

А. А. ХАРЧЕНКО, Ю. А. БУМАЙ, А. И. ГУМАРОВ (РОССИЯ), М. Г. ЛУКАШЕВИЧ,
В. И. НУЖДИН (РОССИЯ), Р. И. ХАЙБУЛЛИН (РОССИЯ), В. Б. ОДЖАЕВ

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ЦИНКА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ КОБАЛЬТА

Монокристаллические пластины оксида цинка имплантированы ионами кобальта с энергией 40 кэВ в интервале доз $(0,5-1,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотности ионного тока $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ с целью модификации электронно-транспортных и магнитных характеристик. При дозе имплантации $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ обнаружен неомтовский переход диэлектрик – металл, вызванный образованием перколяционного проводящего кластера из металлических включений. При диэлектрическом режиме проводимости магнетизм модифицированного слоя обусловлен формированием магнитного упорядочения в потенциальных ямах флуктуаций дна зоны проводимости из-за сильного $s-d$ -взаимодействия электронов с атомами кобальта, в то время как на металлической стороне перехода – образованием проводящего ферромагнитного кластера. Обнаружена корреляция коэрцитивных сил петель гистерезиса намагниченности и магниторезистивного эффекта на металлической стороне перехода.

Ключевые слова: оксид цинка; ионная имплантация; кобальт; переход диэлектрик – металл; намагниченность.

Implantation of 40 keV Co^+ ions with fluences $(0,5-1,5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at ion current density of $4 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ into the monocrystalline ZnO substrates in order to modify electron-transport and magnetic properties has been performed. Transition from insulating to metallic regime of conduction due to the formation of a conductive percolation cluster of metallic inclusions at fluence $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ has been observed. On the dielectric side of the insulator to metal transition magnetism of the modified layer is caused by the formation of magnetic ordering in the potential wells of the conductivity band relief owing to a strong $s-d$ -interaction of the electrons with cobalt atoms. On the metallic side of transition it appears due to the formation of a ferromagnetic percolation cluster. Correlation between coercive forces of the magnetic hysteresis loops and magnetoresistive effect has been found on the metallic side of the insulator to metal transition.

Key words: zinc oxide; ion implantation; cobalt; insulator to metal transition; magnetization.

В последние два десятилетия наблюдается устойчивый и всевозрастающий интерес к синтезу и исследованию материалов, сочетающих в себе свойства полупроводников с магнитным упорядочением. Оксид цинка – один из самых многообещающих материалов такого рода, так как является прозрачным, прозрачным в видимом диапазоне полупроводником, легирование которого переходными металлами позволяет получать материал с температурой Кюри выше комнатной [1, 2]. В связи с этим следует ожидать его широкого применения не только в устройствах спинтроники, основанных на спин-зависимых процессах туннелирования или рассеяния электронов, но и в устройствах магнитооптической записи и хранения информации. Магнитные характеристики такого материала могут определяться магнитным взаимодействием между атомами введенных переходных элементов, образованием магнитных полюсов [3], $s-d$ -взаимодействием электронов, находящихся в ямах, обусловленных флуктуацией зон проводимости с атомами переходных металлов [4], а также выпадением переходных элементов в отдельную фазу [5]. Ионная имплантация является эффективным методом введения как немагнитных, так и магнитных примесей в полупроводниковые материалы. Однако при этом в имплантируемой матрице создается огромное число дефектов, которые приводят к изменению механизма переноса носителей заряда, что не может не сказываться на формировании магнитного упорядочения в такой системе.

Ранее нами обнаружен переход диэлектрик – металл и знакопеременный магниторезистивный эффект на диэлектрической стороне перехода [6], обусловленный не прыжковым/туннельным механизмами переноса, а сильным $s-d$ -взаимодействием, и отрицательное магнитосопротивление с наличием гистерезисных явлений на металлической стороне перехода. В данной работе мы акцентируем внимание на нахождении корреляции между электрическими и магнитными характеристиками оксида цинка, имплантированного ионами кобальта.

