

Процессы переноса электронов, низкотемпературные электрические и гальваномагнитные свойства пленок оксидов цинка и индия

В.А. Кульбачинский, В.Г. Кытин, О.В. Реукова

Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991, Россия
E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Л.И. Бурова, А.Р. Кауль

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991, Россия

А.Г. Ульяшин

SINTEF Materials and Chemistry, Box 124 Blindern, Oslo 0314, Norway

Статья поступила в редакцию 13 октября 2014 г., опубликована онлайн 22 декабря 2014 г.

Электрические и гальваномагнитные свойства нелегированных и легированных галлием, алюминием и кобальтом пленок оксида цинка и пленок оксида индия, легированного оловом, исследованы в широком диапазоне температур и магнитных полей. Показано, что механизм переноса электронов в пленках изменяется от зонного до прыжкового при уменьшении степени кристалличности пленок, обусловленной методом и условиями синтеза. Для пленок с зонным механизмом переноса электронов при низких температурах исследовано изменение размерности пленок по отношению к явлению слабой локализации, вызванное действием магнитного поля. Для пленок с прыжковым механизмом переноса электронов получены оценки радиуса локализации и плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Електричні та гальваномагнітні властивості нелегованих та легуваних галієм, алюмінієм й кобальтом плівок оксиду цинку і плівок оксиду індію, легуваного оловом, досліджено в широкому діапазоні температур і магнітних полів. Показано, що механізм перенесення електронів у плівках змінюється від зонного до стрибкового при зменшенні ступеня кристалічності плівок, обумовленої методом та умовами синтезу. Для плівок з зонним механізмом переносу електронів при низьких температурах досліджено зміну розмірності плівок по відношенню до явища слабкої локалізації, викликану дією магнітного поля. Для плівок з стрибковим механізмом переносу електронів одержано оцінки радіуса локалізації та щільності електронних станів на рівні Фермі.

PACS: **73.61.-r** Электрические свойства специфических тонких пленок;
73.50.-h Электронный транспорт в тонких пленках;
72.15.Rn Локализационные эффекты (андерсоновская или слабая локализация);
73.50.Jt Гальваномагнитные и другие магнитотранспортные эффекты (в том числе термомагнитные эффекты).

Ключевые слова: слабая локализация, положительное магнитосопротивление, ZnO:Co, прыжковая проводимость, тонкие пленки ZnO, In₂O₃:Sn.

Введение

Оксиды индия и цинка обладают уникальным сочетанием прозрачности в видимой области спектра электромагнитного излучения и достаточно высокой элект-

тропроводностью [1–3], что обуславливает их практическое применение, в частности позволяет использовать данные материалы в качестве прозрачных электродов [4]. Как правило, в электронике используются тонкие пленки данных оксидов. К настоящему времени

разработаны несколько методов осаждения тонких пленок проводящих оксидов. Наиболее распространенные из них — метод магнетронного распыления и метод химического осаждения из газовой фазы.

Проводящие свойства тонких пленок оксидов индия и цинка существенно зависят от их структуры, которая в свою очередь определяется методом и условиями осаждения пленок, а также типом подложки [5,6]. При этом влияние структурного совершенства на свойства пленок оксида цинка и индия во многом остается предметом исследования. Это обусловлено как трудностью воспроизведения экспериментальных результатов, так и сложностью их интерпретации на основе существующих моделей переноса электронов в широкозонных полупроводниках. В связи с этим исследование проводящих свойств пленок оксида индия представляет интерес с фундаментальной точки зрения.

В настоящее время значительная часть работ посвящена изучению пленок оксидов цинка и индия, легированных различными примесями. Для увеличения концентрации электронов в оксиде цинка применяются донорные примеси — элементы III группы периодической системы [7,8]. В оксиде индия наибольшая концентрация электронов достигается при легировании оловом [9].

Кроме увеличения концентрации электронов, легирование проводящих оксидов используют также для изменения ширины запрещенной зоны, магнитных и других свойств. В настоящее время ведутся исследования проводящих оксидов металлов, легированных магнитными примесями, такими как марганец и кобальт. В ряде работ сообщалось о ферромагнитных свойствах пленок ZnO, легированных Co и Mn [10,11]. Природа наблюдаемых петель гистерезиса до сих пор остается неясной, так как ферромагнитные свойства часто не зависят от толщины пленок и содержания магнитной примеси. Кроме этого, ферромагнитные свойства были обнаружены у пленок оксида цинка и некоторых других оксидов металлов, не легированных магнитной примесью.

Легирование оксида цинка магнитной примесью существенно влияет не только на магнитные свойства, но и на электропроводность и гальваномагнитные свойства пленок. При низких температурах в пленках оксида цинка, легированного кобальтом и марганцем, наблюдается большое положительное магнитосопротивление, величина которого увеличивается при увеличении концентрации магнитных атомов [12,13]. По настоящее время природа такого магнитосопротивления остается предметом дискуссий. Существующие модели связывают его с обменным взаимодействием между электронами проводимости и электронами магнитной примеси [14].

Для объяснения электрофизических и гальваномагнитных свойств пленок оксида цинка необходимо про-

водить измерения в широком диапазоне температур и магнитных полей, включая низкие температуры. При низких температурах проявляются квантовые интерференционные и размерные эффекты, которые могут дать дополнительную информацию об электронных процессах, изучение которых может представлять самостоятельный интерес.

В данной работе представлены результаты исследования электропроводности и гальваномагнитных свойств нелегированных и легированных алюминием, галлием и кобальтом пленок оксида цинка и пленок оксида индия, легированных оловом. Электрофизические свойства пленок изучены в интервале температур 4,2–293 К в магнитных полях до 6 Тл.

Образцы и методика эксперимента

Пленки ZnO, исследованные в данной работе, синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ-МОСVD), за исключением пленок ZnO:Al, для осаждения которых использован метод магнетронного распыления. Синтез пленок проводился как в окислительных условиях с использованием кислорода в качестве реакционного газа, так и в условиях пиролиза с использованием паров воды. Детали методик ХОГФ представлены в [15,16]. Пленки были осаждены на монокристаллические подложки из R- и C-сапфира, оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), и MgAl₂O₄ (MAO). Пленки оксида цинка, легированного алюминием, и оксида индия, легированного оловом (ITO), получены методом магнетронного распыления и осаждались на стеклянные подложки. Условия осаждения, тип подложки и толщина пленок представлены в табл. 1. Для легированных пленок в табл. 1 также указано содержание легирующей примеси.

Структура пленок оксида цинка, синтезированных методом ХОГФ, исследована методами дифракции рентгеновского излучения. Согласно полученным данным, пленки оксида цинка, синтезированные в окислительных условиях, были эпитаксиальными с ориентацией кристаллитов, определяемой подложкой. При этом в пленках, осажденных на MAO подложки, наблюдались две ориентации кристаллитов, отличающиеся поворотом вокруг оси C₃ на 30° [17]. Пленки, осажденные в условиях пиролиза, были поликристаллическими и, возможно, частично аморфными [17].

Содержание легирующих примесей Ga и Co в пленках ZnO, синтезированных методом ХОГФ, определялось при помощи энергодисперсионного микроанализа (EDX). При содержании Ga менее 2 ат.% постоянная решетки уменьшается, что обусловлено замещением галлием цинка в решетке ZnO, а при содержании Ga более 2 ат.% постоянная решетки увеличивается, что соответствует встраиванию Ga в междоузлия [17].

