in Ist group elements doped ZnO based DMS nanoparticles / V. Pazhanivelu, A. P. B. Selvadurai, R. Murugaraj // Materials letters. – 2015. – Vol. 151. – P. 112–114.

148. Room temperature *p*-type conductivity and coexistence of ferroelectric order in ferromagnetic Li doped ZnO nanoparticles / S.U. Awan, S.K. Hasanain, D.H. Anjum et al. // J. appl. phys. – 2014. – Vol. 116. – P. 164109 (1–10).

149. Magnetic properties of high Li doped ZnO sol–gel thin films / R. Vettumperumal, S. Kalyanaraman, B. Santoshkumar et al. // Materials research bulletin. – 2014. – Vol. 50. – P. 7–11.

150. Горелик С.С. Материаловедение полупроводников и металловедение / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский. – М. : Металлургия, 1973. – 497 с.

151. Characterization of homoepitaxial *p*-type ZnO grown by molecular beam epitaxy / D.C. Look, D.C. Reynolds, C.W. Litton et al. // Appl. phys. lett. – 2002. – Vol. 81, № 10. – P. 1830–1832.

152. Dietl T. Ferromagnetic semiconductors / T. Dietl // Semicond. sci. technol. – 2002. – Vol. 17. – P. 377–392.

153. Highly conductive and transparent Ga-doped epitaxial ZnO films on sapphire by CVD / B.M. Ataev, A.M. Bagamadova, A.M. Djabrailov et al. // Thin solid films. – 1995. – Vol. 260. – P. 19–22.

154. Effects of intentionally introduced hydrogen on the electrical properties of ZnO layers grown by metalorganic chemical vapor deposition / B. Theys, V. Sallet, F. Jomard et al. // Appl. phys. – 2002. – Vol. 91, № 6. – P. 3922–3924.

155. Extremely transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by photo-assisted metalorganic chemical vapor deposition (photo-MOCVD) using

$\text{AlCl}_3(6\text{H}_2\text{O})$ as new doping material / S.Y. Myong, S.J. Baik, C.H. Lee et al. // Jpn. J. appl. phys. – 1997. – Vol. 36. – P. L1078–L1081.

156. Ajili M. Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films / M. Ajili, M. Castagné, N.K. Turkia // Superlattices and microstructures. – 2013. – Vol. 53. – P. 213–222.

157. Yamny S.E. Preparation and characterization of ZnO:In transparent conductor by low cost dip coating technique / S.E. Yamny, M.A. Rafea // Journal of modern physics. – 2012. – Vol. 3. – P. 1060–1069.

158. Получение и магнитные свойства ZnO:Li,Fe / В.С. Захвалинский, М.Н. Захвалинская, R. Laiho и др. // Научные ведомости БелГУ. Сер. математика. физика. – 2016. – Т. 6(227), № 42. – С. 94–98.

159. Minegishi K. Growth of *p*-type zinc oxide films by chemical vapor deposition / K. Minegishi Y. Koiwai, Y. Kikuchi et al. // Jpn J. appl. phys. – 1997. – Vol. 36. – P. L1453–L1455.

160. Guo X.-L. Pulsed laser reactive deposition of *p*-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source / X.-L. Guo, H. Tabata, T. Kawai // J. cryst. growth. – 2001. – Vol. 223. – P. 135–138.

161. Ryu Y.R. Properties of arsenic-doped *p*-type ZnO grown by hybrid beam deposition / Y.R. Ryu, T.S. Lee, H.W. White // Appl. phys. lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 87–89.

162. Realization of *p*-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant / K.-K. Kim, H.-S. Kim, D.-K. Hwang et al. // Appl. phys. lett. – 2003. – Vol. 83. – P. 63–65.

163. *p*-type behavior in phosphorus-doped (Zn,Mg)O device structures / Y.W. Heo, Y.W. Kwon, Y.L. et al. // Appl. phys. lett. – 2004. – Vol. 84, № 18. – P. 3474–3476.

164. *p*-type behavior in In–N codoped ZnO thin films / L.L. Chen, J.G. Lu, Z.Z. Ye et al. // Appl. phys. lett. – 2005. – Vol. 87. – P. 252106 (1–3).