Методика эксперимента

Объемные кристаллы оксида цинка были имплантированы ионами кобальта Co^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $(0,5-1,5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Методика имплантации и приготовления образцов для электрических измерений представлена в [6]. Температурные зависимости сопротивления и эффекта Холла на постоянном токе изучены в интервале температур 300–2,5 К. Измерение электрических характеристик проводилось в слабом магнитном поле на линейном участке вольт-амперной характеристики. Частотные зависимости импеданса измерены при $T = 300 \text{ К}$ в частотном диапазоне 20 Гц – 1 МГц с использованием измерителя иммитанса E7-20. Температурные зависимости намагниченности измерялись квантовым интерференционным магнитометром SQUID в режиме охлаждения образца без магнитного поля (ZFC -режим) и в магнитном поле 2 мТл (FC -режим), а петли магнитного гистерезиса измерены при $T = 5 \text{ К}$ и 300 К в магнитном поле до 5 Тл, когда магнитное поле параллельно плоскости модифицированного имплантацией слоя.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1, а показаны температурные зависимости сопротивления $R(T)$ для двух образцов оксида цинка, имплантированных дозами $5,0 \cdot 10^{16}$ и $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (кривые 1 и 2). Видно, что сопротивление

с понижением температуры увеличивается, а наиболее резкое увеличение наблюдается в области температур меньше 30 К. Увеличение дозы имплантации (кривая 2) приводит к увеличению сопротивления модифицированного слоя и к значительно большему его изменению в области низких температур, что является следствием большего разупорядочения и увеличения степени компенсации модифицированного слоя с ростом дозы имплантации.

Температурные зависимости сопротивления неупорядоченных электронных систем обычно описываются с помощью выражения Мотта $R = R_0 \exp(T_0/T)^p$ [9, 10], которое в зависимости от p позволяет описать размерно-зависимый прыжковый перенос электронов по локальным центрам в слабо- ($p = 1/4$; $1/3$; $1/2$) [11] и сильнолегированных компенсированных полупроводниках ($p = 1/2$) [10], а также туннелирование электронов между проводящими включениями, разделенными туннельно-прозрачным барьером ($p = 1/2$) [12]. Температурная зависимость сопротивления в масштабе $\ln R - (1/T)$ (вставка на рис. 1, а) имеет два наклона, а именно: 9 и 14 мэВ в высокотемпературной и 0,4 и 0,5 мэВ в низкотемпературной области для первой и второй доз имплантации соответственно. В высокотемпературной области величины наклонов много меньше как теоретической, так и экспериментальной величины энергии ионизации мелкого донора в оксиде цинка [13]. Это позволяет связать первый наклон с активацией электронов с уровня Ферми на уровень протекания, а низкотемпературный наклон – с туннелированием электронов через флуктуационные барьеры дна зоны проводимости вследствие сильной разупорядоченности модифицированного слоя.