Таблица 1. Параметры синтеза

Образец	Условное обозначение	Метод синтеза	Реакционный газ	Тип подложки	$T_{\text{осаждения}}$, °C	Толщина, нм	Концентрация примеси, ат.%
ZnO	MAO1	MOCVD	O ₂	MgAl ₂ O ₄	500	50	0
ZnO	MAO2	MOCVD	O ₂	MgAl ₂ O ₄	600	230	0
ZnO	C1	MOCVD	O ₂	C-сапфир	500	50	0
ZnO	C2	MOCVD	O ₂	C-сапфир	600	210	0
ZnO	R1	MOCVD	O ₂	R-сапфир	500	40	0
ZnO	R2	MOCVD	O ₂	R-сапфир	600	140	0
ZnO	Y1	MOCVD	O ₂	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	600	100	0
ZnO	RW1	MOCVD	H ₂ O	R-сапфир	600	140	0
ZnO	YW1	MOCVD	H ₂ O	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	600	100	0
ZnO:Ga	GaR1	MOCVD	O ₂	R-сапфир	600	30	5 (Ga)
ZnO:Ga	GaY1	MOCVD	O ₂	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	600	60	1,7 (Ga)
ZnO:Ga	GaR2	MOCVD	O ₂	R-сапфир	600	60	7,2 (Ga)
ZnO:Ga	GaY2	MOCVD	O ₂	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	600	90	6,8 (Ga)
ZnO:Ga	GaYW1	MOCVD	H ₂ O	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	350	900	25 (Ga)
ZnO:Ga	GaRW1	MOCVD	H ₂ O	R-сапфир	350	950	21 (Ga)
ZnO:Ga	GaCW1	MOCVD	H ₂ O	C-сапфир	350	700	7 (Ga)
ZnO:Al	Al-1	MS		Стекло	70	100	2 (Al) ¹
ZnO:Al	Al-2	MS		Стекло	70	100	2 (Al) ¹
In ₂ O ₃ :Sn	ITO RT	MS		Стекло	25	80	
In ₂ O ₃ :Sn	ITO 230	MS		Стекло	230	80	
In ₂ O ₃ :Sn	ITO H ⁺ 5	MS 5 мин H ⁺		Стекло	250	75	
In ₂ O ₃ :Sn	ITO H ⁺ 30	MS 30 мин H ⁺		Стекло	250	60	
In ₂ O ₃ :Sn	ITO Oxy	MS		Стекло	60	80	
ZnO:Co	CoRW1	MOCVD	H ₂ O	R-сапфир	500	70	0,4 (Co)
ZnO:Co	CoRW2	MOCVD	H ₂ O	R-сапфир	500	80	1,9 (Co)
ZnO:Co	CoR1	MOCVD	O ₂	R-сапфир	600	50	1,0 (Co)
ZnO:Co	CoR2	MOCVD	O ₂	R-сапфир	600	380	6,3 (Co)
ZnO:Co	CoY1	MOCVD	O ₂	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	600	700	2,3 (Co)

Примечание: ¹ — массовая доля по загрузке в мишень.

При легировании кобальтом постоянная решетки ZnO увеличивалась при увеличении содержания Co вплоть до 30 ат.%, что указывает на замещение цинка кобальтом в решетке ZnO [16–18]. Положение Co в кристаллической решетке ZnO дополнительно исследовано методом анализа края рентгеновского поглощения (EXAFS). Полученные данные подтверждают замещение кобальтом цинка в узлах кристаллической решетки [18].

Согласно данным рентгеновской дифракции и электронной микроскопии, пленки оксида индия, легированного оловом, и оксида цинка, легированного алюминием, синтезированные методом магнетронного распыления оксидных мишеней, состоят из крупных кристаллитов, вытянутых перпендикулярно плоскости подложки [19]. Размер кристаллитов больше в пленках ИТО, осажденных при температуре 230 °C, чем в осажденных при комнатной температуре.

Магнитосопротивление в магнитных полях до 4 Тл, создаваемых сверхпроводящим соленоидом, измеряли стандартным 4-контактным способом, при этом магнитное поле было всегда перпендикулярно току. Эффект Холла определяли при 4,2 К при измерительном токе от 10⁻⁸ до 10⁻⁴ А в зависимости от сопротивления пленки.

Температурные зависимости электропроводности исследованных пленок ZnO и ИТО

Удельное сопротивление пленок ZnO и его температурная зависимость сильно зависят от условий синтеза, типа подложки и содержания легирующей примеси. На рис. 1 представлены температурные зависимости сопротивления нелегированных пленок ZnO, осажденных на монокристаллические подложки методом ХОГФ.

Удельное сопротивление пленок, осажденных на одинаковые подложки при температуре 500 °C, заметно

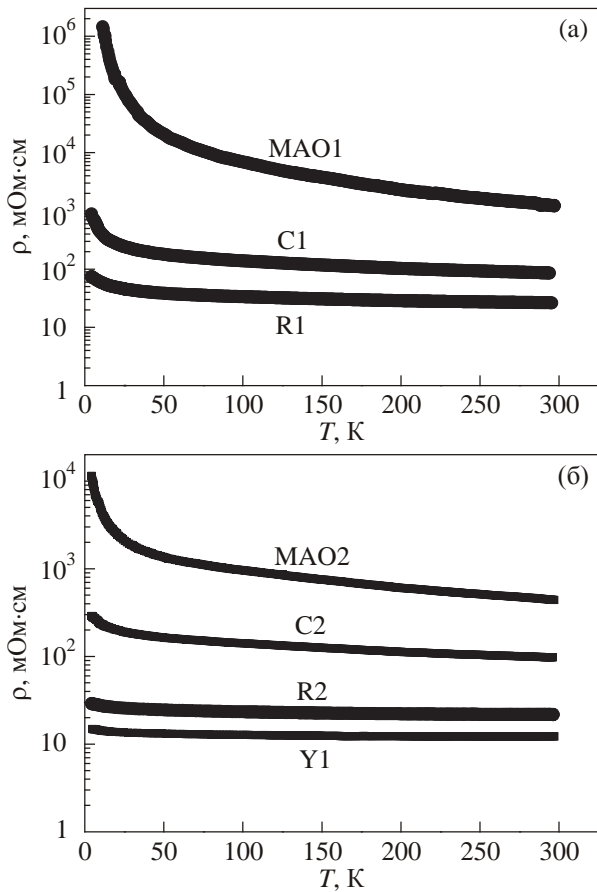


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления пленок ZnO, осажденных методом ХОГФ на различные подложки при 500 (а) и 600 (б) °С в окислительных условиях.

больше сопротивления пленок, осажденных при 600 °С. Наибольшее сопротивление наблюдается у пленок, осажденных на MAO подложки, наименьшее — у осажденных на подложки из R-сапфира и YSZ подложки. Сопротивление всех пленок ZnO, осажденных в окислительных условиях, увеличивается при понижении

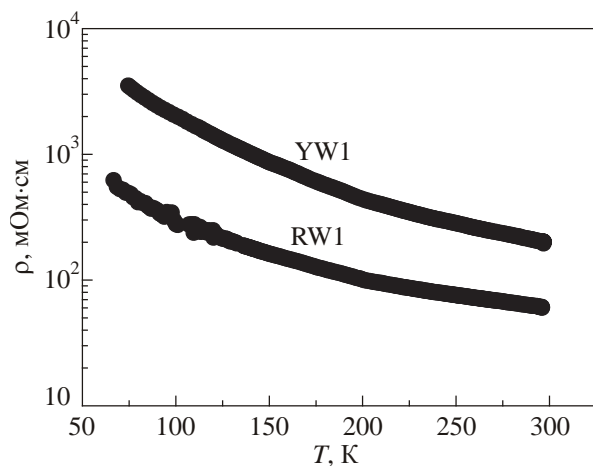


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления пленок ZnO, синтезированных методом ХОГФ в условиях пирогидролиза.

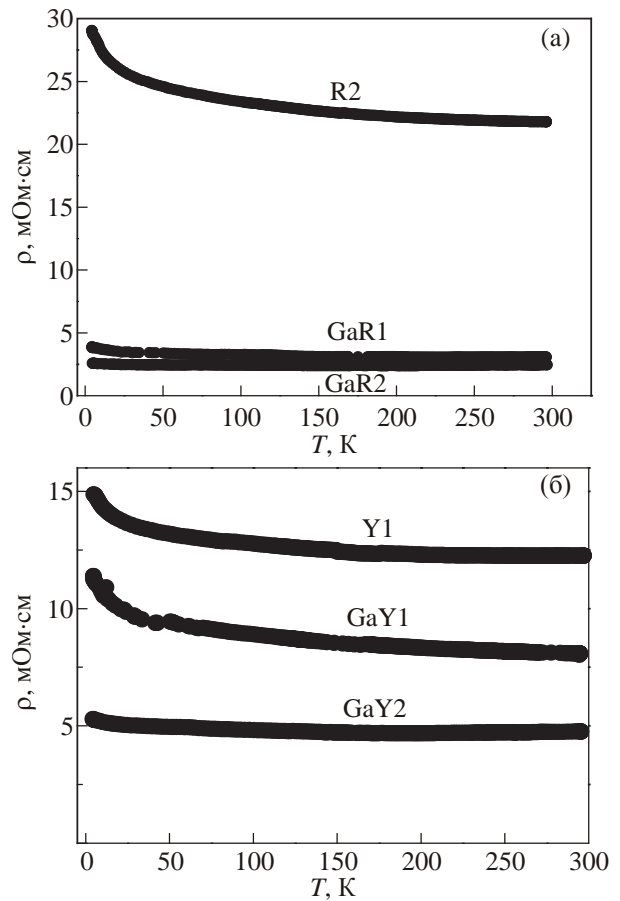


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления легированных Ga пленок ZnO, синтезированных в окислительных условиях.

температуры. Зависимость от температуры более сильная у пленок с большим сопротивлением.

Температурные зависимости сопротивления пленок ZnO, осажденных в условиях пирогидролиза, представлены на рис. 2. При понижении температуры сопротивление этих пленок резко увеличивается, что характерно для неупорядоченных полупроводников, и согласуется с поликристаллической и/или частично аморфной структурой этих пленок.

При легировании галлием удельное сопротивление пленок оксида цинка, синтезированных в окислительных условиях, значительно уменьшается, как показано на рис. 3. При увеличении содержания галлия зависимость сопротивления от температуры становится значительно слабее. В температурной зависимости сопротивления пленок с максимальным содержанием Ga наблюдается минимум. Такой характер температурной зависимости указывает на значительный вклад зонного переноса электронов в электропроводность.

Удельное сопротивление пленок ZnO:Ga, осажденных в условиях пирогидролиза, значительно больше сопротивления пленок, синтезированных в окислительных условиях. При понижении температуры сопротивление данных пленок резко возрастает, как показано на рис. 4.

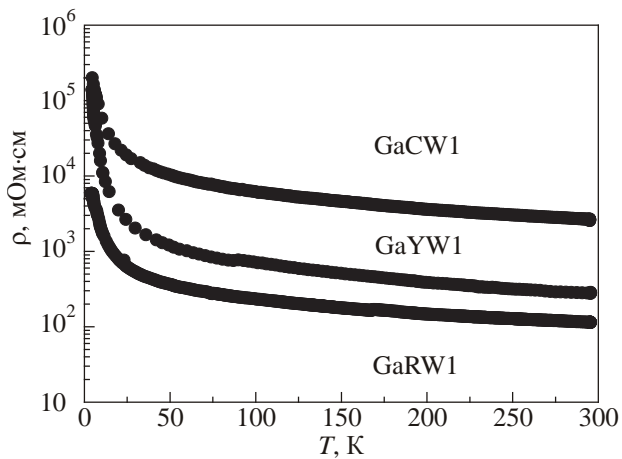


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления легированных Ga пленок ZnO, осажденных в условиях пиролиза.

Удельное сопротивление пленок ZnO, легированных Al, и пленок оксида индия, легированных оловом, полученных магнетронным распылением оксидных мишеней, меньше удельного сопротивления пленок ZnO, полученных методом химического осаждения из газо-

вой фазы, и слабо зависит от температуры. Температурные зависимости удельного сопротивления данных пленок представлены на рис. 5.

Удельное сопротивление пленок ZnO:Al слабо увеличивается при понижении температуры, а сопротивление пленок ИТО, осажденных при 230 °С, при понижении температуры уменьшается. Температурная зависимость удельного сопротивления пленки ИТО, осажденной при комнатной температуре, проходит через минимум, как и некоторых пленок ZnO:Ga. Слабая температурная зависимость удельного сопротивления данных пленок указывает на зонный механизм переноса.

Удельное сопротивление пленки ИТО, полученной магнетронным распылением металлической мишени в условиях недостатка кислорода, значительно больше удельного сопротивления пленок ИТО, полученных распылением оксидных мишеней. При понижении температуры удельное сопротивление данной пленки резко увеличивается.

Температурные зависимости удельного сопротивления пленок оксида цинка, легированного кобальтом, представлены на рис. 6. Как и другие пленки ZnO, пленки, осажденные в условиях пиролиза, обла-

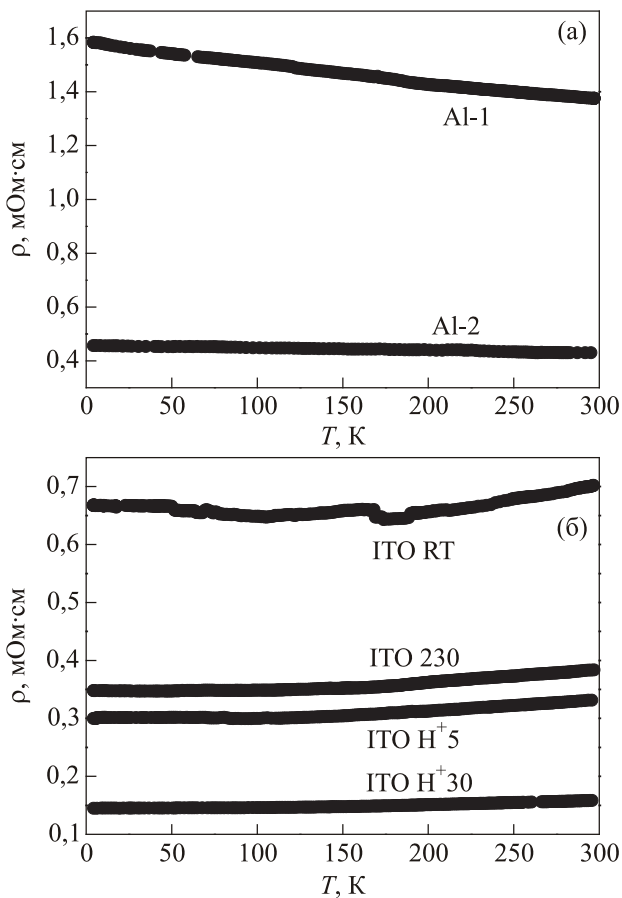


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления пленок ZnO:Al (а) и ИТО (б), синтезированных методом магнетронного распыления оксидных мишеней.

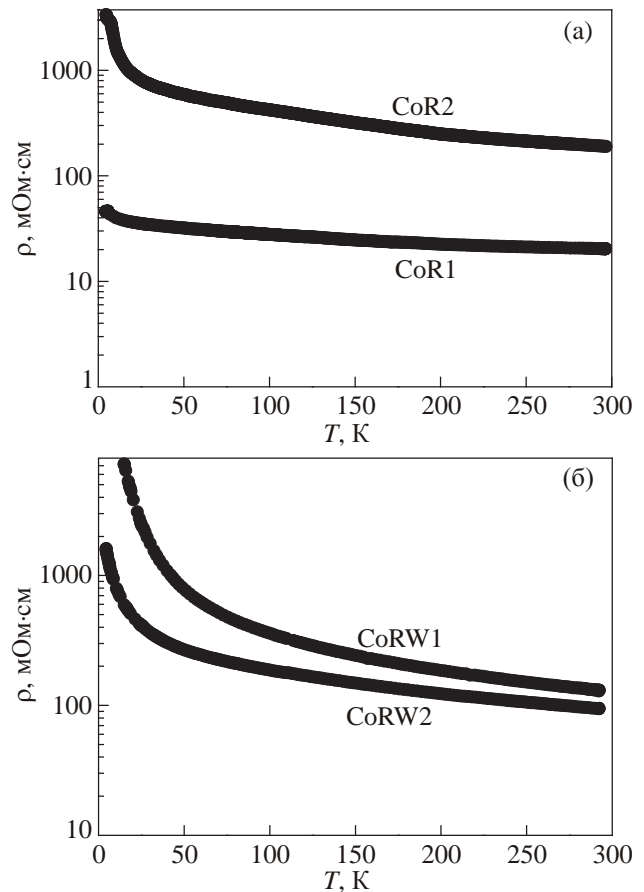


Рис. 6. Температурные зависимости удельного сопротивления легированных кобальтом пленок ZnO, синтезированных методом ХОГФ: в окислительных условиях (а), в условиях пиролиза (б).

дают значительно большим удельным сопротивлением и более резкой температурной зависимостью сопротивления по сравнению с осажденными в окислительных условиях. Кроме того, удельное сопротивление пленок, осажденных в окислительных условиях, больше для пленок с большей концентрацией кобальта. Удельное сопротивление пленок, осажденных в условиях пиролиза, при увеличении содержания кобальта уменьшается.

Слабая локализация электронов в пленках ZnO и ITO с зонным переносом электронов

Температурные зависимости сопротивления ряда пленок ZnO:Ga, осажденных в окислительных условиях, пленок ZnO:Al и ITO, полученных магнетронным распылением оксидных мишеней, указывают на зонный механизм переноса электронов в данных пленках (см. рис. 5). Это предположение подтверждается данными измерения эффекта Холла (табл. 2).

Таблица 2. Значения некоторых параметров, рассчитанные по данным измерения эффекта Холла при 4,2 К

Образец	n , 10^{19} см^{-3}	μ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	E_F , мэВ	l , нм	k_{Fl}
GaR2	6,7	38	240	3,3	3,9
GaY2	5,6	21	210	1,6	2,1
Al-1	140	9,83	1645	2,2	7,7
Al-2	63	6,28	965	1,09	2,89
ITO 230	49	37	768	4,4	12
ITO H^+5	50	38	651	6,12	15
ITO H^+30	148	22	1344	5,1	18

Эффект Холла для исследованных образцов линеен в интервале магнитных полей до 4 Тл. По данным измерения эффекта Холла рассчитаны концентрации и подвижности носителей заряда. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Кратковременная (5 мин) выдержка пленок в водородной плазме при температуре 250 °С не приводит к существенному изменению концентрации и подвижности электронов. Более длительная (30 мин) выдержка в водородной плазме ведет к существенному увеличению концентрации электронов, что, по-видимому, обусловлено диффузией в пленку протонов, которые могут играть роль мелких доноров [20]. При этом подвижность носителей заряда в таких пленках уменьшается, что может быть связано с дополнительным рассеянием электронов на протонах. Помимо концентраций и подвижностей рассчитаны значения энергии Ферми и критерия Иоффе–Регеля. Для данных пленок (см. табл. 2) статистика электронов вырождена, а перенос электронов может рассматриваться как квазиклассическое движение в зоне проводимости.

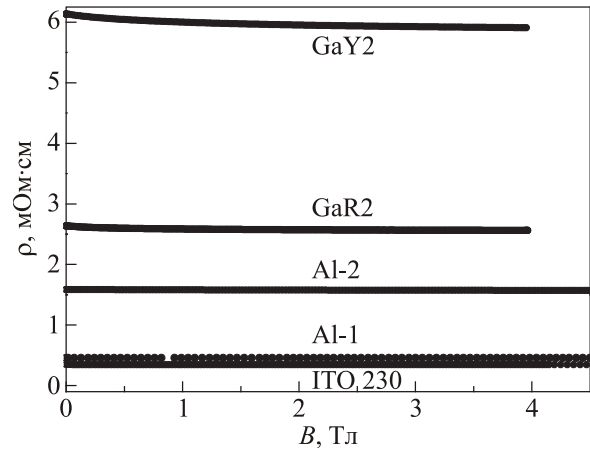


Рис. 7. Зависимость сопротивления пленок GaR2, GaY2, Al-1, Al-2, ITO-230 от магнитного поля при 4,2 К.

Во всех пленках с зонным механизмом переноса электронов, за исключением синтезированных в присутствии водорода, наблюдалось слабое отрицательное магнитосопротивление 0,03–4 % (рис. 7). В пленках, обработанных в водородной плазме, величина изменения сопротивления в магнитном поле сопоставима с погрешностью измерений.

На рис. 8 представлены результаты исследования угловой зависимости магнитопроводимости в пленках GaR2 и GaY2. Изменение магнитопроводимости в этих пленках существенно анизотропно по отношению к ориентации образца в магнитном поле. В магнитных полях порядка 3 Тл анизотропия пленки GaR2 практически исчезает, при этом анизотропия пленки GaY2 сохраняется вплоть до 4 Тл.

Поскольку для пленок, представленных в табл. 2, выполнено условие Иоффе–Регеля ($k_{Fl} > 1$), для анализа отрицательного магнитосопротивления можно использовать теорию квантовых поправок к проводимости.

Квантовые эффекты в проводимости для системы невзаимодействующих электронов обусловлены интерференцией электронных волн, распространяющихся по одной замкнутой траектории в противоположных направлениях [21]. Соответствующий эффект называют слабой локализации носителей заряда. Воздействие на электронную систему магнитного поля вносит разность фаз в амплитуду рассеяния, разрушая когерентность электронных волн, что приводит к появлению отрицательного магнитосопротивления. Теория квантовых поправок к проводимости и метод расчета подробно представлены в работах [21,22]. Квантовые поправки к проводимости в случае слабой локализации описываются соотношением [21]

$$\delta\sigma(r, \omega) = -\frac{2e^2 D}{\pi\hbar} \tau C(r, r, \omega), \quad (1)$$

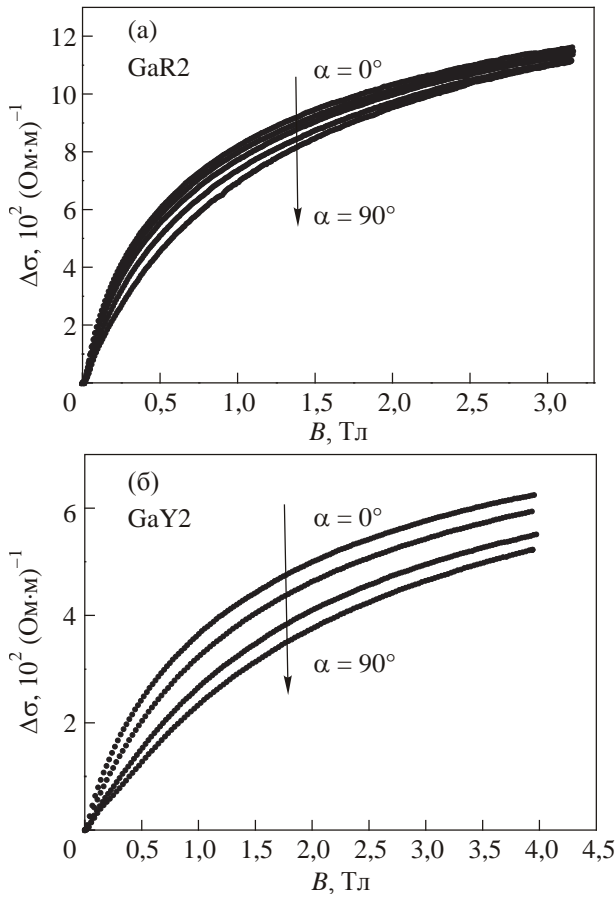


Рис. 8. Магнитопроводимость пленок GaR2 (а) и GaY2 (б) в зависимости от ориентации образца в магнитном поле при 4,2 К. $\alpha = 0^\circ$ — вектор магнитной индукции \mathbf{B} перпендикулярен поверхности образца.

$C(r, r, \omega)$ — куперон, определяющий амплитуду рассеяния электрона на примеси. Функция $C(r, r, \omega)$ — решение уравнения

$$[-i\omega + D(-i\nabla - 2e/\hbar\mathbf{A})^2 + \tau_\varphi^{-1}]C(r, r', \omega) = \frac{\delta(r - r')}{\tau}, \quad (2)$$

где ω — частота внешнего поля, \mathbf{A} — вектор-потенциал магнитного поля.

В теории квантовых поправок к проводимости вводится понятие эффективной размерности электронной системы, которая определяется соотношением геометрических размеров образца (d) и параметров масштаба теории. В теории слабой локализации параметром масштаба является длина диффузии за время релаксации фазы волновой функции $L_\varphi = \sqrt{D\tau_\varphi}$, где D — коэффициент диффузии, τ_φ — время релаксации фазы волновой функции. Если выполнено соотношение $L_\varphi \ll d$, то электронная система считается трехмерной (3D) по отношению к теории слабой локализации, при $\lambda \ll d \ll L_\varphi$ система считается квазидвумерной, при $d \leq \lambda \ll L_\varphi$ — двумерной (2D) [21, 23] (λ — длина волны де Бройля). Согласно [22], магнитосопротивление в

теории слабой локализации для 3D и квази-2D систем описываются следующими выражениями:

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar L_\varphi} \sqrt{x_L} \frac{1}{2} f_3(x_L), \quad (3)$$

где

$$x_L = (2L_\varphi / l_B)^2,$$

$$f_3(x) = \sum_{n=0}^{\infty} 2[(x+n+1) - (n-x)^{1/2}] - [n+1/2]^{1/2};$$

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} f_2(x_L), \quad (4)$$

где $f_2(x) = \ln(x) + \Psi(1/2 + 1/x)$, $\Psi(x)$ — дигамма-функция.

При анализе магнитосопротивления помимо L_φ существенным параметром, характеризующим поведение и размерность электронной подсистемы по отношению к теории слабой локализации, является магнитная длина $l_B = [\hbar / (eB)]^{0,5}$, где B — магнитная индукция. Поскольку магнитная длина меняется при изменении магнитного поля, при фиксированной величине L_φ соотношение между магнитной длиной и соответствующим размером образца изменяется, что может приводить к эффективному изменению размерности системы в магнитном поле.

В исследованных пленках об изменении эффективной размерности электронной системы по отношению к квантовым эффектам свидетельствует поведение угловой зависимости магнитопроводимости (см. рис. 8), так как характер проявления квантовых эффектов, связанных со слабой локализацией, зависит от эффективной размерности системы [23]. Квантовая поправка к проводимости, связанная со слабой локализацией, изотропна по отношению к ориентации в магнитном поле для трехмерных систем и анизотропна в двумерных системах. Подобное поведение магнитопроводимости наблюдается в пленке GaR2 (см. рис. 8(a)). Изменение магнитопроводимости в слабых магнитных полях носит анизотропный характер по отношению к ориентации пленки в магнитном поле и становится изотропно в полях порядка 3 Тл. Такой характер поведения магнитопроводимости объясняется тем, что в сильных полях определяющую роль начинает играть параметр l_B . Для пленки GaY2 мы не наблюдали подобного эффекта, что, вероятнее всего, обусловлено анизотропией коэффициента диффузии самой пленки.

В случае смены эффективной размерности электронной системы в магнитном поле выражения для магнитосопротивления, полученные для трехмерной, квазидвумерной и двумерной систем (3), (4), неприменимы для анализа магнитосопротивления. Выражение, применимое для описания квантовых поправок к проводимости в случае изменения эффективной размерности

электронной системы в магнитном поле, является решением уравнения (2) с граничными условиями

$$(\nabla_Z - 2ie / \hbar A_z)|_{z=0} C = 0, (\nabla_Z - 2ie / \hbar A_z)|_{z=d} C = 0, \quad (5)$$

где вектор магнитной индукции направлен перпендикулярно поверхности пленки. Следуя подходу, описанному в [21,22,24], решение задачи (4), (5) получаем в виде

$$\Delta\sigma(B) = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \sum_m \left[\ln x_m + \Psi \left(\frac{1}{x_m} + \frac{1}{2} \right) \right]. \quad (6)$$

Выражение (6) описывает квантовую поправку к проводимости в магнитном поле в тонкой пленке произвольной толщины. Выражение (6) отличается от полученного в работе [24] аргументом x , который в данном случае имеет вид

$$x_m = \frac{\omega_c}{\tau_\phi^{-1} + D(\pi m / d)^2}, \text{ где } m = 0, 1, 2, \dots, \omega_c = \frac{4eBD}{\hbar}.$$

Выражение (6) было использовано для описания отрицательного магнитосопротивления в исследованных пленках.

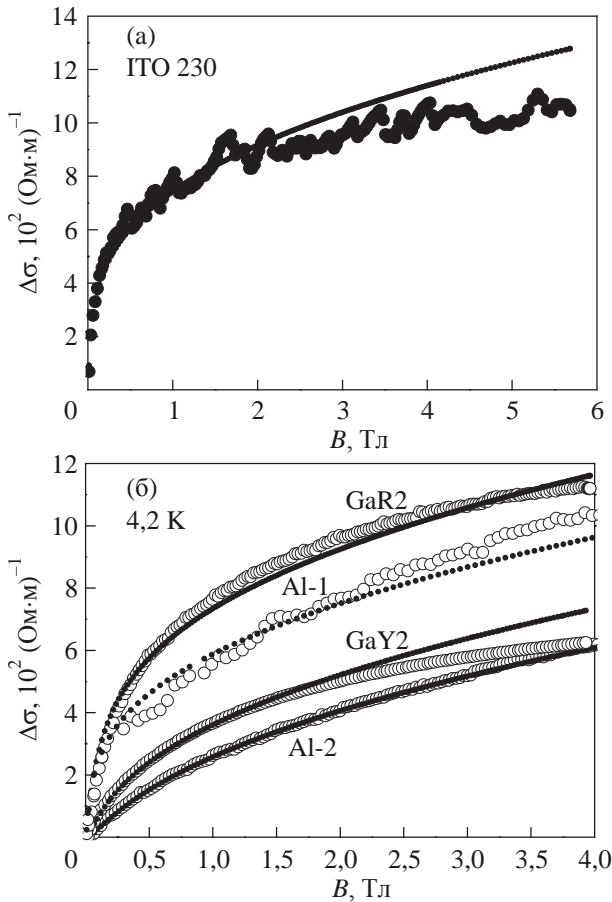


Рис. 9. Результат аппроксимации выражением (6) экспериментальных данных магнитопроводимости пленки ITO 230 ($L_\phi = 320$ нм) (а) и пленок GaR2 ($L_\phi = 187$ нм), Al-1 ($L_\phi = 275$ нм), GaY2 ($L_\phi = 99$ нм), Al-2 ($L_\phi = 70$ нм) (б).

На рис. 9 показан результат аппроксимации экспериментальных данных формулой (6) для пленок ITO 230 (а) и GaR2, GaY2, Al-1, Al-2 (б). Приведенные значения параметра аппроксимации L_ϕ соответствуют промежуточной размерности пленок по отношению к теории слабой локализации.

В пленках ITO 230 и GaY2 теоретические кривые идут несколько выше экспериментальных, что может быть следствием вклада электрон-электронного взаимодействия, которое не было учтено в данных расчетах. Величина параметра аппроксимации ($L_\phi = 320$ нм) для пленки ITO 230 согласуется со значением ($L_\phi = 360$ нм), полученным в работе [19], в которой для анализа магнитосопротивления пленки ITO230 применено асимптотическое выражение для квантовой поправки к проводимости для квази-2D систем [23].

На рис. 10 представлена температурная зависимость магнитопроводимости пленок GaR2 (а) и GaY2 (б) и их аппроксимация формулой (6). Значения параметра аппроксимации (L_ϕ), приведенные на рисунке, соответствуют промежуточной и изменяющейся под действием магнитного поля размерности пленок.

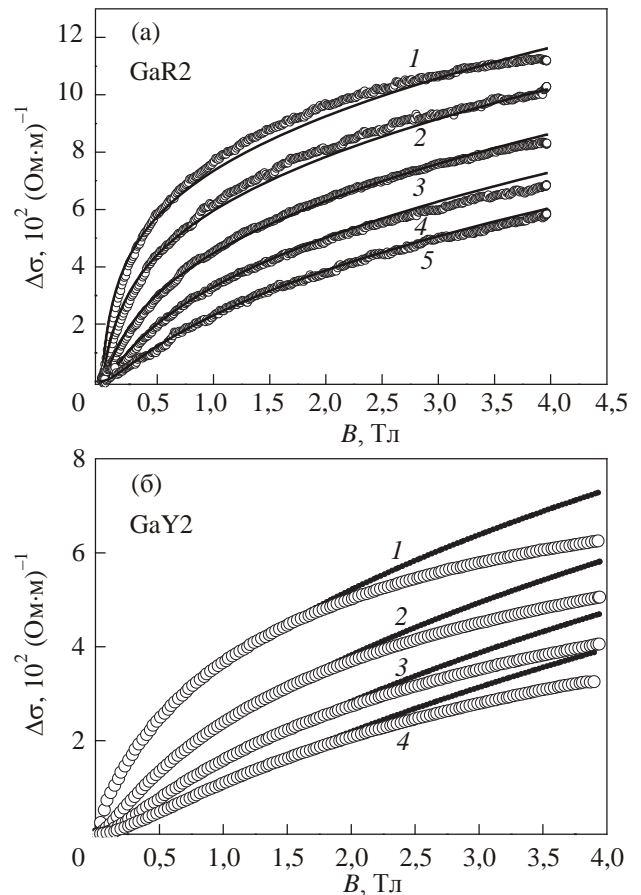


Рис. 10. Результат аппроксимации выражением (6) температурной зависимости магнитопроводимости пленок GaR2 (а): 4,2 К, $L_\phi = 187$ нм (1); 7 К, $L_\phi = 132$ нм (2); 12 К, $L_\phi = 90$ нм (3); 18 К, $L_\phi = 62$ нм (4); 27 К, $L_\phi = 48$ нм (5), и GaY2 (б): 4,2 К, $L_\phi = 99$ нм (1); 9 К, $L_\phi = 60$ нм (2); 14 К, $L_\phi = 42$ нм (3); 20 К, $L_\phi = 33$ нм (4).

Теоретические кривые для магнитопроводимости пленки GaY2 идут несколько выше, чем экспериментальные, что свидетельствует в пользу предположения, что этот эффект может быть связан с вкладом электрон-электронного взаимодействия, который не был учтен при расчетах.

Прыжковый перенос электронов в пленках ZnO:Ga, ZnO:Co и ИТО

Анализ температурных зависимостей сопротивления пленок ZnO:Ga и ZnO:Co, синтезированных методом ХОГФ в условиях пирогидролиза, а также пленок ZnO, осажденных на монокристаллические подложки, показывает, что температурные зависимости сопротивления данных пленок описываются законом Мотта [25] в широком диапазоне температур. Это видно на рис. 11, 12, где представлены зависимости от обратной температуры в степени 1/4 логарифма сопротивления пленок ZnO:Ga и ZnO:Co, синтезированных в условиях пирогидролиза, и пленок ZnO, осажденных в окислительных условиях на MAO подложки. Такая температурная зависимость сопротивления соответствует прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка.

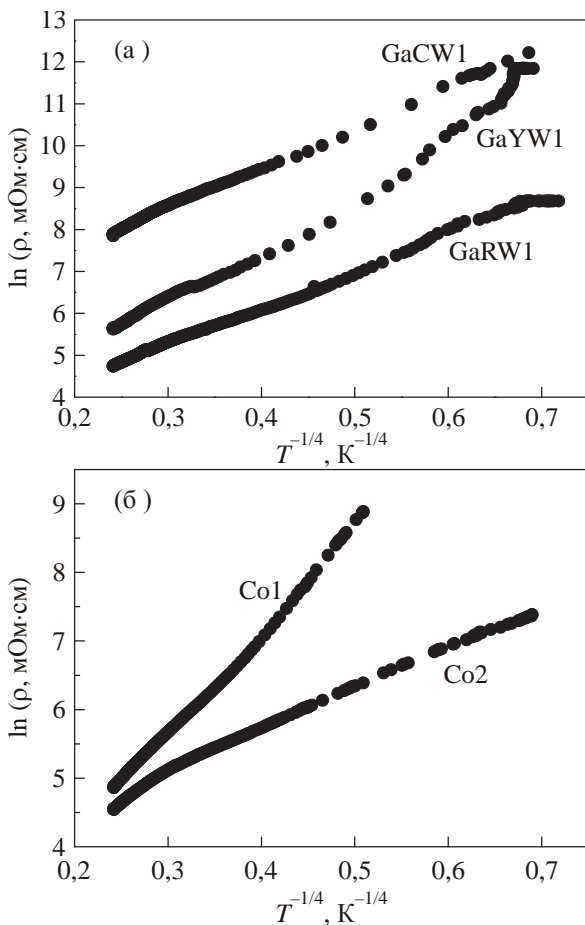


Рис. 11. Зависимость логарифма сопротивления от температуры в степени $-1/4$ для пленок ZnO:Ga (а) и ZnO:Co (б).

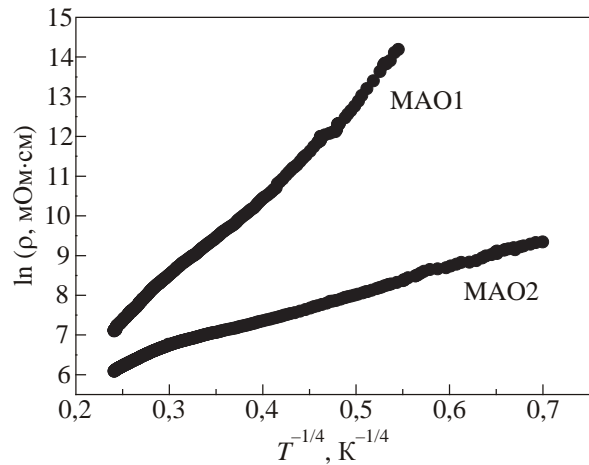


Рис. 12. Зависимость логарифма сопротивления от температуры в степени $-1/4$ для пленок ZnO, осажденных в окислительных условиях на MAO подложки.

В достаточно сильных магнитных полях для пленок ZnO:Ga, осажденных в условиях пирогидролиза, наблюдалось положительное магнитосопротивление (рис. 13). Положительное магнитосопротивление при прыжковой проводимости обычно связывают с уменьшением радиуса локализации волновой функции электронов в магнитном поле [25]. Анализ положительного магнитосопротивления этого типа дал возможность получить оценки радиуса локализации и плотности локализованных электронных состояний на уровне Ферми, которые приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных в табл. 3 данных, радиус локализации электронных состояний заметно превышает радиус мелких доноров (1,3 нм) в ZnO и слабо зависит от содержания Ga, что указывает на то, что локализация обусловлена структурным беспорядком.

В слабых магнитных полях в ряде пленок, для которых наблюдается закон Мотта, магнитосопротивление отрицательно. Такое отрицательное магнитосопротив-

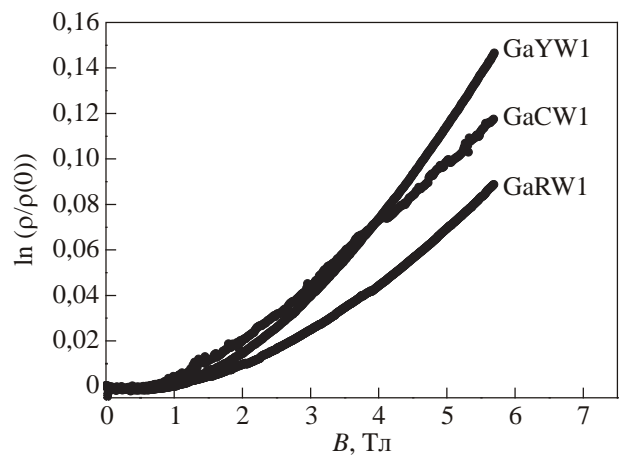


Рис. 13. Магнитосопротивление пленок, для которых наблюдался закон Мотта при 4,2 К.

Таблица 3. Радиус локализации и плотность состояний на уровне Ферми, определенные из температурных зависимостей сопротивления и магнитосопротивления пленок с прыжковым механизмом проводимости

Пленка	$g(E_F), 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$r_{\text{loc}}, \text{ нм}$
GaCW1	7,1	7,3
GaRW1	4,2	5,5
GaYW1	13	6,9

ление связывают с интерференционными квантовыми эффектами [26].

Отрицательное магнитосопротивление наблюдалось также для пленки ИТО, полученной магнетронным распылением металлической мишени в условиях недостатка кислорода. Температурная зависимость сопротивления данной пленки описывалась законом Шкловского–Эфроса для прыжковой проводимости при наличии кулоновской щели в плотности состояний [25]. При вращении этой пленки в магнитном поле магнитосопротивление меняло знак, что указывает на квазидвумерность данной пленки по отношению к интерференционным эффектам (рис. 14).

Кроме того, отрицательное магнитосопротивление наблюдалось в ряде пленок ZnO и ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях. Критерий Иоффе–Регеля для данных пленок не выполнен. Однако температурная зависимость сопротивления для данных пленок слабая и описывается скорее степенным законом, чем законом Мотта. Вероятнее всего, проводимость этих пленок определяется совокупностью зонного и прыжкового механизмов переноса.

В пленках ZnO:Co наблюдалось положительное магнитосопротивление особого вида — магнитосопротивление насыщается или переходит в отрицательное в сильных магнитных полях (рис. 15). При повышении температуры величина данного магнитосопротивления уменьшалась. В последних теоретических публикациях

данное магнитосопротивление при прыжковом переносе электронов связывают с обменным взаимодействием между электронами проводимости и магнитной примесью, которое приводит к уменьшению плотности локализованных состояний в магнитном поле [14].

Используя выражение (7), можно оценить радиус локализации электронов [14]:

$$r_{\text{loc}} = \left(\frac{dE_c / dx}{yx^{0,5} N^{1,5}} \right)^{2/9},$$

где $y = -\alpha J \gamma_1 / (2\gamma_2)$, γ_1, γ_2 — безразмерные параметры, которые получаются из линейной аппроксимации экспериментальных данных соответствующим выражением, представленным в работе [14], α — константа обменного взаимодействия, J — орбитальный момент количества движения, dE_c / dx — изменение положения дна зоны проводимости при изменении концентрации примеси, x — концентрация атомов магнитной примеси (Co), N — концентрация вещества, атомы которого при легировании замещают атомы примеси (Zn).

Для образца RW2 соответствующая оценка с использованием данных о влиянии Co на энергию электронов в ZnO [27] дает значение радиуса локализации 1,2 нм, что близко к эффективному боровскому радиусу мелких доноров в ZnO.

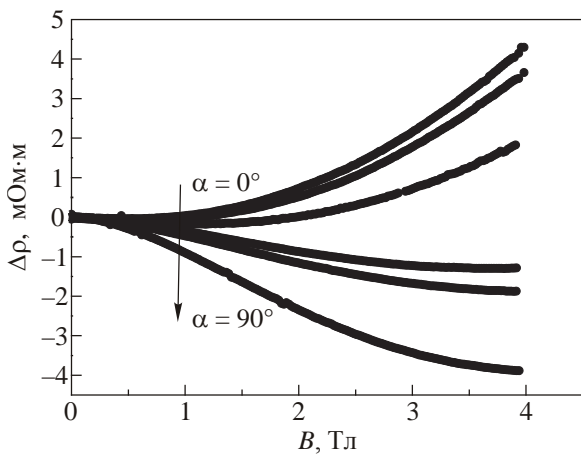


Рис. 14. Угловая зависимость магнитосопротивления пленки ИТО Оху при 4,2 К. $\alpha = 90^\circ$ — вектор магнитной индукции \mathbf{B} перпендикулярен поверхности образца.

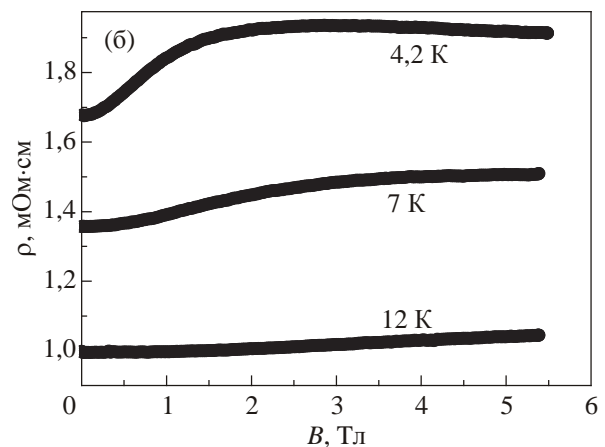
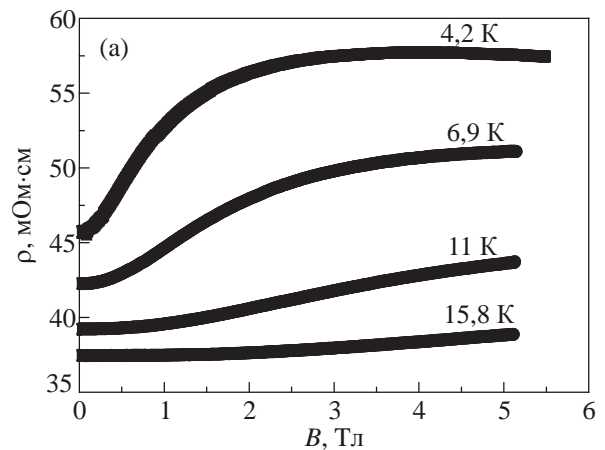


Рис. 15. Магнитосопротивление пленок CoR1 (а), CoRW2 (б) при разных температурах.

Положительное магнитосопротивление в пленках ZnO:Co, синтезированных в окислительных условиях, по форме зависимости сходно с магнитосопротивлением в пленках ZnO:Co, синтезированных в условиях пиролиза (рис. 15), что указывает на одинаковый механизм магнитосопротивления. При этом характер температурной зависимости сопротивления пленок, синтезированных в окислительных условиях, и данные измерения эффекта Холла указывают на вклад зонного переноса электронов в электропроводность. Таким образом, можно ожидать, что обменное взаимодействие между электронами проводимости и магнитной примеси должно приводить к положительному магнитосопротивлению и при зонном механизме электронного переноса.

Заключение

В результате проведенных исследований электрофизических и гальваномагнитных свойств пленок оксида цинка и оксида индия показано, что механизм переноса электронов в пленках оксида цинка изменяется от зонного к прыжковому при изменении степени кристалличности пленок и уровня легирования донорной примесью. В пленках с зонным механизмом переноса электронов наблюдается отрицательное магнитосопротивление объясняется эффектом слабой локализации электронов с учетом изменения размерности пленок в магнитном поле. Для ряда пленок с прыжковой проводимостью получены оценки радиуса локализации электронов, указывающие на то, что локализация электронных состояний обусловлена главным образом неупорядоченностью пленок. Для пленок ZnO:Co проанализировано положительное магнитосопротивление и получена оценка радиуса локализации, указывающая на то, что перенос электронов осуществляется по состояниям мелких доноров.

1. A. Janotti and C.G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.* **72**, 126501 (2009).
2. C. Klingshirn, *Chem. Phys. Chem.* **8**, 782 (2007).
3. A. Walsh, J.L.F. Da Silva, Su-H. Wei, C. Korber, A. Klein, L.F.J. Piper, Alex DeMasi, K.E. Smith, G. Panaccione, P. Torelli, D.J. Payne, A. Bourlange, and R.G. Egdell, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 167402 (2008).
4. C.G. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 1529 (2007).
5. J.K. Sheu, K.W. Shu, M.L. Lee, C.J. Tun, and G.C. Chic, *J. Electrochem. Soc.* **154** (6), H521 (2007).
6. T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *Phys. Status Solidi C* **3**, 956 (2006).
7. P.K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, and Y. Shigesato, *Thin Solid Films* **411**, 82 (2002).
8. F. Maldonado and A. Stashans, *J. Phys. Chem. Solids* **71**, 784 (2010).
9. F.O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, and M. Motoyama, *J. Appl. Phys.* **88**, 4175 (2000).

10. C. Liu, F. Yun, and H. Morkoc, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron* **16**, 555 (2005).
11. S.J. Pearton, I.E.E.E. Fellow, D.P. Norton, M.P. Ivill, A.F. Hebard, J.M. Zavada, W.M. Chen, and I.A. Buyanova, *IEEE Trans. Electron Devices* **54**, 1040 (2007).
12. Q. Xu, L. Hartmann, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, R. Schmidt-Grund, C. Sturm, D. Spemann, and M. Grundmann, *J. Appl. Phys.* **101**, 063918 (2007).
13. S. Yan, J.P. Liu, L.M. Mei, Y.F. Tian, H.Q. Song, Y.X. Chen, and G.L. Liu, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 10469 (2006).
14. A.V. Nenashev, F. Jansson, M. Wiemer, S. Petznick, P.J. Klar, and M. Hetterich, *Phys. Rev. B* **88**, 115210 (2013).
15. A.R. Kaul, O.Yu. Gorbenko, A.N. Botev, and L.I. Burova, *Superlattices Microstruct.* **38**, 272 (2005).
16. L.I. Burova, S.V. Samollenkov, M. Fonin, E. Biegger, Y. Dedkov, E.A. Ganshina, O.Yu. Gorbenko, U. Ruediger, and A.R. Kaul, *Thin Solid Films* **515**, 8490 (2007).
17. L.I. Burova, N.S. Perov, A.S. Semisalova, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, V.V. Roddatis, A.L. Vasiliev, and A.R. Kaul, *Thin Solid Films* **520**, 4580 (2012).
18. В.Г. Кытин, В.А. Кульбачинский, Д.С. Глебов, Л.И. Бурова, А.Р. Кауль, О.В. Реукова, *ЖЭТФ* **138**, 255 (2010).
19. V.G. Kytin, V.A. Kulbachinskii, O.V. Reukova, Y.M. Galperin, T.H. Johansen, S. Diplas, and A.G. Ulyashin, *Appl. Phys. A* **114**, 957 (2014).
20. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
21. B.L. Altshuler and A.G. Aronov, *Electron-Electron Interaction in Disordered Systems*, Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol. 10, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1985).
22. Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов, А.И. Ларкин, Д.Е. Хмельнитский, *ЖЭТФ* **81**, 768 (1981).
23. Т.А. Polyanskaya and Yu.V. Shmartsev, *Semiconductors* **23**, 3 (1989).
24. J. Rammer, *Quantum Field Theory of Non-Equilibrium States*, Cambridge University Press, New York (2007).
25. B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1984).
26. E. Medina and M. Kahar, *Phys. Rev. B* **46**, 9984 (1992).
27. J.H. Kim, H. Kim, S.G. Yoon, and W.K. Choo, *Solid State Commun.* **131**, 677 (2004).

Electron transport, low-temperature electrical and galvanomagnetic properties of zinc oxide and indium oxide films

V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, O.V. Reukova, L.I. Burova, A.R. Kaul, and A.G. Ulyashin

The electrophysical and galvanomagnetic properties of undoped and doped zinc oxide films with gallium, aluminum and cobalt, and indium oxide films

doped with tin were investigated in wide temperature and magnetic field ranges. It was shown that the decrease of the film crystallinity caused by the method of film synthesis led to a change of the electron transport type from the band electron transport to the hopping electron one. The effective dimensionality crossover initiated by magnetic field in the films with the band type of electron transport was studied. The values of localization radius and density of states at the Fermi level of the films with the hopping mechanism of transport was evaluated.

PACS: **73.61.-r** Electrical properties of specific thin films;

73.50.-h Electronic transport phenomena in thin films;

72.15.Rn Localization effects (Anderson or weak localization);

73.50.Jt Galvanomagnetic and other magnetotransport effects (including thermomagnetic effects).

Keywords: weak localization, positive magnetoresistance in ZnO:Co, hopping conductivity, thin films ZnO, ITO.