

На правах рукописи



БУРОВА ЛИДИЯ ИГОРЕВНА

**ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, СТРУКТУРА И
СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ZnO, ZnO(Ga₂O₃) И ZnO(CoO)**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук
профессор
Кауль Андрей Рафаилович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук
Ходан Анатолий Николаевич

кандидат химических наук
Иванов Владимир Константинович

Ведущая организация:

**Санкт-Петербургский
Государственный Университет**

Защита состоится “18” ноября 2011 года в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские Горы, дом 1, МГУ, Лабораторный корпус Б (строение 73), аудитория 235.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “18” октября 2011 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.05
кандидат химических наук



Еремина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Оксид цинка, будучи известным с давних пор и широко применяемым материалом, в последнее десятилетие вновь привлекает к себе большое внимание исследователей: количество публикаций, посвященных ZnO, постоянно растет, и только за последний год число опубликованных работ превысило 3000. Большая часть этих работ посвящена двум классам материалов – прозрачным проводящим оксидам (ППО) и разбавленным магнитным полупроводникам (РМП).

Прозрачные проводящие оксиды - это широкозонные полупроводники с прозрачностью ~ 90 % в видимой и ИК областях спектра, проводимость которых близка к проводимости металлов (10^3 – 10^4 Ом⁻¹см⁻¹). ППО находят широкое применение при изготовлении фотовольтаических и электрохромных устройств («умные» оконные покрытия, дисплеи, элементы солнечных батарей), светодиодов (LED, OLED) и плоских телевизионных панелей. Наиболее широко применяемый сегодня ППО – оксид индия, легированный оловом (In₂O₃:Sn, ITO). Резкий рост производства дисплеев, ограниченность природных ресурсов индия и, как следствие, сильное увеличение его стоимости заставляют искать более дешевую альтернативу ITO. В последнее время в качестве таковой рассматриваются ППО с электронным типом проводимости на основе оксида цинка, легированного преимущественно ионами трехвалентных металлов – Ga, Al, In.

Разбавленные магнитные полупроводники, к классу которых относится ZnO, легированный переходными металлами (Co, Mn), представляют чрезвычайный интерес для создания нового поколения устройств хранения и записи информации, поскольку позволяют оперировать как электрическими, так и магнитными степенями свободы в пределах одного и того же материала. Широкозонные РМП на основе ZnO, сочетая электрические и ферромагнитные свойства с оптической прозрачностью, открывают возможности для создания совершенно новых устройств спинтроники. Однако применение большинства РМП затруднено в связи с их низкими температурами Кюри. С момента теоретического предсказания ферромагнитного поведения с температурой Кюри (T_C) выше комнатной для ZnO, легированного Mn, РМП на основе оксида цинка привлекают к себе наибольший интерес исследователей. Кобальт является перспективным легирующим компонентом для получения РМП с высокими T_C, однако сообщения о магнетизме ZnO, легированного кобальтом, чрезвычайно противоречивы. В то время как одни исследователи сообщают о высокотемпературном ферромагнетизме в пленках твердых растворов (Zn,Co)O, другие отрицают саму возможность этого. Такие противоречия связаны, в большой степени, с плохой воспроизводимостью магнитных свойств (Zn,Co)O при их получении различными методами, а также с тем, что природа ферромагнетизма в РМП, несмотря на их интенсивное изучение, до сих пор неясна. Еще более оживленную дискуссию вызывают появившиеся в последнее время несистематические сообщения о наблюдении ферромагнетизма в нелегированном ZnO. Противоречивость этих сведений также связана с невыясненной ролью условий синтеза и реальной структурой этих материалов, в особенности в форме тонких пленок.

Целью данной работы явилось установление взаимосвязи между условиями синтеза тонких пленок ZnO, твердых растворов ZnO(Ga₂O₃) и ZnO(CoO) методом МOCVD, структурными и физическими свойствами пленок.

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

- Исследование кинетики осаждения пленок ZnO в окислительном и пирогидролитическом вариантах процесса MOCVD.
- Исследование структуры полученных пленок, в том числе:
 - ориентаций пленок при эпитаксиальном росте на различных подложках в зависимости от условий осаждения;
 - морфологии поверхности и наноструктуры пленок;
 - возможности расширения границ существования твердых растворов на основе ZnO в тонкопленочном состоянии за счет эпитаксиальной стабилизации вюрцитной фазы на структурно когерентных подложках.
- Изучение электрических и оптических свойств полученных пленок ZnO и твердых растворов на его основе.
- Исследование магнитных свойств пленок ZnO и твердых растворов на его основе.

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений, выносимых на защиту:

1. Впервые показана возможность использования пирогидролитического процесса MOCVD (с использованием в качестве реагента водяного пара) для синтеза пленок ZnO и твердых растворов на его основе.
2. Установлено, что осаждение пленок ZnO в условиях пирогидролиза происходит с более высокой скоростью и при более низких температурах (300 - 400 °C), чем в окислительном варианте процесса MOCVD.
3. За счет эффекта эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных монокристаллических подложках значительно расширена область существования твердых растворов ZnO(Ga₂O₃) и ZnO(CoO) в тонкопленочном состоянии – до 14.5 мол. % Ga₂O₃ и до 31 мол. % CoO по сравнению с < 1 мол. % Ga₂O₃ и ок. 15 мол. % CoO в объемном состоянии.
4. Выявлена зависимость магнитных свойств пленок как нелегированного ZnO, так и твердых растворов ZnO(CoO) от условий осаждения в процессе MOCVD. Показано, что решающую роль в возникновении ферромагнетизма в пленках ZnO играет морфология и реальная структура пленок на наноразмерном уровне.
5. Предложен оригинальный способ намеренного получения ферромагнитных пленок нелегированного ZnO путем создания эпитаксиальной вариантной структуры на подложке (111) MgAl₂O₄.

Практическая значимость работы

Пирогидролитический вариант метода MOCVD, разработанный в данной работе, позволяет на 200 – 300 °C снизить температуру и одновременно повысить скорость осаждения пленок ZnO, а также получать более гладкие пленки по сравнению с окислительным вариантом MOCVD, что может быть использовано в технологии получения полупроводниковых оксидных пленок.

Установленные в работе эпитаксиальные соотношения между вюрцитом и исследованными монокристаллическими подложками доказывают возможность эпитаксиального роста пленок ZnO в ориентации (001) на подложках с кубической сингонией и плоскостью реза (111), что значительно расширяет возможности исследователей при выборе монокристаллических подложек для получения эпитаксиальных пленок оксида цинка.

Показана возможность значительного увеличения растворимости Ga₂O₃ в ZnO за счет эпитаксиальной стабилизации в тонкопленочном состоянии, что может быть использовано для увеличения электронной проводимости ZnO при создании материалов прозрачной электроники.

Продемонстрированное в работе успешное получение эпитаксиальных ферромагнитных пленок нелегированного ZnO путем направленного создания наноразмерных дефектов в пленке открывает новые возможности в области изучения феномена возникновения ферромагнитного состояния в тонких пленках немагнитных оксидов.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (гранты 04-03-32505-а, 09-03-00942-а), Государственным Контрактом № 16.523.11.3008.

Личный вклад автора заключается в систематическом исследовании влияния параметров синтеза в процессе MOCVD на состав, структуру и свойства пленок оксида цинка и твердых растворов на его основе. Автором самостоятельно выполнен синтез всех образцов, проведены интерпретация и количественная обработка данных рентгеновской дифракции и результатов магнитных измерений, съемка и обработка спектров пропускания пленок. Автор лично принимала участие в исследовании образцов методом спектроскопии рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения в Российско-Германской лаборатории Центра синхротронного излучения BESSY-II, Берлин.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на четырех международных конференциях Европейского Материаловедческого Общества EMRS Spring Meeting (2007, 2009 – Страсбург, Франция; 2006, 2011 – Ницца, Франция); первой международной конференции по прозрачным проводящим оксидам 1st International Symposium in Transparent Conducting Oxides (2006 – Ираклион, Крит); трех международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (2006, 2007, 2008 - Москва); школе-семинаре «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения» (2007 - Звенигород); 38-ой, 39-ой и 40-ой Международных конференциях по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (2008, 2009, 2010 - Москва); 22-ой Национальной конференции по росту кристаллов (2006 - Москва); 18-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2007- Москва).

Публикации по теме работы

Материалы диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в реферируемых зарубежных и российских научных журналах, а также в тезисах 14 докладов на Всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы.

Диссертационная работа изложена на 120 страницах машинописного текста, иллюстрирована 70 рисунками и 8 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 181 наименование. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, изложения результатов и их обсуждения, выводов, списка цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Во введении обоснована актуальность работы и сформулирована цель исследования.

Обзор литературы

В обзоре литературы рассмотрены кристаллическая и электронная структура ZnO, его нестехиометрия; обсуждаются доминирующие собственные дефекты и оптические свойства. Подробно обсуждается легирование ZnO трехзарядными катионами в целях повышения его электронной проводимости и проблема дырочной проводимости оксида цинка. Отдельная глава посвящена роли примесного водорода в ZnO. В разделах, посвященных тонким пленкам оксида цинка, дано представление о различных методах получения эпитаксиальных пленок ZnO, особенностях синтеза методом CVD и подложках, используемых для осаждения пленок ZnO. В разделе «Ферромагнетизм в ZnO» обсуждаются различные взгляды на природу ферромагнетизма в ZnO, легированном переходными металлами, подробно анализируются противоречивые экспериментальные данные о магнетизме ZnO, легированного кобальтом. Рассмотрены точки зрения на природу иногда наблюдаемого ферромагнитного поведения нелегированного ZnO.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для синтеза тонких пленок использовались летучие комплексные соединения - ацетилацетонаты $Zn(C_5H_7O_2)_2$, $Ga(C_5H_7O_2)_3$, $Co(C_5H_7O_2)_2$ - синтезированные и охарактеризованные в лаборатории химии координационных соединений. Все прекурсоры были предварительно подвергнуты сублимационному обезвоживанию в вакууме.

Осаждение пленок методом MOCVD

Осаждение пленок проводили на оригинальной установке MOCVD, снабженной порошковым питателем истирающего типа и непрерывным испарителем. Схема установки приведена на рис. 1.

Из испарителя с установленной температурой 220 °С пары прекурсоров потоком газа-носителя (Ar, 10 л/ч) подавались по горячим линиям (т-ра 220 °С) в реактор и далее, смешиваясь с реакционным газом, к подложке. Температуру осаждения пленок варьировали от 300 до 600 °С, в экспериментах по кинетике осаждения - до 800 °С, и контролировали при помощи термопары, помещенной в непосредственной близости от подложки.

Применялись две разновидности метода MOCVD – наряду с использованием кислорода в качестве реакционного газа (*окислительный процесс*) впервые для осаждения пленок ZnO в методе MOCVD в качестве реагента применяли пары воды (*процесс пиролизиса*). В окислительном процессе поток кислорода устанавливали 5 л/ч и контролировали с точностью ± 0.1 л/ч. При использовании в качестве реагента паров воды кислород в газовую смесь не добавляли. Подачу и контроль расхода воды производили при помощи пипетки, откуда вода инжестировалась микропорциями непосредственно в горячие линии. Использовали автомобильный инжектор (форсунку) с регулированием частоты микровпрысков.

Общее давление в системе для обоих процессов составляло 5-10 (± 0.1) мбар. Время осаждения составляло 10-60 минут, толщины осаждаемых пленок варьировались от 20 до 1000 нм.

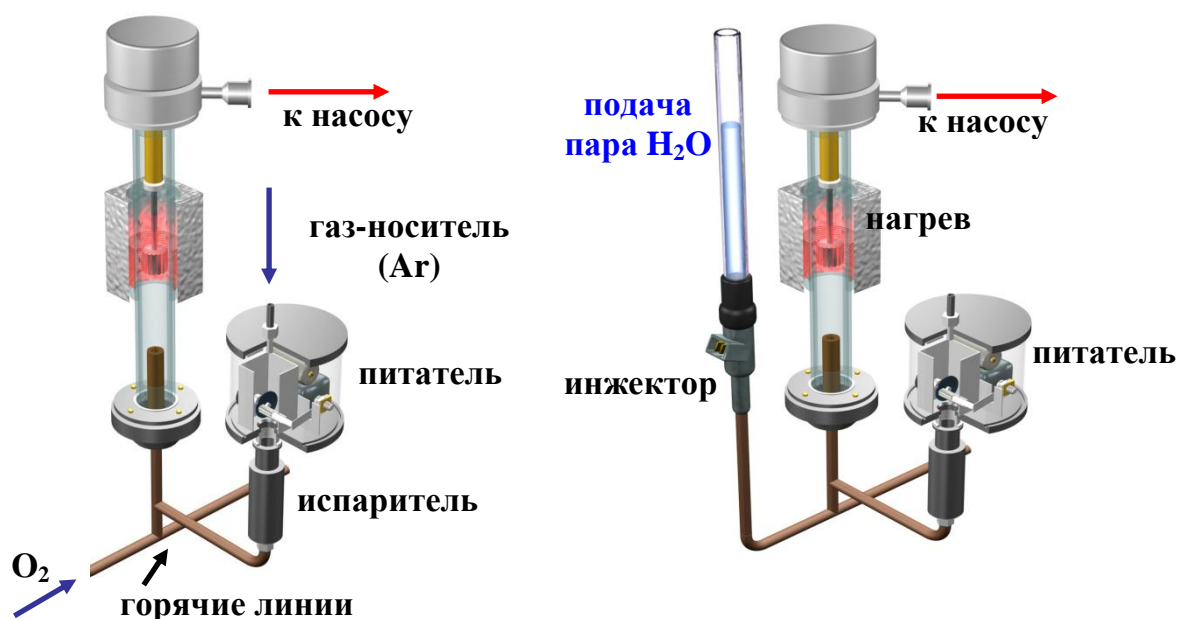


Рис. 1. Схема установки МOCVD. Справа – вариант, использующийся для осаждения в процессе пиролиза.

Для осаждения пленок использовались полированные монокристаллические подложки с гексагональной сингонией: $(1\bar{1}02)$ Al_2O_3 (*r-sapphire*) и (0001) Al_2O_3 (*c-sapphire*); с кубической сингонией: (111) $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (*YSZ*) and (111) MgAl_2O_4 (*MAO*). Толщина подложек составляла 0.5 мм, размер в плоскости 5×10 мм² или 5×5 мм². Все подложки перед использованием были подвергнуты очистке в ацетоне в ультразвуковой ванне в течение 10 мин. Для крепления подложек к подложкодержателю использовалась медная проволока. При осаждении пленок, для которых впоследствии проводилось изучение магнитных свойств, для крепления подложек использовалась немагнитная танталовая проволока, в качестве прокладки между подложкодержателем из немагнитной нержавеющей стали и подложками дополнительно использовалась танталовая фольга.

Исследование состава и структуры пленок

Состав пленок определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе JEOL JSM 840A (Япония) и микроскопе высокого разрешения LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия). Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, время накопления сигнала 120 с; анализ проводился с площади 100×100 мкм² в 3-х точках с последующим усреднением. Морфологию поверхности образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на тех же микроскопах.

Структура пленок исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» с использованием микроскопа Titan 80-300 (FEI, Орегон, США), оснащенным корректором сферической абберации C_s (корректор электронного зонда), высокоугловым кольцевым детектором темного поля (HAADF),

энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDXS) (Phoenix System, EDAX, США) и спектрометром характеристических потерь энергии электронов (EELS) (Gatan, США). Ускоряющее напряжение составляло 300 кВ.

Определение фазового состава, параметров элементарных ячеек образцов и ориентации пленок производили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX-2500 (12 кВт генератор, вращающийся анод, излучение $\text{CuK}\alpha$, шаг 0.02° , интервал съемки по углу 2θ $20-80^\circ$), а также на дифрактометре с 4-хружным гониометром Rigaku SmartLab. Идентификацию фаз в рентгенофазовом анализе проводили с использованием базы дифрактометрических данных JCPDS PDF2.

Для определения состояния Co в пленках легированного ZnO применялись методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии рентгеновского поглощения (СРП) с использованием синхротронного излучения (Русско-Германская лаборатория, Центр синхротронного излучения BESSY-II, Берлин) на высоковакуумной установке (начальное давление $1 \cdot 10^{-10}$ мбар), оборудованной анализатором CLAM4 (127°). Съемку проводили при комнатной температуре. Для травления поверхности использовали поток ионов Ar^+ . Энергию фотонного пучка варьировали в интервале 30 – 1500 эВ. Разрешение по энергии в спектрах РФЭС составляло 150 мэВ. Спектры рентгеновского поглощения были получены в режиме полного электронного выхода и нормированы на максимум интенсивности.

Морфологию поверхности пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии с использованием сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Aura (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме при комнатной температуре на воздухе. Использовали кремниевые кантилеверы NSC15/AIBS (Micromash, Эстония). Области сканирования варьировали от 2×2 до 40×40 $\mu\text{м}^2$. Обработку результатов производили с использованием программы Nova 1.0.26.

Для определения толщины пленок использовался метод эллипсометрии на спектральных эллипсометрах AUTO-SE (Horiba Scientific, измерения проводились сотрудницей компании Horiba Scientific Шагалаевой А.), Эллипс-1891 САГ (Россия, измерения проводились сотрудницей НИФХИ им. Карпова Богинской И.) и «Эльф» (концерн «Наноиндустрия», Россия, измерения проводились сотрудницей концерна Рывкиной Н.Г.).

Толщину отдельных пленок определяли методом резерфордского обратного рассеяния (ROR) на приборе ЭГ-8 с полупроводниковым детектором α -частиц (к.ф.-м.н. В.С. Куликаускас, НИИЯФ МГУ). Пучок ионов He^+ или протонов формируется ускорителем Ван-де-Граафа, имеет низкую энергетическую дисперсию и его энергия составляет от 1.4 до 2.4 МэВ. Диаметр пучка на образце составляет 2 мм. Обработка спектров проводилась с использованием программы SIMNRA (версия 6.03). В качестве уточняемых переменных выступали шероховатость поверхности, состав и толщина плёнок, шкальный фактор. Определение концентрации водорода в пленках и исследование распределения его по толщине проводилось с использованием метода ядер отдачи. В этом случае анализирующими ионами пучка являются ионы He^+ , а регистрируется спектр ядер отдачи более легкого, чем гелий, водорода.

Исследование физических свойств пленок

Спектроскопия пропускания в УФ-видимой области Измерения проводили на двухлучевом спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer) в просвечивающем режиме

в интервале длин волн от 190 до 1100 нм. Коэффициент оптического поглощения α рассчитывали по формуле Кубелки-Мунка [1].

Измерения температурных зависимостей сопротивления в интервале 4.2 – 295 К и эффекта Холла были выполнены стандартным четырехконтактным методом на образцах размера 1-2 мм × 4-6 мм. Контакты из сплава Pb-Sn диаметром менее 0.3 мм припаивались к поверхности пленки. Измерения проводились в криостате в интервале температур от 1.3 до 295 К. Магнитное поле с индукцией до 6 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом.

Исследования магнитных свойств образцов проводили на СКВИД – магнетометре MPMS XL5, Quantum Design (Университет г. Констанц, Германия) при температуре 10 К и комнатной температуре в интервале магнитных полей 0 – 6 Тл, а также с использованием вибрационного магнетометра Lake Shore 7400 с чувствительностью до 1×10^{-6} emu в магнитном поле до 1.6 Т. Измерения проводились в интервале температур 80 – 300 К с использованием продувочного криостата с жидким азотом. Диамагнитные сигналы от держателя образца и подложек вычитались из измеренного сигнала.

Результаты и их обсуждение

Кинетика осаждения пленок ZnO

На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости осаждения пленок ZnO в окислительном процессе и в процессе пирогидролиза на r-сапфир.

Обе зависимости имеют вид, характерный для CVD процесса – выделяется низкотемпературный участок, где зависимость скорости осаждения от температуры может быть описана линейной функцией в аррениусовских координатах (кинетический режим), и участок, где скорость осаждения меньше зависит от температуры, т.к. лимитирующей стадией является транспорт реагентов к подложке (диффузионный режим). При дальнейшем повышении температуры наблюдается достаточно резкое снижение скорости осаждения на подложки вследствие процесса гомогенного зародышеобразования.

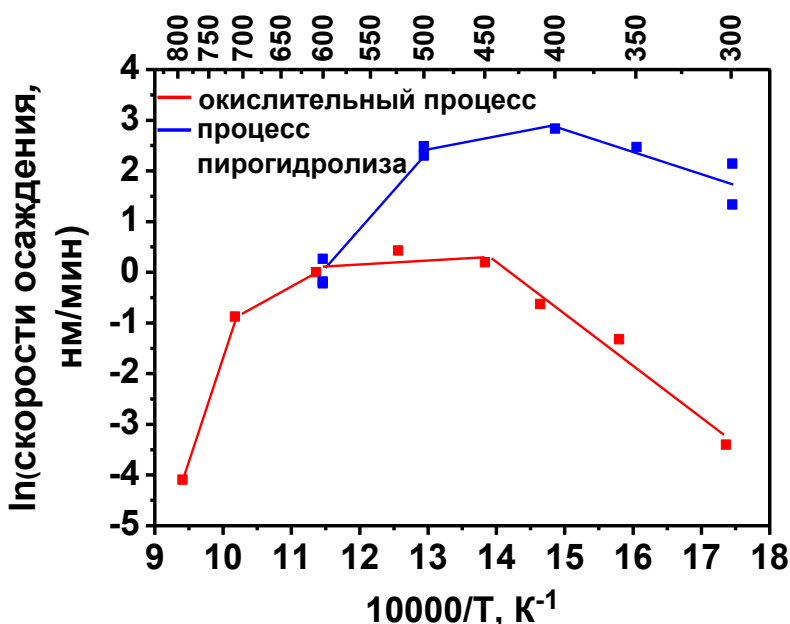


Рис. 2. Температурные зависимости скорости осаждения пленок для двух разновидностей MOCVD-процесса.

Отметим, что в процессе пирогидролиза уже при температуре 300 °С реализуются достаточно высокие скорости осаждения (до 10 нм/мин), при этой температуре скорость осаждения в окислительном процессе чрезвычайно мала. Таким образом, использование паров воды в качестве реагента позволяет достигать более высоких скоростей осаждения по сравнению с обычно используемым окислительным CVD процессом при более низких температурах в кинетическом режиме осаждения, который позволяет, как правило, получать более гладкие и однородные пленки. На основании полученных кинетических данных, в дальнейшей работе для исследования структуры и физических свойств пленок ZnO применялись температуры синтеза 600 °С, реже 500 °С для окислительного варианта CVD процесса и 300-500 °С - для пирогидролитического.

Структура и морфология поверхности пленок нелегированного ZnO

На рис. 3 представлены результаты рентгеновской дифракции пленок, осажденных в окислительном процессе при температуре 600 °С на подложки γ -сапфир и (111) YSZ. Пленки являются хорошо закристаллизованными и имеют единственную ориентацию роста, характерную для роста ZnO на использованных подложках: (110)-ориентацию при использовании подложки из γ -сапфира и (00l)- ориентацию при осаждении на (111) YSZ. Эпитаксиальность этих пленок подтверждается данными φ -сканирования (рис. 4), согласно которым пленки имеют единственную ориентацию в плоскости. Пленки на шпинельной подложке (111) $MgAl_2O_4$ также растут эпитаксиально – они имеют единственную, с-ориентацию роста вне плоскости подложки (рис. 5, а)). При этом реализуется одновременно два варианта эпитаксиального роста, отличающиеся ориентацией пленки в плоскости. Об этом говорит повторение рефлексов ZnO на φ -скане пленки через каждые 30° (рис. 5, б)) - т.е. появление дополнительных рефлексов по сравнению с пленкой на (111) $ZrO_2(Y_2O_3)$, где рефлексы ZnO повторяются каждые 60° (рис. 4, б)). Пленки, осаждаемые в процессе пирогидролиза, являются чаще всего поликристаллическими, не имея преимущественной ориентации, о чем говорит наблюдаемый на θ -2 θ дифрактограммах набор низкоинтенсивных рефлексов, соответствующих вюрцитной структуре ZnO. Вероятно, поликристалличность таких пленок связана с затрудненной поверхностной диффузией в пленках при достаточно низкой температуре и высокой скоростью подачи реагентов к подложке в процессе пирогидролиза.

Результаты изучения эпитаксиальных отношений пленок ZnO с использованными подложками методом рентгеновской дифракции (θ -2 θ и φ -сканирование) приведены в табл. 1 и на рис. 6

Таблица 1. Эпитаксиальные соотношения между пленками ZnO и использованными монокристаллическими подложками.

Подложка	Эпитаксиальные соотношения	
	Вне плоскости подложки	В плоскости подложки
(0001) Al_2O_3	(0001) ZnO (0001) Al_2O_3	$[10\bar{1}0]$ ZnO $[11\bar{2}0]$ Al_2O_3
$(1\bar{1}02)$ Al_2O_3	$(11\bar{2}0)$ ZnO $(1\bar{1}02)$ Al_2O_3	$[0001]$ ZnO $[01\bar{1}1]$ Al_2O_3
(111) $ZrO_2(Y_2O_3)$	(0001) ZnO (111) $ZrO_2(Y_2O_3)$	$[10\bar{1}0]$ ZnO $[1\bar{1}0]$ $ZrO_2(Y_2O_3)$
(111) $MgAl_2O_4$	(0001) ZnO (111) $MgAl_2O_4$	$[11\bar{2}0]$ ZnO $[1\bar{1}0]$ $MgAl_2O_4$, $[10\bar{1}0]$ ZnO $[1\bar{1}0]$ $MgAl_2O_4$

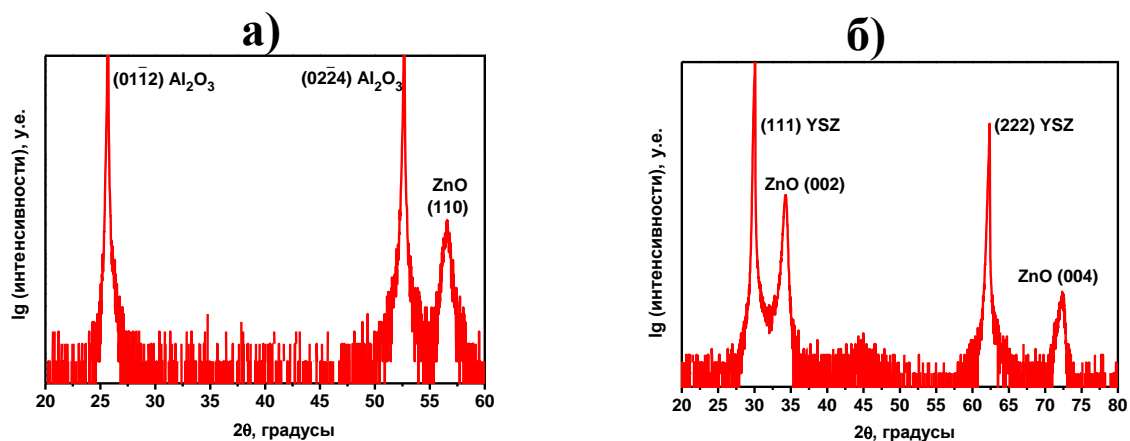


Рис. 3. Рентгенограммы пленок (θ - 2θ сканирование), осажденных в окислительном процессе на подложки из γ -сапфира (а) и (111) YSZ (б).

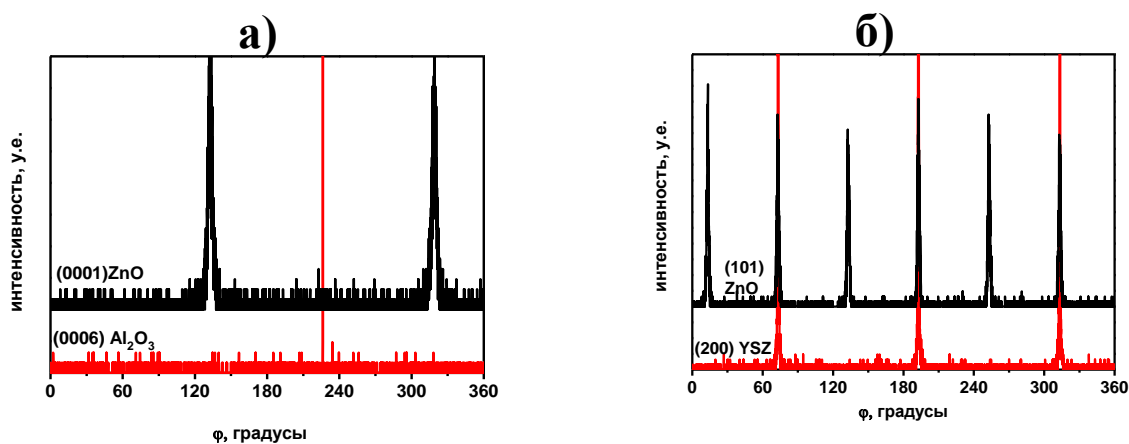


Рис. 4. Данные ϕ -сканирования пленок ZnO, осажденных в окислительном процессе на подложках из γ -сапфира (а) и (111) YSZ (б).

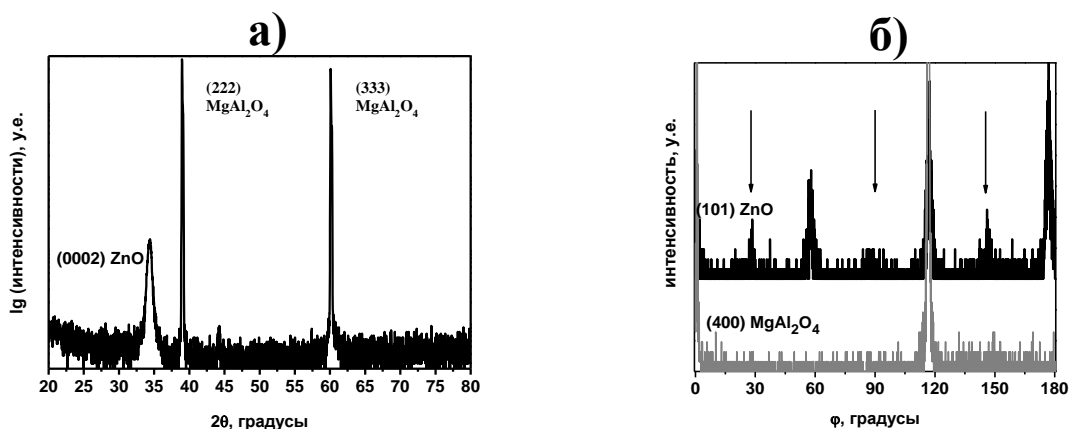


Рис. 5. Данные рентгеновской дифракции пленки ZnO, осажденной в окислительном процессе на подложке (111) MgAl_2O_4 : а) θ - 2θ -сканирование, б) ϕ -сканирование. Стрелками показаны дополнительные рефлексы, отвечающие появлению второй ориентации ZnO в плоскости подложки.

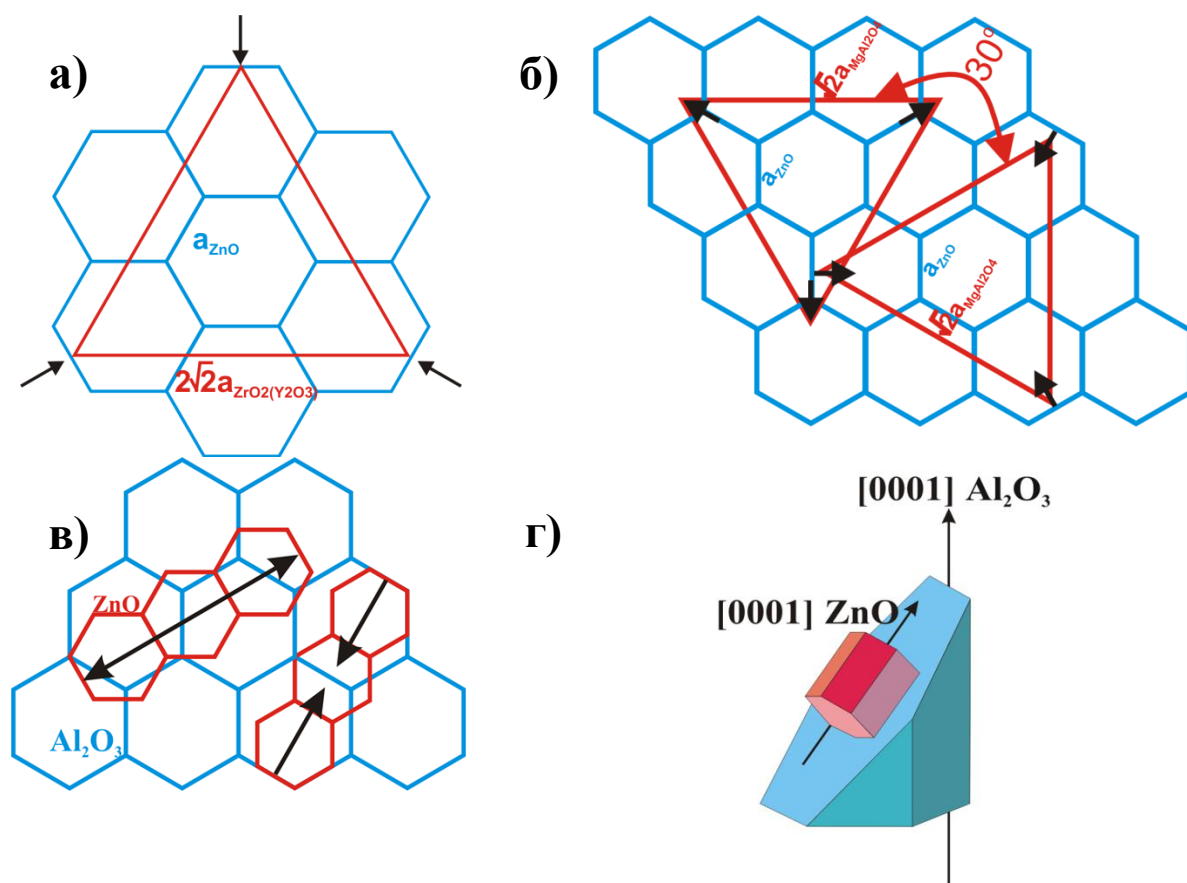


Рис. 6. Схемы ориентаций пленок ZnO в плоскости на подложках а) (111) $ZrO_2(Y_2O_3)$, б) $MgAl_2O_4$, в) $c-Al_2O_3$; г) ориентация пленок ZnO на $r-Al_2O_3$.

Подложки с гексагональной сингонией из Al_2O_3 в (0001) и $(1\bar{1}02)$ ориентациях (*c-sapphire* и *r-sapphire*, соответственно) были выбраны как наиболее часто используемые для осаждения пленок ZnO; кубическую подложку (111) $ZrO_2(Y_2O_3)$ (YSZ) с наименьшим рассогласованием параметров с оксидом цинка использовали для эпитаксиальной стабилизации твердых растворов $ZnO(Ga_2O_3)$. Подложка (111) $MgAl_2O_4$ (MAO), на которой возможен рост одновременно двух ориентаций ZnO в плоскости, т.е. происходит образование *эпитаксиальной вариантной структуры*, была использована для направленного создания дефектной структуры на границах доменов с различной ориентацией в эпитаксиальных пленках ZnO.

Морфология поверхности пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Эпитаксиальные пленки, осажденные в окислительном процессе (температура осаждения $600\text{ }^\circ\text{C}$), независимо от используемой подложки являются плотными, достаточно гладкими, с зернистой структурой. Существенные различия наблюдаются в морфологии поверхности пленок ZnO, синтезированных в процессе пиролизиса при различных температурах. Структура пленок, осажденных при $300\text{ }^\circ\text{C}$, представляет собой набор взаимно пересекающихся пластин, или «нанолепестков», располагающихся перпендикулярно поверхности подложки, длина стороны которых составляет ок. 100 нм, а толщина пластины – ок. 10 нм (рис. 7, а). Пленки, осажденные при $400\text{ }^\circ\text{C}$, имеют схожую структуру, при этом длина стороны пластины немного увеличивается и может достигать несколько сотен

нанометров (рис. 7, б)). В целом пленки достаточно однородны по толщине, а редкие заметные на поверхности «выступы» имеют такую же структуру, как основной массив пленки.

Пленки, осажденные в пирогидролитическом процессе при температуре 500 °С, обладают развитой структурой длинномерных образований (рис. 7, в)); каждый такой объект может достигать в длину несколько микрон и состоит из наслоенных друг на друга плоских кристаллитов гексагональной формы с латеральным размером около 200-300 нм. Эти своеобразные поликристаллы имеют под собой нижний слой пленки с плотной гранулярной структурой, размер зерен которой составляет ~ 20-50 нм. При дальнейшем повышении температуры скорость осаждения резко снижается, и при температуре 600 °С образуются пленки малой толщины (до 20 нм при времени осаждения до 50 мин), для которых наблюдается морфология (рис. 7, г)), характерная для пленок, синтезированных в окислительных условиях при той же температуре.

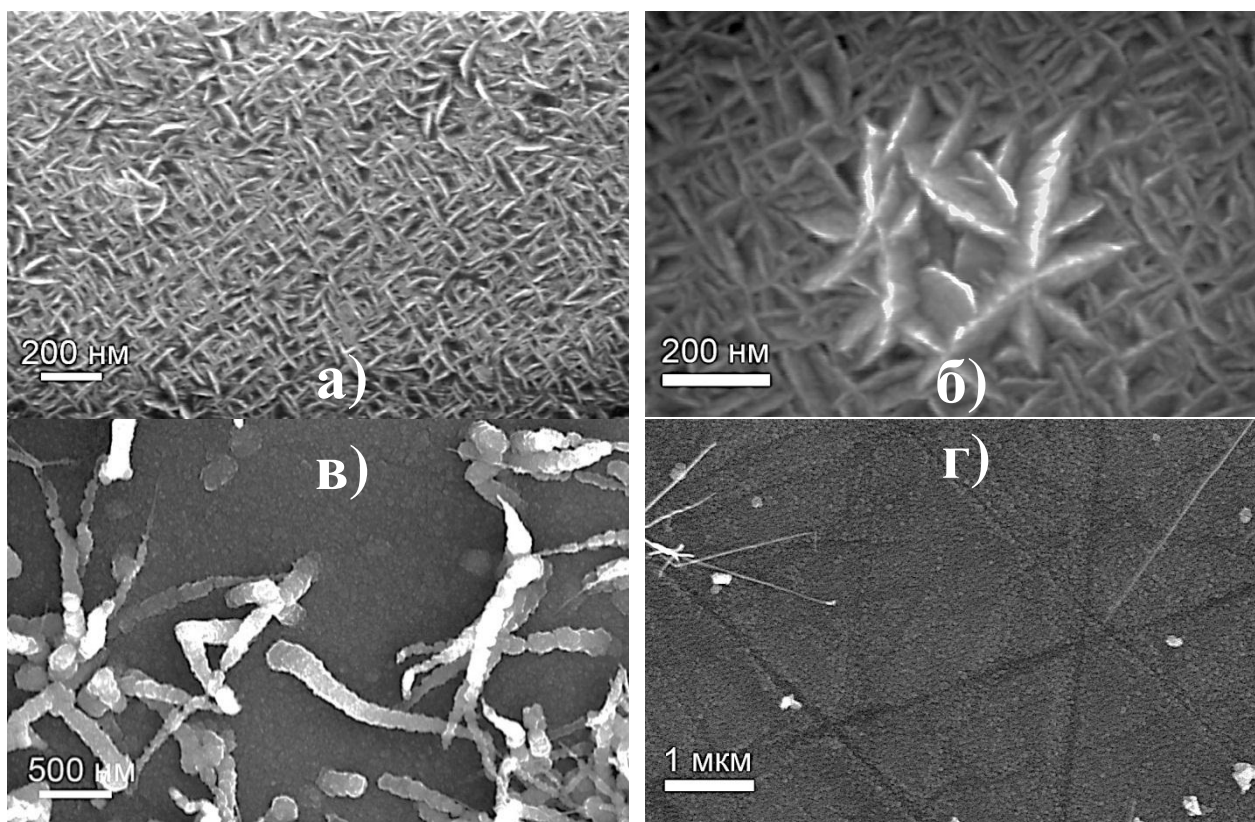


Рис. 7. Микрофотографии пленок (СЭМ), синтезированных в условиях пирогидролиза при температуре а) 300 °С, б) 400 °С, в) 500 °С, г) 600 °С.

Морфология поверхности эпитаксиальных пленок ZnO с вариантной структурой, осажденных в окислительных условиях на подложку (111) MgAl₂O₄, схожа с таковой для эпитаксиальных пленок ZnO на других подложках. Однако, при исследовании такой пленки методом ПЭМВР отчетливо видны наноразмерные области – эпитаксиальные варианты, повернутые в плоскости на 30 ° относительно основного массива пленки (рис. 8), образование которых подтверждается также данными электронографии и моделирования структуры. Такие области обнаруживаются на всем протяжении исследованного интерфейса пленка-подложка и отстоят друг от друга на 15-20 нм. Особенно отметим, что, образуясь в пленке у границы с подложкой, эти области распространяются в толщу пленки не более чем на 5 нм, после чего по всей толщине пленки вплоть до поверхности наблюдается идеальная

эпитаксиальная структура ZnO единственной ориентации.

Электрические и оптические свойства пленок нелегированного ZnO

Морфология и реальная структура пленок оказывают решающее влияние на их электрические свойства. Абсолютное сопротивление пленок, синтезированных в условиях пирогидролиза при низкой температуре (300-400 °С), превышает 10^8 Ом при комнатной температуре и проведение электрических измерений для них невозможно. Пленки, синтезированные в присутствии паров воды при температуре 500 °С, обладают сопротивлением порядка 10^5 - 10^7 Ом при комнатной температуре (оценено

двухконтактным способом при помощи мультиметра), при понижении температуры сопротивление растет, что характерно для полупроводников, и проведение точных измерений также становится невозможным. Плохая электропроводность пленок, обусловлена, очевидно, их наноструктурой – наноразмерные зерна, или нанообразования, образующие структуру пленок, плохо контактируют между собой, велика доля межзеренных границ, на которых структура вюрцита нарушена, из-за чего перенос носителей заряда сильно затруднен.

Проводимость плотных эпитаксиальных пленок, осажденных в окислительных условиях при температурах 500 - 600 °С, изменяется в широких пределах в зависимости от использованных подложек. На рис. 9 представлены температурные зависимости удельного сопротивления серии пленок, осажденных при температуре 600 °С. Минимальным удельным сопротивлением ($1.2 \cdot 10^{-2}$ Ом*см при комнатной температуре) обладают пленки на подложке из (111) YSZ, что можно объяснить наименьшим рассогласованием параметров решетки (111) YSZ с ZnO и, соответственно, наименьшим числом структурных дефектов (дислокаций) в

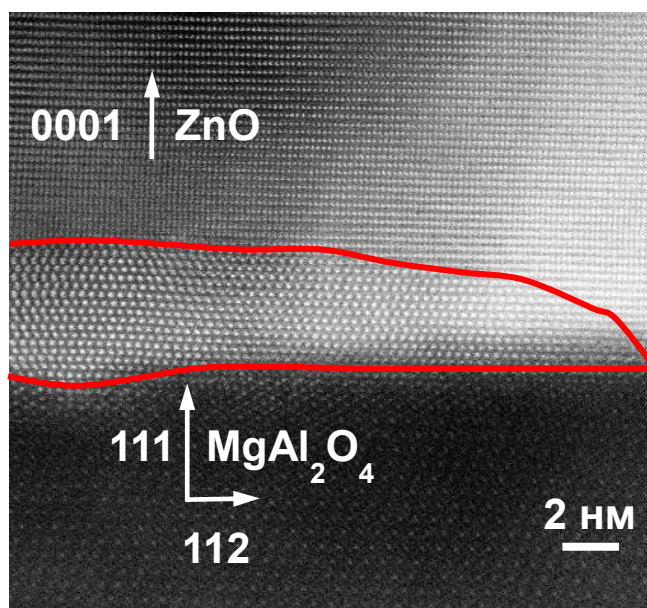


Рис. 8. Просвечивающая микрофотография высокого разрешения (темнопольное изображение) пленки ZnO на подложке (111) $MgAl_2O_4$, синтезированной в окислительных условиях при 600 °С.

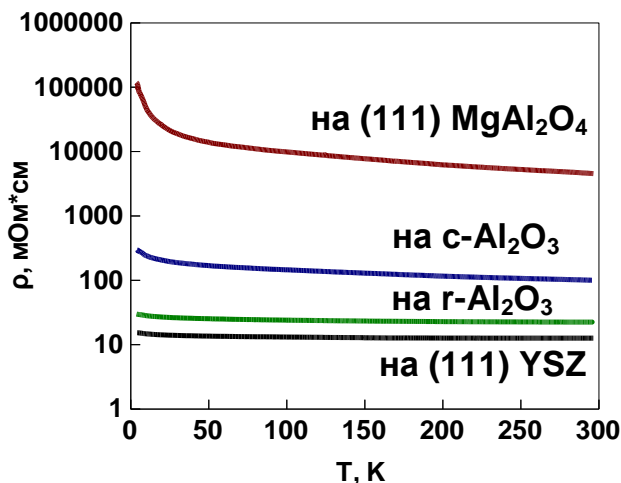


Рис. 9. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок нелегированного ZnO, осажденных в окислительных условиях при 600 °С на различные подложки.

пленках оксида цинка на этой подложке.

Удельное сопротивление пленок, осажденных на подложку из (111) $MgAl_2O_4$, на два-три порядка превышает сопротивление пленок на других подложках, составляя при комнатной температуре $4.4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Это согласуется со структурой данных пленок, включающей, в отличие от пленок нелегированного ZnO на других подложках, множество границ эпитаксиальных вариантов.

В табл. 2 представлены значения концентрации n и подвижности μ электронов для обсуждаемой серии пленок, оцененные из измерений эффекта Холла с использованием известных выражений

$$n=(e*\rho_H)^{-1} \text{ и } \mu=(e*n*\rho_H)^{-1},$$

где ρ_H – холловская компонента тензора удельного сопротивления, e – элементарный заряд.

Таблица 2. Концентрации и подвижности электронов в нелегированных пленках ZnO .

Подложка	Концентрация электронов n , 10^{19} см^{-3}		Подвижность электронов μ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	
	При 4.2 К	При 294 К	При 4.2 К	При 294 К
(111) YSZ	3.6	3.8	12	12
r-сапфир	3.4	3.4	6.4	8.5
c-сапфир	0.59	1.1	3.7	5.9
(111) $MgAl_2O_4$	0.02	0.48	0.27	0.29

Значения подвижности электронов, полученные в настоящей работе, типичны для пленок нелегированного ZnO с гранулярной структурой и нанометровым размером зерен. Концентрации носителей заряда в пленках, синтезированных в данной работе (ок. 10^{19} см^{-3}) значительно превышает характерные для нелегированного ZnO (10^{16} - 10^{17} см^{-3}), что говорит о более высокой концентрации донорных центров в полученных пленках. Наиболее вероятным донором, ответственным за повышенную концентрацию электронов, является водород, присутствие которого в пленках в заметном количестве (до 20 ат. %) было подтверждено методом ядер отдачи.

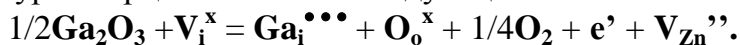
Для большого числа синтезированных пленок были сняты спектры пропускания в УФ-видимой области. Пленки, синтезированные в условиях пирогидролиза, в целом демонстрируют более высокие значения оптического пропускания, что согласуется с их более высоким сопротивлением. В целом, все пленки имеют высокую прозрачность в интервале 80-100 %. Край полосы поглощения для всех пленок находится в области 370-390 нм.

Твёрдые растворы $ZnO(Ga_2O_3)$

В настоящей работе исследовалась возможность применения эффекта *эпитаксиальной стабилизации* для расширения области существования твердых растворов Ga_2O_3 в ZnO в тонкопленочном состоянии. Эффект эпитаксиальной стабилизации заключается в расширении интервала термодинамических условий существования фазы за счет ее эпитаксии на структурно когерентной подложке. С помощью этого эффекта в тонких эпитаксиальных пленках могут быть стабилизированы фазы, неустойчивые в объемном состоянии, в частности, м.б. получены твердые растворы в более широком интервале составов, чем в объемных образцах [2].

Пленки, легированные галлием, осаждались на подложку (111) YSZ, имеющую наименьшее рассогласование параметров решетки с ZnO, в ранее установленных условиях получения эпитаксиальных пленок ZnO – в окислительном процессе при температуре 600 °С и давлении кислорода 1.7 мбар.

Содержание галлия в пленках (0 - 30 ат. %, $[Ga]/([Ga]+[Zn])$) определялось по данным РСМА, поэтому нельзя говорить о высокой точности определения содержания; все найденные концентрации добавки округлялись до единиц атомных процентов. С увеличением содержания Ga в пленках до 29 ат. % происходит систематический сдвиг рентгеновского рефлекса (002) в сторону меньших углов, что соответствует росту параметра c решетки вюрцита (рис. 10, а), б)). При этом на рентгенограммах пленок наблюдались только рефлексы вюрцита серии (001), что говорит об ориентированном росте вюрцитной фазы. Рефлексов каких-либо других фаз также не обнаруживалось вплоть до максимального исследованного содержания добавки (30 ат. %). Приведенные наблюдения позволяют сделать заключение, что при введении Ga в ZnO образуется твердый раствор окиси галлия Ga_2O_3 в ZnO. Твердый раствор образуется по механизму внедрения – ионы Ga^{3+} входят в октаэдрические междоузлия структуры вюрцита согласно следующей схеме:



Отметим, что, если бы при образовании твердого раствора Ga встраивался в регулярные узлы решетки вюрцита, замещая цинк, параметр ячейки должен был бы монотонно уменьшаться, т.к. для тетраэдрического окружения радиус по Шеннону иона Ga^{3+} равен 0.61 Å, а иона Zn^{2+} - 0.74 Å. При внедрении же ионов Ga^{3+} в октаэдрические междоузлия происходит рост параметра ячейки вюрцита из-за отталкивания катионов в междоузлиях и регулярных узлах решетки.

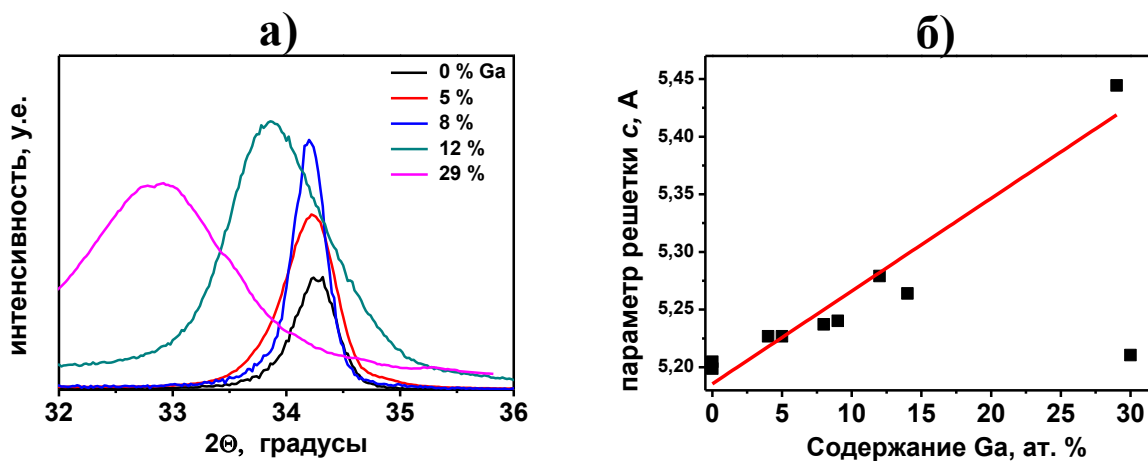


Рис. 10. Сдвиг рентгеновского рефлекса (002) ZnO (а) и изменение параметра c решетки вюрцита (б) с ростом содержания Ga в пленках.

Наблюдаемое значительное возрастание параметра решетки ZnO при образовании твердого раствора $ZnO(Ga_2O_3)$ приводит к увеличению рассогласования параметров пленки и подложки, из-за чего, в свою очередь, возникают сильные напряжения на интерфейсе пленка-подложка и, как следствие, происходит значительное уменьшение размера зерен пленки в латеральном направлении. Это проявляется в сильном уширении рентгеновского пика с возрастанием концентрации Ga (рис. 10, а)).

При содержании Ga 30 ат. % на рентгенограмме пленок также присутствуют только вюрцитные пики (002) и (004), однако параметр решетки c резко уменьшается до значения, присущего нелегированному ZnO. Можно предположить, что при высоком содержании Ga начинается образование вторых фаз, не фиксируемых рентгенофазовым анализом (аморфных или поликристаллических), и эпитаксиальной стабилизации твердого раствора ZnO(Ga₂O₃) более не происходит. При этом не происходит и увеличения параметра решетки по сравнению с нелегированным ZnO, т.к. существенная растворимость Ga₂O₃ в ZnO наблюдается только вследствие эпитаксии. При высоком же содержании добавки наблюдается ориентированный рост нелегированного ZnO, который имеет минимальное рассогласование параметров с подложкой YSZ, и в аморфном или поликристаллическом состоянии выделяется другая Ga-содержащая фаза (равновесной для исследуемых составов в исследуемом интервале температур является фаза галлата цинка ZnGa₂O₄).

Проводимость пленок ZnO(Ga₂O₃) нелинейно зависит от содержания Ga в них. Удельное сопротивление пленок резко падает при введении галлия, продолжает уменьшаться с ростом его концентрации, составляя для пленки с 8 ат. % Ga $5 \cdot 10^{-3}$ Ом*см при комнатной температуре, а затем резко возрастает, уже при содержании Ga 12 ат. % становясь выше, чем сопротивление нелегированного ZnO (рис. 11). Такое поведение сопротивления обусловлено обсуждающимся выше изменением морфологии пленок с ростом концентрации Ga, а именно уменьшением размеров зерен и, соответственно, увеличением числа межзеренных границ. На оптические свойства пленок ZnO легирование галлием не оказывает значительного влияния.

Прозрачность пленок незначительно уменьшается с увеличением содержания Ga, не опускаясь ниже 80 % для пленок с наиболее высоким содержанием добавки (30 ат. %).

Твёрдые растворы ZnO(CoO)

В настоящей работе были синтезированы пленки ZnO(CoO) с содержанием Co до 50 ат. %. Основное внимание уделялось получению пленок с низким содержанием Co, до 10 ат. %, т.к. именно такие составы относятся к классу разбавленных магнитных полупроводников и являются интересными с точки зрения изучения магнитных свойств пленок твердых растворов. Пленки были получены как в окислительном процессе CVD, так и в процессе пирогидролиза. В основном использовались сапфировые подложки, т.к. они являются диамагнитными, и их вклад в магнитный момент легко учесть при обработке кривых намагничивания. Подложка из YSZ дает

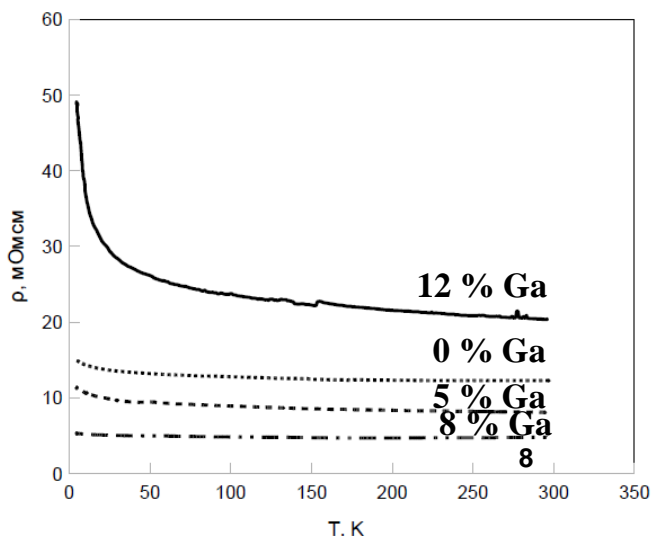


Рис. 11. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок ZnO:Ga с различной концентрацией галлия, осажденные на подложку (111) YSZ.

сильный парамагнитный сигнал, поэтому для исследования магнитных свойств пленок эта подложка непригодна.

Независимо от метода синтеза, на рентгенограммах не наблюдается рефлексов, соответствующих другим фазам, кроме вюрцита, вплоть до содержания Co 31 ат. % (что соответствует 31 мол. % CoO). Параметр a элементарной ячейки с увеличением содержания кобальта монотонно увеличивается, подчиняясь правилу Vegarda (рис. 12), также до содержания Co 31 ат. %.

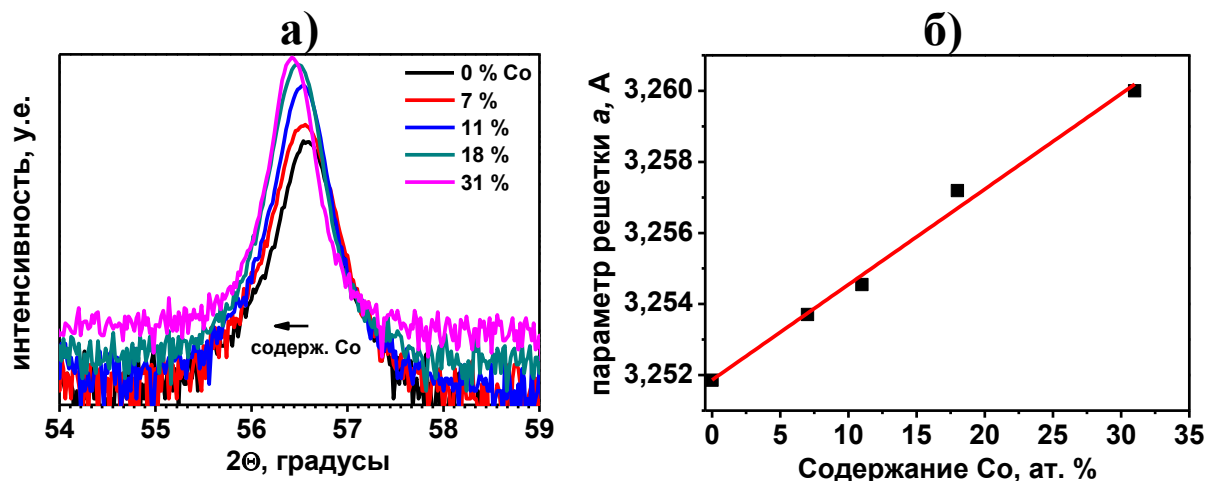


Рис. 12. Сдвиг рентгеновского рефлекса (110) ZnO (а) и зависимость параметра решетки a от содержания Co для пленок ZnO(CoO), осажденных на подложку из г-сапфира.

Наблюдаемое увеличение параметра решетки составляет всего 0.2 % во всем исследуемом интервале концентраций легирующей добавки, что согласуется с данными, полученными в первой экспериментальной работе по получению и исследованию магнитных свойств пленок (Zn,Co)O на подложке из с-сапфира [3]. Это неудивительно, т.к., принимая во внимание одинаковую степень окисления и небольшую разницу в ионных радиусах Co^{2+} и Zn^{2+} в тетраэдрическом окружении (по Шеннону, 0.72 Å и 0.74 Å, соответственно), в данной системе следует ожидать образования твердого раствора замещения, т.е. расположения ионов Co^{2+} в регулярных тетраэдрических позициях решетки вюрцита. С другой стороны, радиус Co^{2+} в октаэдрическом окружении (1.04 Å) значительно превышает ионный радиус Zn^{2+} в тетраэдрическом окружении (0.74 Å), при этом октаэдрическое окружение более характерно для Co^{2+} , чем тетраэдрическое, поэтому некоторое увеличение параметра решетки при образовании твердого раствора (Zn,Co)O, возможно, объясняется присутствием небольшого числа ионов кобальта в октаэдрических междоузлиях.

Замещение ионов Zn^{2+} ионами Co^{2+} было подтверждено методом спектроскопии рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения. Положения пиков в спектре СРП, а также форма спектров для пленок с концентрациями Co 12, 20, 33 и 50 ат. % практически идентичны и хорошо соответствуют полученным ранее в работах [4, 5] для ZnO, легированного Co (рис. 13).

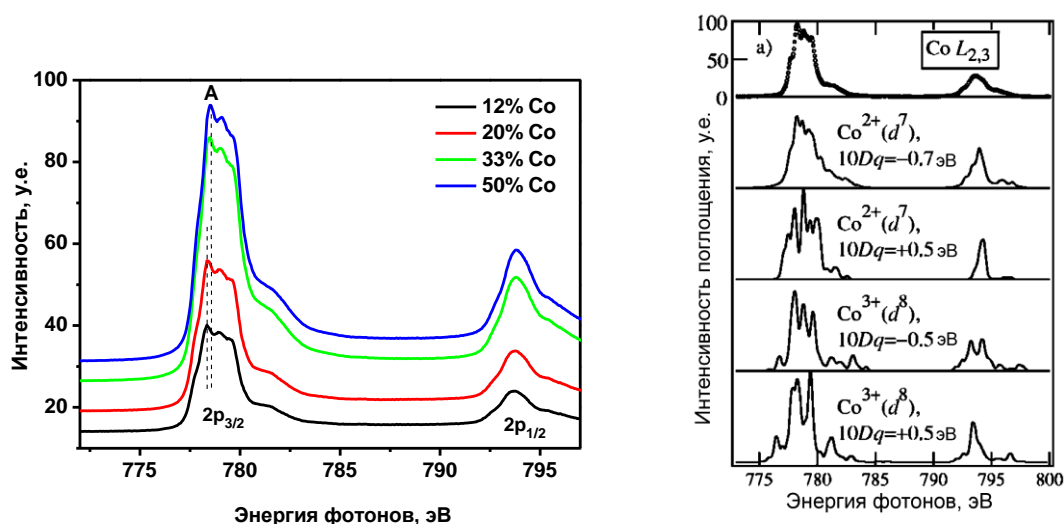


Рис. 13. Слева: спектры рентгеновского поглощения пленок ZnO(CoO) с различным содержанием Co; справа: сравнение экспериментального спектра (а) СРП с расчетными для разных состояний иона Co [5].

Полученные спектры сходны со спектрами СРП для CoO и сильно отличаются от таковых для Co и Co^{3+} , что указывает на то, что кобальт в исследуемых пленках находится в состоянии Co^{2+} . Кроме того, в работе [5] представлены расчетные спектры рентгеновского поглощения для ионов Co^{2+} в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении; последние наиболее хорошо соотносятся с полученными нами спектрами для пленок ZnO(CoO). На основании вышеизложенного можно заключить, что подавляющее большинство ионов кобальта в пленках находится в состоянии Co^{2+} в тетраэдрическом окружении ионов кислорода. Небольшой сдвиг положения пика А (0.15 эВ, рис. 13) в сторону более высоких энергий в спектрах, соответствующих высоким концентрациям кобальта (33 и 50 ат. %), возможно, связан с расположением некоторых ионов Co^{2+} в октаэдрических междоузлиях, что было предположено выше, исходя из данных об увеличении параметра решетки вюрцита. Действительно, в работе [4] указывается на то, что максимум в спектре (положение т. А в наших обозначениях) для CoO, в котором реализуется октаэдрическое окружение ионов Co^{2+} , сдвинут на 0.1 эВ в сторону больших энергий по сравнению с таковым для исследованных образцов (Zn,Co)O.

Таким образом, был синтезирован ряд твердых растворов (Zn,Co)O в тонкопленочном состоянии и показано, что ионы кобальта в них находятся преимущественно в состоянии Co^{2+} в тетраэдрическом окружении ионов кислорода, замещая Zn в регулярных узлах решетки вюрцита. Растворимость CoO в ZnO в тонкопленочном состоянии достигает 31 мол. %.

С введением кобальта в пленки ZnO и ростом концентрации добавки их удельное сопротивление возрастает: при содержании Co 7 ат. % сопротивление увеличивается более чем на два порядка по сравнению с нелегированным ZnO и составляет при комнатной температуре 4.2 Ом*см. Легирование кобальтом не производит дополнительных носителей заряда, а вносит разупорядочение в структуру пленки, что уменьшает подвижность носителей заряда (4.1 см²/(В*см) для пленки с содержанием 7 ат. % Co по сравнению с 26 см²/(В*см) для пленки нелегированного ZnO).

Магнитные свойства пленок ZnO(CoO)

Исследование магнитных свойств пленок ZnO(CoO) проводилось для различных серий образцов – варьировались концентрация легирующей добавки, метод осаждения (окислительный или пирогидролитический), температура синтеза (300–600 °С) – всего зависимости $M(H)$ были исследованы для более чем 40 образцов пленок ZnO, легированного кобальтом.