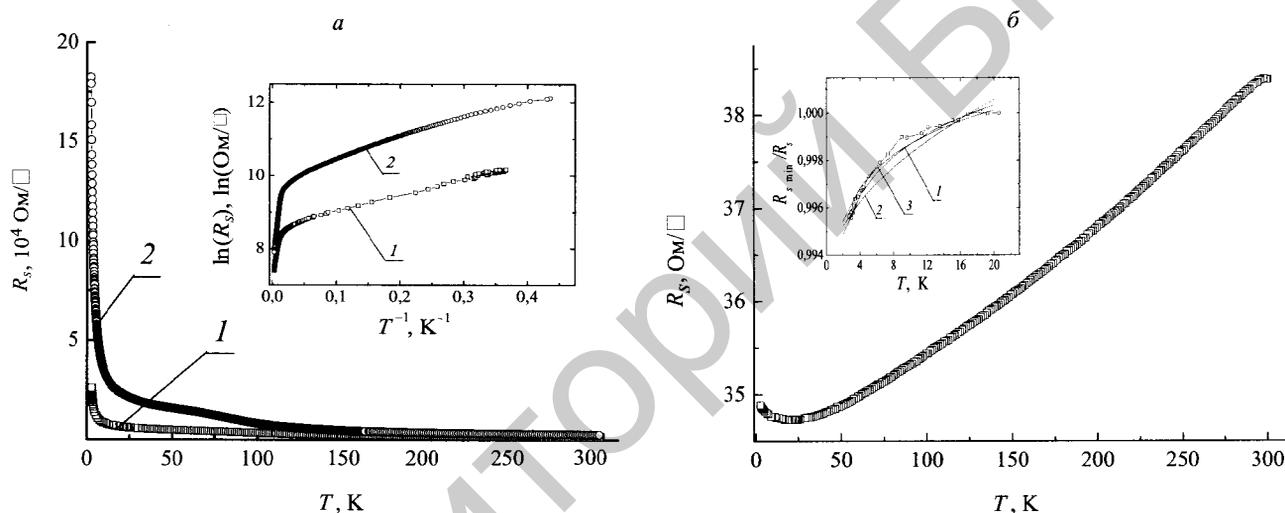


Рис. 1. Температурная зависимость сопротивления оксида цинка, имплантированного ионами Co^+ :
 $a - D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$; 1 – 5; 2 – 10. На вставке показаны зависимости $\ln(R/R_{300}) - 1/T$,
 $b - D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. На вставке температурная зависимость
 проводимости при $T < T_m$ и ее интерполяция зависимостями:
 1 – $\sigma_0 + A(T/T_0)^{1/2}$; 2 – $\sigma_0 + B \ln(T/T_0)$; 3 – $\sigma_0 + A(T/T_0)^{1/2} + B \ln(T/T_0)$

Следует отметить, что наилучшее спрямление температурных зависимостей $\ln R (1/T)^p$ в достаточно широком температурном интервале наблюдается при использовании $p = 1/2$. Близкая величина $p = 5/11$ характерна для сильнолегированных и компенсированных полупроводников [10], а также предсказывается и для туннелирования электронов между проводящими кластерами, разделенными туннельно-прозрачным барьером [12].

Из вида $R(T)$ для образца, имплантированного дозой $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 1, б), можно заключить, что он находится на металлической стороне перехода диэлектрик – металл. Сопротивление модифицированного слоя уменьшается с понижением температуры и достигает минимальной величины при $T_m = 20 \text{ К}$. Дальнейшее понижение температуры приводит к его увеличению. Такой вид $R(T)$ зависимости характерен для металлического режима переноса электронов, при котором в области низких температур преобладают процессы слабой электронной локализации и/или электрон-электронного взаимодействия [14]. Таким образом, при дозе имплантации $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ происходит переход от диэлектрического к металлическому режиму переноса электронов.

Отмеченные выше увеличение сопротивления образца и энергии активации электронов с уровня Ферми на уровень протекания с увеличением дозы имплантации свидетельствуют, что переход диэлектрик-металл не является моттовским, а вызывается формированием перколяционного проводящего кластера в приповерхностном модифицированном слое. В области низких температур $T < T_m$ температурную зависимость проводимости не удастся экстраполировать отдельно в рамках квантовых поправок к проводимости для процессов слабой локализации или электрон-электронного взаимодей-

ствия [14]. Только зависимость вида $\sigma(T) = \sigma_0 + A(T/T_0)^{1/2} + B \ln(T/T_0)$, как видно из вставки на рис. 1, б, наилучшим образом согласуется с экспериментом при приблизительно равных коэффициентах A и B . Это отражает тот факт, что процессы слабой локализации (первое слагаемое) и электрон-электронного взаимодействия (второе слагаемое) в равных долях определяют электронный транспорт при $T < 20$ К.

Неактивационный механизм переноса электронов при низких температурах подтвердил и определенный по [15,16] наклон температурной зависимости локальной энергии активации, который при $T < 20$ К имеет положительный знак. Интересно отметить, что аномальный переход Андерсона наблюдался ранее при ионной имплантации полимеров [17] и, в частности, кобальта в полиимид [18], а также в кобальтосодержащих углеродных композитах, полученных методом термообработки полимерного предшественника [19].

Частотная зависимость сдвига фаз φ между током и напряжением при $T = 300$ К показана на рис. 2. Видно, что сдвиг – отрицательный для образцов, имплантированных дозой $5,0 \cdot 10^{16}$ и $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (кривые 1, 2). Оба образца показывают емкостной характер сопротивления, подтверждая диэлектрический режим проводимости. Ожидаемого изменения знака сдвига фаз на положительный для металлического режима переноса электронов (доза имплантации $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) не наблюдалось, однако величина сдвига фаз была более чем на порядок меньше и не превышала 1° (кривая 3).