165. Bagheri N. Characterization and doping effects study of high hole concentration Li-doped ZnO thin film prepared by sol-gel method / N. Bagheri, M.H. Majles Ara, N. Ghazyani // Journal of materials science: materials in electronics. – 2016. – Vol. 27, № 2. – P. 1293–1298.
166. Doping effect investigation of Li-doped nanostructured ZnO thin films prepared by sol-gel process / F. Boudjouan, A. Chelouche, T. Touam et al. // Journal of materials science: materials in electronics. – 2016. – Vol. 8. – P. 1–6.
167. Obtainable *p*-type ZnO film doped with Li by sol-gel method / T.T. Wang, M.M. Dai, Y.J. Yan et al. // Applied mechanics and materials. – 2015. – Vol. 734. – P. 796–801.
168. Structural, optical and electrical properties of Li-doped ZnO thin films influenced by annealing temperature / B. Wang, L. Tang, S. Peng et al. // Journal of wuhan university of technology-mater. sci. ed. – 2014. – Vol. 29, № 5. – P. 873–876.
169. Агамалян Н.Р. Плёнки ZnO:Li *p*-типа для получения *p-n*-переходов / Н.Р. Агамалян, Р.К. Овсепян, С.И. Петросян // Известия НАН Армении. Физика. – 2008. – Т. 43, № 4. – С. 274–282.
170. Ларкин А.И. Собрание трудов / А.И. Ларкин. – М. : МЦНМО, 2014. – Т. 2. – 832 с.
171. Toyozowa Y.J. Theory of localized spins and negative magnetoresistance in the metallic impurity conduction / Y.J. Toyozowa // Phys. soc. japan. – 1962. – Vol. 17. – P. 986–1004.
172. Anomalous magnetoresistance in semiconductors / B.L. Altshuler, A.G. Aronov, A.I. Larkin et al. // Zh. eksp. teor. fiz. – 1981. – Vol. 81, № 2(8). – P. 768–783.
173. Грошев А.Г. Отрицательное магнитосопротивление и коэффициент Холла двумерной неупорядоченной системы / А.Г. Грошев, С.Г. Новокшенов // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1322–1330.
174. Отрицательное магнитосопротивление в сильнокомпенсированном кремнии / М.К. Бахадирханов, Х.М. Илиев, К.С. Аюпов и др. // Электронная обработка материалов. – 2003. – № 4. – С. 86–89.

175. Отрицательное магнитосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца $[Mn]_4$ / М.К. Бахадырханов, К.С. Аюпов, Г.Х. Мавлонов и др. // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, № 9. – С. 1181–1184.

176. Гигантское отрицательное магнитосопротивление при прыжковой проводимости нескомпенсированного кремния / Е.М. Гершензон, Ю.А. Гурвич, А.П. Мельников и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1991. – Т. 54, № 11. – С. 639–642.

177. Гиганское отрицательное магнетосопротивление в одноосно деформированном антимониде индия, легированном марганцем / Н.С. Аверкиев, В. Гай, С.А. Обухов и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т. 40, № 2. – С. 45–47.

178. Giant negative magnetoresistance induced by the chiral anomaly in individual Cd_3As_2 nanowires / C.-Z. Li, L.-X. Wang, H. Liu et al. // Nature communications. – 2015. – Vol. 6, № 10137. – P. 1–7.

179. Leighton C. Metallic conductivity near the metal-insulator transition in $Cd_{1-x}Mn_xTe$ / C. Leighton, I. Terry, P. Becla // Phys. rev. B – 1998. – Vol. 58, № 1. – P. 9773–9782.

180. Гигантское магнитосопротивление и кинетические явления в $n-Ag_4SSe$ в окрестности фазового перехода / Ш.М. Алекперова, И.А. Ахмедов, Г.С. Гаджиева и др. // ФТТ. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 490–492.

181. Oscillatory interlayer coupling and giant magnetoresistance in epitaxial Fe/Cr(211) and (100) superlattices / E.E. Fullerton, M.J. Conover, J.E. Mattson et al. // Phys. rev. B. – Vol. 48, № 21. – P. 15755–15763.

182. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La–Ca–Mn–O films / S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCorma et al. // Science. – 1994. – Vol. 264. – P. 413–415.

183. Никитин С.А. Гигантское магнитосопротивление / С.А. Никитин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, №2. – С. 92–98.

184. Spin-related magnetoresistance of n -type $ZnO:Al$ and $Zn_{1-x}Mn_xO:Al$ thin films / T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, G. Grabecki et al. // Phys. rev. B. – 2005. – Vol. 72. – P.121309 (1–4).

185. Study of the negative magneto-resistance of single proton-implanted lithium-doped ZnO microwires / I. Lorite, C. Zandalazini, P. Esquinazi et al. // *Materials science*. – 2015. – P. 1–6.
186. Magnetoresistance manipulation and sign reversal in Mn-doped ZnO nanowires / K. R. Sapkota, W. Chen, F.S. Maloney et al. // *Sci. rep.* – 2016. – Vol. 6, № 35036. – P. 1–7.
187. Пат. 89906 Российская Федерация, МПК H01L 21/00, C23C 14/46. Устройство для лазерно-плазменного напыления / Новодворский О.А., Лотин А.А., Хайдуков Е.В. – заявл. 06.07.2009; опубл. 20.12.2009.
188. Установка для выращивания монокристаллов сапфира методом Киропулоса с устройством динамического взвешивания кристалла и автоматическим управлением с обратной связью / А.В. Бородин, В.А. Бородин, К.Н. Смирнов и др. // *Научное приборостроение*. – 2014. – Т. 24, № 3. – С. 92–98.
189. Influence of growth temperature on physical properties of ZnO films produced by pulsed laser deposition method / A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky, O.D. Khramova et al. // *Optical materials*. – 2013. – Vol. 35, № 8. – P. 1564–1570.
190. Суворов Э.В. Методы исследования реальной структуры и состава материалов / Э.В. Суворов. – М. : Изд. дом МИСиС, 2010. – 163 с.
191. Lau N.T. On the formation of carbonyl sulfide in the reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide on lanthanum oxysulfide catalyst: a study by XPS and TPR/MS / N.T. Lau, M. Fang // *Journal of catalysis*. – 1998. – Vol. 179, № 2. – P. 343–349.
192. Алешкевич В.А. Электромагнетизм / В.А. Алешкевич. – М. : Физматлит, 2014. – 404 с.
193. Грундман М. Основы физики полупроводников. Нанопизика и технические приложения / М. Грундман, пер. с англ. под ред. В.А. Гергея. – 2-е изд. – М. : Физматлит, 2012. – 772 с.
194. Звездин А.К. Магнитооптика тонких плёнок / А.К. Звездин, В.А. Котов. – М. : Наука, 1988. – 192 с.

195. Кочнева М.Ю. Магнитооптические свойства нанокompозитных материалов на основе $3d$ металлов (Fe и Co) : дис. ... канд. ф.-м. н.: 01.04.11 / Кочнева Марина Юрьевна. – М., 2005. – 139 с.

196. Structure and magnetism of cobalt-doped ZnO thin films / M. Ivill, S.J. Pearton, S. Rawal et al. // New journal of physics. – 2008. – Vol. 10, № 6. – P. 065002 (1–21).

197. Growth and characterization of dual-beam pulsed-laser-deposited $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films / Y.Z. Peng, T. Liew, T.C. Chong et al. // J. appl. phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 114909 (1–7).

198. Magnetic, electrical, and microstructural characterization of ZnO thin films codoped with Co and Cu / D. Chakraborti, S. Ramachandran, G. Trichy et al. // J. appl. phys. – 2007. – Vol. 101. – P. 053918 (1–7).

199. Wang X.L. A comparative study on the ferromagnetic properties of undoped and Mn-doped ZnO / X.L. Wang, K.H. Lai, A. Ruotolo // Journal of alloys and compounds. – 2012. – Vol. 542. – P. 147–150.

200. Pulsed laser deposition of SrRuO_3 thin-films: the role of the pulse repetition rate / H. Schraknepper, C. Bäumer, F. Gunkel et al. // APL Materials. – 2016. – Vol. 4. – P. 126109 (1–7).

201. Electrical and magnetic properties of ZnNiO thin films deposited by pulse laser deposition / J. Jiang, X.T. Wang, L.P. Zhu et al. // J. zhejiang univ. sci. A. – 2011. – Vol. 12, № 7. – P. 561–566.

202. Исследование свойств тонких плёнок CsI, CsBr, GaAs, выращенных методом импульсного лазерного напыления / В.М. Брендель, С.В. Гарнов, Т.Ф. Ягафаров и др. // Квант. электрон. – 2014. – № 44 (9). – С. 841–844.

203. Твёрдые растворы в системе Zn–Co–O: физико-химические свойства / Г.Д. Нипан, В.А. Кецко, Т.Н. Кольцова и др. // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 12. – С. 1–7.

204. Атанасян Т.К. Неорганическая химия: Часть I. Поверхностные явления на границе оксид/электролит в кислых средах: учеб. пособие / Т.К. Атанасян, И.Г. Горичев, Е.А. Якушева. – М. : Прометей, 2013. – 166 с.
205. Климков Ю.М. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: учеб. пособие / Ю.М. Климков, В.С. Майоров, М.В. Хорошев. – М. : МИИГАиК, 2014. – 108 с.
206. Воробьёв В.С. Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твёрдыми мишенями / В.С. Воробьёв // УФН. – 1993. – Т. 163, № 12. – С. 51–83.
207. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 Т.: Т. 2 / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – 1024 с.
208. Ferromagnetism of zinc oxide nanograined films / B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin et al. // JETP letters. – 2013. – Vol. 97, № 6. – P. 367–377.
209. Стародубцев Ю.Н. Магнитомягкие материалы: энцикл. словарь-справочник / Ю.Н. Стародубцев. – М. : Техносфера, 2011. – 664 с.
210. Positron beam study of Co doped ZnO films prepared by PLD / R. Hongfeng, W. Huimin, Y. Bangjiao et al. // Materials science forum. – 2009. – Vol. 607. – P. 102–104.
211. Электропроводность и магнитные свойства тонких плёнок оксида цинка, легированного кобальтом / В.Г. Кытин, В.А. Кульбачинский, Д.С. Глебов и др. // ФТП. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 144–169.
212. Transition-metal impurities in semiconductors and heterojunction band lineups / J. Langer, C. Delerue, M. Lannoo et al. // Phys. rev. B. – 1988. – Vol. 38, № 11. – P. 7723–7739.
213. Zunger A. Electronic structure of 3d transition-atom impurities in semiconductors / A. Zunger // Solid state physics. – 1986. – Vol. 39. – P. 275–464.
214. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films / J.H. Park, M.G. Kim, H.M. Jang et al. // Appl. phys. lett. – 2004. – Vol. 84. – P. 1338–1340.

215. Magnetism and magnetooptics features of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ thin films grown by pulsed laser deposition / *A.S. Kuz'mina, A.A. Lotin, O.A. Novodvorsky et al.* // *Materials chemistry and physics.* – 2017. – Vol. 198. – P. 291–296.

216. Высокотемпературный ферромагнетизм тонких плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$, полученных методом импульсного лазерного осаждения / О.А. Новодворский, А.А. Лотин, *А.С. Журавлёва (Кузьмина)* и др. // *Магнитные материалы. Новые технологии: материалы VII байк. межд. конф., авг. 2016 г. – Листвянка, 2016.* – С. 181–182.

217. Высокотемпературные тонкие плёнки $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ / А.А. Лотин, *А.С. Журавлёва (Кузьмина)*, О.А. Новодворский и др. // *От конвергенции наук к природоподобным технологиям: сборник тезисов I росс. кристаллографич. конгресса, нояб. 2016 г. – Москва, 2016.* – С. 90.

218. Роль кислородных вакансий в высокотемпературном ферромагнетизме плёнок $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_y$ / А.А. Лотин, *А.С. Журавлёва (Кузьмина)*, О.А. Новодворский и др. // *Актуальные проблемы физики твёрдого тела (ФТТ-2016): материалы VII межд. науч. конф., нояб. 2016 г. – Минск, 2016.* – С. 124–126.

219. Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO / S. Banerjee, M. Mandal, N. Gayathri et al. // *Appl. phys. lett.* – 2007. – Vol. 91, № 18. – P. 182501 (1–4).

220. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO / T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – Vol. 75, № 21. – P. 3366–3368.

221. Excitonic giant Zeeman effect in GaN: Mn^{3+} / W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert et al. // *Phys. rev. B.* – 2007. – Vol. 76, № 16. – P. 165304 (1–4).