Ферромагнитный вклад в намагниченность пленок ZnO(CoO) при комнатной температуре варьировался в широких пределах – от практически неразличимого, на уровне чувствительности магнетометра ($1 \cdot 10^{-6}$ ему), до $3 \cdot 10^{-5}$ ему. При этом не было выявлено однозначной корреляции между величиной магнитного момента пленок и другими их особенностями – содержанием легирующей добавки, условиями осаждения, толщиной, структурой пленок. Вывод о влиянии структуры пленок на их магнитные свойства делали по совокупности всех данных. Минимальные намагниченности насыщения наблюдались для эпитаксиальных, хорошо закристаллизованных пленок, полученных в окислительных условиях при температуре 600 °С. Максимальные величины намагниченности насыщения были зафиксированы для пленок, осажденных в пирогидролитических условиях при температуре 500 °С. На рис. 14 приведена зависимость $M(H)$ при комнатной температуре для пленки с максимальным магнитным моментом из серии легированных образцов ZnO(CoO) и представлена морфология ее поверхности.

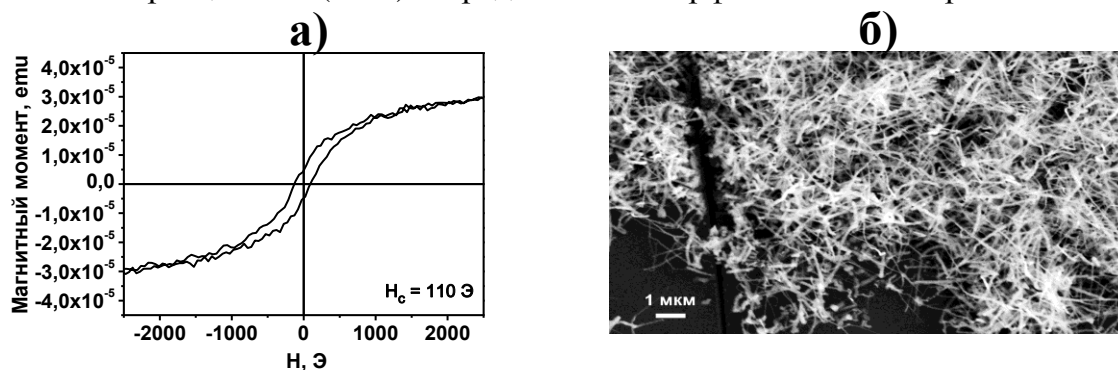


Рис. 14. а) Характерная зависимость $M(H)$ для пленок ZnO(CoO), синтезированных в условиях пирогидролиза при 500 °С; б) микрофотография поверхности пленки, для которой представлена зависимость $M(H)$ (1,9 ат. % Co).

Абсолютная намагниченность насыщения для пленки толщиной 80 нм с содержанием Co 1.9 ат. % составила $3 \cdot 10^{-5}$ ему, что соответствует 2.7 ему/г, или $1.9 \mu_B/\text{Co}$ (магнетон Бора на атом Co).

Полученные в работе данные свидетельствуют о том, что содержание Co не оказывает решающего влияния на наблюдаемые величины магнитных моментов пленок ZnO(CoO) – величина магнитного момента может сильно отличаться для пленок с одинаковым содержанием кобальта, осажденных в различных условиях или на разные подложки. Таким образом, структура и морфология поверхности пленок легированного ZnO, вероятно, оказывает большее влияние на магнитные свойства пленок, чем содержание легирующей добавки. Для проверки этого предположения было проведено исследование магнитных свойств пленок нелегированного ZnO с различной наноструктурой.

Магнитные свойства пленок нелегированного ZnO

В целях исключения влияния паразитного ферромагнитного сигнала от подложки на величину ферромагнитного сигнала образцов были получены зависимости $M(H)$ для ряда подложек, в дальнейшем использовавшихся при нанесении пленок. Были исследованы необработанные подложки, которые затем были отожжены в установке MOCVD в условиях нанесения пленок. И до, и после обработки в условиях нанесения подложки оказались чисто диамагнитными. На рис. 15, а) приведены зависимости $M(H)$ при комнатной температуре для обработанных сапфировых подложек.

Зависимости $M(H)$ при комнатной температуре эпитаксиальных пленок ZnO, осажденных в окислительных условиях при температуре 500 и 600 °C на исследованные сапфировые подложки, представлены на рис. 15, б). Ферромагнитный сигнал в образцах при комнатной температуре отсутствует, наблюдается лишь диамагнитное поведение.

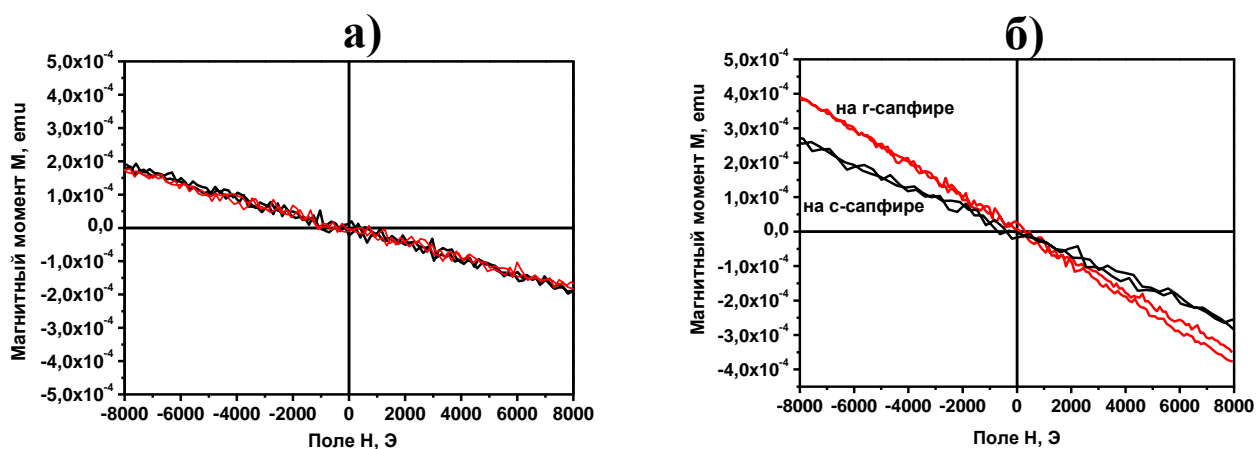


Рис. 15. Зависимости $M(H)$ при комнатной температуре для а) подложек из r-сапфира и с-сапфира, обработанных в условиях нанесения пленок в установке CVD; б) эпитаксиальных пленок нелегированного ZnO, осажденных при 600 °C на исследованные подложки.

В отличие от эпитаксиальных пленок оксида цинка, поликристаллические пленки, осажденные в условиях пиролизного гидролиза и обладающие развитой наноструктурой, проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре (рис. 16).

Пленки со структурой «нанолепестков», осажденные при 300 °C, проявляют слабый, но различимый ферромагнетизм (рис. 16). Максимальный магнитный момент для пленки толщиной 100 нм составляет $2 \cdot 10^{-5}$ emu, что соответствует намагниченности насыщения 0.65 emu/г. В работе [6] было получено близкое максимальное значение намагниченности насыщения для пленки ZnO толщиной 480 нм - 0.62 emu/г.

Наиболее ярко выраженные ферромагнитные свойства среди пленок нелегированного ZnO проявляют пленки со структурой из длиномерных образований (рис. 7, в)), осажденные при температуре 500 °C. Так, величина магнитного момента насыщения для пленки, полевая зависимость намагниченности которой представлена на рис. 16, составляет $3 \cdot 10^{-4}$ emu, или 7 emu/г, что является максимальной полученной в настоящей работе величиной для пленок как

нелегированного, так и легированного оксида цинка. Эта величина не является, однако, рекордной – в работе [7] сообщается о намагниченности насыщения тонкой пленки нелегированного ZnO, равной 200 emu/cm^3 , что соответствует величине ок. 35 emu/g .

При сравнении спектров рентгеновской дифракции и кривых намагниченности пленок видно, что улучшение кристалличности пленки приводит к уменьшению ее магнитного момента. Это согласуется с наблюдаемым отсутствием ферромагнетизма в эпитаксиальных пленках ZnO

на сапфировых подложках. В отличие от последних, пленки нелегированного ZnO с вариантной структурой на подложках MgAl_2O_4 проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Кривые намагниченности пленок, осажденных при 500 и 600 °C в окислительных условиях, представлены на рис. 17. Особо подчеркнем, что эти пленки были получены в одном цикле нанесения с пленками, диамагнетизм которых показан на рис. 15, б), то есть в абсолютно идентичных условиях при одинаковом времени нанесения (серия пленок при 500 °C и серия пленок при 600 °C).

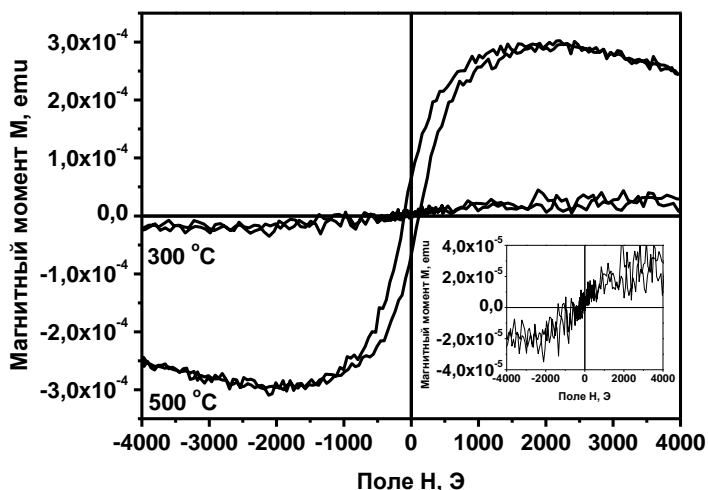


Рис. 16. Зависимости $M(H)$ при комнатной температуре для наноструктурированных пленок нелегированного ZnO, осажденных в условиях пирогидролиза при 300 и 500 °C. На вкладке: зависимость $M(H)$ при комнатной температуре для пленки, осажденной в условиях пирогидролиза при 300 °C, в увеличенном масштабе по оси M .

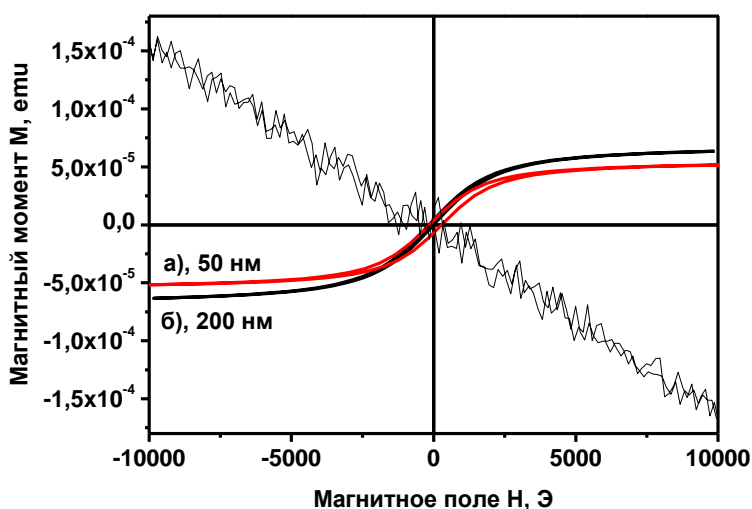


Рис. 17. Кривые намагниченности пленок ZnO с вариантной структурой на подложке (111) MgAl_2O_4 . Осаждение в окислительных условиях при а) 500 °C и б) 600 °C. Прямая линия показывает диамагнитное поведение подложки.

Магнитный момент насыщения при комнатной температуре для пленки толщиной 50 нм (осаждение при 500 °С) составляет $6 \cdot 10^{-5}$ emu, а для пленки толщиной 200 нм (осаждение при 600 °С) - $5 \cdot 10^{-5}$ emu; то есть намагниченность насыщения для более тонкой пленки оказывается в несколько раз выше, чем для более толстой. При этом отчетливого различия в наноструктуре и морфологии данных пленок выявлено не было. Аналогичное наблюдение было сделано в работе [7] для пленок, полученных в одинаковых условиях методом PLD, но различающихся по толщине. Учитывая отсутствие у обсуждаемых эпитаксиальных пленок развитой наноструктурированной поверхности, наблюдения такой зависимости намагниченности насыщения от толщины пленки позволяют говорить о том, что в данном случае ферромагнетизм может быть вызван введенными в пленки наноразмерными структурными несовершенствами, обусловленными эпитаксиальной вариантностью (рис. 8), которые сосредоточены у границы раздела пленка-подложка и поэтому оказывают большее влияние на свойства более тонких пленок. Данное предположение созвучно гипотезе, выдвигаемой группой проф. Рао [8, 9], о том, что ферромагнетизм является универсальной особенностью немагнитных оксидов в наноразмерном состоянии, а причиной его возникновения являются обменные взаимодействия между неспаренными спинами электронов, поставляемых кислородными вакансиями на поверхности наночастиц. Наблюдения, сделанные в настоящей работе, позволяют говорить о применимости данной гипотезы в области наноструктурированных тонких пленок ZnO.

Таким образом, показано, что на магнитные свойства пленок ZnO, осажденных в процессе CVD, решающее влияние оказывает реальная структура и морфология поверхности пленок, которые, в свою очередь, определяются условиями осаждения. Отсутствие корреляции между концентрацией легирующего компонента и магнитными свойствами пленок ZnO(CoO) не позволяет однозначно определить роль легирующей добавки в возникновении или отсутствии ферромагнетизма в таких пленках. Проявление ферромагнетизма в эпитаксиальных пленках ZnO(CoO) наряду с отсутствием его в нелегированных эпитаксиальных пленках ZnO, не обладающих вариантной структурой, согласуется с наблюдениями работы [10]. Ее авторы говорят о том, что ферромагнетизм в ZnO вызывают не вводимые ионы переходных металлов, а магнитные моменты, располагающиеся в кристаллографических несовершенствах - вакансиях решетки, концентрирующихся на границах зерен. Введение ионов Co, вероятно, лишь способствует возникновению (усилению) ферромагнетизма в пленках благодаря появлению неспаренных спинов $\text{Co}^{2+}(d^7)$, а также увеличению разупорядоченности и дефектности структуры пленок при легировании. Дальнейшая работа по изучению ферромагнетизма в оксиде цинка должна быть направлена на установление однозначной корреляции между дефектностью структуры и магнитными свойствами, а также на выявление природы дефектов и механизма их взаимодействия, приводящего к появлению ферромагнетизма при комнатной температуре.

Выводы

1. Методом МOCVD синтезированы тонкие пленки ZnO и твердых растворов ZnO(Ga₂O₃) и ZnO(CoO). Наряду с окислительным вариантом МOCVD процесса использована новая разработанная разновидность метода, основанная на реакции ацетилацетонатов металлов с водяным паром (пирогидролиз).

2. Исследована кинетика осаждения пленок ZnO в окислительном и пирогидролитическом МOCVD процессах. Показано, что синтез в условиях пирогидролиза позволяет достичь более высоких скоростей осаждения пленок при более низких температурах (реализуется кинетический режим осаждения). Осаждение в кинетическом режиме позволяет получать более гладкие пленки.

3. Выявлена зависимость реальной структуры и морфологии поверхности пленок от условий осаждения и используемых подложек. Показано, что осаждение в окислительном процессе приводит к получению эпитаксиальных пленок, а в пирогидролитическом процессе - поликристаллических. Пленки, полученные в условиях пирогидролиза, обладают развитой наноструктурой на поверхности, морфология которой определяется температурой синтеза.

4. За счет эпитаксиальной стабилизации вюрцитной фазы на структурно когерентных подложках значительно расширена область существования твердых растворов на основе ZnO: до 14.5 мол. % Ga₂O₃ в ZnO и до 31 мол. % CoO в ZnO.

5. Исследовано влияние легирования на электрические свойства пленок ZnO. Показано, что зависимость проводимости пленок от концентрации введенного оксида Ga проходит через максимум (при 8 ат. % Ga), а введение CoO монотонно увеличивает сопротивление пленок.

6. Показано, что на магнитные свойства пленок ZnO решающее влияние оказывает наноструктура и морфология пленок, а не содержание легирующей добавки. Наибольшим магнитным моментом обладают пленки нелегированного ZnO с высокоразвитой наноструктурой на поверхности.

7. Предложен способ получения ферромагнитных пленок нелегированного ZnO путем создания эпитаксиальной вариантной структуры на подложке (111) MgAl₂O₄.

Список цитированной литературы

1. Loyalka, S.K., Riggs, C.A. Inverse problem in diffuse-reflectance spectroscopy – accuracy of the Kubelka-Munk equations, *Applied Spectroscopy* **49** (1995) 1107 - 1110
2. Кауль, А.Р., Горбенко, А.Р., Каменев, А.А. Роль гетероэпитаксии в разработке новых тонкопленочных функциональных материалов на основе оксидов, *Успехи Химии* **73** (2004) 932-953
3. Ueda, K., Tabata, H., Kawai, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 988-990
4. Wi, S.C., Kang, J.-S., Kim, J.H., Cho, S.-B., Kim, B.J., Yoon, S., Suh, B.J., Han, S.W., Kim, K.H., Kim, K.J., Kim, B.S., Song, H.J., Shin, H.J., Shim, J.H., Min, B.I. Electronic structure of $Zn_{1-x}Co_xO$ using photoemission and x-ray absorption spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 4233-4235
5. Kobayashi, M., Ishida, Y., Hwang, J.I., Mizokawa, T., Fujimori, A., Mamiya, K., Okamoto, J., Takeda, Y., Okane, T., Saitoh, Y., Muramatsu, Y., Tanaka, A., Saeki, H., Tabata, H., Kawai, T. Characterization of magnetic components in the diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Co_xO$ by x-ray magnetic circular dichroism, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 201201-1 - 201201-4
6. Kapilashrami, M., Xu, J., Ström, V., Rao, K.V., Belova, L. Transition from ferromagnetism to diamagnetism in undoped ZnO thin films, *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 033104-1 - 033104-3
7. Hong, N.H., Sakai, J., Briz'e, V. Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 036219
8. Sundaresan, A., Bhargavi, R., Rangarajan, N., Siddesh, U.R., C. N. R. Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides, *Phys. Rev. B* **74** (2006) 161306
9. Sundaresan, A., Rao, C.N.R. Ferromagnetism as a universal feature of inorganic nanoparticles, *Nano Today* **4** (2009) 96—106
10. Straumal, B.B., Mazilkin, F.F., Protasova, S.G., Myatiev, A.A., Straumal, P.B., Schütz, G., van Aken, P.A., Goering, E., Baretzky, B. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 205206-1 - 205206-6

Список основных публикаций по теме работы

- **Burova L.I.**, Samoilenkov S.V., Fonin M., Biegger E., Dedkov Y., Ganshina E.A., Gorbenko O.Yu., Rüdiger U., Kaul A.R. (2007) Room temperature ferromagnetic (Zn,Co)O epitaxial films obtained by low-temperature MOCVD process. *Thin Solid Films*, **515**, 8490–8494.
- Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Botev A.N., **Burova L.I.** (2005) MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO. *Superlattices and Microstructures*, **38**, 272–282.
- Кытин В.Г., Кульбачинский В.А., Глебов Д.С., **Бурова Л.И.**, Кауль А.Р., Реукова О.В. (2010) Электропроводность ферромагнитных пленок $Zn_{1-x}Co_xO$ при низких температурах. *ЖЭТФ*, **138**, 2(8), 255-260.
- Кытин В.Г., Кульбачинский В.А., Глебов Д.С., **Бурова Л.И.**, Кауль А.Р., Реукова О.В. (2010) Электропроводность и магнитные свойства тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом. *Физика и техника полупроводников*, **44**, 2, 164-169.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, учителю и наставнику профессору **Андрею Рафаиловичу Каулю** за постоянные и всестороннее внимание, понимание, поддержку и терпение.

Автор искренне благодарит профессора **Наталию Петровну Кузьмину** за личное участие, придание силы духа и необходимого импульса.

Автор благодарен всему коллективу лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ за дружелюбную и творческую атмосферу и лично д.х.н. **Горбенко О.Ю.**, к.х.н. **Самойленкову С.В.**, к.х.н. **Корсакову И.Е.**, к.х.н. **Котовой О.В.**, к.х.н. **Молодыку А.А.** за ценные советы и идеи, к.х.н. **Каменеву А.А.**, к.х.н. **Амеличеву В.А.**, асп. **Цымбаренко Д.М.**, к.х.н. **Манкевичу А.В.** за помощь в проведении измерений, обработке и обсуждении результатов, а также к.х.н. **Калитке В.С.** и **Ермакову Р.В.** за неоценимую техническую поддержку.

Отдельную благодарность автор выражает к.х.н. **Баранову А.Н.** за внимательное профессиональное прочтение и доброжелательно-критическое отношение к работе.

За плодотворное сотрудничество автор благодарит к.ф.-м.н. **Куликаускаса В.С.**, к.ф.-м.н. **Кытина В.Г.**, проф., д.ф.-м.н. **Кульбачинского В.А.**, асп. **Семисалову А.С.**, д.ф.-м.н. **Перова Н.С.**, д.ф.-м.н. **Ганьшину Е.А.**, к.х.н. **Фонина М.**, к.х.н. **Гаршева А.В.**, **Васильева А.Л.**, **Роддатиса В.В.**

Самую искреннюю признательность за безусловную поддержку на протяжении всего времени выполнения работы автор адресует своей семье и друзьям.