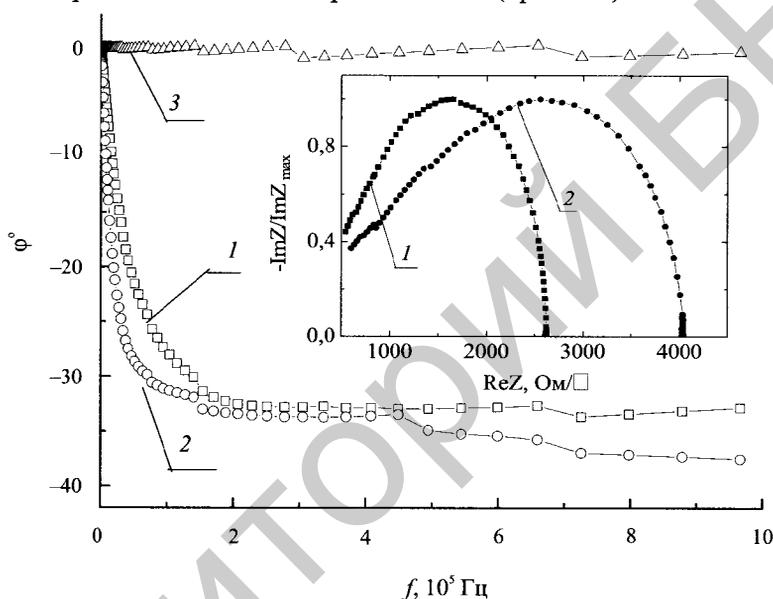


Рис. 2. Частотная зависимость сдвига фаз φ между током и напряжением при $T = 300$ К оксида цинка, имплантированного ионами Co^+ дозой $D = 10^{16} \text{ см}^{-2}$.
1 – 5; 2 – 10; 3 – 15. На вставке показаны годографы импеданса для образцов 1 и 2

На вставке рис. 2 представлены нормированные на максимальную величину годографы импеданса для образцов на диэлектрической стороне перехода. Они имеют вид почти правильного полукруга с максимумами при 77 и 33 кГц. Максимум соответствует условию $\omega\tau = 1$, где ω – угловая частота, а τ – постоянная времени (время релаксации) для структуры «проводящее включение – изолирующий слой – проводящее включение» в приближении идеального плоского конденсатора в RC-цепи [20]. Для этой модели $\tau \sim \epsilon_0 \epsilon_r / \sigma$, где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ_r – относительная диэлектрическая проницаемость, а σ является электропроводностью изолирующего слоя, постоянную времени можно рассматривать как время релаксации Максвелла, которое для первой и второй доз имплантации было равно 2,0 и 4,8 мкс соответственно.

Петли гистерезиса намагниченности при $T = 5$ К приведены на рис. 3, а. Они имеют открытый вид с коэрцитивной силой, изменяющейся в интервале B_c от 0,027 5 до 0,04 Тл. С увеличением дозы имплантации величина намагниченности насыщения и остаточная намагниченность имплантированных образцов уменьшаются. Формирование магнитного упорядочения в имплантированном ионами кобальта оксиде цинка можно объяснить двумя механизмами: 1) образование и перекрытие связанных магнитных поляронов [3] и s - d -взаимодействие электронов с атомами переходных металлов, находящихся в ямах, обусловленных флуктуацией рельефа дна зоны проводимости из-за сильной разупорядоченности модифицированного слоя [4]; 2) выпадение ферромагнитных (ZnCo , Co) и/или антиферромагнитных (CoO , ZnCoO) фаз [5].

По нашему мнению, отмеченное выше изменение магнитных свойств с увеличением дозы обуславливается постепенным переходом от первого механизма, более характерного для диэлектрического

механизма проводимости, ко второму и увеличением количества антиферромагнитных включений. При дозе $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ наряду с образованием перколяционного электропроводящего кластера, проявляющегося в явлениях транспорта и магнитотранспорта электронов, наблюдается дальнейшее уменьшение намагниченности. В этом случае в магнитное состояние образца вносит вклад ферромагнитный проводящий кластер и суперпарамагнитные и антиферромагнитные включения. Как было отмечено выше, формирование последних может быть основной причиной уменьшения намагниченности при максимальной дозе имплантации.