222. Observation of strong-coupling effects in a diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{N}$ / W. Pacuski, P. Kossacki, D. Ferrand et al. // *Phys. rev. lett.* – 2008. – Vol. 100. – P. 037204 (1–4).

223. Effect of the *s*, *p-d* exchange interaction on the excitons in $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ epilayers / W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert et al. // *Phys. rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 035214 (1–14).

224. Schoenes J. Band and hopping conduction in high-resistivity ZnO / J. Schoenes, K. Kanazawa, E. Kay // J. appl. phys. – 1977. – Vol. 48. – P. 2537–2542.
225. Han J. Hopping conduction in Mn-doped ZnO / J. Han, M. Shen, W. Cao // App. phys. lett. – 2003. – Vol. 82. – P. 67–69.
226. Giant negative magnetoresistance in manganese-substituted zinc oxide / X.L. Wang, Q. Shao, A.S. Zhuravlyova (Kuz'mina) et al. // Scientific reports. – 2015. – Vol. 5, № 9221. – P. 1–5.
227. Magnetic properties of Mn-doped ZnO / T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki et al. // Appl. phys. lett. – 2001. – Vol. 78, № 7. – P. 958–960.
228. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. – М. : Наука, Глав. ред. ф.-м. лит-ры, 1979. – 416 с.
229. Anomalous transport phenomena in Eu-chalcogenide / T. Kasuya, A. Yanase // Alloys. rev. mod. phys. – 1968. – Vol. 40. – P. 684–696.
230. Журавлёва (Кузьмина) А.С. Исследование магнитных и электрических характеристик наноструктурных плёнок ZnO:(Li, Mn), полученных методом импульсного лазерного напыления / А.С. Журавлёва (Кузьмина) // Физико–химия и технология неорганических материалов: материалы докл. X всеросс. науч.-практ. конф. мол. науч. сотр. и асп., окт. 2013 г. – Москва, 2013. – С. 387–390.
231. Журавлёва (Кузьмина) А.С. Синтез и исследование свойств тонких плёнок оксида цинка, легированных марганцем и литием / А.С. Журавлёва (Кузьмина) // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение: материалы докл. XII межд. науч.-практ. конф., окт. 2013 г. – Саранск, 2013. – С. 117.
232. Журавлёва (Кузьмина) А.С. Особенности магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводниковых плёнок $\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ / А.С. Журавлёва (Кузьмина) // Проблемы физики конденсированного состояния вещества: материалы докл. XIV всеросс. науч.-практ. школы-сем., нояб. 2013 г. – Екатеринбург, 2013. – С. 49.
233. Журавлёва (Кузьмина) А.С. Эффект аномального гигантского магнитосопротивления в тонких плёнках Mn:ZnO / А.С. Журавлёва (Кузьмина),

М.П. Кузьмин // Инновации в материаловедении: сборн. материалов II всеросс. молод. науч.-технич. конф. с междун. участ., июнь 2015 г. – Москва, 2015. – С. 189–191.

234. Элемент памяти на основе сегнетоэлектрического полевого транзистора с использованием гетероструктуры ZnO:Li/LaB₆ / Н. Р. Агамалян, Т. А. Асланян, Э. С. Варданян и др. // Известия НАН Армении. Физика. – 2013. – Т. 48, № 3. – С. 193–202.

235. Ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors through defect engineering: Li-doped ZnO / J.B. Yi, C.C. Lim, G.Z. Xing et al. // Phys. rev. lett. – 2010. – Vol. 104, № 13. – P. 137201 (1–4).

236. Журавлёва (Кузьмина) А.С. Корреляция транспортных и магнитных характеристик в тонких плёнках ZnO, легированных Li / А.С. Журавлёва (Кузьмина) // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2015. – № 11(106). – С. 118–123.

237. Журавлёва (Кузьмина) А.С. Структурные особенности тонких плёнок Li_{0.06}Zn_{0.94}O, полученных методом импульсного лазерного напыления / А.С. Журавлёва (Кузьмина) // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 9 (92). – С. 24–29.

238. Ferromagnetism in Li doped ZnO nanoparticles: the role of interstitial Li / S.U. Awan, S.K. Hasanain, M.F. Bertino et al. // J. appl. phys. – 2012. – Vol. 112. – P. 103924 (1–9).

ПРИЛОЖЕНИЕ А. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КАРТА СПИНТРОНИКИ

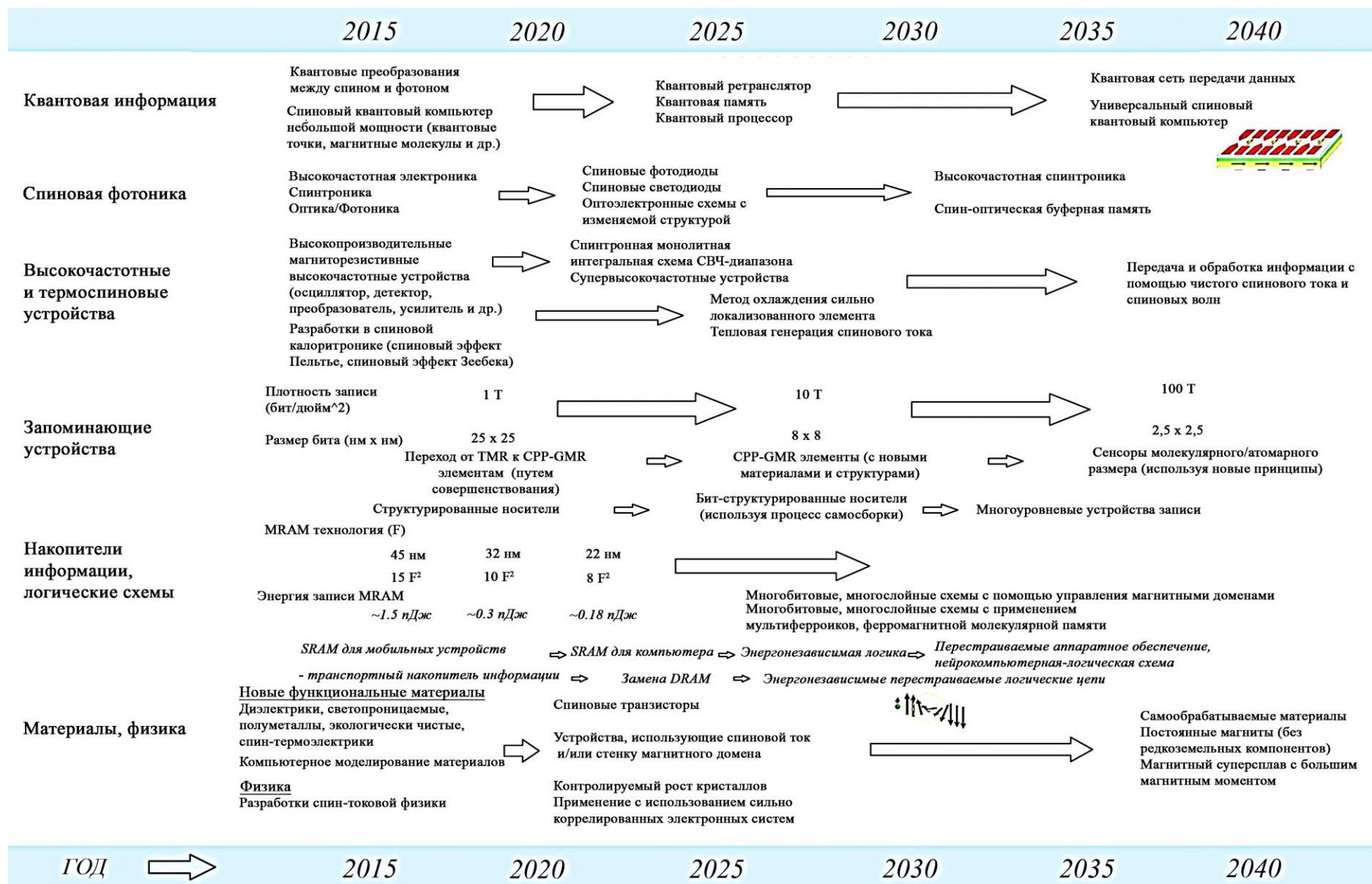


Рисунок А.1 – Карта спинтроники до 2040 года [13]