Результаты измерения температурных зависимостей намагниченности в режимах охлаждения образца без магнитного поля (*ZFC*) и в магнитном поле (*FC*) для доз $5,0 \cdot 10^{16}$ и $1,0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ показаны на рис. 3, б. Форма кривых *ZFC* и *FC* (кривые 1 и 2) при первой дозе имплантации, а также открытая петля гистерезиса при 300 К указывают на ферромагнитное состояние, а их разный ход свидетельствует о наличии суперпарамагнитных включений в образце. Для второй дозы имплантации вид кривой *ZFC* свидетельствует о наличии магнитных включений с двумя температурами блокировки, т. е. с бимодальным распределением магнитных включений по размеру. Можно отметить, что температура первого максимума $T \approx 60 \text{ К}$ хорошо коррелирует с температурой смены механизма переноса электронов (вставка на рис. 1, а), а второй максимум находится при температуре больше комнатной.

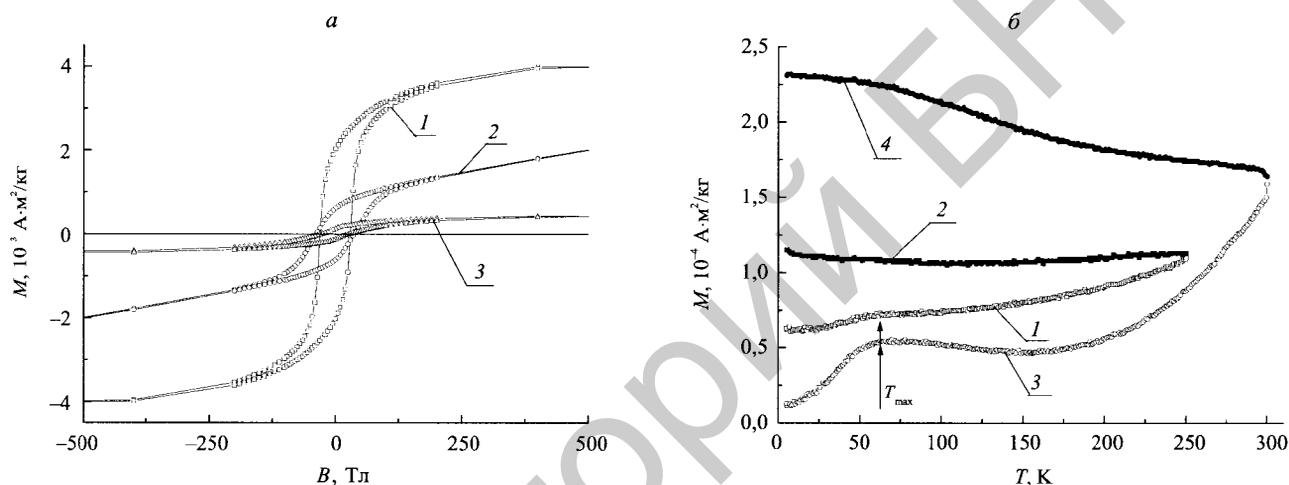


Рис. 3. Петли намагниченности оксида цинка, имплантированного ионами кобальта при $T = 4,5 \text{ К}$. Доза имплантации $D, \text{ см}^{-2}$: 1 – $5 \cdot 10^{16}$; 2 – $1 \cdot 10^{17}$; 3 – $1,5 \cdot 10^{17}$ (а); температурные зависимости намагниченности оксида цинка, имплантированного ионами кобальта дозой $D, \text{ см}^{-2}$: 1, 2 – $5 \cdot 10^{16}$; 3, 4 – $1 \cdot 10^{17}$, измеренные в режимах *ZFC* (кривые 1, 3) и *FC* (кривые 2, 4) (б)

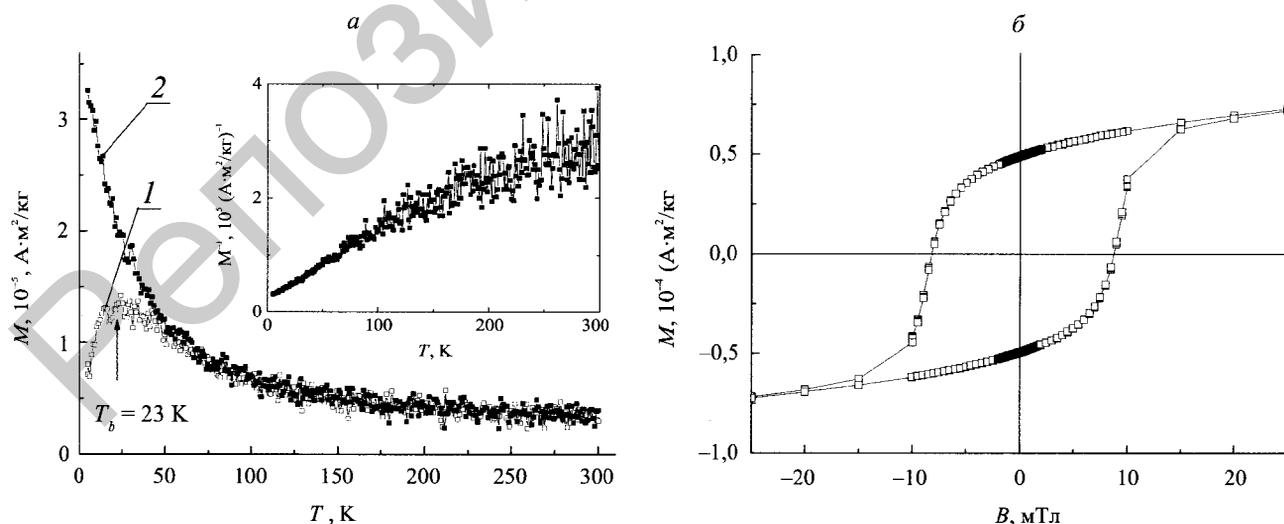


Рис. 4. Температурные зависимости (а) и петли намагниченности (б) оксида цинка, имплантированного ионами кобальта дозой $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $T = 300 \text{ К}$, измеренные в режимах *ZFC* (кривая 1) и *FC* (кривая 2)

Температурная зависимость намагниченности для дозы $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (рис. 4, а) характерна для наличия в оксиде цинка суперпарамагнитных кластеров с температурой блокировки $T_b = 23 \text{ К}$. Как видно из вставки, на которой приведена температурная зависимость обратной величины намагниченности,

при $T > T_b$ частицы являются ланжевеновскими. Проведенная оценка в предположении выпадения второй фазы в виде кластеров кобальта показала, что их средний диаметр составляет около 3 нм. В то же время асимптотическое стремление температурной зависимости намагниченности при увеличении температуры к остаточному значению указывает на формирование ферромагнитного упорядочения, что коррелирует с переходом диэлектрик – металл при образовании проводящего кластера. Кроме того, наличие ферромагнитного упорядочения в образце подтверждается открытой петлей гистерезиса с коэрцитивной силой 0,01 Тл при температуре 300 К, показанной на рис. 4, б. Как известно, при $T > T_b$ формирующиеся суперпарамагнитные частицы не могут повлиять на величину коэрцитивной силы.

В заключение отметим, что для металлического режима переноса электронов наблюдается достаточно хорошая корреляция величин коэрцитивной силы, определенных из петель магнитного гистерезиса и магниторезистивного эффекта [6]. Так, коэрцитивная сила при $T = 5$ К из петли магнитного гистерезиса $B_c = 0,024$ Тл, а из петли гистерезиса магниторезистивного эффекта при $T = 2,5$ К $B_c = 0,027$ Тл, что с учетом температурной зависимости коэрцитивной силы [21, 22] достаточно хорошо совпадает.

Таким образом, в имплантированном ионами кобальта оксиде цинка при пороговой дозе имплантации $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² наблюдается немоттовский переход диэлектрик – металл, который обусловлен образованием перколяционного проводящего кластера из металлических включений. Магнитное состояние модифицированного слоя при диэлектрическом режиме проводимости обусловлено формированием магнитного упорядочения в потенциальных ямах флуктуаций дна зоны проводимости из-за сильного *s-d*-взаимодействия электронов с атомами кобальта, в то время как для металлического режима – образованием проводящего ферромагнитного кластера. Наблюдается корреляция коэрцитивных сил петель гистерезиса намагниченности и магниторезистивного эффекта на металлической стороне перехода диэлектрик – металл.

Работа выполнена в рамках договора о сотрудничестве между БГУ и Рурским (г. Бохум, Германия) университетом. Авторы выражают благодарность профессору А. Вику, докторам Д. Шваркову и А. Людвиг (Рурский университет) за помощь при изготовлении структур Ван-дер-Пау и проведении измерений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors // SCIENCE. 2000. Vol. 287. P. 1019–1022.
2. Ip K., Frazier R. M., Heo Y. W., Norton D. P., Abernathy C. R., Pearton S. J., Kelly J., Rairigh R., Hebard A. F., Zavada J. M., Wilson R. G. Ferromagnetism in Mn- and Co-implanted ZnO nanorods // J. Vac. Sci. Technol. B. 2003. Vol. 21 (4). P. 1476–1481.
3. Chou H., Lin C. P., Huang J. C. A., Hsu H. S. Magnetic coupling and electric conduction in oxide diluted magnetic semiconductors // Physical review B. 2003. Vol. 77. P. 245210.
4. Кривоглаз М. А. Флуктуонные состояния электронов // УФН. 1973. Т. 111, вып. 4. С. 617–654.
5. Potzger K., Shengqiang Zhou, Qingyu Xu, Shalimov A., Groetzschel R., Schmidt H., Mücklich A., Helm M., Fassbender J. Ferromagnetic structurally disordered ZnO implanted with Co ions // Appl. Phys. Lett. 2008. Vol. 93. P. 232504.
6. Харченко А. А., Лукашевич М. Г. Магниторезистивный эффект в оксиде цинка, имплантированном ионами кобальта // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2013. № 3. С. 34–38.
7. Particle interactions with matter [Electronic resource] / ed. James F. Ziegler. U.S.N.A. Annapolis, MD, USA. Mode of access: <http://www.srim.org/> (date of access: 30.10.2013).
8. Vander Pauw L. I. A method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape // Philips. Res. Report. 1958. Vol. 13, № 1. P. 1–9.
9. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2 т. М., 1982. Т. 2.
10. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М., 1979.
11. Шкловский Б. И. Прыжковая проводимость сильнолегированных полупроводников // ФТП. 1973. Т. 7, № 1. С. 112–118.
12. Sheng P., Abeles B., Arie Y. Hopping conductivity in granular metals // Phys. Rev. Lett. 1973. Vol. 31, № 1. P. 44–47.
13. Ozquz U., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A. A comprehensive review of ZnO materials and devices // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 041301.
14. Bergman G. Weak localization in thin films // Physics Reports (Review Section of Physics Letters). 1984. Vol. 107, № 1. P. 1–58.
15. Heines A., Rosenbaum R., Heines A., Karpovski M., Pilosof M., Witcomb M. Conductivity of weakly insulating amorphous nickel – silicon films below the metal – insulator transition // Phys. Stat. Sol (B). 1998. Vol. 205. P. 237–240.
16. Забродский А. Г., Зиновьева К. Н. Низкотемпературная проводимость и переход металл – диэлектрик в компенсированном германии // ЖЭТФ. 1984. Т. 59, № 3. С. 727–742.
17. Du G., Burns A., Prigodin V. N., Wang C. S., Joo J., Epstein A. J. Anomalous Anderson transition in carbonized ion – implanted polymer *p*-phenylenebenzobisoxazole // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 61, № 15. P. 10142–10148.
18. Popok V., Lukashovich M., Lukashovich S., Khaibulin R., Bazarov V. Charge carrier transport in polyimide with Co nanoparticles formed by ion implantation // Surface Science. 2004. Vol. 566–568. P. 327–331.

19. Башмаков И. А., Доросинец В. А., Лукашевич М. Г., Мазаник А. А., Тихонова Т. Ф., Скрипка Д. А. Получение и электрофизические свойства кобальтосодержащих углеродных волокон // ФТТ. 2002. Т. 44, № 9. С. 1614–1621.

20. Barsukov E., MacDonald J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. Hoboken, 2005.

21. Bean C. P., Livingston J. D. Superparamagnetism // J. Appl. Phys. 1959. Vol. 30, № 4. P. 120S.

22. Pfeiffer H. Determination of anisotropy field distribution in particle assemblies taking into account thermal fluctuations // Phys. Stat. Sol. 1990. Vol. 118, № 1. P. 295.

Поступила в редакцию 26.12.13.

Андрей Андреевич Харченко – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники. Научный руководитель – М. Г. Лукашевич.

Юрий Александрович Бумай – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры теоретической и экспериментальной физики.

Амир Ильдусович Гумаров – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Лаборатории радиационной физики Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН.

Михаил Григорьевич Лукашевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Владимир Иванович Нурдин – научный сотрудник Лаборатории радиационной физики КФТИ им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН.

Рустам Ильдусович Хайбуллин – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Лаборатории радиационной физики КФТИ им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН.

Владимир Борисович Оджаев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники.