

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Максимова Ольга Владимировна

Влияние легирования и условий осаждения на локализацию и перенос электронов в тонких плёнках оксида цинка и оксида индия

Специальность 01.04.09

Физика низких температур

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физ.-мат. наук
В.Г. Кытин

Москва-2015

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Структура, электронные, электрофизические и гальваномагнитные свойства ZnO, ZnO:Ga, ZnO:Co, In ₂ O ₃ , In ₂ O ₃ :Sn	10
1.1. Кристаллическая и электронная структура ZnO и In ₂ O ₃	10
1.1.1. Кристаллическая структура ZnO, ZnO:Ga, ZnO:Co	10
1.1.2 Кристаллическая структура In ₂ O ₃ и In ₂ O ₃ :Sn	15
1.1.3 Зонная структура ZnO и In ₂ O ₃	18
1.2. Влияние легирования на проводящие свойства пленок ZnO и In ₂ O ₃	23
1.3. Подвижность и механизмы рассеяния в n-ZnO и n-In ₂ O ₃	25
1.4. Прыжковая проводимость в пленках ZnO и In ₂ O ₃	31
1.5. Квантовые поправки к проводимости в пленках ZnO и In ₂ O ₃ n-типа при низких температурах	44
1.6. Механизмы релаксации фазы волновой функции в тонких пленках n-ZnO и n-In ₂ O ₃	53
Выводы Главы 1	60
Глава 2 Методика синтеза и характеристики исследованных образцов	63
2.1 Методика синтеза пленок ZnO:Ga и ZnO:Co	63
2.2 Структура и морфология поверхности пленок ZnO:Ga	65
2.3 Структура и морфология поверхности пленок ZnO:Co	68
2.4 Магнитные свойства пленок ZnO:Co	71
2.5 Методика синтеза пленок In ₂ O ₃ :Sn	72
2.6 Характеристики и морфология поверхности пленок In ₂ O ₃ :Sn	73
2.7 Методика исследования электрофизических и гальвано-магнитных свойств	76
2.8 Оценка погрешности измерений	77
Глава 3 Слабая локализация электронов в тонких пленках ZnO:Ga и In ₂ O ₃ :Sn	78
3.1 Температурные зависимости сопротивления пленок ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и In ₂ O ₃ :Sn, полученных распылением оксидных мишеней	78
3.2 Эффект Холла, концентрации и подвижности электронов в пленках ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и In ₂ O ₃ :Sn, полученных распылением оксидных мишеней	79

3.3 Магнетосопротивление пленок ZnO:Ga и In ₂ O ₃ :Sn с металлическим типом проводимости	81
3.4 Выражение для магнетосопротивления пленок, обусловленного слабой локализацией, в условиях изменения эффективной размерности электронной системы	84
3.5 Анализ магнетосопротивления тонких пленок ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и пленок In ₂ O ₃ :Sn, осажденных распылением оксидных мишеней	90
3.6 Анализ температурной зависимости времени релаксации фазы волновой функции электронов в пленках ZnO:Ga и In ₂ O ₃ :Sn	94
Глава 4 Влияние легирования кобальтом на проводимость и гальваномагнитные свойства пленок ZnO	100
4.1 Температурная зависимость сопротивления и эффект Холла в пленках ZnO:Co	100
4.2 Положительное магнетосопротивление в пленках ZnO:Co	105
Глава 5 Особенности прыжковой проводимости в пленках ZnO:Ga и In ₂ O ₃ :Sn	112
5.1 Температурные зависимости сопротивления и магнетосопротивление плёнок ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза	112
5.2 Электрофизические и гальваномагнитные свойства пленок In ₂ O ₃ :Sn, синтезированных в условиях дефицита кислорода	115
Основные результаты и выводы	120
Список литературы	122
Основные обозначения и сокращения	131
Благодарности	132

Введение

Актуальность

Оксиды цинка и индия, являясь широкозонными полупроводниками, обладают необычным сочетанием свойств — прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения и высокой электропроводностью. Такое сочетание свойств обеспечивается большой шириной запрещённой зоны и относительно такой концентрацией подвижных носителей заряда, что плазменная частота находится в инфракрасной области спектра. Несмотря на сходство с другими широкозонными полупроводниками оксиды металлов имеют ряд особенностей. Во многих случаях можно считать, что кристаллическая решётка оксидов металлов состоит из катионов металла и анионов кислорода. Из-за этого такие дефекты, как вакансии и междуузельные атомы, являются заряженными и электрически активными, то есть проявляют донорные или акцепторные свойства. Предполагается что такие дефекты, а также границы кристаллитов в оксидах металлов значительно влияют на перенос заряда и электропроводность. При этом механизмы этого влияния остаются во многом невыясненными. Несмотря на большое внимание со стороны научного сообщества к исследованию оксидов металлов, природа многих экспериментально наблюдаемых особенностей электрофизических и гальваномагнитных свойств остается до конца неясной.

Это утверждение в особенности справедливо по отношению к тонким плёнкам, в которых помимо дефектов существенную роль может играть размерность системы электронов по отношению к тем или иным явлениям. Например, в некоторых работах сообщалось о наблюдении при низких температурах отрицательного магнетосопротивления в легированных донорной примесью плёнках оксида цинка. Данный эффект был интерпретирован в рамках явления слабой локализации. При этом типичная толщина исследуемых пленок оксида цинка и индия такова, что под действием магнитного поля и изменения температуры должно происходить изменение размерности системы электронов по отношению к явлению слабой локализации. Обсуждение такого изменения размерности отсутствует в доступной литературе. В то же время его изучение важно как для описания наблюдаемых гальваномагнитных свойств, так для определения времени и изучения механизмов релаксации фазы волновой функции электронов, которое является важнейшим параметром в теории Ферми-жидкости и определяет применимость концепции квазичастиц при описании электронов проводимости.

Известно, что электропроводность плёнок оксидов цинка и индия существенно зависит от условий их синтеза. При этом значения электропроводности, представленные в литературе,

изменяются от типичных для вырожденных полупроводников с зонным механизмом проводимости до очень малых, характерных для изоляторов с активационной или прыжковой проводимостью. Это указывает на то, что при определённом уровне дефектности в плёнках оксида цинка может происходить локализация подвижных носителей заряда. Вместе с тем механизмы этой локализации и параметры локализованных электронных состояний остаются малоизученными, в то время как их понимание важно для получения плёнок с более высокой подвижностью электронов и высокой прозрачностью.

Модификация электрофизических свойств проводящих плёнок достигается не только изменением условий синтеза, но и легированием. Так, для увеличения концентрации электронов, оксид цинка легируют элементами III группы. Недавно были опубликованы данные, показывающие, что в плёнках ZnO:Ga концентрация электронов может превышать 10^{21} см⁻³. Это максимальное значение концентрации электронов в оксиде цинка, достигнутое к настоящему времени.

Значительное количество современных работ посвящено изучению проводящих оксидов металлов, легированных магнитными примесями. В частности, активно исследуются плёнки оксида цинка, легированные марганцем и кобальтом. Магнитная примесь заметно влияет на проводящие свойства плёнок, особенно при низких температурах. Наиболее ярким проявлением этого влияния является наблюдение необычного магнетосопротивления при низких температурах. Величина наблюдаемого магнетосопротивления достигает сотен процентов. При этом магнетосопротивление может изменять знак при изменении магнитного поля и температуры. Общепринятая интерпретация данного эффекта в настоящее время отсутствует. В тоже время объяснение наблюдаемого магнеторезистивного эффекта важно для выяснения механизмов влияния магнитной примеси на перенос электронов и получения тонких плёнок с необычными гальвано-магнитными свойствами.

Цель и задачи работы

Целью работы являлось изучение влияния условий осаждения и легирования галлием и кобальтом на механизмы переноса и локализацию электронов в тонких плёнках оксидов цинка и индия.

В рамках поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Анализ механизмов низкотемпературной электропроводности в плёнках оксида цинка, легированного галлием, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы;
2. Изучение влияния примеси кобальта на электропроводность и гальвано-магнитные свойства плёнок оксида цинка при низких температурах (до 4,2К);

3. Определение механизмов проводимости и исследование влияния условий синтеза на проводящие свойства пленок оксида индия, легированного оловом, полученных методом магнетронного распыления.

4. Расчет в рамках диффузионного приближения магнетосопротивления, обусловленного явлением слабой локализации, в пленках произвольной толщины.

Научная новизна работы

Проанализировано влияние легирования галлием на электропроводность, концентрацию и подвижность электронов в эпитаксиальных плёнках оксида цинка, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы в окислительных условиях.

В плёнках оксида цинка, легированного галлием, синтезированных в условиях пирогидролиза, исследована температурная зависимость сопротивления и магнетосопротивления. Из анализа температурной зависимости сопротивления и магнетосопротивления получены значения радиуса локализации электронных состояний и плотности электронных состояний на уровне Ферми.

При низких температурах исследовано отрицательное магнетосопротивление в плёнках оксида цинка, легированного галлием, и в пленках оксида индия, легированного оловом. Получены температурные зависимости времени релаксации фазы волновой функции электронов. Проведено сравнение полученных зависимостей с теоретическими зависимостями для электрон-электронного и электрон-фононного механизма релаксации фазы.

Проведен анализ положительного магнетосопротивления плёнок оксида цинка, легированного кобальтом, в рамках модели, учитывающей обменное взаимодействие электронов, участвующих в проводимости, с d -электронами кобальта, а также случайное распределение атомов кобальта. Получено значение радиуса локализации электронных состояний, близкое к радиусу мелких доноров в ZnO.

В рамках диффузионного приближения получено выражение, описывающее магнетосопротивление тонких плёнок вырожденных полупроводников, обусловленное явлением слабой локализации, действительное при изменении размерности плёнок по отношению к явлению слабой локализации под действием магнитного поля и температуры.

Научная и практическая значимость работы

Научная ценность работы заключается в том, что представленные в работе данные получены при исследовании пленок легированных оксидов цинка и индия, являющихся

широкозонными полупроводниками и обладающими необычным сочетанием свойств — прозрачностью в видимом диапазоне электромагнитного излучения и высокой подвижностью электронов. При исследованиях определялись зависимости электрофизических и гальваномагнитных свойств пленок оксида цинка, легированного галлием и кобальтом, и пленок оксида индия, легированного оловом, от содержания легирующей примеси в широком диапазоне температур от 4,2 до 295К и магнитных полей до 6 Тл, при этом учитывались методы и параметры синтеза исследуемых пленок.

Так, в результате выполнения работы установлено, что при легировании галлием концентрация и подвижность электронов в плёнках ZnO:Ga, осаждённых из газовой фазы в окислительных условиях, достигает максимального значения при содержании галлия близком к 7 ат.%, При таком содержании галлия преобладает зонный механизм электропроводности. Установлено, что в поликристаллических плёнках ZnO:Ga, осаждённых в условиях пирогидролиза, наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Обнаружено, что в плёнках оксида цинка, легированного кобальтом, при низких температурах наблюдается аномальное положительное магнетосопротивление, величина которого увеличивается при увеличении содержания Co. Получено выражение для квантовой поправки к проводимости, обусловленной слабой локализацией, действительное для плёнок произвольной толщины при изменении магнитного поля и температуры. Полученные в работе результаты могут иметь практическое применение при решении задач по повышению электропроводности плёнок оксида цинка, легированного галлием, кобальтом и оксида индия, легированного оловом.

На защиту выносятся следующие положения

При легировании галлием электропроводность плёнок ZnO:Ga, осаждённых из газовой фазы в окислительных условиях, и подвижность электронов в них достигает максимального значения при содержании галлия близком к 7 ат.%. При таком содержании галлия преобладает зонный механизм электропроводности, а статистика электронов вырождена при температурах до 295 К.

В поликристаллических плёнках ZnO:Ga, осаждённых в условиях пирогидролиза, в диапазоне температур 4,2-295К наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При увеличении содержания галлия плотность локализованных электронных состояний на уровне Ферми увеличивается, а радиус локализации состояний изменяется слабо.

Отрицательное магнетосопротивление в исследованных плёнках оксида цинка, легированного галлием, синтезированных в окислительных условиях, и пленках оксида индия,

легированного оловом, синтезированных из оксидных мишеней, может быть описано полученным в работе выражением для магнетосопротивления, обусловленного слабой локализацией, действительным при изменении размерности пленки по отношению к явлению слабой локализации под действием магнитного поля.

Температурные зависимости времени релаксации фазы волновой функции электронов, полученные при аппроксимации отрицательного магнетосопротивления плёнок оксида цинка, легированного галлием, и оксида индия, легированного оловом, описываются степенными функциями с показателем степени, соответствующим электрон-электронному механизму релаксации фазы. При этом экспериментальные значения времени релаксации фазы волновой функции в несколько раз меньше теоретических для электрон-электронного и электрон-фононного механизмов релаксации.

Положительное магнетосопротивление в плёнках оксида цинка, легированного кобальтом, с прыжковым механизмом проводимости может быть, в ограниченном интервале магнитных полей, объяснено уменьшением плотности электронных состояний на уровне Ферми в магнитном поле вследствие обменного взаимодействия между электронами проводимости и случайно расположенными атомами кобальта. Полученное из анализа магнетосопротивления значение радиуса локализации электронных состояний близко к радиусу мелких доноров в ZnO.

Достоверность и надёжность результатов

Основные результаты и выводы диссертации получены в результате анализа экспериментальных данных. Экспериментальные данные получены на достаточном количестве исследованных образцов. Достоверность полученных экспериментальных данных подтверждается их воспроизводимостью и использованием надежных и проверенных методик. Анализ экспериментальных данных проводился на основе большого количества литературных данных с использованием современных моделей и теоретических подходов. Всё перечисленное подтверждает достоверность полученных результатов и выводов диссертации

Апробация работы

Результаты диссертации представлялись на следующих Международных и Российских конференциях: 1) 35 Собрание по физике низких температур, Черноголовка, 2009; 2) 7 Курчатовская молодежная научная школа, РНЦ "Курчатовский институт", 2009; 3) International Conference of functional materials, Partenit, 2009; 4) 36 Собрание по физике низких температур, Санкт-Петербург, 2012; 5) XIX Международная зимняя школа по физике полупроводников,

Екатеринбург, 2012; 6) XX Международная зимняя школа по физике полупроводников, Екатеринбург, 2014; 7) Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, 2014; 8) 27th International Conference on Low Temperature Physics, Buenos-Aires, Argentina, 2014; 9) 5th International Symposium on Transparent Conductive Materials, Patanias, Greece, 2014; 10), Российская конференция по физике и астрономии Санкт-Петербург, 2014.

Публикации и личный вклад автора

Результаты диссертации опубликованы в 5 статьях в реферируемых журналах, в 2-х трудах и 14 тезисах конференций.

Автором внесен основной творческий вклад в диссертацию. Экспериментальные данные по исследованию электрофизических и гальвано-магнитных свойств плёнок оксида цинка, легированного кобальтом и галлием, и пленок оксида индия, легированного оловом, представленные в диссертации, получены автором лично. Анализ и систематизация экспериментальных данных проведены непосредственно автором диссертации.

Глава 1 Структура, электронные, электрофизические и гальваномагнитные свойства ZnO, ZnO:Ga, ZnO:Co, In₂O₃, In₂O₃:Sn

1.1 Кристаллическая и электронная структура ZnO и In₂O₃

1.1.1 Кристаллическая структура ZnO, ZnO:Ga, ZnO:Co

Оксид цинка является полупроводником группы A^{II}B^{VI}. Существует три кристаллические модификации структуры оксида цинка - вюрцит, сфалерит (тип цинковая обманка) и галит (тип каменная соль). Стабильной кристаллической структурой оксида цинка при нормальных условиях является вюрцит (рисунок 1.1) [1] В работе [2] предсказывается, что оксид цинка должен переходить из структуры типа каменной соли (галита) в структуру типа хлорида цезия (CsCl) (объемоцентрированная кубическая кристаллическая структура) при давлении порядка 260 ГПа. Структура вюрцита имеет гексагональную элементарную ячейку, в которой атомы цинка находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода. Параметры решетки оксида цинка $a=3.250 \text{ \AA}$, $c=5.206 \text{ \AA}$ [3].

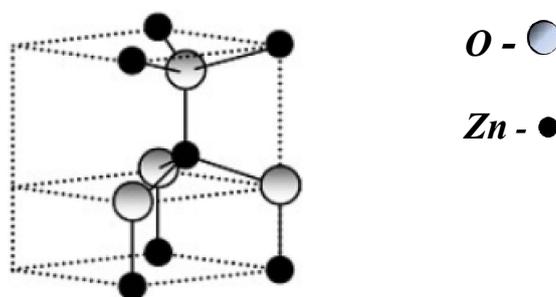


Рисунок 1.1 Кристаллическая решетка ZnO типа вюрцит [1]

На практике оксид цинка наиболее часто используют в виде плёнок толщиной от десятков до сотен нанометров. В зависимости от типа подложки и условий осаждения постоянные решётки в плёнках могут несколько отличаться от постоянных решетки в объёмных кристаллах [1].

Согласно экспериментальным данным, ZnO является полупроводником с электронным типом проводимости. Концентрация электронов при комнатной температуре в легированном ZnO составляет порядка 10^{16} см^{-3} , что в литературе объясняют наличием собственных точечных дефектов и примесей [2]. К точечным дефектам в ZnO, в частности, относят вакансии

кислорода, междуузельный цинк, междуузельный кислород.

На рисунке 1.2 показаны, рассчитанные в работе [4] зависимости энергии образования вакансии кислорода в ZnO.

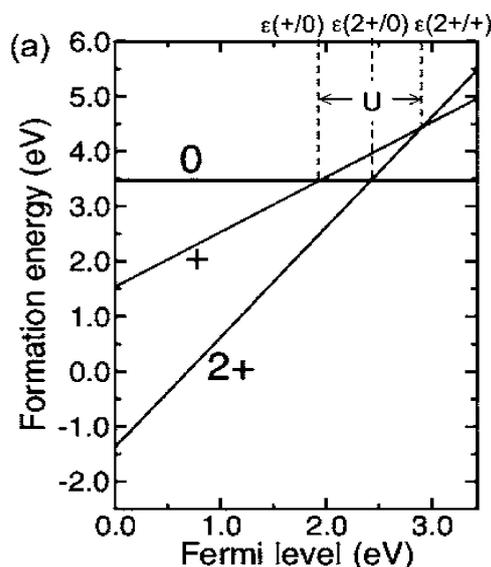


Рисунок 1.2 Энергия образования вакансии кислорода в различных зарядовых состояниях, в условиях избытка цинка [4]

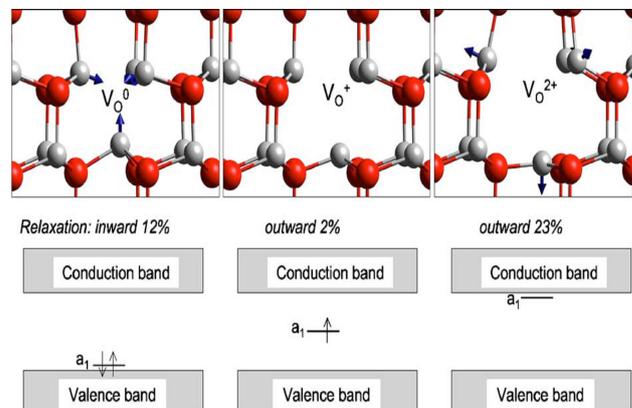
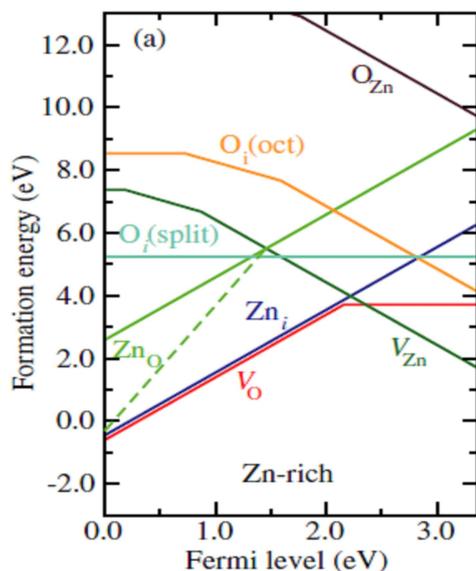


Рисунок 1.3 Вакансия кислорода в решетке ZnO и положение соответствующего энергетического уровня в запрещенной зоне [4]

Согласно существующим теоретическим расчетам при положении уровня Ферми вблизи потолка валентной зоны наиболее стабильными являются вакансии кислорода в зарядовом состоянии 2^+ . В условиях n-типа проводимости при положении уровня Ферми вблизи дна зоны проводимости стабильным является нейтральное зарядовое состояние вакансии кислорода. Порог перехода (V^{2+}/V^0) лежит на ~ 1 эВ ниже дна зоны проводимости, поэтому вакансии кислорода не могут поставлять электроны в зону проводимости при комнатной температуре (рисунок 1.2). Вакансии кислорода в зарядовом состоянии 2^+ обладают высокой энергией образования и формируют глубокие донорные уровни в запрещенной зоне на 0,5-0,8 эВ выше потолка валентной зоны (рисунок 1.3). Таким образом, вакансии кислорода вероятнее всего не являются основным источником собственной электронной проводимости в ZnO [5-6], что также подтверждается экспериментально [7].

Междуузельный цинк может играть роль мелкого донора в ZnO. В вюрците междуузельный Zn обычно находится в октаэдрическом окружении трех атомов Zn и трех атомов O. Стабильным зарядовым состоянием междуузельного Zn является состояние 2^+ . Однако даже в условиях высокой концентрации Zn междуузельный цинк имеет высокую энергию образования в ZnO n-типа, когда уровень Ферми расположен вблизи дна зоны

проводимости (рисунок 1.4), поэтому в ZnO n-типа данный тип дефектов присутствует в малых концентрациях и не может быть основным источником электронов в ZnO n-типа [7].



O_{Zn} – O на позиции Zn
 $O_i(oct)$ – междуузельный O в октоэдрическом окружении
 $O_i(split)$ – междуузельный O и один из ближайших атомов O вместе занимают позицию в кристаллической решетке
 Zn_O – Zn на позиции O
 Zn_i – междуузельный Zn
 V_{Zn} – вакансия Zn
 V_O – вакансия O

Рисунок 1.4 Энергия образования собственных дефектов в ZnO в зависимости от положения уровня Ферми в условиях избытка Zn [7]

К собственным дефектам в оксиде цинка также относят вакансии цинка. Появление вакансии цинка влечет за собой разрыв связей с четырьмя атомами кислорода, вследствие чего образуются двукратно заполненное состояние в валентной зоне и три частично заполненных состояния в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны. Данный вид дефектов имеет низкую энергию образования в ZnO n-типа и является дефектом акцепторного типа [7]. Другие собственные дефекты такие как междуузельный кислород, цинк в позиции кислорода и кислород в позиции Zn имеют высокую энергию образования поэтому в равновесных условиях не формируются в большом количестве в ZnO (рисунок 1.4) [7]. Согласно теоретическим и экспериментальным исследованиям водород является мелким донором в ZnO [8] [9-11]. В ZnO водород присутствует только в состоянии H^{+i} , встраиваясь в междуузелия или замещая атом кислорода (рисунок 1.5). В работе [11] показано, что междуузельный водород встраивается в решетку вюрцита ZnO в состоянии H^+ и формирует комплексы H-O, и действует, как эффективный донор. Формирующиеся донорные O-H комплексы нестабильны и разрушаются в течение нескольких месяцев при комнатной температуре [8]. Возможность замещения водородом кислорода объясняет наблюдающуюся зависимость проводимости от давления кислорода, эффект, который на данный момент в основном связывают с изменением концентрации вакансий кислорода [7]. Энергия образования состояния H^+ мала (рисунок 1.6), поэтому водород может присутствовать в значительных концентрациях в ZnO [7].

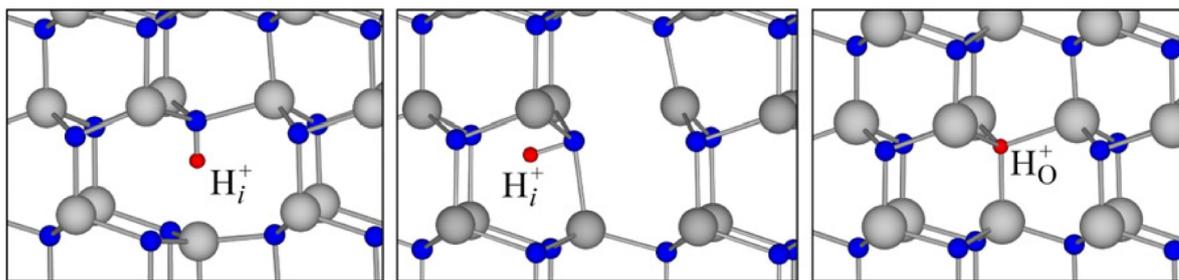


Рисунок 1.5 Возможные позиции внедренного водорода в решетке ZnO [7]

На рисунке 1.6 показана зависимость энергии образования дефектов H^+ , H^- , H^0 , H_2 (показаны наиболее низкоэнергетические состояния для каждого валентного состояния) от энергии Ферми, рассчитанные из первых принципов с использованием метода функционала плотности в приближении локальной плотности, отнесенные к энергии свободной молекулы H_2 . Энергия Ферми отсчитана от максимума валентной зоны. На рисунке 1.6 показаны рассчитанное ($E_{g\text{теор}} = 1.91$ эВ) и экспериментальное ($E_{g\text{эксп}} = 3.4$ эВ) значение ширины запрещенной зоны ZnO. Из рисунка 1.6 следует, что для экспериментального значения ширины запрещенной зоны наименьшей энергией образования обладают дефекты H^+ [11].

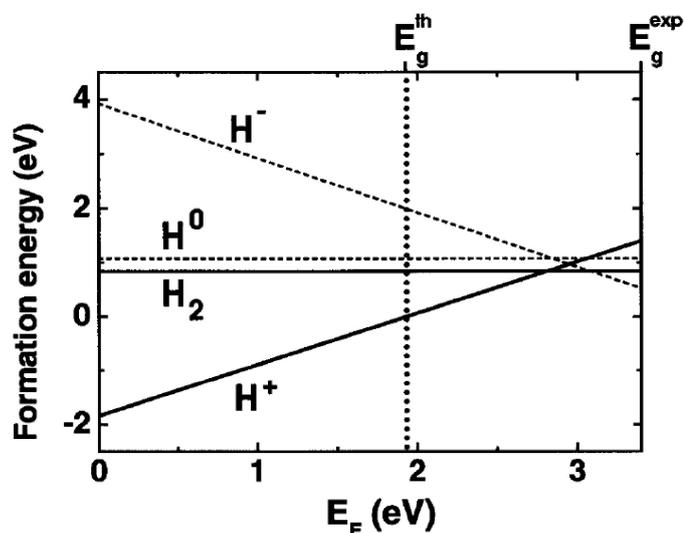


Рисунок 1.6 Энергии образования междуузельного водорода в ZnO

Высокие значения электропроводности и подвижности носителей заряда были достигнуты легированием плёнок оксида цинка атомами трехвалентных металлов – галлием, алюминием, индием. В работе [12] методом рентгеновской дифракции исследовалась структура пленок ZnO с концентрацией Ga 1-9 ат.%, синтезированных методами магнетронного распыления и спрей-пиролиза. В рентгеновских спектрах наблюдались только пики, соответствующие ZnO со структурой вюрцита, при этом пики соответствующих Zn, Ga, Ga_2O_3

или другим фазам не наблюдались, а, значит, Ga, встраиваясь в решетку ZnO, замещает Zn или внедряется в междуузелия. В работах [12-13] увеличение концентрации Ga в пленках ZnO сопровождалось ростом постоянной решетки (рисунок 1.7). Ковалентный радиус Ga меньше, чем соответствующий параметр Zn, и замещение атомами галлия цинка приводило бы к уменьшению постоянной решетки, поэтому увеличение постоянной решетки авторы объяснили внедрением Ga в междуузелия. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Ga в ZnO находится в химическом состоянии 3^+ (рисунок 1.8) [14], значит, он является донором. В работе [15] из анализа спектров рентгеновского поглощения вблизи (XANES) и вдали края поглощения (EXAFS) были оценены длины связей в ZnO:Ga. Было получено, что атомы Ga в ZnO могут находиться в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении, значит, атомы Ga при легировании могут замещать атомы Zn и встраиваться в междуузелия. В совокупности с данными о зарядовом состоянии это указывает на то, что Ga является донором. Встраивание Ga в междуузелия также может объяснять тот факт, что часть Ga при легировании остается электрически неактивной [15].

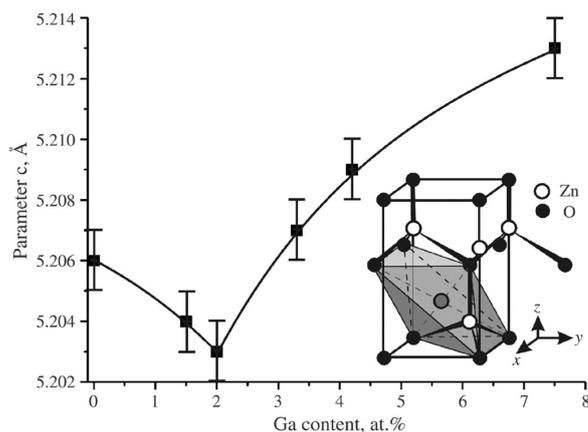


Рисунок 1.7 Зависимость постоянной решетки от содержания Ga в ZnO [13]

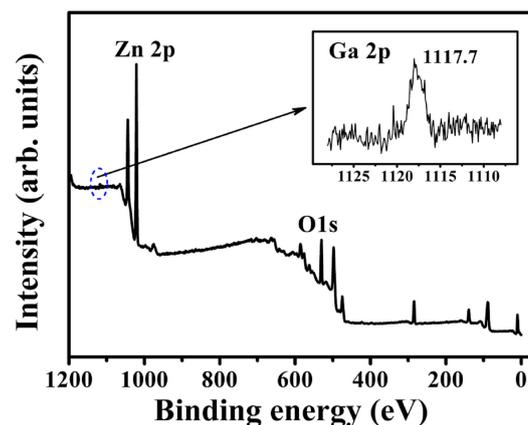


Рисунок 1.8 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленки ZnO:Ga [14]

Свойства оксида цинка могут быть существенно модифицированы и при легировании элементами, не обладающими донорными или акцепторными свойствами. В частности, легирование элементами с ненулевым магнитным моментом, например ионами кобальта, влияет как на магнитные, так и на гальваномагнитные свойства ZnO. При легировании ZnO атомами кобальта, кобальт внедряется в решетку ZnO, замещая атомы Zn, что следует из анализа спектра рентгеновского поглощения и тонкой структуры спектра рентгеновского поглощения [16-17]. На рисунке 1.9 представлены спектры рентгеновского поглощения

$Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, CoO (Co^{2+}), $LiCoO_2$ (Co^{3+}), в которых атом Co расположен в октаэдрическом окружении, а также теоретически рассчитанный спектр для Co в состоянии 2^+ . Из анализа полученных спектров авторы работы заключили, что в решетке ZnO ион Co находится в химическом состоянии Co^{2+} .

В работе [18] были исследованы пленки $ZnO:Co$, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы, содержание Co изменялось от 0 до 50 ат. %.

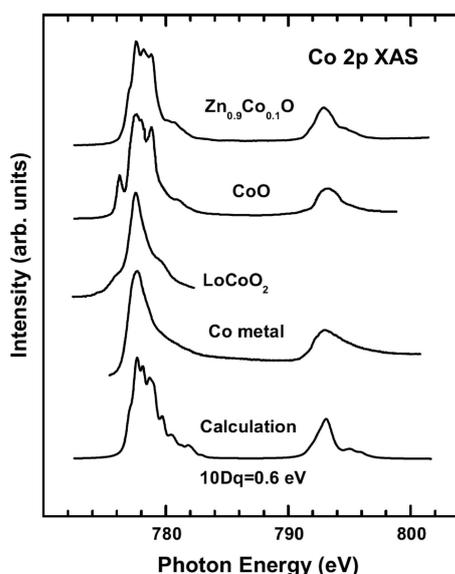


Рисунок 1.9 Спектры рентгеновского поглощения в $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$, в CoO (Co^{2+}), в $LiCoO_2$ (Co^{3+}), в Co и расчет для Co^{2+} [16]

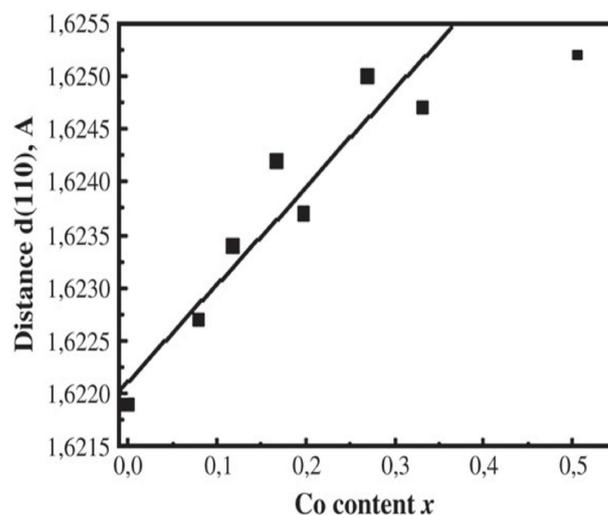


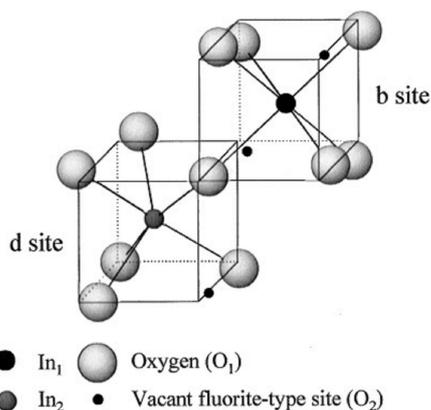
Рисунок 1.10 Зависимость постоянной решетки в $ZnO:Co$ от содержания Co [18]

В рентгеновских дифрактограммах наблюдались только рефлексы, соответствующие структуре вюрцита. Увеличение постоянной решетки при увеличении содержания Co более 2 ат. % (рисунок 1.10) в работе объяснялось встраиванием части атомов Co в междуузелия, где он расположен в октаэдрическом окружении, так как ковалентные радиусы Co и Zn в тетраэдрическом окружении близки и составляют 0.72 и 0.74 [16], соответственно, а радиус Co в октаэдрическом окружении равен 1.04 [18].

1.1.2 Кристаллическая структура In_2O_3 и $In_2O_3:Sn$

Оксид индия кристаллизуется в кубическую структуру типа биксбита. В элементарной ячейке располагается 80 атомов (16 формульных единиц на элементарную ячейку), из которых 32 позиции заняты катионами индия. Индий может находиться в двух неэквивалентных подрешетках типа b и d (рисунок 1.11). В обеих подрешетках ионы индия расположены в

центре деформированного куба, в шести вершинах которого расположены атомы кислорода, а оставшиеся две не заполнены. Однако в b подрешетке вакансии кислорода расположены вдоль пространственной диагонали куба, а в d подрешетке в вершинах вдоль диагонали грани куба. 25 % катионов индия располагаются в подрешетках типа b , а оставшиеся 75 % расположены в подрешетках типа d [19- 20].



b In-O: 2.18 Å

d In-O: 2.13, 2.19, 2.23 Å

Рисунок 1.11 Подрешетки b и d в структуре In_2O_3 [20]

Согласно расчетам на основе метода функционала плотности [21-22] при легировании атомы олова должны предпочтительно замещать атомы индия в подрешетке d . При увеличении содержания олова соотношение занятых позиций в подрешетках d/b должно меняться в сторону подрешетки b . Результаты исследования пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ методами дифракции нейтронов и мессбауэровской спектроскопии, а также анализ тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, указывают на то, что атомы олова предпочтительно замещают атомы индия, находящиеся в подрешетке b [20,21, 23,25].

В работе [26] было показано, что при увеличении концентрации олова в пленке In_2O_3 величина параметра элементарной ячейки a сначала возрастает, а при дальнейшем увеличении концентрации олова начинает уменьшаться (рисунок 1.12). Подобное поведение параметра элементарной ячейки указывает на то, что олово замещает индий, находящийся в подрешетках b и d неодинаково, и это зависит от концентрации олова. Этот вывод подтверждается данными мессбауэровской спектроскопии. На рисунке 1.13 представлены результаты мессбауэровской спектроскопии для образцов $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ с различным содержанием олова [26]. Вследствие присутствия двух кристаллографически неэквивалентных положений катионов в структуре In_2O_3 , мессбауэровский спектр может быть представлен суперпозицией двух дублетов. Величины изомерного сдвига для всех образцов $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ указывают на то, что олово присутствует только в состоянии +4. Величина квадрупольного расщепления для обоих

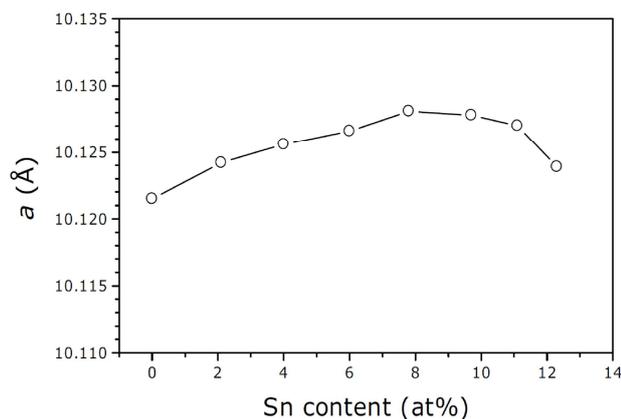


Рисунок 1.12 Величина параметра кристаллической решетки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ в зависимости от концентрации олова [26]

дублетов увеличивается при возрастании содержания олова, что говорит об изменениях в окружении олова при увеличении его концентрации. При этом меняются и площади дублетов: для образцов с концентрацией олова меньшей 7,8 ат.% - относительная площадь (A_d) дублета d больше относительной площади (A_b) дублета b ($A_d + A_b = 100\%$), что указывает на предпочтение олова замещать состояние d . При увеличении концентрации олова до 7,8 ат.% относительные площади дублетов d и b сравниваются, при дальнейшем увеличении концентрации олова A_d становится меньше, чем A_b , указывая на предпочтительное расположение олова в подрешетке b . Результаты мессбауэровской спектроскопии [26], согласуются с вычислениями из первых принципов методом функционала плотности, проведенными в [20-22].

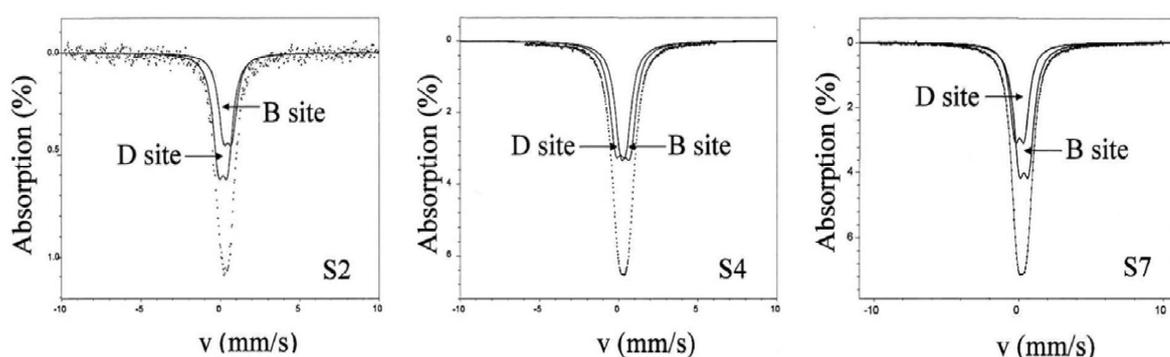


Рисунок 1.13 Мессбауэровский спектр для образцов $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ с различным содержанием олова: S2 (4 %), S4 (7.8 %), S7 (12.3 %) [26].

В работе [26] было предложено объяснение наблюдаемой зависимости параметра элементарной ячейки от концентрации олова при легировании (см. рисунок 1.12). Параметр решетки подвержен влиянию трех эффектов:

- отталкивание между катионами, которое возникает из-за эффективного заряда олова;
- внедрение междуузельного кислорода в структуру;
- формирование нейтральных кластеров, что частично экранирует окружающий заряд.

Для слаболегированных образцов определяющими являются первые два эффекта, тогда как при возрастании концентрации олова начинает доминировать третий эффект.

1.1.3 Зонная структура ZnO и In₂O₃

Первой зоной Бриллюэна для ZnO со структурой вюрцита является шестигранная призма (рисунок 1.14) [1]. Оксид цинка является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 3,43 эВ при 4.2К [6]. Максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости находятся в точке Г зоны Бриллюэна. Дно зоны проводимости образовано 4s орбиталями цинка, с центром симметрии Г₇. Потолок валентной зоны образован 2p орбиталями кислорода. Валентная зона расщеплена на три двукратно вырожденные подзоны, вследствие наличия спин- орбитального взаимодействия и кристаллического поля. На рисунке 1.15 [27] видно, что верхняя валентная зона (А) обладает симметрией относительно Г₉. Подзоны В и С расположены ниже с центром симметрии в Г₇ [28]. Согласно данным исследования спектров ультрафиолетовой и рентгеновской эмиссии энергетическая подзона, образованная 3d орбиталями Zn лежит на 7эВ ниже потолка валентной зоны, поэтому 3d орбитали цинка вероятнее всего не участвуют в образовании потолка валентной зоны [29].

На рисунке 1.15 представлена зонная структура ZnO, рассчитанная в работе [27] на основе полуэмпирического метода нелокального псевдопотенциала и локального эмпирического псевдопотенциала. Рассчитанные значения величины эффективной массы согласуются с экспериментальными данными (0,28m₀). Также при расчете воспроизводилась последовательность расположения валентных подзон, которая в ZnO имеет обратный порядок по отношению к стандартному упорядочению в зонной структуре вюрцита [27]. В работе [30] представлены расчеты зонной структуры в ZnO из первых принципов методом функционала плотности в приближении локальной плотности.

На рисунке 1.16 показан результат расчета зонной структуры и вклада в плотность состояний от орбиталей Zn и O в приближении локальной плотности при учете экранирования и обменного взаимодействия. Согласно результатам расчетов [30] валентная зона образована связывающими и разрыхляющими 2p орбиталями кислорода, зона проводимости формируется разрыхляющими Zn s-Or орбиталями. 2p состояния кислорода (тонкие линии) и s состояния Zn (толстые линии) в равной степени влияют на формирование зоны проводимости (рисунок 1.16).

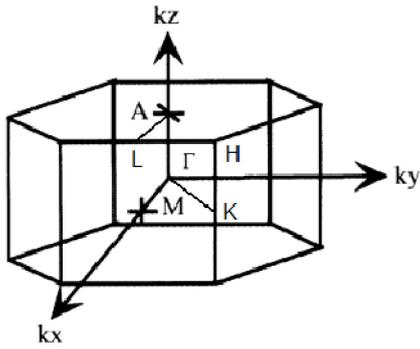


Рисунок 1.14 Первая зона Бриллюэна ZnO со структурой вюрцита

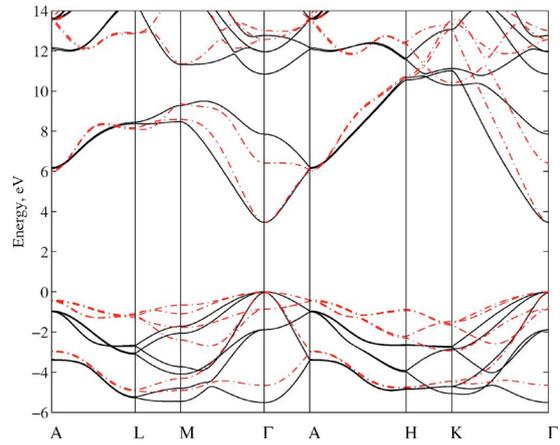


Рисунок 1.15 Расчет зонной структуры гексагонального ZnO, красные линии – метод нелокального эмпирического псевдопотенциала, черные линии – метод локального эмпирического псевдопотенциала [27]

Ширина запрещенной зоны определяется Zn_s-O_p взаимодействием. Рассчитанная в работе [30] величина запрещенной зоны составляла 3.1-3.6 эВ, что согласуется с экспериментальными данными. Величина эффективной массы, полученная при расчетах в [30], ($0,35m_e$) несколько отличается от экспериментального значения ($0.28m_e$).

В работе [31] был проведен расчет зонной структуры ZnO на основе теории функционала плотности и одночастичной функции Грина с учетом экранированного кулоновского взаимодействия. На рисунке 1.17 показаны результаты расчета и спектры рентгеновского поглощения и эмиссии. Расчет и экспериментальные спектры совмещены по главному пику

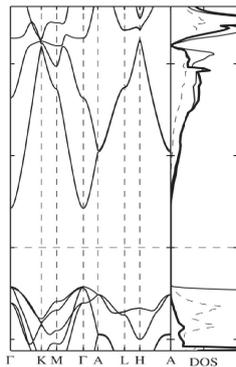


Рисунок 1.16 Расчет зонной структуры и вклада в плотность состояний от орбиталей Zn и O [30]. Тонкая линия – 2p O, толстая линия – ns Zn, пунктир – незаполненная p орбиталь Zn

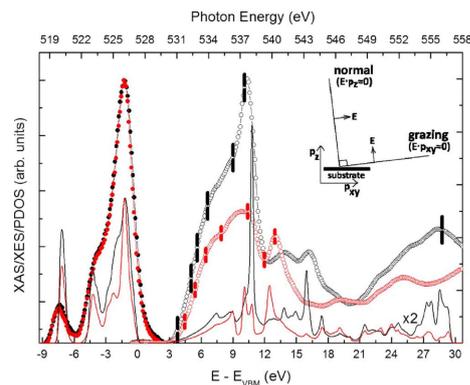


Рисунок 1.17 Результаты расчета одночастичной плотности состояний (линии) и спектры резонансного рентгеновского излучения (точки) и поглощения (круги). Черный – вклад от p_{xy} орбитали, красный – вклад от p_z орбитали O[31].

валентной зоны. Расчет хорошо согласуется с экспериментальными данными - полученное в расчете значение ширины запрещенной зоны составляет 3.2 эВ, значение пика, соответствующего орбитали Zn 3d – 2p O соответствует -7.1эВ, что согласуется с экспериментальным значением -7.4эВ.

Несмотря на широкое применение In_2O_3 в фотогальванических устройствах, жидкокристаллических дисплеях и светоизлучающих диодах [32-33], зонная структура

материалов на его основе до последнего времени оставалась спорной [34-37]. Исследования спектров оптического поглощения кристаллов In_2O_3 показали, что при энергиях 3.75 эВ наблюдается сильное оптическое поглощение. Значительно более слабое поглощение наблюдается при энергиях 2,62 эВ [38-39]. В работе [40] исследовались пленки In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, толщиной порядка 400-500 нм, полученные методом радиочастотного магнетронного напыления на подложку из кремния. В данной работе были сопоставлены положения границ валентной зоны, полученные на основе измерений стандартного рентгеновского фотоэлектронного спектра (XPS), с результатами измерений с помощью менее чувствительных к поверхностным эффектам методик – жесткой рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (HXPS) и рентгено-флуоресцентной спектроскопии (XES) (рисунок 1.18). Средняя длина свободного пробега,

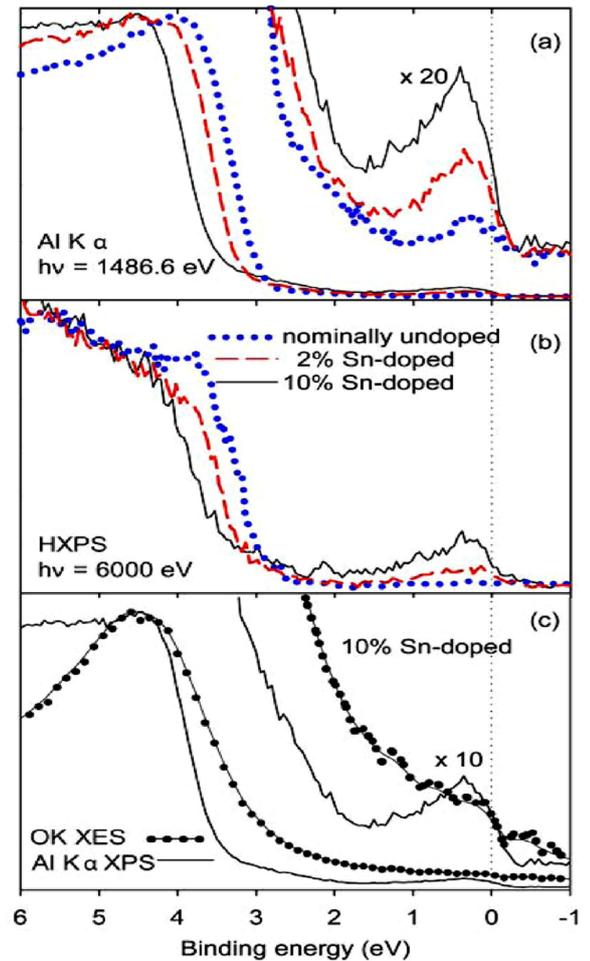


Рисунок 1.18 Рентгеновская спектроскопия пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ [40].

связанного с неупругим рассеянием валентного электрона в фотоэлектронной спектроскопии $\text{Al K}\alpha$, составляет порядка 25\AA , при возбуждении 6 кэВ величина длины свободного пробега возрастает до значений порядка 60\AA [41]. Энергии отсчитывались относительно уровня Ферми наиболее легированной оловом пленки оксида индия. В спектре XPS и в спектре HXPS граница валентной зоны для нелегированного образца лежит на 2.9 эВ ниже уровня Ферми, для образцов с содержанием олова 2 % и 10 % на 3,2 эВ и 3,5 эВ соответственно (рисунок 1.18). Это связано с тем, что энергии связи отсчитаны относительно уровня Ферми, а при увеличении легирования уровень Ферми движется вверх в зоне проводимости. Значение 2,9 эВ для границы валентной зоны в номинально нелегированном образце In_2O_3 является оценкой сверху для

величины фундаментальной запрещенной зоны из-за возможного заполнения зоны проводимости электронами от случайных донорных дефектов. Таким образом, расстояние между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны меньше, чем $3,75$ эВ. Ширина запрещенной зоны составляет менее $2,9$ эВ. Эти результаты подтверждаются теоретическими расчетами [40].

Равновесная геометрическая и электронная структура In_2O_3 была рассчитана методом функционала плотности [40] в рамках приближения, учитывающего градиент электронной плотности. На рисунке 1.19 изображена зонная структура, рассчитанная вдоль линий высокой симметрии $H (1/2, -1/2, 1/2) - \Gamma(0; 0; 0) - N(0; 0; 1/2)$. На рисунке 1.20 также показана первая зона Бриллюэна для оксида индия (обозначения точек симметрии приведено из работы [40]). Как уже было сказано, оксид индия кристаллизуется в кубическую структуру типа биксбита.

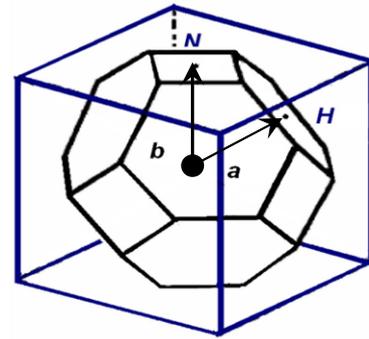
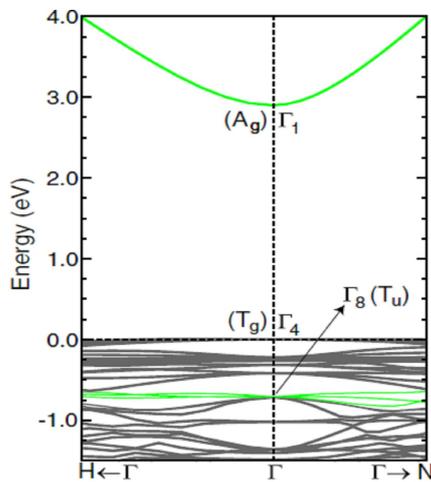


Рисунок 1.19 Зонная структура In_2O_3 [40] Рисунок 1.20 Первая зона Бриллюэна для In_2O_3

Несмотря на столь сложную структуру, первой зоной Бриллюэна для In_2O_3 является фигура, похожая на кубоктаэдр. Однако она искажена по отношению к кубоктаэдру, который является первой зоной Бриллюэна для гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки, и имеет следующие параметры: $a=0,22$, $b=0,36$, $a/b=0,61$, в то время как для ГЦК решетки $a/b=0,87$.

Согласно результатам работы [40] валентная зона образована $2p$ -орбиталями кислорода и $4d$ -орбиталями индия и трехкратно вырождена в точке Γ . Дно зоны проводимости образовано $5s$ -орбиталями индия и $2s$ -орбиталями кислорода. Так как биксбит имеет центр инверсии и электрон - дипольный оператор нечетный, оптические переходы в дипольном приближении разрешены только между двумя состояниями различной четности [40]. Эти требования симметрии дают нулевой матричный элемент для прямых оптических переходов из состояний потолка валентной зоны в дно зоны проводимости в Γ - точке, подтверждая тем самым, что

такой переход формально запрещен и может давать только слабый вклад в поглощение фотонов под влиянием колебаний решетки. И только для состояний, которые лежат на 0.81 эВ ниже потолка валентной зоны, наблюдаются переходы. В этом случае характер волновой функции в точке Γ становится полностью p -типа и оптические переходы могут существовать. Данные соображения симметрии согласуются с численными расчетами матричных элементов оптических переходов. Спектр поглощения, рассчитанный на основе этих элементов, показан на рисунке 1.21 [40].

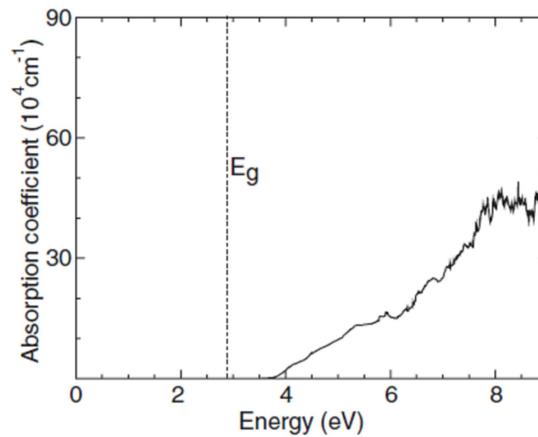


Рисунок 1.21 Спектр поглощения, рассчитанный для In_2O_3 [40]

Согласно расчетам, край оптического поглощения должен наблюдаться только при $3,7 \text{ эВ}$, после чего интенсивность возрастает при увеличении энергии фотонов, что согласуется с экспериментальными данными. Состояния в пределах 0.81 эВ от потолка валентной зоны не дают значительного вклада в поглощение фотонов в объемном кристалле при низких температурах, однако слабоинтенсивные оптические переходы с энергией менее 3.75 эВ могут происходить при нарушении локальной симметрии. Заполнение зоны проводимости электронами при легировании может вызвать переходы в окрестности гамма точки вследствие сдвига Бурштейна - Мосса. В работе [40] были исследованы амплитуды прямых оптических переходов вдоль линий $H-\Gamma-N$ с учетом сдвига Бурштейна – Мосса. Переход $\Gamma_1-\Gamma_4$ запрещен (см. рисунок 1.19), и при движении от центра зоны значительного увеличения интенсивности оптических переходов не обнаруживается. Таким образом, легирование оловом не порождает поглощение ниже собственной оптической щели, что согласуется с высокой прозрачностью в видимом диапазоне, сохраняющейся даже в сильно легированном In_2O_3 [40]. Так как в точке Γ_8 , которая расположена на 0.81 эВ ниже потолка валентной зоны и определяет ширину оптической щели, почти отсутствует дисперсия, а дно зоны проводимости имеет вид, близкий к параболическому, то при заполнении зоны проводимости поглощение будет сдвигаться в

сторону более высоких энергий, что и наблюдается экспериментально [40].

Следует отметить, что минимум Γ_5 зоны лежит на 5 эВ выше минимума Γ_1 зоны проводимости, то есть переходы между этими минимумами находятся вне пределов длин волн видимого диапазона, поэтому в In_2O_3 одновременно сохраняется прозрачность и проводимость. Представленные в работе [40] расчеты подтверждаются результатами других теоретических работ [41]. Результаты теоретических расчетов и исследование спектров оптического поглощения кристаллов In_2O_3 , представленные в работе [41], указывают на то, что In_2O_3 имеет прямую запрещенную зону, ширина фундаментальной запрещенной зоны составляет 2,9 эВ [41]. Эффективная масса электронов в In_2O_3 составляет $0.35m^*$ [32].

1.2 Влияние легирования на проводящие свойства пленок ZnO и In_2O_3

Для увеличения проводимости пленок ZnO наиболее часто применяют легирование донорными примесями, в основном элементами III группы. Соотношение содержания донорной примеси и концентрации электронов проводимости в пленках ZnO существенно зависит как от типа примеси, так и от метода и условий синтеза пленок. Так в работе [42] исследовались пленки ZnO, изготовленные методом пиролиза, легированные Ga, In, Al. Было получено, что увеличение содержания примеси до 1-2% ведет к росту концентрации носителей заряда (рисунок 1.22). Дальнейшее увеличение содержания примеси свыше 1-2% не приводило к росту концентрации носителей заряда (рисунок 1.22), что авторы работы объясняли достижением порога растворимости легирующей примеси в решетке ZnO. На рисунке 1.22 показаны зависимости подвижности электронов и сопротивления от концентрации легирующей примеси. На начальном этапе увеличение концентрации легирующей примеси за исключением примеси алюминия, сопровождалось ростом подвижности электронов, при этом сопротивление уменьшалось практически на два порядка. Различную динамику зависимости подвижности от концентрации примеси авторы работы объясняли особенностями структуры пленок. Увеличение подвижности носителей заряда на начальном этапе при увеличении содержания легирующей примеси Ga, In авторы объясняли увеличением размеров кристаллитов при увеличении концентрации примеси, при этом увеличение концентрации Al сопровождалось уменьшением размеров кристаллитов, что приводило к уменьшению подвижности носителей заряда. Уменьшение размеров кристаллитов при увеличении концентрации примеси Al и увеличение размеров кристаллитов при увеличении содержания примеси Ga и In авторы объясняли разницей ионных радиусов Zn и легирующей примеси, величина ионных радиусов уменьшается в порядке – Al, Ga, In.

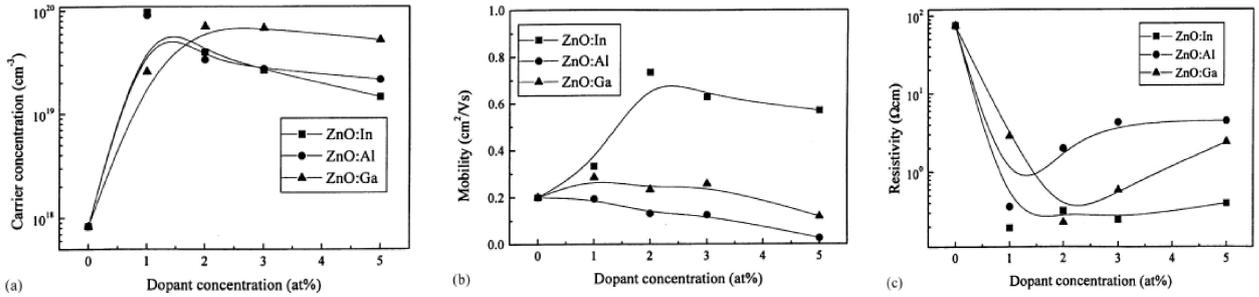


Рисунок 1.22 Зависимость концентрации носителей заряда, подвижности и сопротивления от содержания легирующей примеси[42]

Помимо легирования донорной примесью пленки ZnO легируют, например, ионами Mn, Co, обладающими ненулевым магнитным моментом. Согласно литературным данным [43-44] ионы Mn и Co образуют глубокие акцепторные уровни, что может приводить к компенсации носителей заряда в ZnO.

Для увеличения проводимости плёнки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ обычно легируют оловом. При этом в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ наблюдается немонотонная зависимость концентрации электронов от содержания донорной примеси олова. На рисунке 1.23 представлен график зависимости концентрации носителей заряда в пленке $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ в зависимости от концентрации олова [45]. В предположении, что каждый атом олова отдает один электрон, концентрация носителей заряда вычисляется по формуле $3 \cdot 10^{20} \cdot C_{\text{Sn}}$ (%). На рисунке 1.23 видно, что при низких концентрациях олова зависимость линейная и в пределах погрешности совпадает с рассчитанной по формуле $3 \cdot 10^{20} \cdot C_{\text{Sn}}$ (%), но при повышении концентрации олова концентрация носителей заряда перестает линейно возрастать и в дальнейшем начинает уменьшаться.

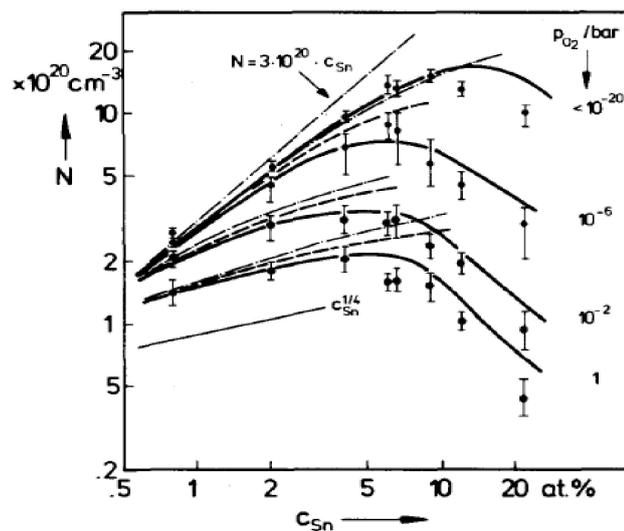
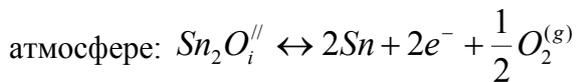


Рисунок 1.23. Зависимость концентрации носителей заряда от концентрации олова в пленке $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ [45]

Полученные в работе [45] зависимости концентрации электронов от содержания олова авторы работы объясняли тем, что при большой концентрации примеси часть атомов олова остается электрически неактивной, при этом формируются следующие нейтральные дефекты, понижающие эффективность легирования:

1) нейтральный комплекс Sn_2O_4 с тремя ближайшими атомами кислорода на регулярных позициях и с дополнительным междуузельным кислородом. Этот комплекс может образоваться при увеличении концентрации олова, так как в этом случае для пары атомов олова возрастает вероятность заместить два соседних иона индия.

2) комплекс из двух ионов Sn^{4+} , слабо связанных с междуузельным анионом кислорода, которые образуют структуру $(\text{Sn}_2\text{O}_i'')$. Этот комплекс диссоциирует в восстанавливающей



В работе [46] показано, что высокий уровень легирования оловом приводит к сильному разупорядочению в кристаллической решетке, что препятствует эффективной генерации ионов Sn^{4+} на замещенных позициях, и часть атомов олова становится электрически неактивной. В ряде работ пленки подвергали отжигу, при этом, атомы олова диффундировали в матрицу In_2O_3 , однородность пленок возрастала, вследствие чего увеличивалась подвижность электронов [47].

1.3 Подвижность и механизмы рассеяния в n-ZnO и n-In₂O₃

При переносе электронов по делокализованным состояниям в зоне проводимости подвижность носителей заряда ограничивается процессами рассеяния и может быть описана выражением [48]:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, \quad (1.1)$$

где e – элементарный электрический заряд, m^* – эффективная масса носителя заряда, τ – время упругого рассеяния. Выделяют несколько основных механизмов рассеяния электронов в объемных кристаллах и пленках ZnO и In₂O₃.

Рассеяние на полярных оптических фононах

Рассеяние на полярных оптических фононах проявляется в кристаллах с сильно полярной или ионной связью и, следовательно, в оксидах металлов. При колебаниях решетки возникает взаимодействие электронов с электрическим полем обусловленным колебаниями заряженных ионов решетки. Рассеяние на полярных оптических фононах во многих полярных

кристаллах проявляется сильнее, чем рассеяние на деформационном потенциале акустических и оптических фононов. [48].

В случае квадратичного закона дисперсии выражение для подвижности при рассеянии на полярных оптических фононах имеет вид [48]:

$$\mu_{opt} = \frac{e}{2\alpha m} (\hbar/\omega_0 kT)^{\frac{1}{2}} (\epsilon/kT)^{1/2}, \quad (1.2)$$

где α – безразмерный параметр, характеризующий взаимодействие электронов проводимости с длинноволновыми продольными оптическими фононами в ионных кристаллах, ω_0 – частота продольного оптического колебания, ϵ – энергия электрона

Рассеяние на кулоновском потенциале ионизированной примеси

Выражение для подвижности электронов, ограниченной данным механизмом рассеяния, может быть записано в виде

$$\mu_i = \left(\frac{2}{m_c^*}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\frac{1}{\epsilon^2} E_F^{\frac{3}{2}}}{\pi e^3 N_i Z^2} \left(\ln\left(1 + \frac{\epsilon E_F}{N_i^{1/3} Z e^2}\right)\right)^{-1}, \quad (1.3)$$

где E_F , ϵ , e , Z – энергия Ферми, статическая диэлектрическая постоянная, заряд электрона и валентность иона, соответственно, m_c^* – эффективная масса электрона в зоне проводимости, N_i – концентрация рассеивающих центров. Представленное выражение справедливо для вырожденной статистики электронов. При низких температурах в сильно легированных полупроводниках данный механизм рассеяния часто является определяющим в ограничении подвижности.

Рассеяние на акустических фононах

Данный механизм рассеяния действует как в полярных, так и в неполярных полупроводниках. В случае вырожденной статистики электронов выражение для подвижности, ограниченной данным механизмом рассеяния, может быть записано в виде [48]:

$$\mu_l = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{eh^3 C_l}{(m_c^*)^2 E_d^2 kT n_e^{1/3}}, \quad (1.4)$$

где C_l – модуль упругости, E_d – деформационный потенциал, m_c^* – эффективная масса электронов проводимости, n_e – концентрация электронов проводимости. В оксидах цинка и индия данный механизм может существенно ограничивать подвижность электронов при температурах значительно превышающих 300К.

Рассеяние на акустических фононах за счет пьезоэлектрического эффекта

В кристаллах, в которых отсутствует центр симметрии, при распространении акустической волны может возникать пьезоэлектрический потенциал. Выражение для подвижности электронов при наличии рассеяния на данном потенциале может быть представлено в виде [48]

$$\mu_{pz} = \frac{e}{m} \frac{2\pi\hbar\chi}{e^2 k T P_0^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k}, \quad (1.5)$$

где P_0 – коэффициент электромеханической связи, χ – диэлектрическая постоянная.

При высоких температурах доминирует механизм рассеяния на оптических полярных фононах. Данный механизм рассеяния может быть наиболее существенен при относительно низких температурах в кристаллах с высоким структурным совершенством.

Рассеяние на нейтральных атомах примеси

Рассеяние на нейтральных атомах примеси может быть существенным при достаточно низких температурах, когда происходит деионизация атомов примеси. В случае, если атом примеси может быть описан водородной моделью, при достаточно низких температурах интерполяционная формула для времени релаксации импульса электрона, полученная в рамках метода эффективной массы, имеет вид [48]:

$$1/\tau = 20\chi\hbar^3 N_0/m^2 e^2, \quad (1.6)$$

где N_0 — концентрация нейтральной примеси, χ — диэлектрическая проницаемость, e — заряд электрона, m — эффективная масса электрона.

Рассеяние на границах кристаллитов

Согласно существующим представлениям, границы зерен обладают высокой плотностью состояний, на которые могут захватываться носители заряда из объема. При этом границы зерен могут рассматриваться как потенциальные барьеры для свободных носителей заряда, высотой E_b , шириной δ . Если пренебречь возможностью туннелирования, то барьер могут преодолеть только электроны с энергией больше E_b , поэтому средняя подвижность электронов пропорциональна доле электронов с такой энергией [49] [50]:

$$\mu_b = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right) \quad (1.7)$$

Более детальное рассмотрение позволяет получить выражение для предэкспоненциального фактора [49]

$$\mu_0 = eL(2\pi m^* kT)^{-1/2} \quad (1.8)$$

Высота барьера была получена из решения уравнение Пуассона для E_b [49]:

$$E_b = \frac{e^2 Q_t^2}{8\epsilon_0 \epsilon_s N_d}, LN > Q_t$$

$$E_b = \frac{e^2 L^2 N}{8\epsilon_0 \epsilon_s}, LN < Q_t,$$

где N – концентрация носителей заряда, Q_t - концентрация ловушек на границе, L - размер зерен.

При одновременном действии нескольких механизмов рассеяния результирующая подвижность носителей заряда выражается формулой Мэтьюссона.

$$\frac{1}{\mu} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (1.9)$$

Одним из наиболее информативных подходов исследования механизмов рассеяния является исследование зависимости подвижности от температуры и концентрации носителей заряда.

В работе [51] были исследованы и проанализированы температурные зависимости подвижности в пленках и кристалле нелегированного ZnO (рисунок 1.24).

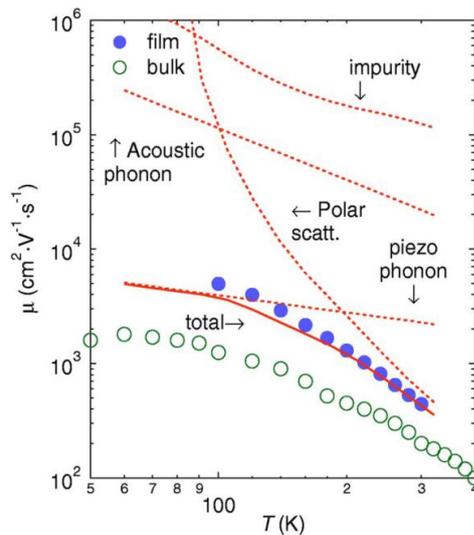


Рисунок 1.24 Температурная зависимость подвижности для различных механизмов рассеяния в ZnO [51]

Для описания температурных зависимостей подвижности рассматривались следующие механизмы рассеяния: рассеяние на полярных оптических фононах, на ионизированной примеси, на деформационном потенциале акустических фононов, на пьезоэлектрическом потенциале акустических фононов. Экспериментальные данные и результат аппроксимации для нелегированных пленок и объемного кристалла ZnO представлены на рисунке 1.24. Согласно полученным данным, в объёмных кристаллах при температурах ниже 100К доминирует рассеяние на пьезоэлектрических фононах, при более высоких температурах экспериментальная зависимость описывается зависимостью для рассеяния на полярных

оптических фононах.

В работе [52] исследовалась подвижность электронов в пленках ZnO:Ga. На рисунке 1.25 представлены экспериментальные данные и теоретические зависимости подвижности от концентрации носителей заряда. Из сравнения величин подвижностей, полученных в работах [51-52] видно, что легирование существенно уменьшает подвижность. В экспериментальной зависимости, полученной в работе [52] для пленок ZnO:Ga, наблюдалось резкое уменьшение подвижности для промежуточных значений концентрации носителей заряда (рисунок 1.25). Похожее поведение подвижности при увеличении концентрации электронов в пленках n-ZnO наблюдалось также в работах [50][53-55]. При аппроксимации экспериментальных данных теоретической зависимостью был учтен вклад от рассеяния на ионизованных примесях, на пьезофононах, полярных фононах и акустических фононах (рисунок 1.25), однако экспериментально наблюдающееся уменьшение подвижности при промежуточных значениях концентрации удалось описать только после включения вклада от рассеяния на границах зерен (рисунок 1. 26).

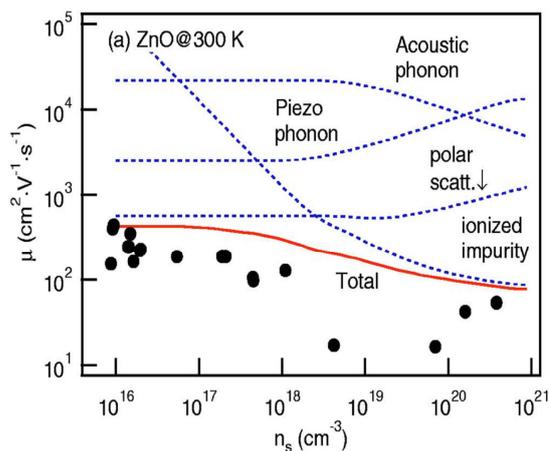


Рисунок 1.25 Зависимость подвижности от концентрации для различных механизмов рассеяния в ZnO [52]

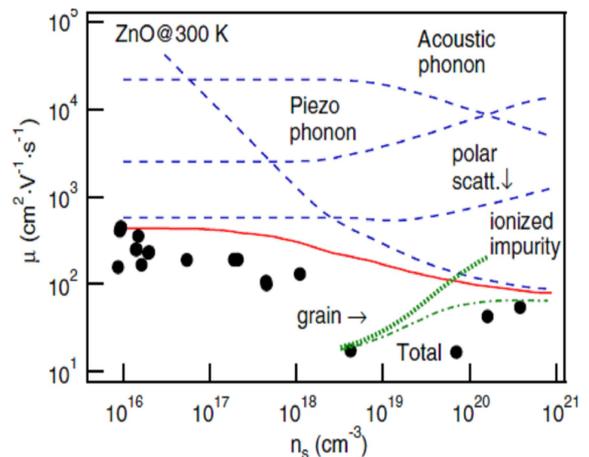


Рисунок 1.26 Экспериментальная зависимость подвижности от концентрации носителей заряда в ZnO и результат аппроксимации теоретической зависимостью для разных механизмов рассеяния [52]

Таким образом, в работе [52] показано, что рассеяние на границах зерен начинает оказывать существенное влияние на подвижность только при достаточно больших концентрациях носителей заряда (более $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

Различные механизмы дают различный вклад в рассеяние в плёнках ZnO и In₂O₃. Так в плёнках In₂O₃:Sn рассеяние на границах зерен и акустических фононах, предположительно, играет второстепенную роль, так как в большинстве случаев длина свободного пробега

электронов меньше размеров кристаллитов, и в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ не наблюдается значительной зависимости длины свободного пробега от температуры в интервале $100^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$. Однако данный вид рассеяния может играть существенную роль в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ с маленьким размером кристаллитов.[56]. Дислокации также не оказывают значительного влияния на подвижность носителей заряда в кристаллических пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ [57].

Существенное влияние на проводимость в оксиде индия, легированном оловом оказывает рассеяние электронов проводимости на нейтральных и ионизированных примесях [56]. В работах [58-59] авторы использовали следующие соотношения для описания влияния нейтральных и заряженных рассеивающих центров на подвижность:

$$\mu_N = (m^* e^3) / (20 \varepsilon_0 \varepsilon_r h^3 N_N) \quad (1.10)$$

$$\mu_I = (24 \pi^3 (\varepsilon_0 \varepsilon_r)^2 h^3 n) / (e^3 m^{*2} g(x) Z^2 N_I), \quad (1.11)$$

где $g(x) = \ln(1 + 4/x) - (1 + x/4)^{-1}$, $x = (4m^* e^2) / (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r h^2 (3\pi^5)^{1/3} n^{1/3})$, n - концентрация носителей заряда, Z - заряд ионизированных центров, ε_0 - электрическая постоянная, m^* - эффективная масса носителей заряда, ε_r - диэлектрическая проницаемость.

На рисунке 1.27 представлены зависимости холловской подвижности от концентрации носителей заряда.

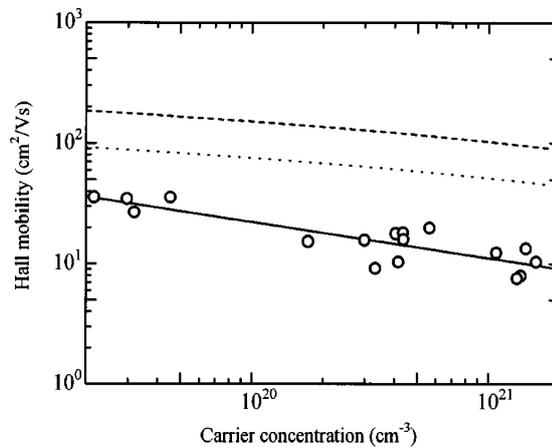


Рисунок 1 27 Зависимость холловской подвижности от концентрации носителей заряда [56].

Круги – экспериментальные данные, пунктир – теоретически рассчитанные подвижности [56]

Расчет подвижности проведен с учетом рассеяния на ионизированных примесях, при этом предполагалось, что носители заряда произошли от дважды ионизованных вакансий кислорода или однократно ионизованного олова. Качественное поведение экспериментальной и теоретической зависимостей согласуются, следовательно, рассеяние на ионизированных центрах оказывает существенное влияние на подвижность электронов в данных пленках. Следует отметить, что экспериментальные значения подвижности лежат существенно ниже теоретически рассчитанных кривых и эта разница возрастает при высоких концентрациях.

Авторы [56] предположили, что это связано с формированием нейтральных рассеивающих дефектов, которые не учитывались в данных расчетах [56].

1.4 Прыжковая проводимость в пленках ZnO и In₂O₃

Согласно литературным данным для большого количества плёнок оксида цинка и оксида индия наблюдалось значительное (в несколько раз) увеличение сопротивления при понижении температуры. При этом подвижность электронов была столь низкой, что длина свободного пробега, оказывалась меньше постоянной кристаллической решётки. Такие электрофизические свойства указывают на прыжковый механизм переноса электронов. При прыжковом механизме переноса электроны перемещаются за счёт туннелирования между локализованными состояниями. При достаточно высоких температурах доминирует туннелирование на ближайšie локализованные состояния. В этом случае сопротивление экспоненциально растёт при понижении температуры [60]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad (1.12)$$

где ε – энергия активации, k_B – постоянная Больцмана, T – температура.

При достаточно низких температурах ближайšie узлы могут оказаться заполненными, поэтому туннелирование на них невозможно. В этом случае проводимость определяется прыжками по узлам, близким по энергии, и средняя длина прыжка зависит от температуры. Такой механизм проводимости называется проводимостью с переменной длиной прыжка. При этом механизме проводимости зависимость сопротивления от температуры описывается законом Мотта:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right] \quad (1.13)$$

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B g(E_F) r_{loc}^d}, \quad (1.14)$$

где d – размерность системы, $g(\varepsilon_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, r_{loc} – радиус локализации волновой функции, β – численный коэффициент. Закон Мотта наблюдается при условии постоянства плотности состояний вблизи энергии Ферми. Средняя длина прыжка и средняя энергия прыжка определяются выражениями:

$$\overline{r_{ij}} \approx r_{loc} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}} \quad (1.15)$$

$$\overline{\varepsilon_{ij}} = k_B \frac{T}{4} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/(d+1)} \quad (1.16)$$

При учете кулоновского взаимодействия локализованного электрона с ближайшими к нему заряженными центрами плотность состояний зависит от энергии и имеет минимум вблизи

уровня Ферми. Зависимость плотности состояний от энергии вблизи уровня Ферми описывается выражением:

$$g(\varepsilon) \sim \left(\frac{k}{e^2}\right)^d |\varepsilon|^{d-1}, \quad g(0)=0, \quad (1.17)$$

где ε – энергия, отсчитанная от уровня Ферми.

При наличии минимума в плотности состояний вблизи уровня Ферми, обусловленного кулоновским взаимодействием, температурная зависимость сопротивления описывается законом Шкловского-Эфроса:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}\right] \quad (1.18)$$

$$T_{ES} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d r_{loc}} \quad (1.19)$$

где ε_0 – электрическая постоянная, ε_d – диэлектрическая постоянная. Закон Шкловского-Эфроса наблюдается при достаточно низких температурах, таких что $\bar{\varepsilon}_{ij} < \Delta$, где $\Delta = \frac{e^3(g(0))^{1/2}}{\varepsilon^{3/2}}$, величина кулоновской щели.

В работе [61] исследовались электрофизические свойства нелегированного кристалла ZnO и поликристаллических пленок толщиной порядка 1000 нм в температурном интервале от 20 до 500К. На рисунке 1.28 (а) представлены экспериментальные зависимости сопротивления от обратной температуры для образцов объемного ZnO в температурном интервале от 110 до 500К. Показано, что температурная зависимость сопротивления описывается активационной зависимостью при наличии двух вкладов с разной энергией активации ($E_2=29$ мэВ и $E_1=330$ мэВ). Авторы интерпретировали данные энергии активации, как энергии активации доноров разного типа. Образцы подвергались циклической термической обработке в вакууме. Термическая обработка приводила к уменьшению сопротивления, но слабо влияла на величину энергии активации, которая менялась менее, чем на 10%, что, по мнению авторов, указывает на то, что каждый цикл термической обработки приводил к увеличению концентрации доноров одного типа, а именно вакансий кислорода. Для пленок нелегированного ZnO зависимость сопротивления от обратной температуры представлена на рисунке 1.28 (б). Пленки были синтезированы в условиях с различным содержанием кислорода в рабочем газе. Температурная зависимость электропроводности в интервале температур 90-500К была описана выражением:

$$\rho(T)^{-1} = \rho_1^{-1} e^{-E_1/k_B T} + \rho_2^{-1} e^{-E_2/k_B T} + \rho_3^{-1} e^{-E_3/k_B T},$$

где третий член в выражении описывает вклад прыжкового переноса по примесной зоне, сформированной мелкими донорами. Полученные для пленок значения энергии активации составляют $E_1=135$ мэВ, $E_2=39$ мэВ, $E_3=5,7$ мэВ. Формирование примесной зоны в кислорододефицитных поликристаллических пленках, по мнению авторов, обусловлено вакансиями кислорода, большая концентрация которых приводит к дополнительному разбросу

энергий донорных уровней и формированию примесной зоны. Данное предположение согласуется с уменьшением величины E_3 в пленках, изготовленных в условиях дефицита кислорода. В объемном кристалле проводимость по примесной зоне не вносит существенный вклад в электропроводность, так как концентрация донорных примесей относительно невелика, что не позволяет сформироваться примесной зоне.

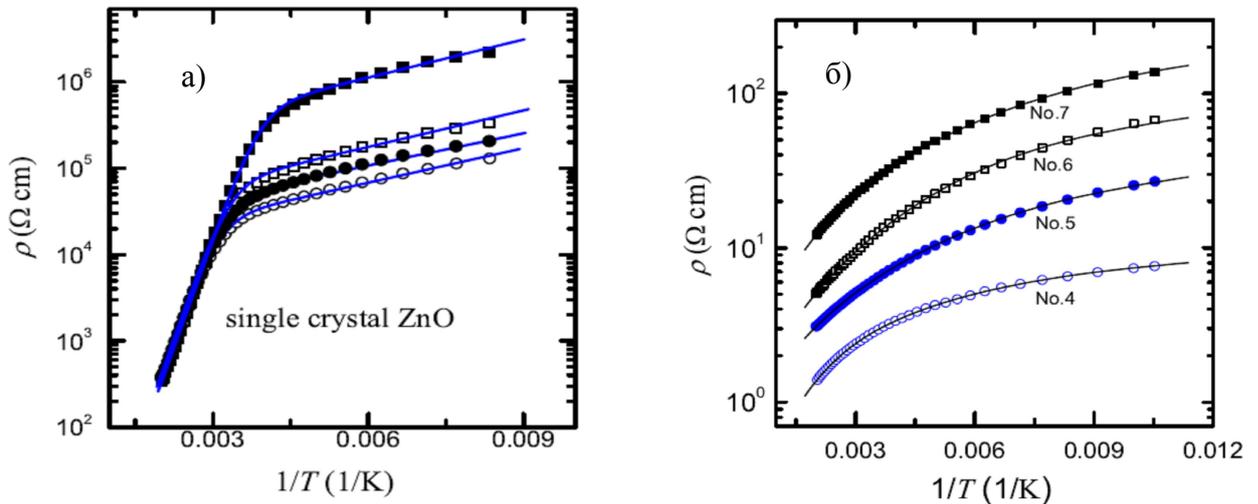


Рисунок 1.28 Зависимость сопротивления от обратной температуры для объемного ZnO после каждого цикла термической обработки (а) и пленок ZnO (б) [61]

Сопротивление пленок ZnO на несколько порядков меньше сопротивления объемных кристаллов ZnO, что, по мнению авторов, указывает на существенно большую концентрацию донорных примесей в пленках. На основе полученных при аппроксимации экспериментальных данных значений ρ_2 в работе была оценена концентрация мелких доноров в объемном кристалле ($n_D=10^{14}\text{см}^{-3}$) и поликристаллических пленках ($n_D=10^{18}\text{см}^{-3}$). Полученные оценки концентрации мелких доноров сопоставимы по порядку величины с данными о концентрации электронов в пленках n-ZnO ($\sim 10^{17}\text{см}^{-3}$), представленными в литературе [1].

В работе [62] были исследованы температурные зависимости сопротивления поликристаллических пленок ZnO в интервале температур от 300 до 4,2K (рисунок 1.29). Пленки были синтезированы в условиях с разным содержанием кислорода. Сопротивление пленок, изготовленных в условиях с меньшим содержанием кислорода, было меньше. Сопротивление пленок, изготовленных в среде с повышенной концентрацией кислорода, возрастало значительно сильнее ($\sim 10^4$) при уменьшении температуры от 300 до 10K, чем сопротивление пленок, изготовленных при пониженном содержании кислорода (~ 2.5 раза) (рисунок 1.29). В интервале от 30 до 90K температурная зависимость сопротивления описывалась законом Мотта для прыжкового переноса с переменной длиной прыжка (рисунок 1.29, б).

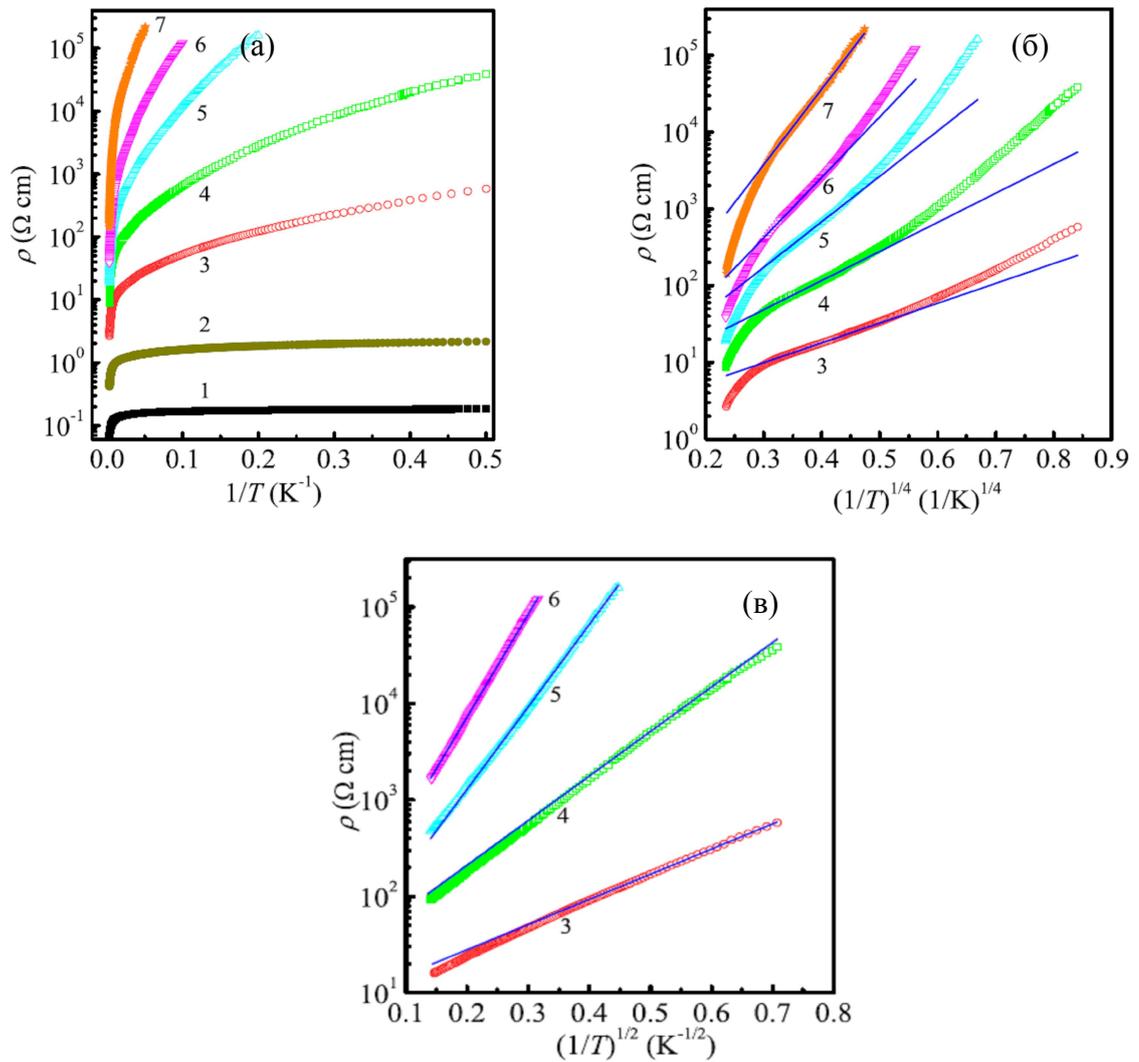


Рисунок 1.29 Температурная зависимость сопротивления для пленок ZnO (а), аппроксимация температурной зависимости сопротивления законом Мотта для трехмерной системы (б) и законом Шкловского- Эфроса (в), 1-7 – содержание кислорода в процессе синтеза увеличивается от 0% до 1% [62]

При понижении температуры ниже 30К в некоторых пленках, синтезированных в среде с повышенным содержанием кислорода, температурная зависимость сопротивления описывалась законом Шкловского-Эфроса (рисунок 1.29, в). Температура, при которой наблюдался переход от закона Мотта к закону Шкловского-Эфроса, была выше для пленок, синтезированных в среде с большей концентрацией кислорода. Полученные значения величины кулоновской щели составляли от 0,6 до 3,87 мэВ, величина щели была больше для пленок, синтезированных в среде с большим содержанием кислорода.

В пленках In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ при низких температурах также наблюдался прыжковый механизм электропроводности [63-65]. При понижении температуры заметную роль начинало играть кулоновское взаимодействие локализованных электронов с заряженными примесными

центрами, и наблюдался переход от закона Мотта к закону Шкловского-Эфроса [63-65]. В работе [64] исследовалась температурная зависимость сопротивления аморфных и поликристаллических пленок In_2O_3 . В температурной зависимости сопротивления аморфных пленок In_2O_3 при температуре порядка 25К наблюдался переход от закона Мотта к закону Шкловского-Эфроса.

При прыжковом переносе магнитное поле может оказывать существенное влияние на сопротивление за счёт подавления интерференции электронов. Данный эффект наиболее существенен в случае, когда интерференция является основной причиной локализации электронных состояний. [66] В этом случае подавление интерференции магнитным полем приводит к увеличению радиуса локализации электронных состояний и отрицательному магнетосопротивлению [67]. Дальнейшее увеличение магнитного поля приводит к уменьшению вероятности туннелирования и росту сопротивления [60]. В системах с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка в магнитных полях ($l_B \gg r_{loc}$) зависимость сопротивления от магнитного поля, обусловленная данным эффектом, имеет вид:

$$\rho(B) = \rho(0) \exp\left(\beta \frac{e^2 r_{loc}^4 B^2}{\hbar^2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/4}\right), \quad (1.20)$$

где $\beta=5/2016$, B – магнитная индукция, r_{loc} – радиус локализации волновой функции.

В сильных магнитных полях ($l_B \ll r_{loc}$)

$$\rho(B) = \rho(0) \exp\left(0.92 \frac{(2mE_H)^{1/4}}{\hbar} \left(\frac{eB}{g(\epsilon_F)}\right)^{1/2}\right), \quad (1.21)$$

где E_H – энергия активации в магнитном поле.

При прыжковом механизме переноса ориентация спинов электронов в магнитном поле также может приводить к изменению сопротивления и магнетосопротивлению. В частности, поляризация спинов электронов на донорных уровнях может вести к подавлению проводимости по локализованным состояниям, допускающим двукратное заполнение электронами, что приводит к увеличению сопротивления [68]. Обменное взаимодействие электронов на состояниях, по которым осуществляется прыжковый перенос, с электронами примеси с нескомпенсированным спином при наличии композиционного беспорядка может приводить к уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми, и увеличению сопротивления. В магнитном поле ожидается дополнительное уменьшение плотности состояний на уровне Ферми и положительное магнетосопротивление [69]. Обменное взаимодействие между электронами магнитной примеси и электронами, участвующими в прыжковом переносе, может также приводить к появлению щели в плотности состояний, которая схлопывается в магнитном поле. Это должно приводить к уменьшению сопротивления в магнитном поле [70]. Кроме того, наличие обменного взаимодействия может приводить к

формированию магнитных поляронов. В магнитном поле энергия связи таких поляронов должна уменьшаться, что должно приводить к отрицательному магнетосопротивлению [71]. Перечисленные выше теоретические соображения и модели применялись при анализе магнетосопротивления плёнок ZnO и In₂O₃, в которых наблюдался прыжковый механизм проводимости.

Существенное влияние на прыжковую проводимость в плёнках ZnO могут оказывать атомы с ненулевым магнитным моментом, такие как Mn и Co. В работах [72-74] в пленках ZnO, легированных магнитной примесью Co и Mn наблюдалось большое положительное магнетосопротивление. Величина магнетосопротивления увеличивалась при увеличении концентрации магнитной примеси [72].

В работе [72] в пленках ZnO:Co наблюдалась температурная зависимость сопротивления, указывающая на прыжковый механизм переноса электронов. В пленках с концентрацией Co 30% наблюдалось увеличение сопротивления в магнитных полях более 1 Тл до 800%. Магнитное поле в эксперименте было сонаправлено с током в образце, поэтому авторы работы связывали наблюдавшееся магнетосопротивление с подавлением прыжкового переноса заряда в магнитном поле за счет поляризации спинов. Для описания магнетосопротивления в работе [72] использовалась модель, предложенная в работе [68]. В работе [68] рассматривается механизм появления положительного магнетосопротивления в системах с магнитной примесью при прыжковом переносе носителей заряда в предположении, что магнитное поле может влиять на прыжковую электропроводность, непосредственно действуя на магнитный момент локализованного электрона. В данной работе предложена модель, в которой магнитное поле может подавлять прыжки по локализованным состояниям, уменьшая электропроводность. Показано, что, если энергия кулоновского отталкивания электронов на одном локализованном состоянии (U) меньше ширины максимума плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми, то возможно двукратное заполнение локализованных уровней, по которым происходят прыжки. В этом случае при прыжковой проводимости возможны прыжки между однократно заселенными состояниями А и В вблизи уровня Ферми, энергия которых отличается на величину кулоновского отталкивания (рисунок 1.30), с учетом ориентации спина.

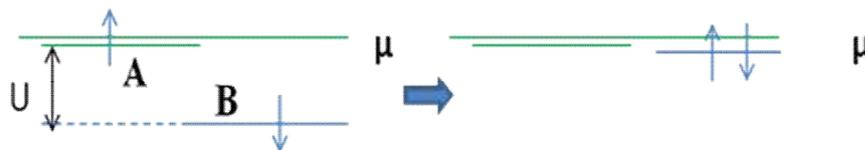


Рисунок 1.30 Прыжковая проводимость при возможности двукратного заполнения уровней

Влияние магнитного поля приводит к преимущественной поляризации спинов на

состояниях А и В, что подавляет прыжковую проводимость по состояниям А и В и ведет к положительному магнетосопротивлению. В работе [68] получено выражение для магнетопроводимости, в которой величина проводимости зависит от величины зеемановского расщепления:

$$\sigma \sim \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} F(x) \right\} \quad (1.22)$$

где $F(x)$ – универсальная функция переменной $x = \frac{\mu_B H}{T(T_0/T)^{1/(d+1)}}$

Однако в предположении, что фактор Ланде $g=2$ -величина взаимодействия магнитного момента электрона с магнитным полем ($g\mu_B$) в магнитном поле 1Тл составляет 0.1мЭв, что значительно меньше тепловой энергии кТ при температуре 4.2К, которая составляет 0.4мЭв. Таким образом, магнетосопротивление, описываемое моделью [68], может быть существенным при температуре ниже 1 К. При использовании описанной модели для анализа наблюдаемого положительного магнетосопротивления в работе [72] было получено, что экспериментальная зависимость магнетосопротивления от магнитного поля для разных концентраций Со имеет вид $\ln \frac{R(B,T)}{R(0,T)} \sim \frac{\mu_B B}{T}$ что согласуется с моделью [68] (рисунок 1.31). Однако не наблюдается теоретически предсказываемая температурная зависимость вида $\ln \frac{R(B,T)}{R(0,T)} \sim T^{-1}$. Кроме того, величина положительного магнетосопротивления увеличивается при увеличении содержания Со, а это значит, что данное магнетосопротивление, скорее всего, связано с присутствием примеси Со. Так как Со в ZnO находится в зарядовом состоянии 2+ [18], то не является донором, следовательно, влияние Со на электронный перенос в ZnO в магнитном поле обусловлено обменным взаимодействием. Модель [68] не рассматривает влияние магнитной примеси на перенос электронов.

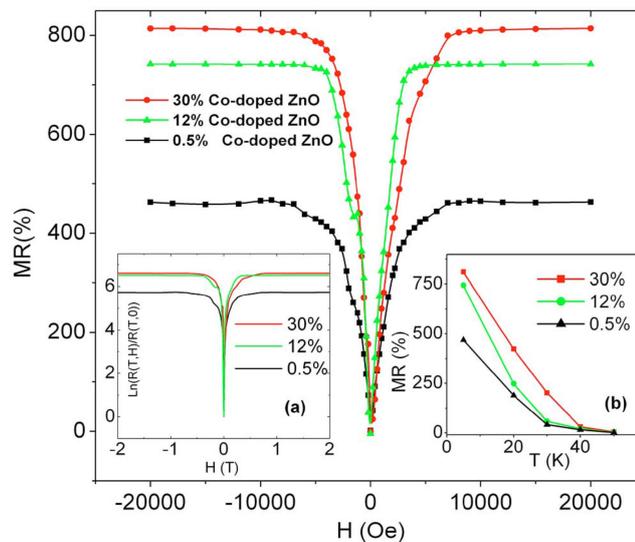


Рисунок 1.31 Магнетосопротивление пленок ZnO:Со с различным содержанием Со [72]

В некоторых работах в пленках ZnO:Со наряду с большим положительным

магнетосопротивлением наблюдался аномальный эффект Холла. В пленках ZnO:Mn аномальный эффект Холла не наблюдается в [73] и в [75] (рисунки 1.32-1.33). Следует отметить, что аномальный эффект Холла обычно наблюдается при наличии ферромагнитного упорядочения в системе.

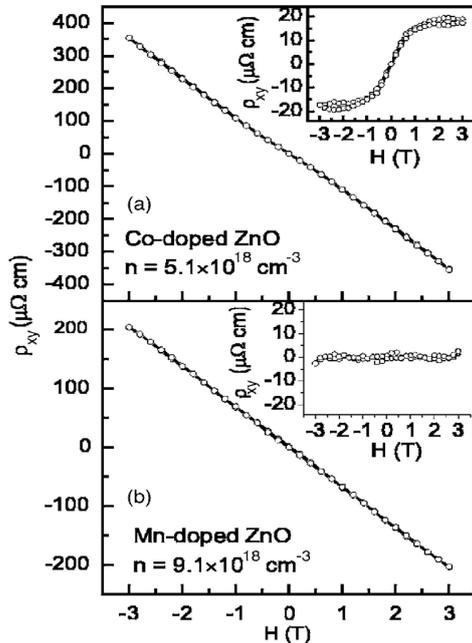


Рисунок 1.32 Эффект Холла для пленок ZnO:Co и ZnO:Mn [73]

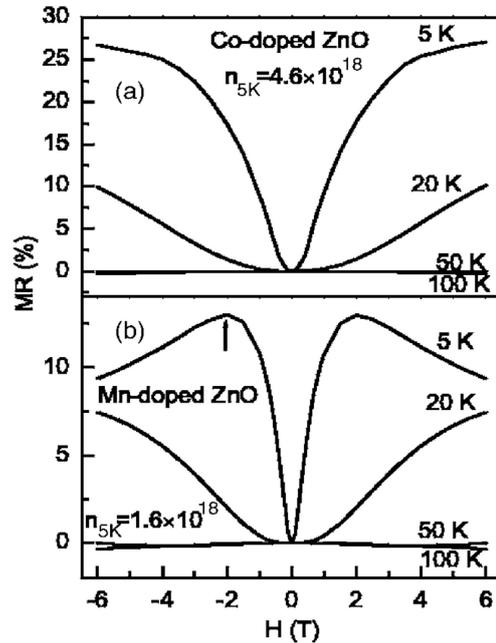


Рисунок 1.33 Магнетосопротивление в пленках ZnO:Co и ZnO:Mn [73]

Вероятнее всего положительное МС, наблюдавшееся совместно с аномальным эффектом Холла, не связано с ферромагнитным упорядочением в системе, на что указывает и тот факт, что насыщение положительного магнетосопротивления и аномальный эффект Холла наблюдались на разных интервалах магнитных полей [73,75].

В работе [76] исследовались пленки ZnO:Co с различной концентрацией электронов. Концентрация электронов варьировалась из-за дополнительного легирования Al (рисунок 1.34). Было получено, что в пленках ZnO:Co с низкой концентрации электронов ($\sim 10^{18}$ см⁻³) наблюдалось положительное магнетосопротивление, при увеличении концентрации электронов до ($\sim 10^{20}$) наблюдалось отрицательное магнетосопротивление (рисунок 1.34). При этом сопротивление пленок с низкой концентрацией электронов сильно возрастало при уменьшении температуры. Полученный результат указывает на то, что наличие обменного взаимодействия в системе с прыжковым переносом носителей заряда ведет к появлению положительного магнетосопротивления.

Модель, в которой учитывается обменное взаимодействие между магнитной примесью и

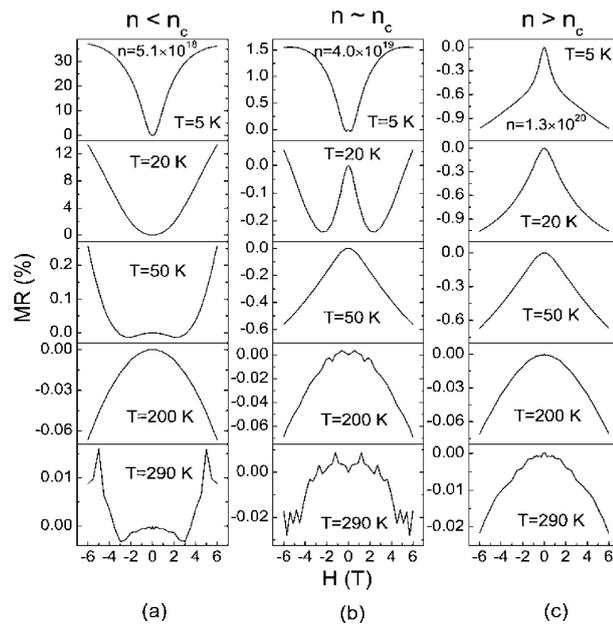


Рисунок 1.34 Магнетосопротивление пленок ZnO:Co при различной концентрации Al [76]

магнитным моментом локализованных электронов, рассмотрена в работе [69]. Обменное взаимодействие и случайный характер распределения магнитной примеси ведет к уменьшению плотности локализованных состояний на уровне Ферми [69]. Внешнее магнитное поле ведет к дополнительному уменьшению плотности электронный состояний на уровне Ферми и, следовательно, увеличению сопротивления в магнитном поле (рисунок 1.35). Методом масштабирования в предположении, что плотность локализованных состояний описывается гауссовым распределением, в [69] получено выражение:

$$\frac{\rho}{T} = f\left(\frac{\sigma}{\sigma_0 T}\right), \quad (1.23)$$

где σ — ширина плотности распределения локализованных состояний по энергии, σ_0 - ширина плотности распределения локализованных состояний в нулевом магнитном поле.

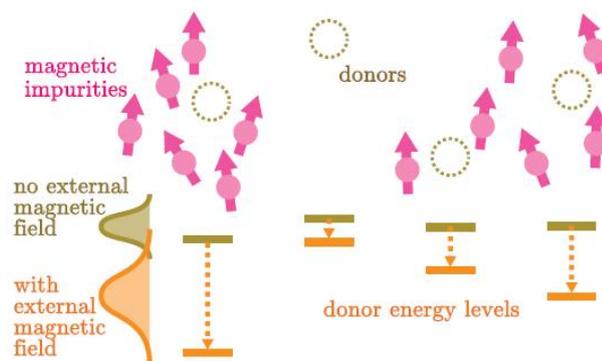


Рисунок 1.35 Влияние магнитного поля на функцию плотности состояний при наличии обменного взаимодействия [69]

Показано, что это приводит к следующему выражению для изменения величины ширины плотности распределения локализованных состояний в магнитном поле:

$$\frac{\sigma(B)}{\sigma_0} = \sqrt{1 - \gamma_1^2 + (\gamma_1 + \gamma_2 BF(\frac{g\mu_B B}{k_B T}))^2} \quad (1.24)$$

где BF – функция Бриллюэна, μ_B - магнетон Бора, g - фактор Ланде.

Радиус локализации электронных состояний связан с параметрами модели выражением [69]:

$$r_{loc} = \left(\frac{dE_c}{y \cdot x^{0.5} N^{1.5}}\right)^{2/9}, \quad (1.25)$$

где $y = -\alpha J \frac{\gamma_1}{2 \cdot \gamma_2}$ [69], α – константа обменного взаимодействия, J – орбитальный момент количества движения, dE_c/dx – изменение положения дна зоны проводимости при изменении концентрации примеси, $(x \cdot N)$ – концентрация атомов донорной магнитной примеси. В работе были проанализированы экспериментальные данные температурной зависимости сопротивления и магнетосопротивления пленок ZnO:Mn:Se:Cl. На рисунке 1.36 показана аппроксимация экспериментальных данные выражениями (1.23-1.24).

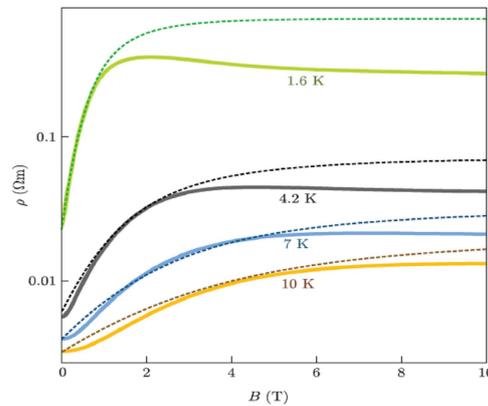


Рисунок 1.36 Экспериментальные кривые и их аппроксимация выражением (1.24) в соответствии с моделью [69]

Видно, что полученное выражение описывает наблюдаемое насыщение положительного магнетосопротивления в сильных магнитных полях, однако теоретическая кривая отклоняется от экспериментальной в области малых магнитных полей. В модели [69] учитывается влияние обменного взаимодействия на локализованные состояния, по которым происходит прыжковый перенос электронов. При этом не учитывается влияние обменного взаимодействия на магнитную примесь.

В работе [70] рассматривается модель, которая учитывает локальную намагниченность вблизи локализованного состояния, заполненного электроном, обусловленную обменным взаимодействием. Показано, что это приводит к появлению щели в плотности состояний на уровне Ферми. Внешнее магнитное поле ориентирует магнитные моменты по полю, что приводит к подавлению локальной намагниченности и к схлопыванию щели в плотности состояний. Данный механизм описывает появление отрицательного магнетосопротивления.

Однако при учете случайного расположения примеси наличие локальной намагниченности не приводило бы к появлению щели в плотности состояний, или она была бы меньше в силу хаотичного расположения магнитной примеси, что позволило бы описать начальный участок положительного магнетосопротивления в модели [69] на рисунке 1.36.

Механизмы появления отрицательного магнетосопротивления, обусловленные квантовой интерференцией, были предложены в работах [77] и [78]. В работе [77] отрицательное магнетосопротивление численно получено для двумерной системы с сильной локализацией в пределе сильного разупорядочения. Полученное отрицательное магнетосопротивление авторы связывали с увеличением радиуса локализации под действием магнитного поля [77] [79]. В работе [78] для объяснения отрицательного магнетосопротивления в системе с сильной локализацией была предложена модель с интерференцией электронов при туннелировании с учетом рассеяния на дефектах. На примере системы с прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка авторы [78] показали, что отрицательное магнетосопротивление может появляться и в режиме, когда подавлены интерференционные эффекты, связанные с обратным рассеянием. При туннелировании электроны испытывают последовательное рассеяние на примесях, расположенных внутри сигарообразной области длиной R_{hop} , где R_{hop} – длина прыжка, и площадью $(R_{hop} r_{loc})^{1/2}$, где r_{loc} – радиус локализации. Посредством численного усреднения по различным траекториям логарифма проводимости при наличии магнитного поля в работе было получено отрицательное магнетосопротивление, линейно зависящее от магнитного поля в слабых магнитных полях, и переходящее в положительное магнетосопротивление в сильных магнитных полях [78-79]. В работах [80-81] вместо логарифмического среднего использовался аппарат теории протекания, при этом для отрицательного магнетосопротивления была получена квадратичная зависимость от магнитного поля в слабых магнитных полях. В сильных магнитных полях магнетосопротивление насыщается и переходит в положительное. Согласно работе [82] квадратичная зависимость магнетосопротивления наблюдалось только в нескольких работах в очень слабых магнитных полях.

Выражение для относительного изменения магнетосопротивления ($r = R(B, T) / R(0, T)$) может быть приближенно записано в виде [83]:

$$r \approx 1 / (1 + C_{sat} (B / B_{sat}) / (1 + B / B_{sat})) \quad , \quad (1.26)$$

где $B_{sat} \approx 0.7 \left(\frac{h}{e} \right) \left(\frac{8}{r_{loc}^2} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5v}$.

Для прыжковой проводимости [82] с переменной длиной прыжка в трехмерной системе в пределе слабых магнитных полей:

$$\frac{\Delta R(B,T)}{R(0,T)} \approx -C_{sat}(B/B_{sat}), \quad (1.27)$$

где

$$B_{sat} \approx 0.7 \left(\frac{\hbar}{e}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{r_{loc}^2}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/8} \quad (1.28)$$

Для прыжковой проводимости при наличии кулоновской щели [84] [81] в пределе слабых магнитных полей

$$\Phi_M = BS = \frac{\pi BR_{hop}^{3/2} r_{loc}^{1/2}}{4} \ll \Phi_0 = \frac{\hbar}{e} \quad (1.29)$$

$$\frac{\Delta R(B,T)}{R(0,T)} \approx -C_1 T^{-3/2} B^2, \quad (1.30)$$

а в более сильных магнитных полях:

$$\frac{\Delta R(B,T)}{R(0,T)} \approx -C_2 T^{-3/4} B \quad (1.31)$$

В работе [79] были исследованы поликристаллические пленки In_2O_3 , изготовленные методом вакуумного осаждения чистого (99,97%) In_2O_3 на стеклянные подложки, нагретые до температуры 150°C . Толщина пленок составляла 10-120нм. В исследованных пленках температурная зависимость сопротивления описывалась законом Мотта для прыжковой проводимости для 3D и 2D систем. В пленках наблюдалось отрицательное магнетосопротивление. В работе было получено, что анизотропия магнетосопротивления была больше в пленках меньшей толщины. Анизотропия магнетосопротивления возрастала при увеличении безразмерного параметра R_{hop}/d , где R_{hop} – длина прыжка, d -толщина пленки. Так как размерность системы по отношению к явлению слабой локализации и анизотропия магнетосопротивления определяются соотношением длины диффузии за время релаксации фазы волновой функции и толщины пленки, то авторы предположили, что в случае сильной локализации аналогичным параметром, определяющим размерность системы, является длина прыжка $R_{hop}(T)$. Данное предположение подкреплялось результатами исследования магнетосопротивления и анизотропии магнетосопротивления в сильных электрических полях (F_0), проведенных в той же работе [79]. Известно, что в сильных электрических полях длина прыжка и сопротивление не зависят от температуры. В работе было получено, что в сильных электрических полях магнетосопротивление также не зависит от температуры.

В работе [84] было исследовано магнетосопротивление наноструктурированных пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ различной толщины. Наночастицы ИТО с разной концентрацией олова были выращены методом химического термолиза. Стеклянные подложки предварительно покрытые наночастицами, растворенными в толуоле, подвергались отжигу при температуре 500°C в течение 30 мин, толщина полученных пленок составляла 50нм. Согласно данным рентгеновской дифракции, полученные пленки состояли из кристаллитов. Степень кристалличности уменьшалась при увеличении концентрации олова. Температурная

зависимость сопротивления при температурах ниже 16К в исследованных пленках описывалась законом Шкловского-Эфроса для прожковой проводимости при наличии кулоновской щели (рисунок 1.37). В пленках наблюдалось отрицательное магнетосопротивление, которое было проанализировано в рамках модели Нгуена-Шкловского-Спивака. На рисунке 1.38 показана аппроксимация ОМС квадратичной зависимостью от магнитного поля (1.30) и линейной зависимостью от магнитного поля (1.31) для одной из пленок. Отрицательное магнетосопротивление качественно хорошо описывается линейной и квадратичной зависимостями в соответствующих диапазонах магнитных полей (рисунок 1.39). Анализ температурных зависимостей коэффициентов пропорциональности между магнетосопротивлением и магнитной индукцией или квадратом магнитной индукции, полученных при аппроксимации экспериментальных данных теоретическими зависимостями, (1.30)-(1.31) показал, что температурная зависимость коэффициентов в координатах G - $T^{-3/4}$ для коэффициента в выражении(1.31) и в координатах F - $T^{-3/2}$ в выражении (1.30) хорошо ложатся

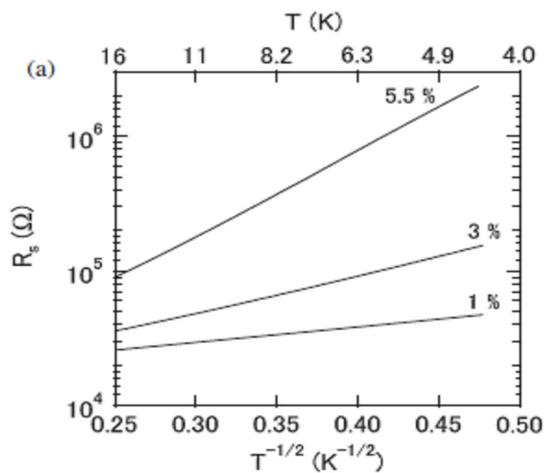


Рисунок 1.37 Температурная зависимость сопротивления для пленок с разной концентрацией олова в координатах R_s - $T^{-1/2}$ [84]

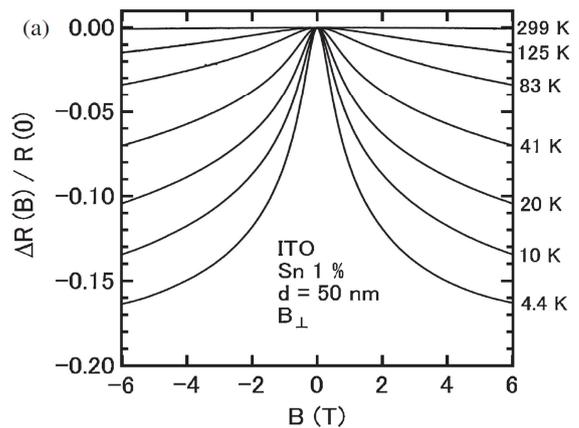


Рисунок 1.38 Магнетосопротивление пленки ИТО с концентрацией олова 3% при нескольких температурах[84]

на прямую линию, что согласуется с предсказанием теории [78]. Величина коэффициентов больше для пленок с большей концентрацией олова, что авторы связывают с меньшим магнитным полем, необходимым для разрушения когерентности. Авторы также отмечают, что согласно (1.30)-(1.31) в пределе высоких температур коэффициенты должны обращаться в ноль, однако точки ложатся на прямую, экстраполяция которой не проходит через начало координат. Наблюдаемое несоответствие зависимости коэффициента в (1.31) для линейной зависимости от магнитного поля (G) авторы объясняют возможным влиянием вклада от положительного

магнетосопротивления вследствие сжатия волновых функций в магнитном поле. Для коэффициента ($F=C_1T^{-3/2}$) в (1.30), авторы обращают внимание, что при аппроксимации экспериментальной кривой ОМС получающаяся теоретическая зависимость проходит через начало координат, однако при аппроксимации температурной зависимости коэффициента F соответствующая прямая начало координат не пересекает (рисунок 1.40), что противоречит теории.

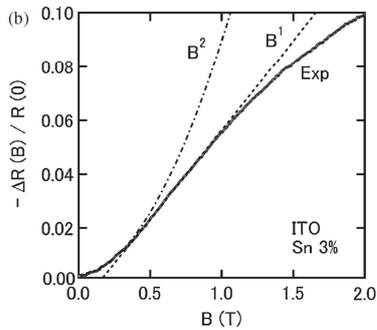


Рисунок 1.39
Аппроксимация
экспериментальных данных
 $\Delta R(B)/R(0)$ теоретическими
зависимостями (1.30)-(1.31)
для пленки ITO [84]

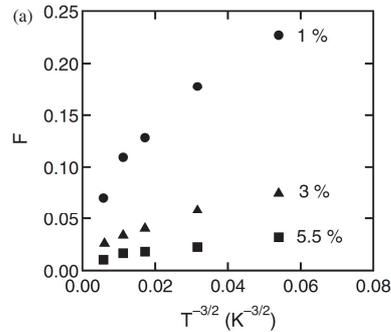


Рисунок 1.40
Температурная зависимость
коэффициента, полученного
при аппроксимации
 $\Delta R(B)/R(0)$ выражением
(1.30) [84]

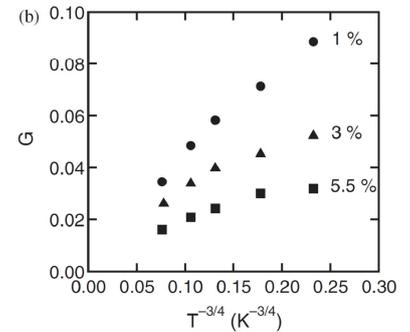


Рисунок 1.41 Температурная
зависимость коэффициента,
полученного при
аппроксимации $\Delta R(B)/R(0)$
выражением (1.31) [84]

1.5 Квантовые поправки к проводимости в пленках ZnO и In₂O₃ n-типа при низких температурах

При низких температурах значительное влияние на электрофизические и гальваномагнитные свойства оказывают квантовые интерференционные эффекты. В вырожденных полупроводниках и разупорядоченных металлах данные эффекты учитываются квантовыми поправками к проводимости. Выделяют два типа квантовых поправок. Первый тип обусловлен учетом интерференции электронов при упругом рассеянии и называется слабой локализацией. Второй тип обусловлен изменением плотности одноэлектронных состояний вблизи уровня Ферми из-за интерференции волновых функций взаимодействующих электронов [85-89].

Рассмотрим подробнее явление слабой локализации. В неупорядоченных металлах и вырожденных полупроводниках движение электронов при низких температурах носит диффузионный характер, т.е. электрон испытывает многократное упругое рассеяние, из-за которого направление его движения хаотически меняется. В этом случае существенный вклад в

интерференцию должны вносить траектории с самопересечением (рисунок 1.42), на которых электронные волны распространяются в двух противоположных направлениях, испытывая упругое рассеяние на одних и тех же центрах. Такие две сопряженные волны (с амплитудами A_1 и A_2) являются когерентными (сохраняют фазу волновой функции) и интерферируют в точке пересечения с нулевой разностью фаз.



Рисунок 1.42 траектория с самопересечением при движении электрона от В к С [89]

В результате, для расчета вероятности прохода электрона от контакта В к контакту С (см. рисунок 1.42) необходимо учитывать интерференционный член.

$$W_1 = |A_1 + A_2|^2 = 4|A|^2$$

При классическом рассмотрении вероятность обнаружить электрон в точке $r=0$ в два раза меньше: $W_1 = |A_1|^2 + |A_2|^2 = 2|A|^2$.

Таким образом, ненулевой интерференционный вклад дает удвоенную вероятность обнаружить электрон в точке $r=0$, это явление называют слабой локализацией. Характерным масштабом для такого рода интерференции является длина диффузии за время релаксации фазы волновой функции: $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$, где D - коэффициент диффузии, τ_φ - время, в течение которого сохраняется когерентность электронных волн. Это время является ключевым параметром в теории Ферми-жидкости, так как определяет время жизни квазичастиц [87].

Учет интерференции электронных волн на самопересекающихся траекториях приводит к увеличению вероятности рассеяния в точке пересечения, и, соответственно, сопротивление системы возрастает. Слабая локализация проявляется в температурной зависимости сопротивления при низких температурах как рост сопротивления при понижении температуры. Магнитное поле вносит дополнительную разность фаз, разрушая интерференцию электронных волн, и уменьшая сопротивление, то есть наблюдается отрицательное магнетосопротивление.

Зависимость квантовых поправок к проводимости от температуры и магнитного поля определяется зависимостью времени релаксации фазы волновой функции (τ_φ) от температуры и эффективной размерностью электронного газа. Эффективная размерность электронного газа определяется соотношением между наименьшим геометрическим размером проводника и

характерными масштабами теории. Длина диффузии за время релаксации фазы волновой функции L_ϕ определяет размерность электронной системы по отношению к явлению слабой локализации. Характерным масштабом для электрон – электронного взаимодействия, является длина когерентности: $L_T = (D\hbar/kT)^{1/2}$. На длине L_T сохраняется пространственная когерентность волновых функция двух квазичастиц с разностью энергий порядка kT .

При $L_T, L_\phi \ll L$, электронная система является трехмерной по отношению к явлению слабой локализации и электрон-электронному взаимодействию (3D), при $\lambda \ll d \ll L_T, L_\phi$ - квазидвумерной, при $L \leq \lambda \ll L_T, L_\phi$ двумерной (2D), где L - характерный размер проводника, λ - длина волны электрона [89].

Для электронной системы размерности d магнетопроводимость, обусловленную квантовыми поправками к проводимости, можно представить следующим образом:

$$\Delta\sigma_d^q(B) = a_q G_0 \Phi_d^q(x_q) / l_q^{d-1}, \quad (1.32)$$

где q – индекс, соответствующий типу поправки (слабая локализация $q=L$, квантовая поправка к проводимости в диффузионном канале $q=D$, квантовая поправка к проводимости в куперовском канале $q=C$), a – определяется константами межэлектронного взаимодействия, $G_0 = 1.233 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}$, $x_L = 4L_\phi^2 / l_B^2$, где $l_B = (\hbar / eB)^{1/2}$ – магнитная длина, $x_D = g\mu_B B / kT$,

$x_C = 2L_T^2 / \pi l_B^2$, $l_L = L_\phi$, $l_C = l_D = L_T$, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_0}$, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$, g -фактор Ланде

электронов проводимости. Функция Φ_d^q выписывается отдельно для каждого конкретного типа квантовой поправки в соответствии с эффективной размерностью системы [88][89].

Изучение характера поведения температурной и полевой зависимости квантовых поправок к проводимости позволяет извлечь информацию о времени релаксации фазы волновой функции, которая является важным параметром в теории Ферми-жидкости.

Несмотря на то, что ZnO и In₂O₃ известны и применяются на практике, количество работ, посвященных изучению гальваномагнитных свойств пленок ZnO и In₂O₃ n-типа при низких температурах, относительно невелико. Согласно имеющимся в литературе экспериментальным данным в пленках ZnO и In₂O₃ n-типа при низких температурах наблюдались особенности температурной зависимости сопротивления и отрицательное магнетосопротивление, характерные для явления слабой локализации [14, 44, 90, 92-94, 97, 99, 100].

В частности, в работе [44] представлены результаты исследования гальваномагнитных свойств пленок ZnO и Zn_{1-x}Al_xO в интервале температур от 40 до 2К. Пленки были синтезированы методом импульсного лазерного осаждения на сапфировые подложки. Толщина

пленок варьировалась в пределах 60-400нм. Температурная зависимость сопротивления пленок ZnO:Al имела слабо выраженный минимум в области низких температур (рисунок 1.43). При низких температурах в пленках наблюдалось отрицательное магнетосопротивление (рисунок 1.44). В пленках было выполнено условие Иоффе-Регеля ($k_F l = 16 \gg 1$), и для описания отрицательного магнетосопротивления в работе использовали теорию квантовых поправок к проводимости. На рисунке 1.44 показаны результаты аппроксимации отрицательного магнетосопротивления в магнитных полях до 0,6 Тл выражением для поправки к проводимости в случае слабой локализации для трехмерных систем (1.32).

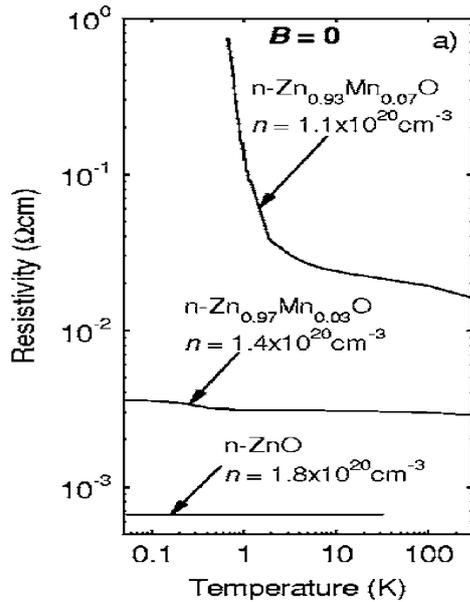


Рисунок 1.43 Температурная зависимость сопротивления пленок ZnO и ZnO:Mn [44]

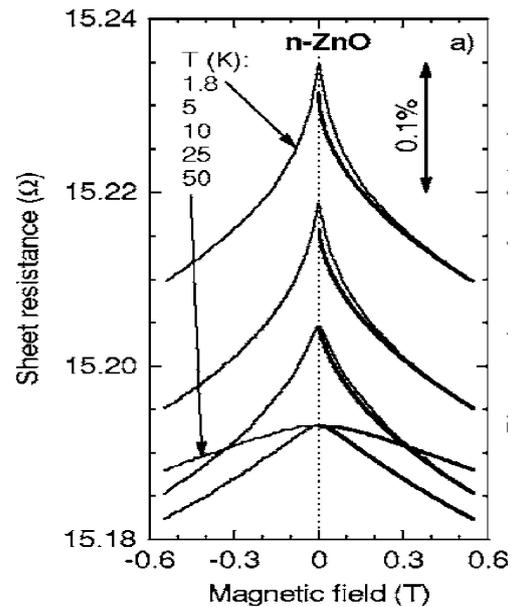


Рисунок 1.44 Магнетосопротивление пленок ZnO. Круги – эксперимент, линия – аппроксимация выражением (1.32) [44]

При низких температурах ($<10\text{K}$) в слабых магнитных полях экспериментальные данные не описывались выражением для квантовой поправки к проводимости в случае слабой локализации для 3D систем, что авторы объясняли размерным переходом. Полученные при аппроксимации экспериментальных данных ($>10\text{K}$) теоретическими зависимостями для 3D систем значения L_ϕ , которая являлась параметром аппроксимации, согласуются с предположением о трехмерной размерности системы по отношению к слабой локализации.

При температурах 5-0.05K в области слабых магнитных полей наблюдался участок положительного магнетосопротивления, что авторы работы объясняли эффектом антилокализации из-за наличия спин-орбитального взаимодействия.

В работе [90] исследовались пленки n-ZnO с различной концентрацией электронов ($8.6 \times 10^{18} - 6.1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$), изготовленные методом магнетронного распыления на подложку Si-p. Толщина пленок составляла 180 нм. Во всех пленках за исключением пленок с наименьшей концентрацией носителей заряда в температурном интервале 2-50K в магнитных полях до 5 Тл

наблюдалось отрицательное магнетосопротивление. Наблюдаемое магнетосопротивление было описано в рамках квантовых поправок к проводимости, обусловленных слабой локализацией, и электрон-электронным взаимодействием для трехмерных систем при наличии спинового расщепления. При описании экспериментальных данных параметрами аппроксимации являлись длина диффузии за время релаксации фазы волновой функции (L_φ) и параметр экранирования (F_σ). Квантовая поправка к проводимости, обусловленная электрон-электронным взаимодействием при наличии спинового расщепления описывается выражением [90] [91]:

$$\Delta\sigma(H, T) = \sigma(H, T) - \sigma(0, T) = -\frac{e^2}{\hbar} \frac{F_\sigma}{4\pi^2} g_2(\beta) \quad (1.33)$$

$$\Delta\sigma(H, T) = \sigma(H, T) - \sigma(0, T) = -\frac{e^2}{\hbar} \frac{F_\sigma}{4\pi^2} \sqrt{\frac{kT}{2\hbar D}} g_3(\beta), \quad (1.34)$$

где $0 < F_\sigma < 1$ – параметр Кулоновского экранирования, $g(\beta)$ – функция, зависящая от размерности системы, $\beta = g\mu_B H/kT$.

Полученные значения L_φ составляли несколько десятков нанометров, что значительно меньше толщины пленки и согласуется с предположением о трехмерности пленок по отношению к слабой локализации. Однако полученные значения L_φ малы. В работе не приведены величины длины когерентности L_T , но в предположении коэффициента диффузии $\sim 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, L_T составляет порядка 30 нм при 4К и сопоставимо с полученными значениями L_φ . Таким образом, соответствующие величины времени релаксации фазы волновой функции сравнимы с \hbar/kT , а значит в пленках не выполнено условие квазичастичного описания электрона. Кроме того в данной работе [90] наблюдалась необычная анизотропия ОМС при изменении ориентации пленки в магнитном поле. Отрицательное магнетосопротивление в пленке оставалось значительно анизотропным во всем интервале магнитных полей до 5Тл, что авторы работы [90] объясняли, как проявление слабой локализации. Однако согласно современным теоретическим представлениям, в сильных магнитных полях ОМС трехмерных систем, обусловленное слабой локализацией, должно быть изотропным по отношению к ориентации магнитного поля. Кроме того в работе не представлены данные о выполнении критерия Иоффе-Регеля в пленках и температурной зависимости сопротивления. Возможно, формирование наблюдаемого в данной работе ОМС не обусловлено явлением слабой локализации.

В работе [14] были исследованы температурные зависимости сопротивления пленок ZnO:Ga в интервале температур 300-80К. Пленки были осаждены методом магнетронного распыления, толщина пленок составляла 100-400нм. Сопротивление пленок толщиной менее 200 нм возрастало при понижении температуры на всем измеренном интервале температур, температурная зависимость сопротивления пленок толщиной 400 нм имела минимум при 160 К.

Наблюдавшуюся температурную зависимость сопротивления в работе объясняли слабой локализацией носителей заряда. При этом в более толстых пленках (400 нм) эффект слабой локализации в температурной зависимости сопротивления проявлялся при понижении температуры ниже 160 К. Данное обстоятельство авторы работы объясняли меньшей дефектностью и искажениями решетки в более толстых пленках, вследствие чего в более толстых пленках L_φ становится сравнимой с длиной свободного пробега при температуре порядка 160К.

В работе [92] были исследованы пленки ZnO:Ga, синтезированные методом лазерного импульсного осаждения. В температурной зависимости сопротивления исследованных пленок в области низких температур наблюдался минимум, который сдвигался в сторону более высоких температур при увеличении содержания Ga. В указанной работе показано, что рост сопротивления в области низких температур обусловлен явлением слабой локализации. При увеличении концентрации Ga интерференционные эффекты в температурной зависимости сопротивления начинают проявляться при более высоких температурах, что в работе объясняется увеличением дефектности пленок при увеличении концентрации Ga.

В некоторых работах наблюдаемое в тонких плёнках ZnO n- типа отрицательное магнетосопротивление объяснялось рассеянием электронов на локализованных магнитных моментах. В работах [93,94] были исследованы гальваномагнитные свойства тонких пленок ZnO:Al [93] и $Zn_{1-x}Ga_xO$ [94] при низких температурах. В работе [93] были исследованы пленки ZnO:Al толщиной 60-460 нм, синтезированные методом распыления из оксидных мишеней на стеклянную подложку. В пленках в интервале температур 2-30 К в магнитных полях до 2 Тл наблюдалось отрицательное магнетосопротивление. Наблюдаемое ОМС не описывалось выражениями для магнетосопротивления теории слабой локализации для 2D или 3D систем. При исследовании магнетосопротивления пленок ZnO и ZnO:Ga, синтезированных методом химического осаждения из газовой фазы [94], при температурах 1,65-19К в слабых магнитных полях наблюдалось ОМС. В сильных магнитных полях наблюдался минимум магнетосопротивления. При увеличении температуры минимум магнетосопротивления сдвигался в сторону более высоких магнитных полей и увеличивался по абсолютной величине, что авторы объясняли наличием вклада положительного магнетосопротивления (рисунок 1.45). При увеличении концентрации носителей заряда вклад от положительного магнетосопротивления уменьшался или не наблюдался совсем. Для описания наблюдаемого магнетосопротивления в работах [93] [94] была использована полуэмпирическая формула, которая учитывает наличие вклада отрицательного и положительного магнетосопротивления:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -P_1^2 \ln(1 + P_2^2 B^2) + \frac{P_3^2 B^2}{1 + P_4^2 B^2} \quad (1.35)$$

где B – магнитная индукция. Предполагается, что положительное магнетосопротивление в (1.35) обусловлено классическим механизмом формирования положительного магнетосопротивления в вырожденных электронных системах при наличии проводимости по двум зонам (зоне проводимости и примесной зоне)

[95]. Вклад, соответствующий ОМС в формуле (1.35), объясняется в рамках модели [96], в которой предполагается наличие локализованных магнитных моментов. Согласно данной модели уменьшение сопротивления в системе с локализованными магнитными моментами связано с уменьшением вероятности рассеяния с переворотом спина в магнитном поле. Выражение (1.35) хорошо описывает экспериментальные данные работ [93],[94]. Следует отметить, что в пленках толщиной 60 нм под действием магнитного поля в измеренном интервале магнитных полей (до 2 Тл) может происходить изменение размерности системы по отношению к слабой локализации, так как в магнитном поле размерность системы зависит от соотношения толщины пленки и магнитной длины,

$l_B = (\hbar / eB)^{1/2}$. В этом случае наблюдаемое отрицательное магнетосопротивление не может быть описано выражением для 2D или 3D систем. Кроме того выражение (1.35) получено в предположении наличия локализованных магнитных моментов, что, согласно имеющимся в литературе данным, является спорным для пленок ZnO. В работе [93] предполагается, что появление ОМС связано с рассеянием электронов проводимости на локализованных магнитных моментах донорных примесей или/и вакансий кислорода. Аппроксимация экспериментальных данных выражением (1.35) предполагает использование четырех параметров подгонки. В работе [94] показано, что полученные значения подгоночного параметра, как и предсказывается теорией, линейно зависит от температуры. Однако отсутствует обсуждение полученных значений параметров. Кроме того неясна природа локализованных магнитных моментов в данных пленках, что ставит под сомнение правомерность применения выражения (1.35) для описания магнетосопротивления в пленках ZnO, так как не выполнены требования в рамках которых получено данное выражение.

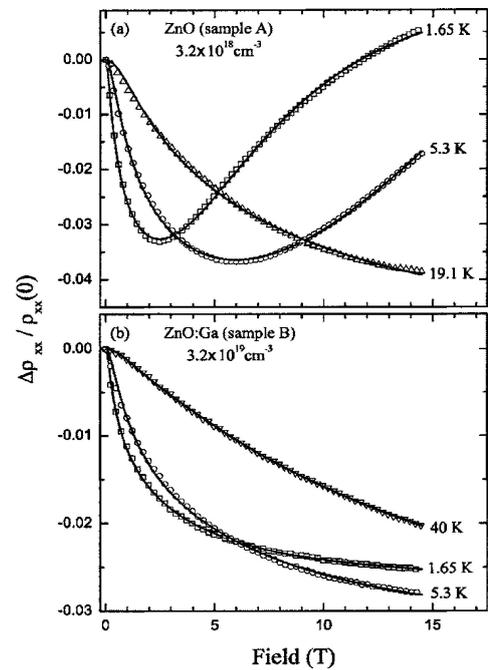


Рисунок 1.45 Магнетосопротивление пленок ZnO и ZnO:Ga, экспериментальные данные – точки – аппроксимация выражением (1.35) – линии [94]

В работе [97] были исследованы пленки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ толщиной 120 и 245 нм в температурном интервале 300-0,4К. Температурная зависимость сопротивления пленок в интервале температур от 25К до 300К описывается формулой Блоха-Грюнайзера (1.36):

$$\rho = \rho_e + \rho_{e-ph}(T) = \rho_e + \beta T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^4 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (1.36)$$

На рисунке 1.46 показаны экспериментальные данные и их аппроксимация выражением (1.36).

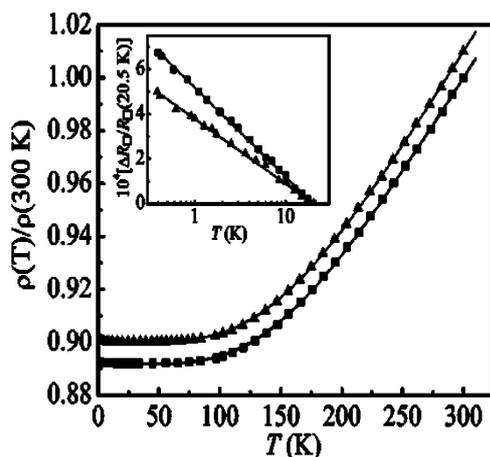


Рисунок 1.46 Зависимость сопротивления от температуры в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 120 нм и 245 нм. Точки – эксперимент, линии – аппроксимация (1.36) [97]

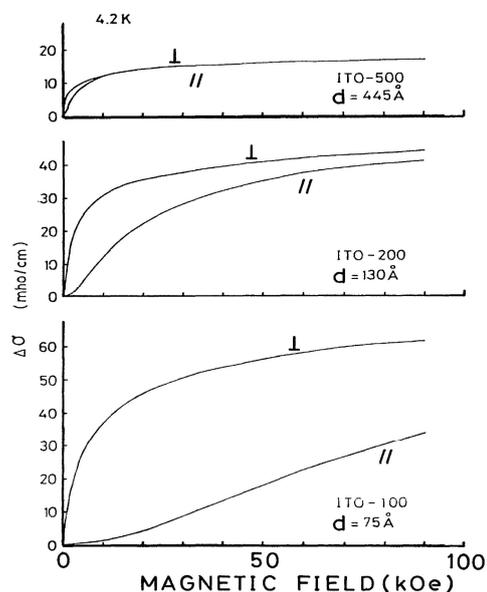


Рисунок 1.47 Магнетопроводимость пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ толщиной 7,5нм-44,5нм при двух ориентациях вектора магнитной индукции по отношению к плоскости пленки [99]

Таким образом, температурная зависимость сопротивления от температуры в интервале 25К-300К определяется упругим рассеянием электронов на фононах, что типично для материалов с металлическим типом проводимости. При температурах ниже 25К наблюдался логарифмический рост сопротивления при понижении температуры, что авторы объясняли квантовой поправкой к проводимости, обусловленной слабой локализацией носителей заряда. На основе аппроксимации выражением (1.36) температурной зависимости сопротивления в ряде работ была получена величина $\sim 1000\text{K}$ для температуры Дебая в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, что значительно выше температуры Дебая в типичных металлах 200-400К [98].

В работах [99] [100] были исследованы температурные зависимости сопротивления и магнетосопротивление пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ толщиной от 7,5 нм – 1980 нм. В пленках наблюдалось отрицательное магнетосопротивление, которое было описано в рамках теории квантовых поправок к проводимости в режиме слабой локализации для 2D и 3D систем. На рисунке 1.47 представлены графики магнетосопротивления пленок различной толщины при температуре

4,2К. Магнетосопротивление пленок с меньшей толщиной существенно анизотропно по отношению к ориентации пленки в магнитном поле в отличие от толстых пленок. Данное обстоятельство авторы объясняли разной эффективной размерностью пленок по отношению к слабой локализации.

В работе [100] исследовались пленки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ толщиной 7,5-97 нм, изготовленные методом магнетронного распыления из сплава InSn на стеклянную подложку при комнатной температуре. На рисунках 1.48-1.49 показаны температурные зависимости сопротивления для пленок толщиной 7,5 нм и 87 нм и магнетосопротивление пленки толщиной 10 нм при разных температурах.

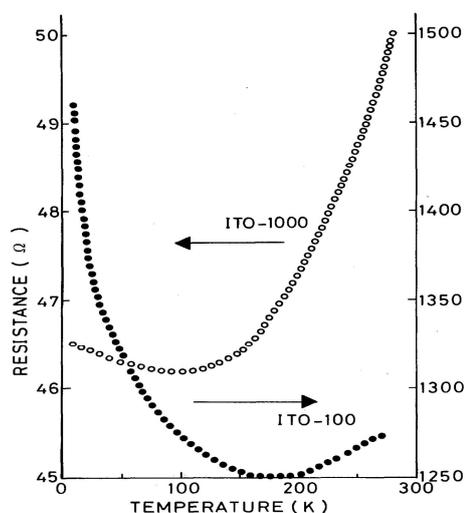


Рисунок 1.48 Зависимость сопротивления от температуры в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 7,5 нм и 87 нм [100]

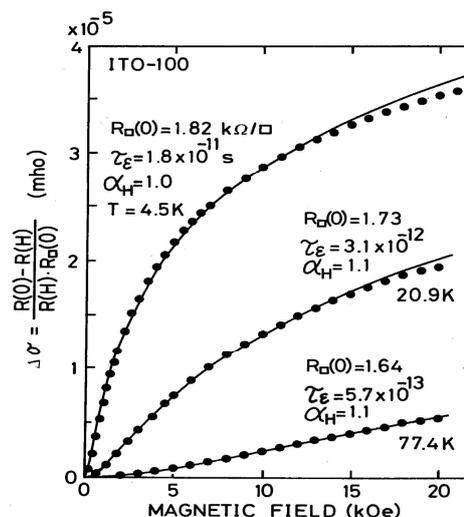


Рисунок 1.49 Магнетосопротивление в пленке $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ толщиной 7,5 нм при нескольких температурах экспериментальная – точки и аппроксимация зависимостью для 2D [100]

В температурной зависимости сопротивления наблюдается минимум, характерный для слабой локализации. Температура, при которой наблюдается минимум сопротивления, сдвигается в сторону низких температур при увеличении толщины пленок. Отрицательное магнетосопротивление данных плёнок было описано в рамках теории слабой локализации. На рисунке 1.49 представлены экспериментальные данные для пленки толщиной 7,5 нм и их аппроксимация выражением для квантовой поправки к проводимости в случае слабой локализации для 2D систем.

Как отмечено в обзоре [98] в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ наблюдается относительно длинные времена релаксации фазы, и относительно низкая скорость электрон-фононной релаксации. Как следствие этого явление слабой локализации в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ может сохраняться до $\sim 100\text{K}$. При этом в металлах вследствие относительно высокой скорости электрон-фононной

релаксации при температурах выше 4,2К данный эффект наблюдается только в температурном интервале до 20-30К. Малая вероятность электрон-фононного рассеяния в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ позволяет исследовать время электрон-электронного рассеяния в 3D системах [98]

Таким образом, в рассмотренной литературе имеются некоторые данные о наблюдении слабой локализации в пленках n-ZnO и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$. Как уже было отмечено выше, исследование слабой локализации позволяет извлечь информацию о времени релаксации фазы волновой функции, однако наблюдается дефицит работ, посвященных изучению механизмов времени релаксации фазы в пленках ZnO.

1.6 Механизмы релаксации фазы волновой функции в тонких пленках n-ZnO и n- In_2O_3

Время релаксации фазы волновой функции является фундаментальным понятием в теории Ферми-жидкости. В основе квазичастичного описания электронов в металлах и полупроводниках лежит предположение о малости времени распада одночастичного состояния по сравнению с энергией состояния. В работе [87] на примере квазиупругого процесса рассеяния электрона на акустических фононах обсуждается физический смысл времени релаксации фазы волновой функции. Для квазиупругого процесса – электрон-фононного рассеяния за время t электрон испытывает изменение энергии $\Delta\varepsilon = \hbar\omega\sqrt{t/\tau_{ph}}$. Изменение фазы при таком рассеянии $\Delta\phi = \frac{\Delta\varepsilon t}{\hbar} = \omega t\sqrt{t/\tau_{ph}}$, выражение для времени релаксации при электрон-фононном взаимодействии находится из условия $\Delta\phi \sim 1$, отсюда $\tau_\phi = \left(\frac{\tau_{ph}}{\omega^2}\right)^{1/3}$. Для времени релаксации энергии $\Delta\varepsilon = \varepsilon = \hbar\omega\sqrt{t/\tau_{ph}}$, тогда $\tau_\varepsilon = \frac{\varepsilon^2\tau_{ph}}{(\hbar\omega)^2}$. Таким образом, для рассеяния с малой передачей энергии $\hbar\omega \ll \varepsilon$, $\tau_\varepsilon \gg \tau_\phi$, при $\hbar\omega > \frac{\hbar}{\tau_{ph}}$, то $\tau_\phi \sim \tau_{ph}$. При рассеянии с передачей энергии, сравнимой с энергией электрона ($\varepsilon \sim \omega$), времена релаксации фазы волновой функции и энергии совпадают по порядку величины $\tau_\phi \sim \tau_\varepsilon \sim \tau_{ph}$. Время релаксации фазы волновой функции – это самое короткое время неупругой релаксации системы. Значит, минимальное расплывание волнового пакета за время t , $\Delta\varepsilon(t)$, и, следовательно, время жизни состояния, определяется временем релаксации фазы волновой функции τ_ϕ [87].

Согласно современным теоретическим представлениям время релаксации фазы волновой функции определяется неупругим рассеянием. Механизмом неупругого рассеяния электронов, определяющим время релаксации фазы волновой функции при высоких температурах, является электрон-фононное взаимодействие (для трехмерных проводников температурный диапазон может достигать до долей Кельвина), при низких температурах

доминирующим является процесс электрон-электронного взаимодействия (обычно в системах пониженной размерности (1D и 2D) при температурах ниже 1-10K) [101]. Согласно работе [87] для неупругих взаимодействий с большой передачей энергии $\hbar\omega \sim kT$ время релаксации фазы волновой функции совпадает со временем релаксации энергии. В работе [102] показано, что процессы неупругих взаимодействий с малой передачей энергии ($\omega \ll T$) также могут разрушать когерентность электронных волн, при этом время релаксации фазы волновой функции меньше времени релаксации энергии.

Электрон-электронный механизм релаксации фазы волновой функции

При низких температурах основной вклад в процесс релаксации энергии в разупорядоченных металлах вносят процессы электрон-электронного взаимодействия. [102-105]. Механизм электрон-электронного взаимодействия является доминирующим механизмом релаксации фазы волновой функции при температурах $kT < \Theta \left(\frac{\Theta}{E_F}\right)$ в чистых металлах и $kT < \Theta \left(\frac{1}{k_F l}\right) \left(\Theta/E_F\right)^{1/5}$ в разупорядоченных металлах, где Θ – температура Дебая, E_F – энергия Ферми, l – длина свободного пробега, k_F – квазиволновой вектор Ферми [103].

Выражение для обратного времени релаксации энергии за счет электрон-электронного рассеяния в слабо разупорядоченном металле в случае 3D электронной системы имеет вид [103] [98]:

$$\frac{1}{\tau_{ee}} = \frac{\pi(k_B T)^2}{8(\hbar E_F)} + \frac{\sqrt{3}}{2\hbar\sqrt{E_F}} \left(\frac{k_B T}{k_F l}\right)^{3/2} \quad (1.37)$$

Первое слагаемое в выражении относится к электрон-электронному рассеянию в идеальном периодическом потенциале и соответствует процессам с большой передачей энергии, данный вклад доминирует при высоких температурах $kT \gg \frac{\hbar}{\tau}$. В разупорядоченном металле при учете конечности длины свободного пробега помимо вклада от процессов с большой передачей импульса, существенным становится вклад от процессов с малой (по сравнению с $\hbar l^{-1}$) передачей импульса $q \ll \hbar$ ($\epsilon/\hbar D$)^{1/2} ($\epsilon \ll \hbar\tau^{-1}$, $D = v_F^2 \tau/3$ – коэффициент диффузии, τ – время упругой релаксации), при этом обратное время релаксации энергии пропорционально $\sim T^{3/2}$. Второе слагаемое учитывает дополнительный вклад в рассеяние из-за неидеальности решетки (дефекты, примеси) и относится к процессам с малой передачей импульса, второе слагаемое становится существенным при $kT \ll \frac{\hbar}{\tau}$. [104].

Для систем пониженной размерности особенно существенным становится вклад от процессов с малой передачей энергии. Так, например, в работе [87] показано, что в случае

двумерных и одномерных систем для процессов с малой передачей энергии, время релаксации фазы волновой функции (τ_ϕ) меньше времени релаксации энергии (τ_e), и имеет вид:

$$\tau_\phi^{-1} \sim \left(\frac{T}{D^{d/2} v_d \hbar^2} \right)^{\frac{2}{4-d}} \begin{cases} \ln \frac{p_F^2 l a}{\hbar^2}, & d = 2 \\ 1, & d = 1 \end{cases} \quad (1.38)$$

В случае двумерных систем для процессов с большой передачей энергии выражение для обратного времени релаксации фазы волновой функции имеет вид [102,87]:

$$\tau_\phi^{-1} = \frac{\pi (kT)^2}{2 \hbar E_F} \ln \left(\frac{E_F}{kT} \right) \quad (1.39)$$

В трехмерных сильно разупорядоченных проводниках электрон-электронное рассеяние чувствительно к критической токовой динамике в системе вблизи порога подвижности, в этом случае электрон-электронное рассеяние может быть доминирующим механизмом релаксации фазы. При этом наблюдается линейная зависимость обратного времени релаксации от температуры [106,107], которая задается выражением:

$$\frac{1}{\tau_\phi} = 2\gamma k_B T / \hbar, \quad (1.40)$$

где $\gamma = -\frac{\sqrt{2}}{4c} \ln \tanh(\gamma/2)$, с-число [108].

В ряде экспериментальных работ линейная зависимость времени релаксации фазы волновой функции от температуры наблюдалась в трехмерных по отношению к электрон-электронному взаимодействию системах. Линейный характер температурной зависимости наблюдался, в частности, в пленках Sc [109], RuO₂, IrO₂ [110] в легированных полупроводниках [111-112]. В работе [110] линейная зависимость времени релаксации фазы волновой функции экспериментально наблюдалась в пленках RuO₂ и IrO₂. Было получено, что величина времени релаксации слабо меняется при изменении сопротивления (длины свободного пробега), что указывает на то, что механизм неупругой релаксации обусловлен не электрон-фононным рассеянием, так как не чувствителен к степени разупорядоченности системы. Толщина пленок составляла от 30 – 130 нм, измерения проводились в интервале температур 2-20К, характерная величина коэффициента диффузии (D) составляла 10⁻⁵ м²/с, следовательно, величина $L_T = \sqrt{D\hbar/kT} < 10$ нм, а значит, наблюдавшаяся линейная зависимость от температуры соответствовала е-е процессу в трехмерной системе [110].

В работе [113] была получена квантовая поправка к проводимости для трехмерного электронного газа в режиме слабой локализации при наличии неупругого электрон-электронного рассеяния для экранированного кулоновского потенциала. В этом случае обратное время неупругого рассеяния для трехмерной системы также содержало вклад, линейно зависящий от температуры.

$$\frac{1}{\tau_\varepsilon} = \frac{-9\pi\sqrt{6\pi\tau}}{8(\tau E_F)^2} \zeta\left(-\frac{1}{2}\right) T^{\frac{3}{2}} + \frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{T}{(E_F\tau)^2} \quad (1.41)$$

Линейной по температуре вклад, полученный в данной работе, доминирует при температуре $T_c < \frac{0.166}{\tau}$ [113].

Электрон-фононный механизм релаксации фазы волновой функции

В разупорядоченных проводниках время релаксации фазы волновой функции совпадает со временем неупругой релаксации энергии за счет рассеяния электронов на продольных фононах и определяется выражениями [114]:

$$\frac{1}{\tau_\varphi} = \begin{cases} \frac{7\pi\zeta(3)(k_B T)^3}{12\hbar m M c_L^4}, \hbar c_L k_D \gg k_B T \gg \frac{\hbar c_L}{l} \\ \frac{\pi^4}{30} l (k_B T)^4 / \hbar^2 m M c_L^5, k_B T \ll \frac{\hbar c_L}{l} \end{cases} \quad (1.42)$$

где M – масса ионов, m – масса электрона, $\zeta(3)$ – дзета-функция, c_l – скорость распространения продольных акустических волн, k_D – квазиволновой вектор фонона на частоте Дебая. Выражение для времени релаксации фазы волновой функции за счет рассеяния на поперечных акустических фононах совпадает со временем неупругого рассеяния [114] и имеет вид:

$$\frac{1}{\tau_\varphi} = \begin{cases} \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{2\hbar m M c_T^3 l}, \hbar c_T k_D \gg k_B T \gg \frac{\hbar c_T}{l} \\ \frac{\pi^4}{20} l (k_B T)^4 / (\hbar^2 m M c_L^5), k_B T \ll \frac{\hbar c_T}{l} \end{cases} \quad (1.43)$$

При условии $c_T \sim c_L$ в области высоких температур вклад от рассеяния на поперечных фононах мал по сравнению с рассеянием на продольных фононах однако, при $c_T \ll c_L$ вклад от рассеяния на поперечных фононах доминирует, данное условие выполняется в некоторых аморфных металлах и обратное время релаксации фазы волновой функции в таких материалах может меняться от температуры по закону $\sim T^2$ [114].

На рисунке 1.50 показана зависимость нормированной частоты неупругого взаимодействия $\frac{(\tau_E)_\infty}{\tau_E}$ от величины $p_F l$, где p_F – квазиволновой вектор Ферми, l – длина свободного пробега, $\frac{1}{\tau_E} = \frac{1}{\tau_E}|_{ep} + \frac{1}{\tau_E}|_{ee}$ [103].

Величина энергии электронов ($E=10^{-4}$ эВ), отсчитанная от уровня Ферми, выбрана таким образом, чтобы в некотором интервале доминировал вклад, обусловленный электрон-электронным взаимодействием, то есть выполнялись неравенства $E < \Theta\left(\frac{\Theta}{E_F}\right)$ (в чистых

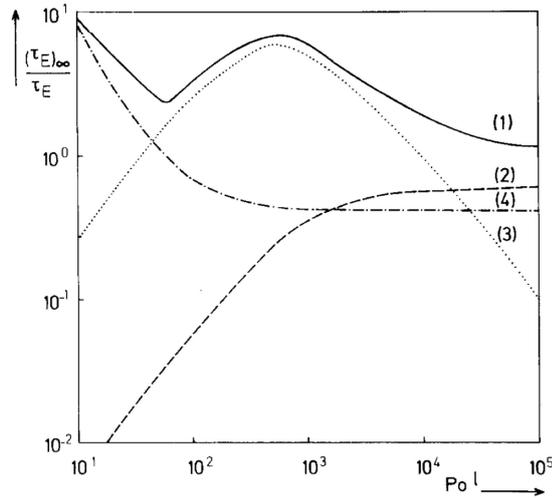


Рисунок 1.50 Зависимость нормированной частоты неупругого взаимодействия от $p_F l$ [103]: (1) – суммарное время неупругой релаксации, (2) – частота неупругой релаксации за счет рассеяния на продольных фононах, (3) – частота неупругой релаксации за счет рассеяния на поперечных фононах, (4) – частота неупругой релаксации за счет электрон-электронного взаимодействия.

металлах) и $E < \Theta \left(\frac{1}{p_F l} \right) (\Theta/E_F)^{1/5}$ (в разупорядоченных металлах), где Θ – температура Дебая [103], которые, однако, обычно не выполняются, вследствие малости величины в правой части неравенства.

В разупорядоченных металлах и металлических наноструктурах наличие неупругого рассеяния электронов на колебаниях примесей, дефектов и границ кристаллитов порождает дополнительный канал электрон-фононного рассеяния. В случае электрон-фононного механизма релаксации энергии в диффузионном пределе ($q_T l < 1$, $q_T = k_B T / \hbar u$ – волновой вектор фонона, u – скорость звука) эти два вклада могут усиливаться или ослабляться.

В квазибаллистическом пределе ($q_T l > 1$) данные механизмы аддитивны, и в достаточно широком диапазоне температур вероятность рассеяния электронов на колебаниях дефектов и примесей вносит основной вклад в электрон-фононный механизм релаксации энергии [115] и определяется выражением:

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} = \frac{3\pi^2 k_B^2 \beta_t T^2}{(u_t p_F)(l p_F)} \quad (1.44)$$

β_t константа электрон-фононного взаимодействия для поперечных фононов

$$\beta_t = \left(\frac{2E_F}{3} \right)^2 g(E_F) / 2\rho_m u_t^2 \quad (1.45)$$

где $g(E_F)$ – плотность состояний на уровне Ферми, ρ_m – плотность вещества, p_F квазиволновой импульс Ферми, u_t – скорость поперечной акустической волны.

*Экспериментальное исследование времени релаксации фазы волновой функции в пленках
ZnO и In₂O₃*

В работе [116] было исследовано время релаксации фазы волновой функции в тонких пленках In₂O₃:Sn (ITO). На основе анализа отрицательного магнетосопротивления в рамках теории слабой локализации с помощью выражения для квантовой поправки к проводимости 2D электронных систем, были получены значения времен релаксации фазы волновой функции. Температурная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции описывалась выражением для электрон-электронного взаимодействия в двумерных системах с учетом вкладов от процессов с малой и большой передачей энергии (1.38-1.39).

$$\tau_{\varphi}(T)^{-1} = \tau_{\varphi 0}^{-1} + A_{ee,2D}^N T + A_{ee,2D} T^2 \ln\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \quad (146)$$

Полученные при аппроксимации значения $A_{ee,2D}^N$ и $A_{ee,2D}$ отличались в 3-5 раз от теоретически рассчитанных по формулам (1.38-1.39).

В работе [117] представлены результаты исследований времени релаксации фазы волновой функции в нанопроволоках ITO. Наблюдаемые температурные зависимости времени релаксации фазы волновой функции описывались законом $\sim T^{2/3}$, полученные при аппроксимации значения коэффициентов согласовывались с теоретическими значениями, что указывало на электрон-электронный механизм рассеяния в данных системах.

В работе [118] была исследована температурная зависимость времени релаксации фазы волновой функции в пленках In₂O₃:Sn. Толщина пленок составляла 1,30-1,45 мкм. Время релаксации фазы волновой функции было получено при аппроксимации отрицательного магнетосопротивления выражением для квантовых поправок к проводимости в случае 3D систем (рисунок 1.51). Полученная температурная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции в интервале температур 4,2-35К описывалась законом $T^{3/2}$, что соответствует электрон-электронному механизму релаксации энергии в трехмерных системах (рисунок 1.52). В трехмерных электронных системах доминирующим механизмом неупругой релаксации энергии обычно является электрон-фононное рассеяние. Доминирование электрон-электронного механизма рассеяния в пленках In₂O₃:Sn авторы работы [116] объясняли низкой по сравнению с металлами концентрацией носителей заряда. А именно, величина обратного времени релаксации фазы за счет электрон-фононного взаимодействия в квазибаллистическом режиме (1.44) прямо пропорциональна концентрации носителей заряда $1/\tau_{e-ph} \sim n$, при этом $1/\tau_{e-e} \sim 1/n$, то есть $1/\tau_{e-e} / 1/\tau_{e-ph} \sim 1/n^2$, поэтому в системах с низкой концентрацией носителей заряда доминирует вклад от электрон-электронного взаимодействия. Концентрация электронов в данных пленках на несколько порядков величины ниже концентрации электронов в металле,

поэтому вклад от электрон-электронного механизма взаимодействия доминирует по сравнению с электрон-фононным механизмом взаимодействия.

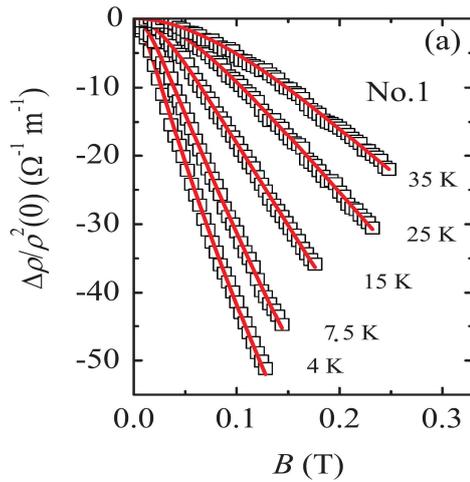


Рисунок 1.51 Зависимость сопротивления от магнитного поля для пленки ИТО при нескольких температурах [118]

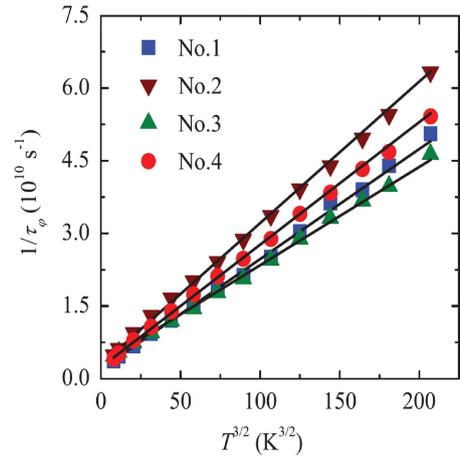


Рисунок 1.52 Температурная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции для пленок ИТО. Содержание кислорода в рабочем газе возрастает в порядке увеличения номера пленки [118]

Похожий результат получен в работе [119] для пленок ZnO. В работе [119] исследовалось магнетосопротивление тонких пленок ZnO в температурном интервале 7-50K. В пленках наблюдалось отрицательное магнетосопротивление, которое было описано выражением для слабой локализации для трехмерных систем (рисунок 1.53). На рисунке 1.54 показана температурная зависимость длины диффузии за время сбоя фазы волновой функции, полученная при аппроксимации экспериментальных данных.

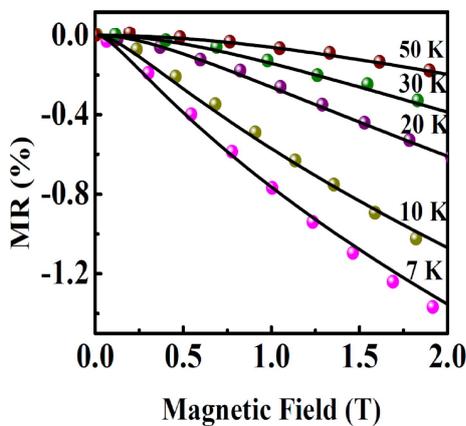


Рисунок 1.53 Магнетосопротивление пленки ZnO при нескольких температурах [119]

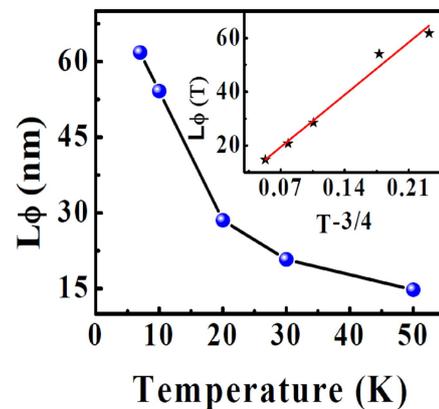


Рисунок 1.54 Температурная зависимость длины диффузии за время релаксации фазы волновой функции в пленке ZnO [119]

Полученные при аппроксимации значения длины диффузии хорошо описываются зависимостью $\sim T^{-3/4}$, что соответствует электрон-электронному механизму неупругого рассеяния. Таким образом, в пленках ZnO, трехмерным по отношению к теории слабой локализации, до температур 50 К наблюдался электрон-электронный механизм релаксации фазы.

В работе [44], магнетосопротивление пленок n-ZnO было проанализировано в рамках теории слабой локализации. Полученные при аппроксимации магнетосопротивления значения длины диффузии за время релаксации фазы волновой функции в области температур 0,05-5К (точки) и 10– 50К (квадраты) показаны на рисунке 1.55.

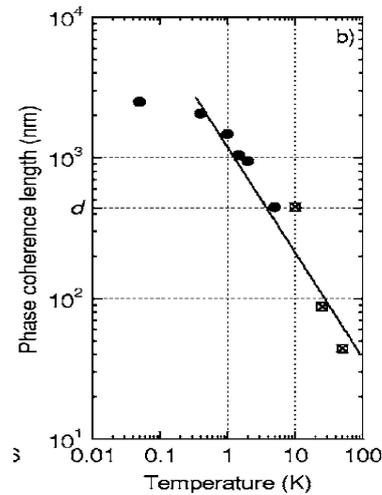


Рисунок 1.55 Температурная зависимость времени релаксации фазы волновой функции в пленках n-ZnO [44]

При температурах 0,5-50 К температурная зависимость длины диффузии за время релаксации фазы волновой функции имеет вид ($\sim T^{-3/4}$), что характерно для электрон-электронного взаимодействия в разупорядоченных 3D системах. Так как $L_T = \sqrt{D\hbar/kT} = d$ при 50мК., то полученная закономерность согласуется с трехмерностью электронной системы по отношению к электрон-электронному взаимодействию. При дальнейшем понижении температуры зависимость отклоняется от закона $\sim T^{-3/4}$, что авторы [44] объясняют размерным переходом при $T < 50$ мК.

Выводы Главы 1

Таким образом, согласно существующим в литературе данным, электрические и гальваномагнитные свойства прозрачных проводящих пленок ZnO и In₂O₃ зависят от методики и условий синтеза пленок и могут быть существенно модифицированы легированием. В

зависимости от условий синтеза и легирования механизм электропроводности в плёнках может быть как зонным, так и прыжковым.

В пленках ZnO с зонным механизмом электропроводности нет единого подхода к описанию поведения температурной зависимости сопротивления и ОМС, которое наблюдается при низких температурах. В ряде работ наблюдаемое в пленках n-ZnO ОМС непротиворечиво интерпретируется в рамках теории слабой локализации. Следует отметить, что при интерпретации ОМС в плёнках ZnO не анализировалось изменение размерности плёнки по отношению к слабой локализации. В некоторых работах, наблюдаемое в плёнках ZnO ОМС описывается в рамках полуэмпирического подхода, предполагающего наличие нескольких типов носителей заряда и рассеяние на магнитной примеси. При этом относительно небольшое количество работ посвящено анализу механизма неупругого рассеяния в пленках n-ZnO, определяющих релаксацию фазы волновой функции. Согласно немногим имеющимся в литературе данным основным механизмом неупругой релаксации является электрон-электронное неупругое взаимодействие.

В пленках n-In₂O₃ с зонным механизмом переноса наблюдаемое ОМС в литературе описывается в рамках теории слабой локализации. Полученные значения времен релаксации фазы волновой функции достаточно велики (~0,2 нс при 4К). Температурные зависимости времени релаксации фазы волновой функции указывают на преобладание электрон-электронного механизма неупругой релаксации при низких температурах.

Преобладание электрон-электронного механизма релаксации фазы волновой функции над электрон-фононным механизмом в пленках n-ZnO и n-In₂O₃ объясняется низкой (10^{18} - 10^{19} см⁻³) по сравнению с металлами концентрацией носителей заряда.

Отрицательное магнетосопротивление наблюдалось в пленках In₂O₃ и при прыжковом механизме переноса носителей заряда. Для прыжкового механизма переноса хорошо известен механизм появления положительного магнетосопротивления, обусловленного сжатием волновых функций локализованных состояний в магнитном поле. Механизм появления ОМС в пленках In₂O₃:Sn остается дискуссионным. В некоторых работах ОМС в пленках In₂O₃:Sn с сильной локализацией носителей заряда описывается моделью Нгуена-Шкловского-Спивака. Однако эти данные немногочисленны и для проверки данного механизма ОМС требуется изучение плёнок синтезированных в различных условиях.

Легирование пленок n-ZnO атомами магнитной примеси в значительной степени влияет на электрофизические и гальваномагнитные свойства пленок. В пленках ZnO:Co и ZnO:Mn наблюдалось аномально большое положительное магнетосопротивление, которое не удаётся объяснить сжатием волновых функций в магнитном поле. В настоящее время предложено как минимум две модели для описания большого положительного магнетосопротивления в

системах с прыжковой проводимостью при наличии магнитной примеси. На данный момент имеется несколько экспериментальных работ, посвященных анализу положительного магнетосопротивления в плёнках ZnO:Co в рамках предложенных моделей. При этом результаты анализа являются больше качественными, чем количественными. Для количественной проверки, совершенствования предложенных моделей и понимая влияния магнитной примеси на перенос электронов в плёнках ZnO необходимы дальнейшие исследования.

Глава 2 Методика синтеза и характеристики исследованных образцов

В работе были исследованы тонкие пленки ZnO, легированные галлием, изготовленные методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) и пленки In₂O₃, легированные оловом, осажденные методом магнетронного распыления. Исследованные пленки отличались условиями синтеза, концентрацией легирующей примеси и были осаждены на различные подложки. Синтез и исследование структурных и морфологических характеристик пленок оксида цинка были проведены на Химическом факультете МГУ к.х.н. Буровой Л.И. в лаборатории Кауля А.Р. Осаждение пленок оксида индия, легированного оловом, а также анализ структуры и состава плёнок были проведены в Центре материаловедения в лаборатории проф. Т. Йоханссона, Осло, Норвегия.

2.1. Методика синтеза пленок ZnO:Ga и ZnO:Co

Схема установки для осаждения пленок методом ХОГФ показана на рисунке 2.1. При синтезе пленок методом ХОГФ пленка образуется в результате химических реакций разложения летучего прекурсора, который доставляется к поверхности подложки газом-носителем (рисунок 2.1). После подачи прекурсоров в испаритель с температурой 220 °С пары прекурсоров потоком газа-носителя (Ar, 10 л/ч) подавались по горячим линиям (температура 220 °С) в реактор и далее, смешиваясь с реакционным газом, к подложке. Температура, при которой проходил синтез пленок, варьировалась от 300 до 600 °С, контроль температуры производился посредством термопары, помещенной в непосредственной близости от подложки.

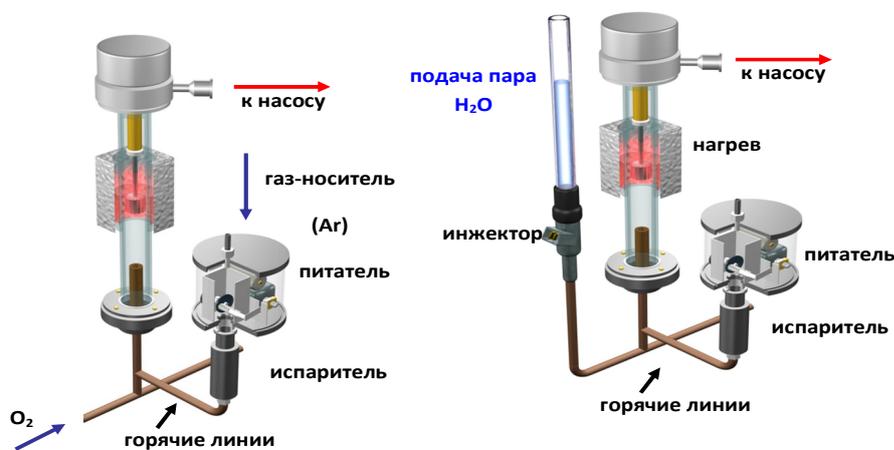


Рисунок 2.1 Схема установки для выращивания образцов методом ХОГФ. Слева — установка для синтеза в окислительных условиях, справа — для синтеза в условиях пирогидролиза [120]

Для осаждения пленок, исследованных в данной работе, в качестве прекурсоров были использованы металлоорганические соединения - ацетилацетонат цинка $Zn(C_5H_7O_2)_2$ и ацетилацетонат галлия $Ga(C_5H_7O_2)_3$ - для получения пленок $ZnO:Ga$ и $Co(C_5H_7O_2)_2$ для синтеза пленок $ZnO:Co$. В качестве реакционного газа использовался кислород (синтез в окислительных условиях) и пары воды (синтез в условиях пирогидролита). Синтез пленок в условиях пирогидролита можно проводить при более низкой температуре [120].

Толщины полученных пленок варьировались от 60 до 900 нм.

Исследованные плёнки ZnO были осаждены на полированные монокристаллические подложки с гексагональной сингонией: (1102) Al_2O_3 (r-сапфир), (0001) Al_2O_3 (c-сапфир) и с кубической сингонией: (111) ZrO_2 (Y_2O_3) (YSZ). Толщина подложек составляла 0.5 мм. На рисунке 2.2 схематично показана ориентация пленки ZnO при осаждении на подложки: c- (а) и r-сапфира (б). [120]

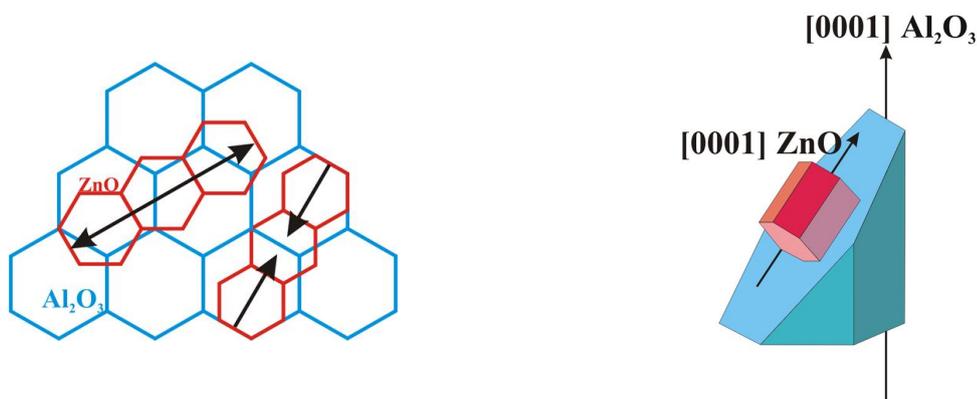


Рисунок 2.2 Ориентация пленки ZnO при росте на подложке c- Al_2O_3 (а) [120]

Рисунок 2.2 Ориентация пленки ZnO при росте на подложке r- Al_2O_3 (б) [120]

При росте на c-сапфире ось C_3 гексагональной решетки ZnO параллельна оси C_3 сапфира: $ZnO (0001) \parallel Al_2O_3 (0001)$.

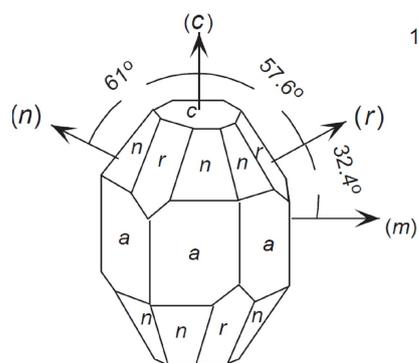


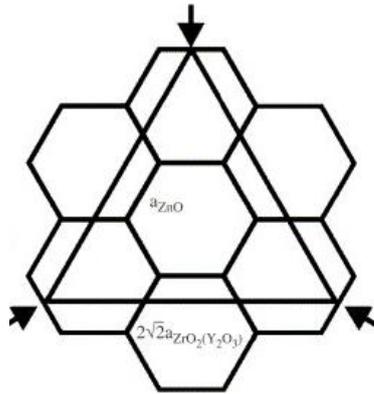
Рисунок 2.3 Кристаллографические плоскости в сапфире [121]

В таблице 2.1 перечислены индексы Миллера, соответствующие кристаллографическим плоскостям в сапфире, представленным на рисунке 2.3.

Таблица.2.1 Кристаллографические плоскости в сапфире [121]

Название плоскости	A	M	C	r	N	s
Индекс Миллера	$(11\bar{2}0)$	$(10\bar{1}0)$	(0001)	$(1\bar{1}02)$	$(11\bar{2}3)$	$(10\bar{1}1)$

При росте на YSZ подложке ось C_3 ZnO параллельна направлению (111) подложки. Схематичное изображение ориентации пленки ZnO при росте на подложке YSZ показано на рисунке 2.4.

Рисунок 2.4 Ориентация пленки ZnO при росте на подложке $ZrO_2(Y_2O_3)$ (YSZ) [13]

2.2 Структура и морфология поверхности пленок ZnO:Ga

В таблице 2.2 представлены данные об условиях синтеза, типе подложки, содержании галлия и толщине исследованных пленок оксида цинка, легированного галлием.

Исследование пленок методом рентгеновской дифракции было проведено на дифрактометре Riguki Smart Lab, данные получены на Химическом факультете МГУ.

На рисунке 2.5 приведены рентгеновские дифрактограммы пленок R1, Y1, синтезированных в окислительных условиях. Наличие высокоинтенсивных рефлексов указывает на то, что пленки обладают высокой степенью кристалличности. Периодичность расположения пиков в спектре рентгеновской дифракции соответствует ориентации при эпитаксиальном росте на данном типе подложек.

В рентгеновской дифрактограмме пленок ZnO:Ga, осажденных в условиях пиролизиса (рисунок 2.6), наблюдается набор низкоинтенсивных рефлексов, соответствующих структуре вюрцита, что указывает на поликристалличность пленок без определенной ориентации кристаллитов.

По данным рентгенофазового анализа параметр решетки c в исследованных пленках увеличивается при увеличении содержания галлия. Зависимость параметра решетки от

Таблица 2.2. Параметры исследованных плёнок ZnO:Ga

	Тип ХОГФ	Подложка	$T_{\text{синтеза}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Толщина пленки (нм)	Содержание примеси Ga, ат. %
R1	O ₂	r- sapphire	600	60	7.2 ат%
Y1	O ₂	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	600	90	6.8 ат%
R2	O ₂	r- sapphire	600	30	5 ат %
Y2	O ₂	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	600	230	3.5 ат. %
GaCW	H ₂ O	c-sapphire	350	700	7 ат %
GaRW	H ₂ O	r-sapphire	350	750	21 ат %
GaYW	H ₂ O	Zr ₂ O ₃ (Y ₂ O ₃)	350	900	25 ат %

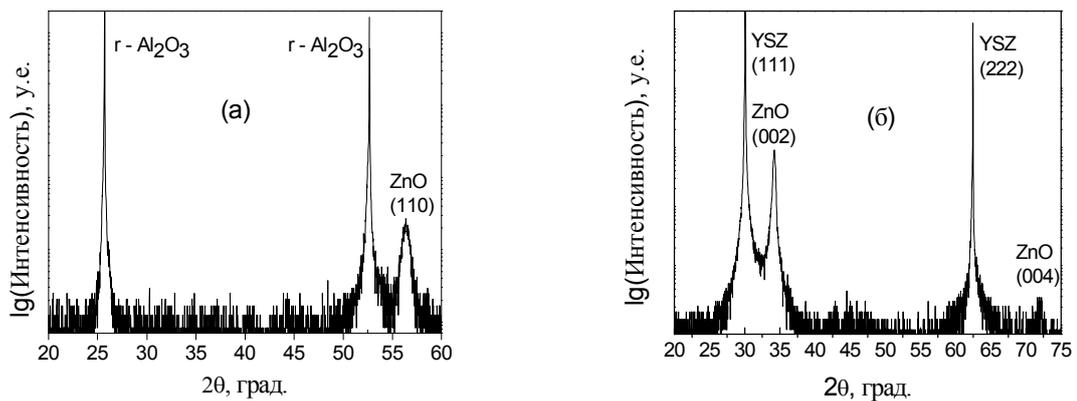
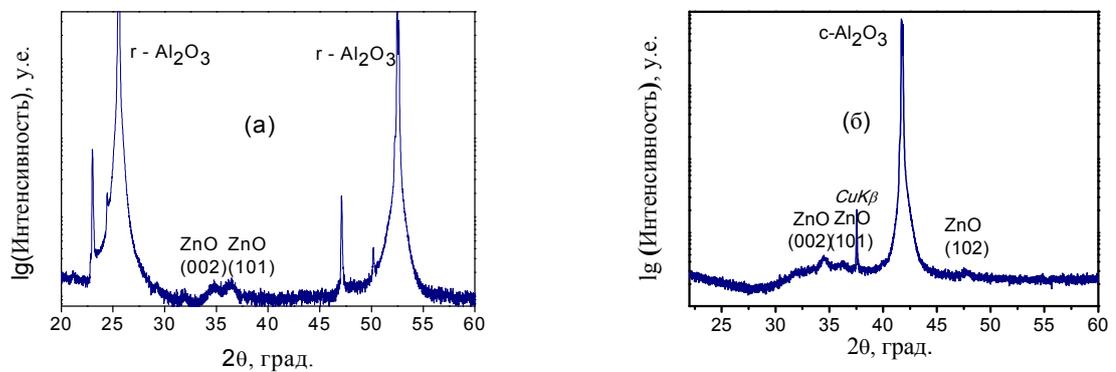
Рисунок 2.5 Рентгеновская дифрактограмма пленок ZnO:Ga, осажденных в окислительных условиях на подложки из r-сапфира (а) и Zr₂O₃(Y₂O₃) (YSZ) (б)

Рисунок 2.6 Рентгеновская дифрактограмма пленок ZnO:Ga, осажденных в условиях пиролизиса на подложки из r-сапфира (а) и c- сапфира (б)

концентрации примеси в прекурсорах представлена на рисунке 2.7. Согласно литературным данным, при увеличении концентрации Ga до 2 ат % постоянная решетки вдоль оси c уменьшается, что соответствует замещению галлием ионов цинка в регулярных позициях структуры вюрцита [13]. Как показано на рисунке 2.7 [120] [13], при концентрациях более 2 ат % с увеличением содержания галлия постоянная решетки увеличивается. Такая тенденция прослеживается и в исследованных пленках. Это косвенно указывает на то, что при легировании атомы Ga также внедряются в октаэдрические междуузелия структуры вюрцита.

На рисунке 2.8 показано, как изменяется ширина пика (002) ZnO, при изменении концентрации галлия в пленке. Видно, что увеличение содержания галлия более 8 % ведет к резкому уширению рентгеновского пика, что указывает на уменьшение размеров кристаллитов.

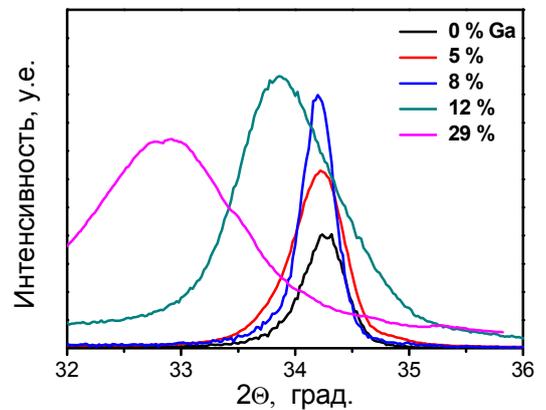
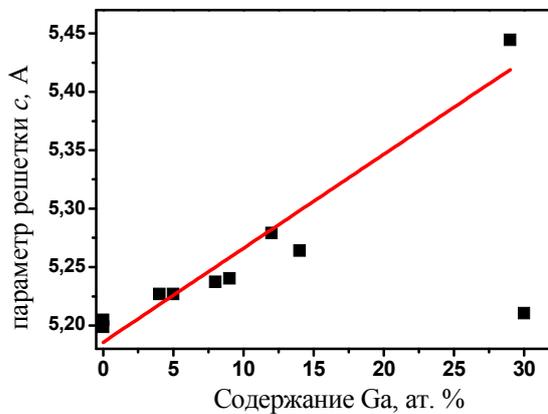


Рисунок 2.7 Зависимость параметра решетки в оксиде цинка от концентрации Ga [120]

Рисунок 2.8 Сдвиг рентгеновского рефлекса (002) ZnO при увеличении содержания галлия [120]

Морфология поверхности пленок была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования проводились на микроскопе JEOL JSM 840A и микроскопе высокого разрешения LEO SUPRA 50VP на Химическом факультете МГУ.

На рисунке 2.9 представлены изображения поверхности пленок оксида цинка, легированных галлием, R1 и Y1, синтезированных в окислительных условиях. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, исследованные пленки имеют достаточно гладкую поверхность с отдельными относительно крупными неровностями.

На рисунке 2.10 представлены СЭМ изображения пленок, синтезированных в условиях пиролизного гидролиза. В структуре поверхности пленок присутствует набор взаимопересекающихся плоскостей в форме лепестков. Такая структура поверхности согласуется с

поликристаллической структурой пленок, определенной из данных рентгеновской дифракции [120].

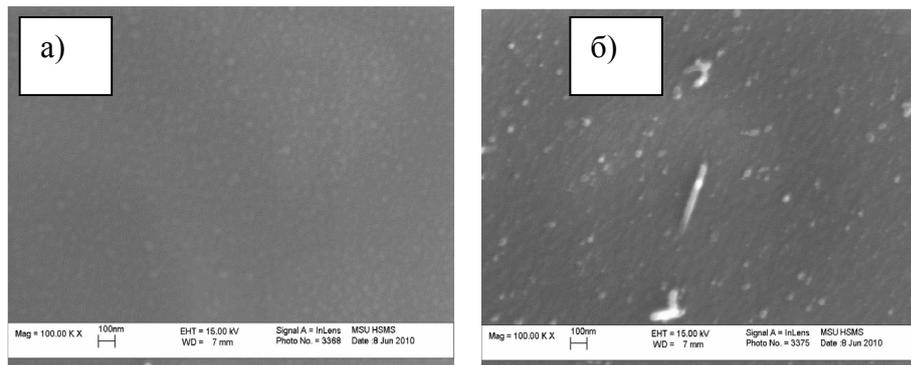


Рисунок 2.9 Изображения поверхности пленок ZnO:Ga R1 (а) и Y1 (б), полученные методом СЭМ

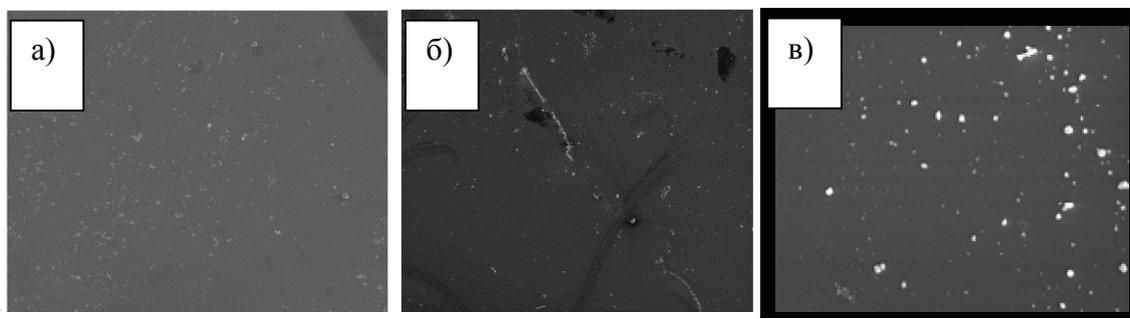


Рисунок 2.10 Изображения поверхности пленок оксида цинка, легированного галлием, полученные методом СЭМ (а) GaCW, (б) GAYW, (в) GaRW

2.3 Структура и морфология поверхности пленок ZnO:Co

-

В таблице 2.3 представлены условия синтеза, тип подложки, содержание кобальта и толщины, исследованных пленок оксида цинка, легированного кобальтом.

На рисунке 2.11 представлены дифрактограммы пленок оксида цинка, легированного кобальтом, синтезированных в окислительных условиях (а) и в условиях пирогидролиза (б). Данные получены на Химическом факультете МГУ. Согласно данным рентгенофазового анализа, пленки ZnO:Co, синтезированные в условиях пирогидролиза (рисунок 2.11 (а)), также как и пленки ZnO:Ga, осажденные в условиях пирогидролиза (рисунок 2.6), являются поликристаллическими, без преимущественной ориентации роста кристаллитов. Исследованные пленки ZnO:Co, синтезированные в окислительных условиях, являются эпитаксиальными с ориентацией роста кристаллитов, заданной ориентацией подложки.

При увеличении содержания примеси Co до 30% параметр решетки увеличивается на

доли процента (рисунок 2.12). Наблюдаемая тенденция косвенно указывает на замещение кобальтом цинка в решётке ZnO [120]. Замещение кобальтом цинка подтверждается данными исследования тонкой структуры края спектра рентгеновского поглощения (рисунок 2.13).

Таблица.2.3 Параметры исследованных плёнок ZnO:Co

	Подложка	$T_{\text{синтеза}}^{\text{C}^0}$	Тип ХОГФ	Толщина, нм	Содержание примеси Co, ат.%
CoR0	r-Al ₂ O ₃	500	O ₂	40	0
CoR1	r-Al ₂ O ₃	600	O ₂	50	1
CoR2	r-Al ₂ O ₃	600	O ₂	380	6.3
CoR3	r-Al ₂ O ₃	600	O ₂	590	7.1
CoY1	YSZ	600	O ₂	700	2.3
CoRW1	r-Al ₂ O ₃	500	H ₂ O	70	0.4
CoRW2	r-Al ₂ O ₃	500	H ₂ O	80	1.9

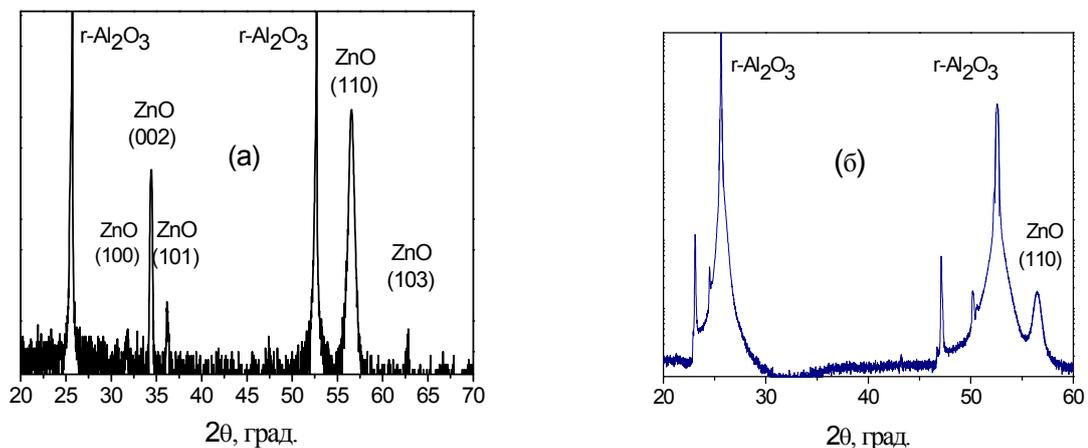


Рисунок 2.11 Рентгеновская дифрактограмма для пленок оксида цинка, легированных кобальтом, синтезированных в окислительных условиях CoR3 (а) и условиях пирогидролиза CoRW2 (б) на подложки r-Al₂O₃

Анализ тонкой структуры края спектра рентгеновского поглощения данных пленок был проведен в работе [120]. На рисунке 2.13 представлены спектры рентгеновского поглощения, полученные экспериментально, для пленок ZnO:Co (а) и расчетные спектры для иона Co в

различных зарядовых состояниях (б) [120,17]. Из сравнения экспериментальных и расчетных спектров в работе [120] получено, что ионы Co, встраиваясь в структуру ZnO, находятся в тетраэдрическом окружении атомов кислорода в состоянии Co^{2+} . Таким образом, при легировании оксида цинка кобальтом, кобальт электрически неактивен.

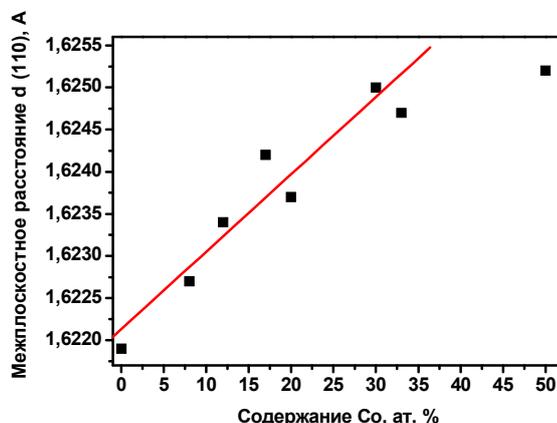


Рисунок 2.12 Зависимость межплоскостного расстояния(110) от содержания Co в пленках ZnO:Co, синтезированных в окислительных условиях на г-подложку [120]

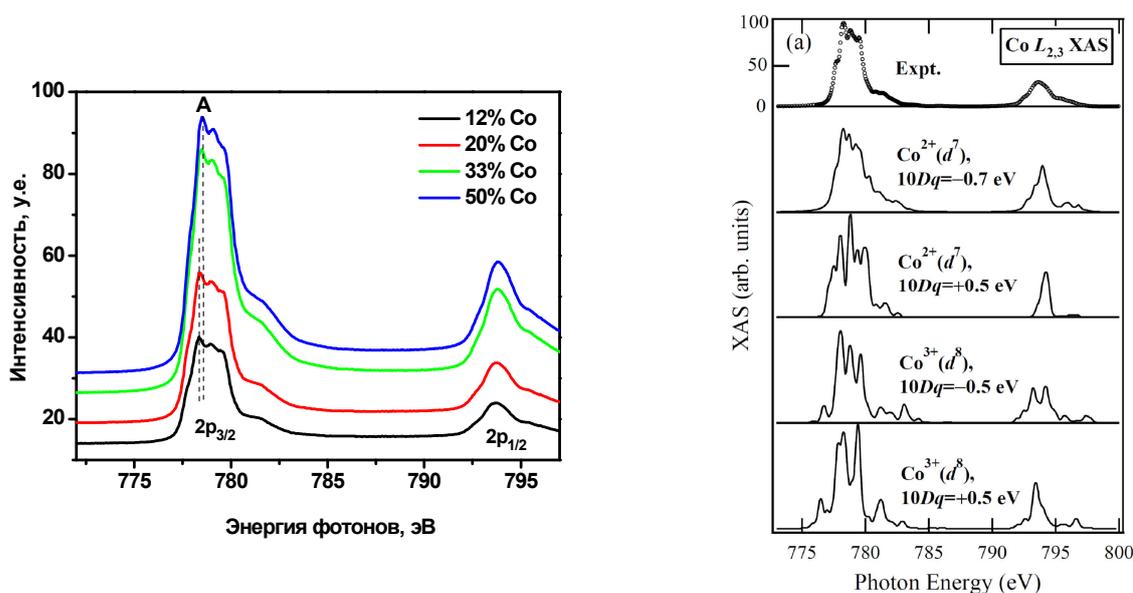


Рисунок 2.13 (а) Спектр рентгеновского поглощения пленок ZnO:Co с различным содержанием Co [120]

Рисунок 2.13 (б) Расчет спектра рентгеновского поглощения для иона Co в разных зарядовых состояниях [120,17]

Морфология поверхности пленок ZnO:Co была исследована методами сканирующей электронной микроскопии на Химическом факультете МГУ. Согласно полученным данным, увеличение концентрация Co ведет к образованию зерен на поверхности пленок (рисунок 2.14) [120].



Рисунок 2.14 Изображения поверхности пленок ZnO:Co с различным содержанием кобальта, полученные методом СЭМ

2.4 Магнитные свойства пленок ZnO:Co

Исследования магнитных свойств образцов проводились на СКВИД – магнетометре MPMS XL5, Quantum Design (Университет г. Констанц, Германия). На рисунках 2.15, 2.16 представлены кривые намагниченности пленок CoR1 и CoR2 при комнатной температуре. В малых магнитных полях кривая намагниченности представляет собой петлю, сходную с петлей гистерезиса, наблюдающуюся в ферромагнетиках. При этом величина петли не коррелирует с содержанием магнитной примеси. [122]

На рисунке 2.16 представлены кривые намагниченности пленки CoR2 при 10 К и 300 К. (Данные предоставлены Буровой Л.И.) При температуре 10К в магнитных полях более 0,5Тл зависимость намагниченности от магнитного поля имела вид, характерный для парамагнетиков.(рисунок 2.16). Увеличение концентрации кобальта ведет к увеличению парамагнитной восприимчивости при низких температурах в полях более 0,15Тл.

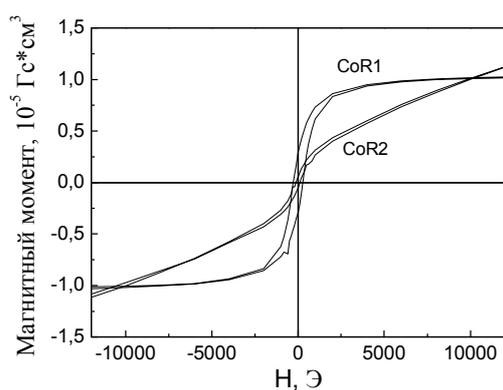


Рисунок 2.15 Зависимость намагниченности от магнитного поля при комнатной температуре для пленок CoR1 и CoR2 [122]

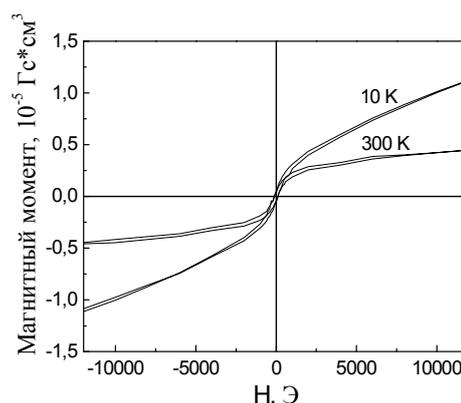


Рисунок 2.16 Зависимость намагниченности от магнитного поля при различных температурах для пленки CoR2

2.5 Методика синтеза пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

Плёнки In_2O_3 , исследованные в работе, были изготовлены методом магнетронного распыления. Схема установки для распыления представлена на рисунке 2.17. Распыление осуществлялось в камере, заполненной рабочим газом. Под воздействием напряжения в камере из рабочего газа образуется плазма, ионы плазмы, ускоренные электрическим полем, при соударении с мишенью выбивают атомы мишени, которые впоследствии осаждаются на подложку (рисунок 2.17). Частицы плазмы удерживаются вблизи поверхности мишени магнитным полем, что делает процесс взаимодействия более эффективным и контролируемым [123].

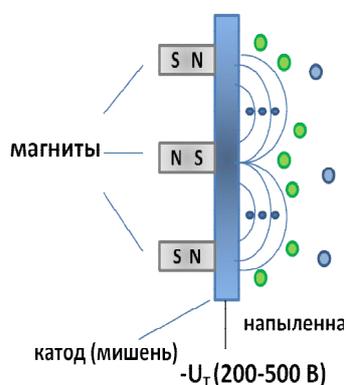


Рисунок 2.17 Схема процесса магнетронного распыления

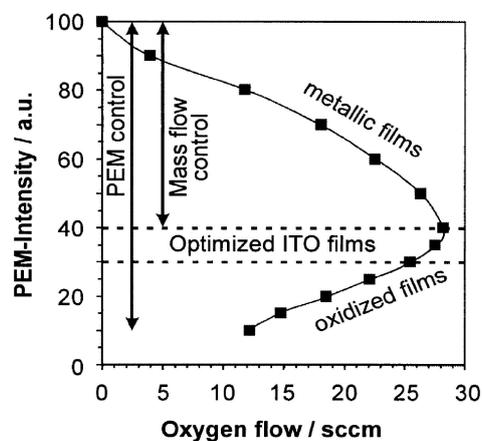


Рисунок 2.18 Интенсивность излучения ионов индия в плазме [125]

Для изготовления пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ использовались разные типы мишеней. Для синтеза пленок ITORT и ITO230 была использована метал-оксидная мишень, состоящая из спеченных In_2O_3 и SnO_2 в массовой пропорции 9:1. Для получения пленок с пониженным содержанием кислорода использовалась металлическая мишень In/Sn. Давление смеси рабочего газа во время распыления составляло 0,399 мПа. В качестве рабочего газа использовался аргон. Пленки осаждались на стеклянные подложки. Пленка ITORT была осаждена при комнатной температуре без специальной последующей обработки при более высокой температуре. Пленка ITO230 была осаждена при температуре 230°C [124]. Для получения пленок с пониженным содержанием кислорода распыление проводилось в режиме контроля образования плазмы, который позволяет контролировать интенсивность распыления и постоянство стехиометрии пленки [124,125]. Процесс осаждения контролировался по интенсивности излучения от ионов индия в плазме. Распыление проводилось в среде с пониженным содержанием кислорода в

условиях с интенсивностью излучения от ионов индия в два раза меньшей, чем в режиме получения пленок с наиболее высокими показателями проводимости и прозрачности рисунке 2.18. Толщина пленок измерялась методом одноволновой эллипсометрии, и составляла 80 нм [124].

2.6 Характеристики и морфология поверхности пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$

В таблице 2.4 представлены некоторые параметры синтеза и характеристики исследованных пленок.

Таблица 2.4 Параметры синтеза и характеристики исследованных пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ [124]

	Метод синтеза	Подложка	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Толщина, нм	Sn, ат %
ITORT	MP	стекло	23	80	3,65
ITO 230	MP	стекло	230	80	3,5
ITO Odef	MP	стекло	23	80	4,04

На рисунке 2.19 показаны изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), для пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ в работе [126]. Пленки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, исследованные в работе [126], были осаждены методом магнетронного распыления на подложки аморфного кремния в тех же условиях, что и пленки ITORT и ITO230, исследованные в данной работе.

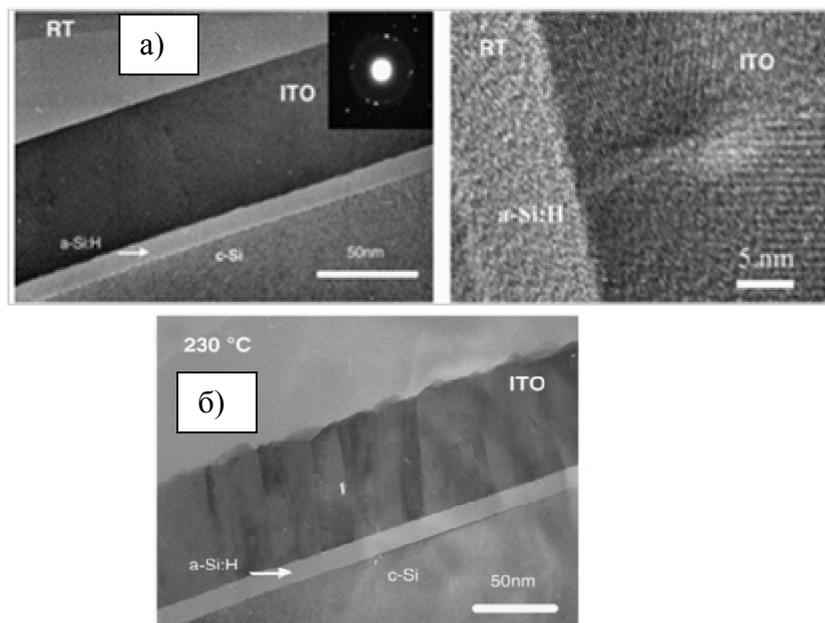


Рисунок 2.19 Изображения, полученные методом ПЭМ, пленок ITORT (а) и ITO230 (б) [126]

В силу идентичности всех параметров осаждения, за исключением подложки, которая в обоих случаях являлась аморфной, есть основания полагать, что структура пленок ИТО на подложках из аморфного кремния, исследованных в работе [126], похожа на структуру пленок, исследованных в данной работе, осаждённых на стеклянные подложки в тех же условиях

Согласно данным ПЭМ, плёнки ИТО, состоят из крупных кристаллитов, вытянутых перпендикулярно поверхности подложки [126]. Размер кристаллитов больше в плёнках, осаждённых при температуре 230°C , чем в плёнках, осаждённых при комнатной температуре.

Концентрация олова в пленках ИТО определялась на основе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 2.20). Согласно полученным данным, в пленках оксида индия, легированных оловом, синтезированных в условиях с пониженным содержанием кислорода, наблюдается более высокая плотность состояний между максимумом валентной зоны и уровнем Ферми, чем у пленок ITORT и ITO230. Хвост плотности состояний можно рассматривать как акцепторные состояния, на которые могут захватываться электроны, тем самым уменьшая электронную проводимость.

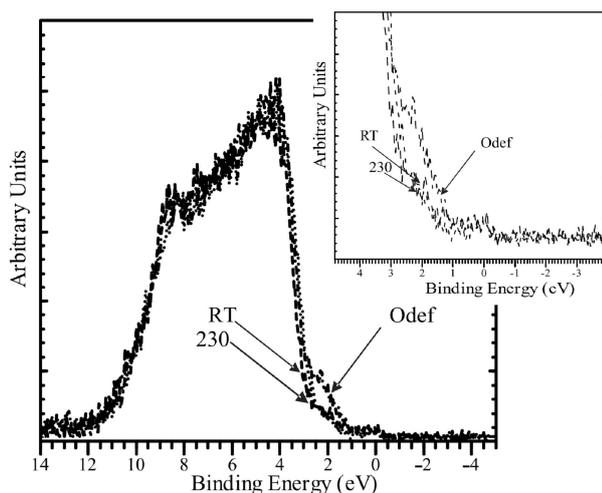


Рисунок 2.20 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в пленках оксида индия, легированного оловом, синтезированных в различных условиях [124]

На рисунках 2.21-2.22 представлены результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для 3d оболочек In и Sn и 1s оболочки O. Энергия связи электронов увеличивается в порядке, в котором происходит рост сопротивления пленок (ITO230-ITORT-ITOOdef).

Морфология поверхности пленок была исследована методом атомной силовой микроскопии [124]. На рисунке 2.23 представлено изображение поверхности пленок ITORT и ITO230. Поверхность пленки, осажденной при комнатной температуре, наноструктурирована. На поверхности пленок, подвергнутых термической обработке при 230°C , наблюдалось

образование зерен, однако, в целом поверхность этих пленок обладала более плоской структурой.

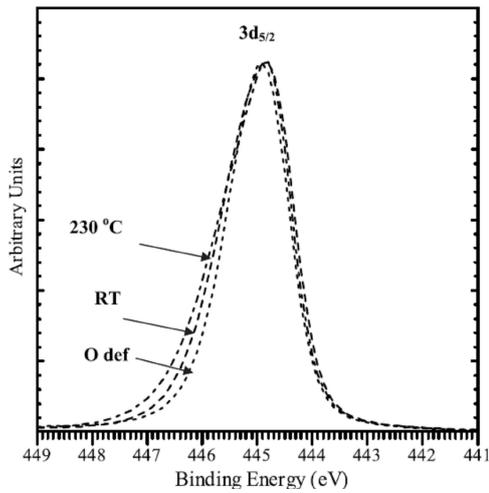


Рисунок 2.21 (а) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для 3d оболочки In [124]

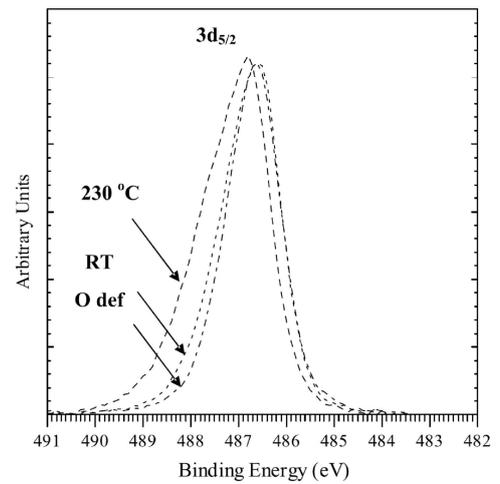


Рисунок 2.21 (б) Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для 3d оболочки Sn [124]

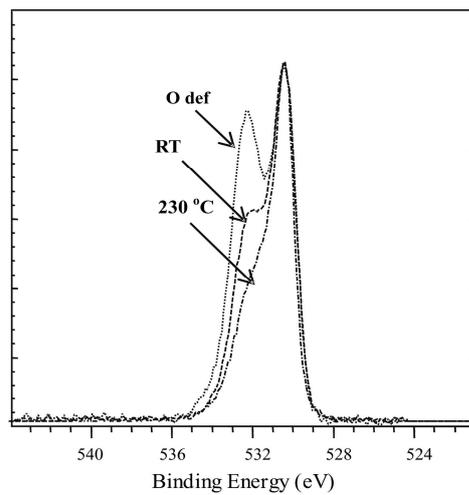


Рисунок 2.22 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия для 1s оболочки O [124]

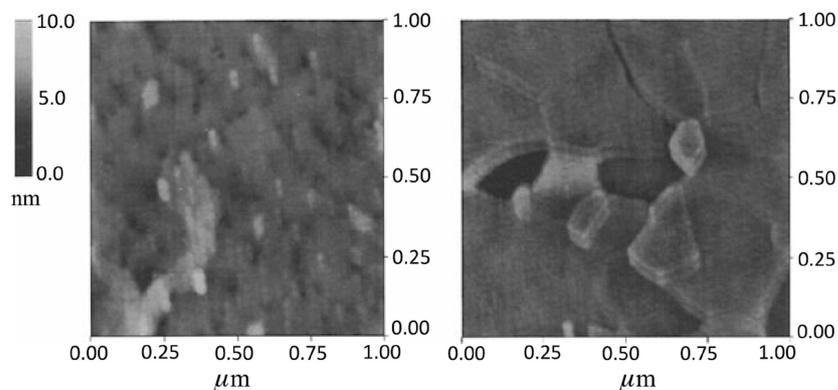


Рисунок 2.23 Изображения пленок, осажденных при комнатной температуре и при 230 С, полученные методом атомной силовой микроскопии [124]

2.7 Методика исследования электрофизических и гальвано-магнитных свойств

В работе были исследованы температурные зависимости сопротивления в интервале температур 4,2-300К, магнетосопротивления и эффект Холла в магнитных полях до 5.5 Тл.

Измерение эффекта Холла, магнетосопротивления и температурной зависимости сопротивления были проведены четырехзондовым методом в режиме постоянного тока. Типичные значения тока составляли 0,1-100мкА в зависимости от сопротивления пленок. Для исключения вклада от паразитных термоЭДС и других постоянных наводок измерения проводились при двух направлениях тока. Измерения магнетосопротивления и эффекта Холла также проводились при двух направлениях магнитного поля.

Величина удельного сопротивления (ρ_{xx}) и холловской компоненты сопротивления (ρ_{xy}) рассчитывались по формулам:

$$\rho_{xx} = \frac{U_{xx} d_{53}}{I d_{52}} d_{\text{пленки}} \quad (2.1)$$

$$R_{xy} = \frac{U_{xy}}{I}, \quad (2.2)$$

где U_{xy} – напряжение с поперечных (по отношению к направлению тока) контактов, U_{xx} – напряжение с продольных контактов, I – сила тока в образце, d_{ij} – расстояние между контактами i и j (рисунок 2.25), $d_{\text{пленки}}$ – толщина пленки. Концентрации n и подвижности μ электронов были рассчитаны по формулам:

$$\mu = \frac{1}{en\rho_{xx}(B=0)} \quad (2.3)$$

$$n = \frac{B}{R_{xy}d_{\text{пленки}}e} \quad (2.4)$$

где ρ_{xx} – продольная компонента удельного сопротивления, e – элементарный заряд, B – магнитная индукция. На рисунке 2.24 изображены исследуемые образцы и указаны их характерные размеры.

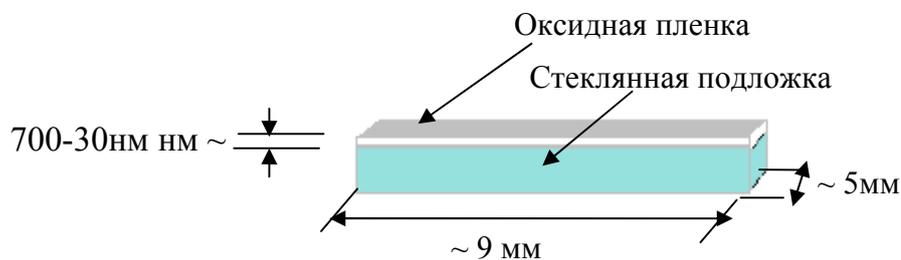


Рисунок 2.24 Схема и характерные размеры образца

Контактные площадки на образцах были сформированы напылением золота через маску. К контактным площадкам припаивались медные микропровода диаметром 25 мкм. Припаивание

проводилось сплавом InSnPb. Вид сверху образцов с контактами для гальваномагнитных измерений показан на рисунке 2.25

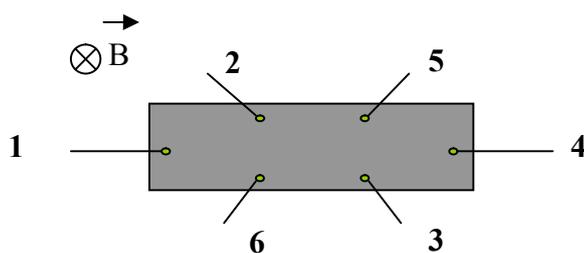


Рисунок 2.25 Расположение контактов для гальваномагнитных измерений: 1,4 – токовые контакты; 2,5,6,3 – потенциальные контакты

Измерения температурной зависимости сопротивления, магнетосопротивления и эффекта Холла проводились в металлическом гелиевом криостате. Магнитное поле величиной до 6 Тл создавалось сверхпроводящим соленоидом. Измерение магнетосопротивления и эффекта Холла проводилось четырехконтактным методом. Измерение температуры проводилось термопарой медь-константан.

2.8 Оценка погрешности измерений

Определение температуры осуществлялось с использованием термопары медь-константан в диапазоне от 4.2 К до 300 К. Напряжение на термопаре измерялось с точностью до 1 мкВ, что позволяет определить температуру по термопаре в интервале 77 ÷ 300 К с точностью до 0.05 К, в интервале 25 ÷ 77 К с точностью 0.1 К, в интервале 4.2 ÷ 25 К с точностью 0.3 К.

Ток через образец измерялся с погрешностью 0.01 мкА. Погрешность измерений холловского напряжения на образце была не более 0.1 %. Ток через соленоид определялся по падению напряжения на эталонном сопротивлении с погрешностью 10 мА, что позволяло определить величину напряженности магнитного поля с погрешностью 0.002 Тл. Линейные размеры образцов измерялись с помощью измерительного микроскопа с погрешностью 0.1 мм. Такие погрешности определения величин напряженности магнитного поля, тока и размеров образца приводила к максимальной погрешности определения удельного сопротивления и концентрации электронов не более 5 %, а подвижности электронов не более 9%. При определении длины диффузии за время релаксации фазы волновой функции из анализа отрицательного магнетосопротивления погрешность составляла не более 8%. Анализ составляющих погрешности измерений показывает, что основной вклад в погрешность определений параметров вносит погрешность измерения линейных размеров образца с учетом расположения и размеров площадок контактов.

Глава 3. Слабая локализация электронов в тонких пленках ZnO:Ga и In₂O₃:Sn

В данной главе представлены результаты исследования температурной зависимости сопротивления и магнетосопротивления пленок ZnO, легированных галлием, синтезированных в окислительных условиях и пленок In₂O₃, легированных оловом, осажденных при комнатной температуре и при температуре 230⁰C.

3.1 Температурные зависимости сопротивления плёнок ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и In₂O₃:Sn, полученных распылением оксидных мишеней

Температурные зависимости удельного сопротивления исследованных пленок ZnO:Ga и In₂O₃:Sn характерны для сильно легированных полупроводников и неупорядоченных металлов [127-128] (рисунок 3.1).

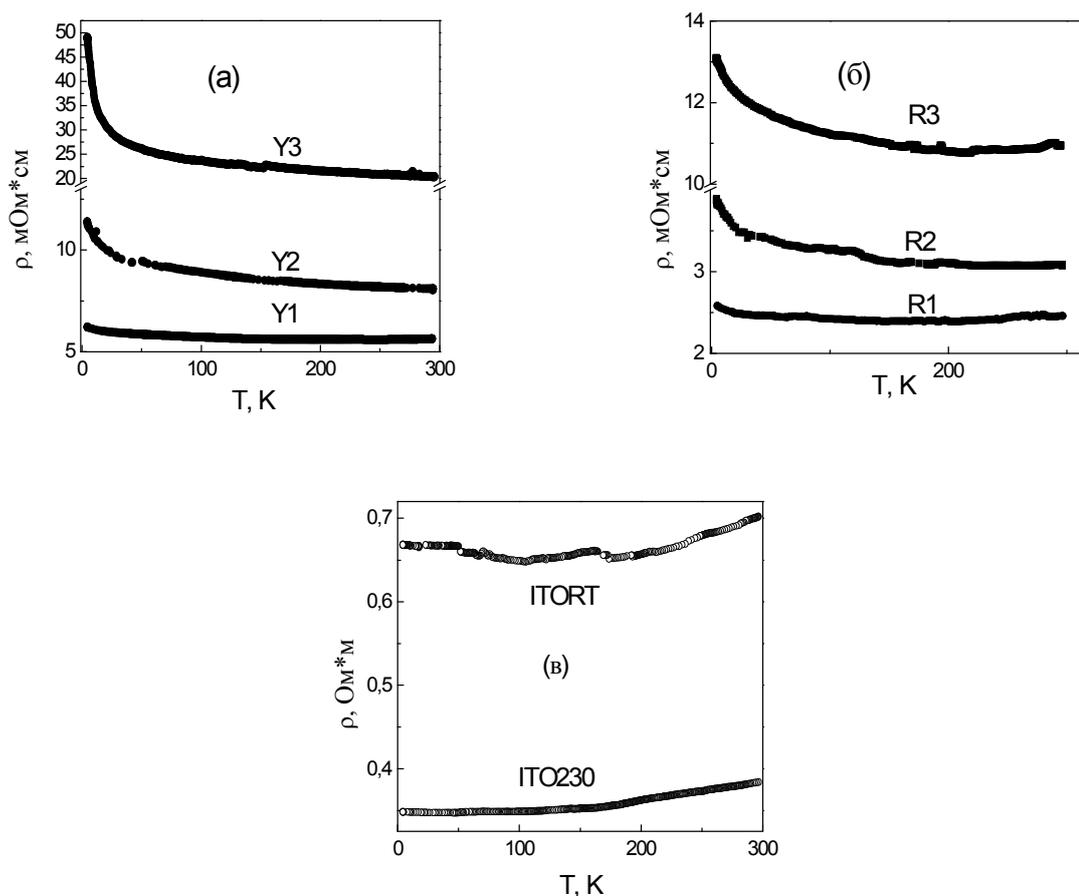
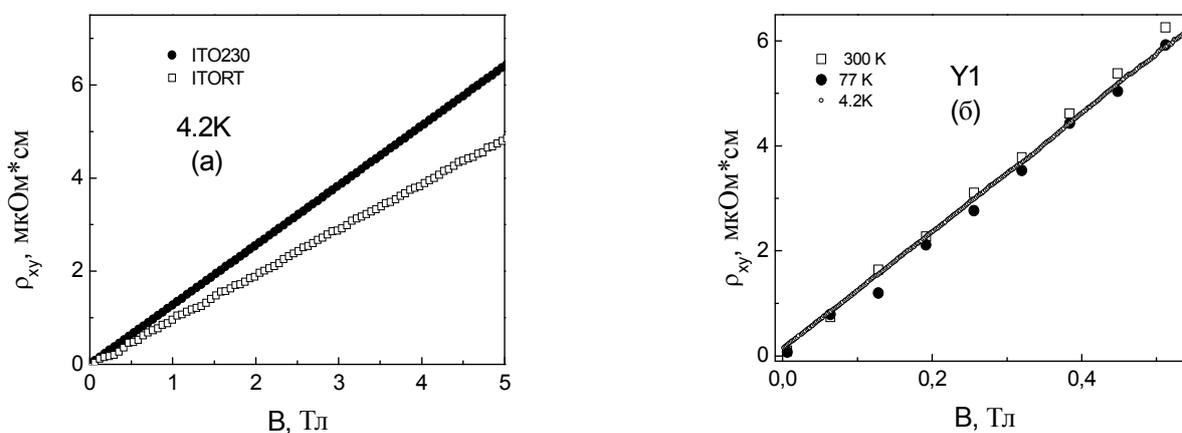


Рисунок 3.1 Температурные зависимости сопротивления пленок ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях на подложку $Zr_2O_3(Y_2O_3)$ (а), $r-Al_2O_3$ (б) и пленок In₂O₃:Sn, изготовленных из оксидных мишеней (в) [124]

Полученные зависимости показывают, что удельное сопротивление плёнок ZnO:Ga слабо увеличивается при понижении температуры. Сопротивление плёнок In₂O₃:Sn, осаждённых при 230⁰С, меньше сопротивления пленок, осажденных при комнатной температуре, что, вероятно, связано с большей степенью кристалличности пленок, синтезированных при температуре 230⁰С. Удельное сопротивление пленок In₂O₃:Sn, так же, как и пленок ZnO, слабо зависит от температуры и уменьшается при понижении температуры. В температурной зависимости сопротивления пленки In₂O₃:Sn, осажденной при комнатной температуре, наблюдается минимум. Слабая зависимость удельного сопротивления от температуры и небольшая величина удельного сопротивления исследованных плёнок указывают на то, что перенос электронов осуществляется по делокализованным состояниям зоны проводимости, а уровень Ферми расположен в зоне проводимости. Данное предположение согласуется с результатами измерений эффекта Холла, которые представлены в следующем параграфе. Таким образом, согласно наблюдаемым температурным зависимостям сопротивления и данным эффекта Холла, исследованные пленки ZnO:Ga, синтезированные в окислительных условиях и пленки In₂O₃:Sn, полученные распылением из оксидных мишеней, являются вырожденными полупроводниками [124][127-128]. Наличие минимума в температурной зависимости сопротивления в области низких температур в вырожденных полупроводниках и металлах часто объясняют проявлением эффекта слабой локализации носителей заряда.

3.2 Эффект Холла, концентрации и подвижности электронов в пленках ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и пленках In₂O₃:Sn, полученных распылением оксидных мишеней

Зависимость э.д.с. Холла от магнитной индукции в исследованных пленках ZnO:Ga и In₂O₃:Sn была линейна в интервале магнитных полей до 5 Тл. (рисунок 3.2)



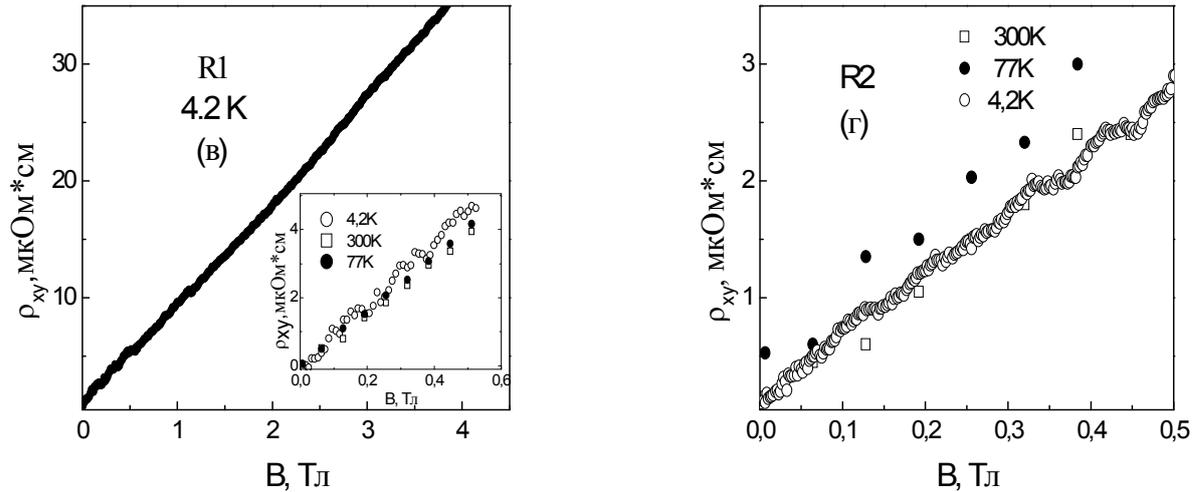


Рисунок 3.2 Эффект Холла в пленках в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (а) [124] и $\text{ZnO}:\text{Ga}$ Y1 (б), $\text{ZnO}:\text{Ga}$ R1 (в), $\text{ZnO}:\text{Ga}$ R2 (г) при разных температурах

Измерение эффекта Холла при разных температурах показало (рисунок 3.2), что вид зависимости холловской компоненты удельного сопротивления от магнитного поля практически не меняется при изменении температуры от 295K до 4,2K.

По величине коэффициента Холла были рассчитаны концентрации и подвижности электронов в пленках (табл. 3.1), что также позволило оценить величину энергии Ферми и значения критерия Йоффе-Регеля [124][127-128].

Таблица 3.1 Параметры электронов в плёнках $\text{ZnO}:\text{Ga}$, синтезированных в окислительных условиях, и $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, полученных распылением из оксидных мишеней

Образец	n , 10^{19} (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)	E_F (мэВ)	l , (нм)	k_{Fl}
R1	6.7	38	213	2.8	3.6
Y1	5.6	18	188	1.4	1.7
R2	7.8	16	236	1.45	1.9
Y2	7.1*	8*	222	0.65	0.83
R3	34* (77K)	1.6* (77K)	640	0.23	0.49
Y3	2.2*(77K)	11.5*(77K)	100	0.66	0.57
ITO RT	64	15	770	2	7
ITO 230	49	37	640	7	14

* - формальный расчет концентрации и подвижности электронов по формуле для вырожденного электронного газа (2.3-2.4) при 77K

Согласно полученным значениям энергии Ферми, статистика электронов в исследованных пленках ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и пленок In₂O₃:Sn, осажденных при распылении оксидных мишеней, вырождена [124,127].

За исключением пленок Y2, R3, Y3 в исследованных пленках выполнен критерий Иоффе-Регеля, и перенос электронов по состояниям зоны проводимости может рассматриваться как квазиклассический, так как длина волны электрона меньше длины его свободного пробега.

3.3 Магнетосопротивление плёнок ZnO:Ga и In₂O₃:Sn с металлическим типом проводимости

Исследования показывают (рисунок 3.3), что в пленках ZnO:Ga (R1, R2, Y1) и In₂O₃:Sn (ITORT, ITO230) с металлическим типом проводимости при температурах ниже 30К наблюдалось отрицательное магнетосопротивление (ОМС) [124][127-128]. Изменение сопротивления в пленках ZnO:Ga в магнитных полях до 4 Тл составляло 2,5%-6%. Соответствующее изменение сопротивления в пленках In₂O₃:Sn было в несколько раз меньше и составляло порядка 0,6% в магнитных полях до 6 Тл. Полученные величины ОМС согласуются с данными, представленными в литературе [94,119]

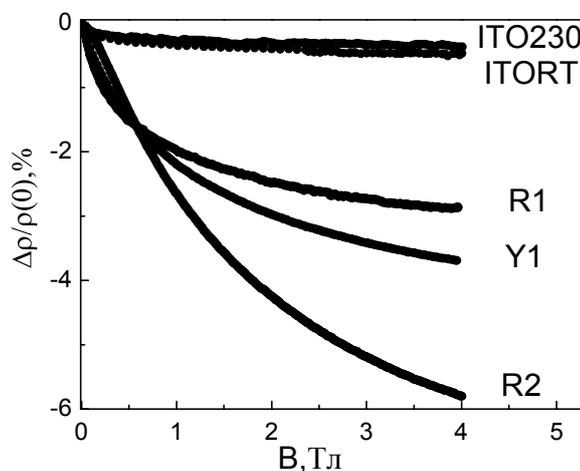


Рисунок 3.3 Магнетосопротивление пленок ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и пленок In₂O₃:Sn при 4,2К [127]

Эффект ОМС в пленках ZnO:Ga сохраняется при изменении угла между вектором магнитной индукции и нормалью к поверхности пленки от 0 до 90 градусов, однако, наблюдаемое ОМС существенно анизотропно по отношению к направлению магнитного поля относительно плоскости пленки. При этом характер зависимости магнетосопротивления

различен для пленок, осажденных на различные подложки. На рисунке 3.4 представлены графики угловой зависимости магнетосопротивления для пленок R1 и Y1. В пленках ZnO:Ga, осажденных на подложки из *r*-сапфира, величина ОМС анизотропна по отношению к направлению магнитного поля в малых магнитных полях, однако, в магнитных полях более 2 Тл наблюдаемое ОМС практически изотропно.

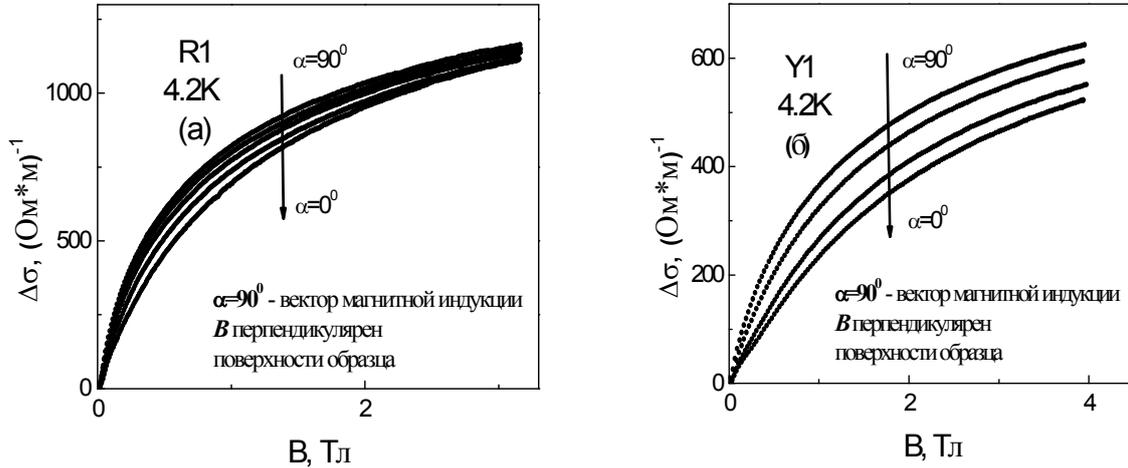


Рисунок 3.4 Магнетопроводимость пленок ZnO:Ga (R1) и (Y1) при изменении угла между вектором магнитной индукции и нормалью к поверхности пленки [127]

В пленках ZnO:Ga, осажденных на YSZ подложки, зависимость магнетосопротивления от направления магнитного поля по отношению к плоскости пленки сохраняется в магнитных полях до 4 Тл [127]. Разный характер угловой зависимости магнетосопротивления в сильных и слабых магнитных полях может быть проявлением изменения эффективной размерности электронной системы. Так в теории слабой локализации [85-89] в магнитном поле помимо длины диффузии за время релаксации фазы волновой функции, L_φ еще одним параметром, определяющим размерность электронной системы по отношению к явлению слабой локализации, является магнитная длина $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$. Изменение магнитного поля ведет к изменению соотношения между величиной магнитной длины, толщиной пленки и длиной диффузии за время релаксации фазы волновой функции, а значит к изменению эффективной размерности электронной системы. При этом для трехмерной электронной системы ОМС, обусловленное слабой локализацией, не зависит от угла между нормалью к поверхности пленки и вектором магнитной индукции, а, следовательно, для трехмерной электронной системы отрицательное магнетосопротивление, обусловленное слабой локализацией, изотропно. Для двумерной и квазидвумерной электронной системы величина магнетосопротивления при вращении в магнитном поле меняется. Следовательно, изменение эффективной размерности

системы должно проявляться в изменении характера зависимости магнетосопротивления при изменении направления магнитного поля, что, наблюдается в пленках ZnO:Ga с металлическим типом проводимости [127].

В пленке R1 увеличение магнитного поля до 4 Тл ведет к практически полному подавлению угловой зависимости магнетосопротивления, и зависимость сопротивления от магнитного поля становится изотропной. В пленке Y1 в малых магнитных полях магнетосопротивление анизотропно по отношению к направлению магнитного поля. Анизотропия магнетосопротивления пленки сохраняется и в магнитном поле 4 Тл, что, вероятно, обусловлено анизотропией коэффициента диффузии электронов в самой пленке [127].

Изменение эффективной размерности электронной системы в теории слабой локализации может происходить не только под воздействием магнитного поля, но и вследствие изменения температуры. Увеличение температуры влечет за собой уменьшение длины L_φ , что может привести к изменению соотношения между толщиной пленки и длиной L_φ , а значит и эффективной размерности системы. Температурные зависимости магнетосопротивления пленок R1, R2, Y1 и ITORT представлены на рисунке 3.5.

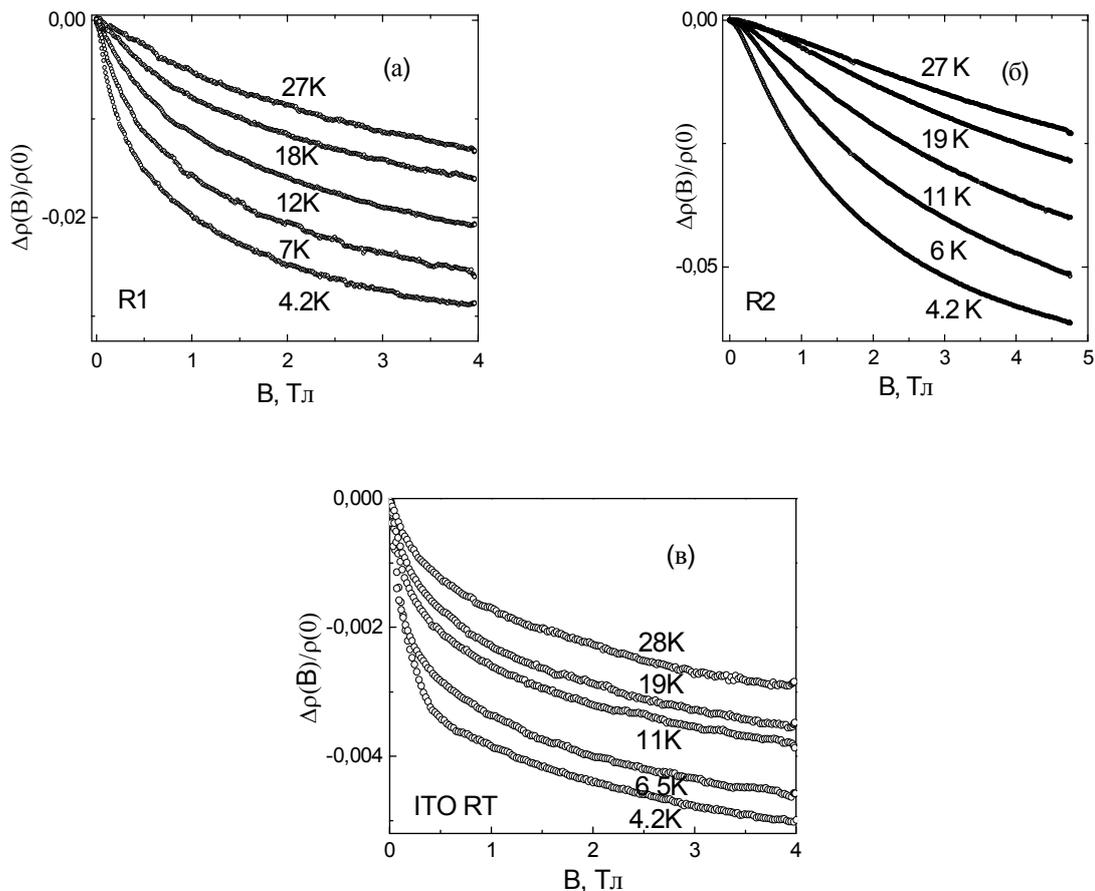


Рисунок 3.5 Магнетосопротивление при различных температурах в пленках ZnO:Ga (а) – R1, (б) – R2, (в) – Y1

С ростом температуры величина ОМС уменьшается, и меняется характер магнетосопротивления. Данные эффекты подтверждают изменение эффективной размерности системы.

3.4 Выражение для магнетосопротивления пленок, обусловленного слабой локализацией, в условиях изменения эффективной размерности электронной системы

В исследованных пленках выполняется критерий Иоффе-Регеля, а значит, для анализа наблюдаемых особенностей электропроводности может быть применена теория квантовых поправок к проводимости.

В зависимости от соотношения между характерными геометрическими размерами проводника (d) и параметром масштаба теории определяется размерность электронной системы по отношению к теории [85-89]. В теории слабой локализации параметром масштаба является длина диффузии электрона за время релаксации фазы волновой функции (L_φ). Для квантовых поправок к проводимости, обусловленных электрон-электронным взаимодействием, параметром масштаба является длина когерентности (L_T). Размерность электронной системы определяет температурную зависимость сопротивления и магнетосопротивления (1.32). Как было отмечено выше, в магнитном поле еще одним параметром, определяющим размерность электронной системы, является магнитная длина $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$.

В данной работе исследовалось магнетосопротивление пленок толщиной от 30 до 90 нм, в интервале магнитных полей до 6 Тл. В магнитном поле с индукцией от 0.01 Тл до 1 Тл магнитная длина уменьшается от 256 нм до 25.6 нм. А значит соотношение между толщиной плёнки и магнитной длиной в интервале магнитных полей, в котором проводились измерения в данной работе, изменяется, как и эффективная размерность системы [129]. Эффективное изменение размерности системы под действием магнитного поля, в частности, подтверждается экспериментальными данными угловой зависимости магнетосопротивления пленок ZnO:Ga, представленными в предыдущем параграфе данной главы.

Наблюдаемое в исследованных плёнках магнетосопротивление не удается удовлетворительно описать на основе выражений для магнетосопротивления, обусловленного слабой локализацией, полученных для двумерных или трёхмерных систем (1.32) [85-89], в широком диапазоне магнитных полей. Так на рисунке 3.6 в качестве примера представлен результат аппроксимации экспериментальных зависимостей магнетопроводимости выражением для квантовой поправки к проводимости для 2D и 3D систем для пленки R1 при 7К. Видно, что теоретическое выражение для квантовой поправки к проводимости ни для случая 2D, ни для

случая 3D системы не описывают экспериментально наблюдаемую зависимость магнетопроводимости в широком диапазоне магнитных полей.

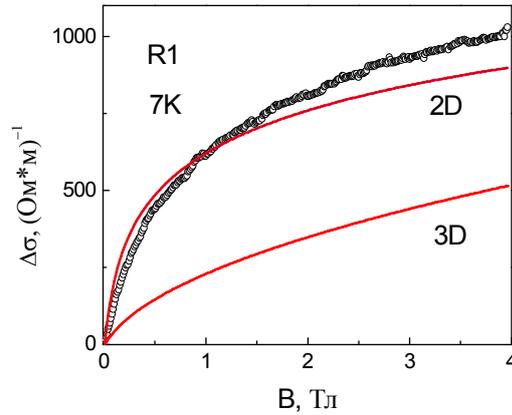


Рисунок 3.6 Экспериментальная зависимость магнетопроводимости (круги) пленки R1 при 7K и аппроксимация выражением для квантовой поправки к проводимости для 2D (3.25) ($L_\varphi=152$ нм) и 3D системы (3.24) ($L_\varphi=182$ нм) (линии)

Для описания магнетопроводимости плёнок, обусловленной слабой локализацией, при произвольном соотношении между толщиной плёнки, магнитной длиной и длиной диффузии электронов за время релаксации фазы волновой функции в данной работе была решена задача расчета магнетопроводимости, обусловленной слабой локализацией, в магнитном поле, направленном перпендикулярно поверхности пленки [129].

Теория квантовых поправок к проводимости и метод расчета развиты в [85-89]. Согласно [85-89] квантовая поправка к проводимости, обусловленная слабой локализацией, описывается следующим соотношением.

$$\delta\sigma(r, \omega) = -\frac{2e^2 D}{\pi\hbar} \tau C(r, r, \omega), \quad (3.1)$$

где $C(r, r, \omega)$ - куперон, определяющий амплитуду рассеяния электрона на примеси [87, 132, 133]. Функция $C(r, r, \omega)$ является решением уравнения

$$(-i\omega + D(-i\nabla - 2e/\hbar \mathbf{A})^2 + \tau_\varphi^{-1})C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}{\tau}, \quad (3.2)$$

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

Дифференциальное уравнение (3.2) совпадает с уравнением для функции Грина линейного дифференциального оператора, решение которого при $\omega=0$, как известно, можно построить в виде:

$$C_\omega(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\hbar}{\tau} \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r})\psi_n^*(\mathbf{r}')}{E_n} \quad (3.3)$$

где $\psi_n(\mathbf{r})$, E_n - собственные функции и собственные значения соответствующего оператора. Таким образом, задача (3.1) сводится к поиску собственных функций и собственных

значений уравнения (3.2), которое формально совпадает с уравнением Шредингера для квазичастицы с зарядом $2e$ и массой $(2D)^{-1}$ в магнитном поле [87].

$$\hbar(-i\omega + D(-i\nabla - 2e/\hbar \mathbf{A})^2 + \tau_\varphi^{-1})\psi_n = E_n\psi_n \quad (3.4)$$

Отсюда получаются известные выражения (1.32) для квантовых поправок к проводимости.

Для нахождения квантовой поправки к проводимости в тонкой пленке необходимо учесть граничные условия на поверхности пленки – равенство нулю нормальной компоненты обобщенного импульса на поверхности пленки. Таким образом уравнение для нахождения собственных функций и собственных значений и соответствующие граничные условия [129]:

$$\hbar(D(-i\nabla - 2e/\hbar \mathbf{A})^2 + \tau_\varphi^{-1})\psi = E\psi \quad (3.5)$$

$$(\nabla_z - 2ie/\hbar A_z)|_{z=0}\psi = 0 \quad (3.6)$$

$$(\nabla_z - 2ie/\hbar A_z)|_{z=d}\psi = 0 \quad (3.7)$$

Выберем вектор-потенциал в виде $A_x = -B_0y$, $A_y = 0$, $A_z = 0$. Ищем собственные функции задачи (3.5)-(3.7) в виде

$$\psi(x, y, z) = B e^{ik_x x} \chi(y) \cos(k_z z) \quad (3.8)$$

после подстановки (3.8) в (3.5) и, учитывая граничные условия, получаем уравнение относительно $\chi(y)$:

$$\chi'' + \frac{1}{\hbar D} (E - \hbar\tau_\varphi^{-1} - \hbar D (\frac{\pi m}{d})^2 - \hbar D (\frac{2eB_0}{\hbar})^2 (y - y_0)^2) \chi = 0 \quad (3.9)$$

$$\text{где } y_0 = -\frac{\hbar k_x}{2eB_0}, \quad (3.10)$$

Уравнение (3.9) формально совпадает с уравнением Шредингера для линейного осциллятора в магнитном поле, колеблющимся с частотой $\omega_c = 4eB_0D/\hbar$. Поэтому собственные функции и собственные значения задачи (3.5)-(3.7) описываются соотношением [134]:

$$E_{n,m} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2}\right) + \hbar\tau_\varphi^{-1} + \hbar 4D \left(\frac{\pi m}{d}\right)^2 \quad (3.11)$$

$$\psi(x, y, z) = B e^{ik_x x} \chi(y) \cos\left(\frac{\pi m z}{d}\right), \quad (3.12)$$

$$\text{где } \chi(y) = A \exp\left(\frac{(y-y_0)^2}{2a_H^2}\right) H\left(\frac{y-y_0}{a_H}\right) \quad (3.13)$$

где $\omega_c = 4eB_0D/\hbar$ - циклотронная частота, n, m – квантовые числа, $H(y)$ – полиномы Эрмита, $a_H = \frac{\hbar}{2eB_0} = 2D\omega_c$, A, B – нормировочные коэффициенты.

После подстановки (3.11) и (3.12) в (3.1) выражение для квантовой поправки примет вид,:

$$\delta\sigma = - \int_0^d \frac{2e^2}{\pi\hbar} D * \hbar \sum_{n,m,k_x} \frac{B^2 (\cos(\frac{\pi m z}{d}))^2 \chi^2(y)}{\hbar\omega_c (n + \frac{1}{2}) + \hbar\tau_\varphi^{-1} + D\hbar(\frac{\pi m}{d})^2} \cdot dz \quad (3.14)$$

Меняя местами суммирование и интегрирование, после интегрирования по z выражение (3.14) преобразуется к виду:

$$\delta\sigma = -\frac{2e^2}{\pi\hbar} D * \hbar * \frac{1}{L_x} \sum_{n,m,k_x} \frac{\chi^2(y)}{\hbar\omega_c(n+\frac{1}{2})+\hbar\tau_\varphi^{-1}+4D\hbar(\frac{\pi m}{d})^2} \quad (3.15)$$

Воспользуемся правилом перехода от суммирования по квантовому числу k_x к интегрированию:

$$\delta\sigma = -\frac{2e^2}{\pi\hbar} D * \hbar * \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \sum_{n,m} \frac{\chi^2(y)*dk_x}{\hbar\omega_c(n+\frac{1}{2})+\hbar\tau_\varphi^{-1}+D\hbar(\frac{\pi m}{d})^2} \quad (3.16)$$

Так как k_x входит в функцию $\chi(y)$ через y_0 (формула (3.10)), то, после замены переменных ($\xi = \frac{\hbar}{2eB_0} k_x$), и интегрирования по ξ получаем выражение для квантовой поправки к проводимости в виде ряда:

$$\delta\sigma(B) = -\frac{2e^2}{\pi\hbar} * \frac{D\hbar}{\pi l_B^2} \sum_{n,m} \frac{1}{\hbar\omega_c(n+\frac{1}{2})+\hbar\tau_\varphi^{-1}+D\hbar(\frac{\pi m}{d})^2}, \quad (3.17)$$

где введено обозначение $l_B^2 = \frac{\hbar}{eB_0}$

В работе [135] был получен ряд (3.17), который был проанализирован для предельных случаев двумерной и трехмерной электронной системы, и получены соответствующие асимптотические выражения для квантовой поправки к проводимости. Следует отметить, что полученный ряд расходится при больших n , поэтому данное выражение не может быть использовано для описания магнетосопротивления, так как формальное обрезание данного ряда при численном расчете делает зависимость квантовой поправки от магнитного поля ступенчатой и не описывает экспериментальные зависимости магнетосопротивления.

Выражение для магнетосопротивления было получено в рамках подхода, аналогичного развитому в [132]. Следуя этому методу, преобразуем выражение для квантовой поправки к проводимости, применив известные свойства дигамма функции ($\Psi(x)$):

$$\Psi(x+n) = \Psi(x) + \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{i+1} \quad (3.18)$$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Psi(x+n) = \ln n \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \text{Отсюда } \delta\sigma(B) &= -\frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{D\hbar}{\pi l_B^2} \sum_m \frac{1}{\hbar\omega_c(n+\frac{1}{2})+\hbar\tau_\varphi^{-1}+D\hbar(\frac{\pi m}{d})^2} = -\frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{D\hbar}{\pi l_B^2} \frac{1}{\hbar\omega_c} \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{1}{n+\frac{1}{2}+x_m} = \\ &= -\frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{D\hbar}{\pi l_B^2} \frac{1}{\hbar\omega_c} \sum_m [\Psi(\frac{1}{x_m} + \frac{3}{2} + n_{max}) - \Psi(\frac{1}{x_m} + \frac{1}{2})], \end{aligned} \quad (3.20)$$

где $x_m = \frac{\omega_c}{\tau_\varphi^{-1}+D(\frac{\pi m}{d})^2}$

Вычтем вклад в нулевом магнитном поле, чтобы получить выражение для изменения поправки к проводимости, связанной с подавлением интерференции электронных волн магнитным полем. Для этого, аналогично работе [136], устремим в (3.17) B_0 к нулю и преобразуем его к виду:

$$\lim_{B_0 \rightarrow 0} \frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{D\hbar}{\pi l_B^2} \sum_m \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{1}{\hbar\omega_c(n+\frac{1}{2})+\hbar\tau_\varphi^{-1}+D\hbar(\frac{\pi m}{d})^2} \rightarrow \sum_m \frac{2e^2}{\pi\hbar} \frac{D\hbar}{\pi l_B^2} \frac{1}{\hbar\omega_c} \ln(x_m n_{max}) \quad (3.21)$$

Используя выражение (3.19), для изменения квантовой поправки к проводимости в магнитном поле, то есть для магнетопроводимости пленки, получим выражение [129]:

$$\Delta\sigma(B) = \frac{2e^2D}{\pi^2 l_B^2} \frac{1}{\hbar\omega_c} \sum_m [\ln x + \Psi(\frac{1}{x} + \frac{1}{2})] = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \sum_m [\ln x_m + \Psi(\frac{1}{x_m} + \frac{1}{2})] \quad (3.22)$$

Ряд (3.22) быстро сходится и в отличие от выражения (3.17) плавно зависит от магнитного поля и может быть использован для описания экспериментальных данных магнетосопротивления. На рисунках 3.6, 3.7 представлены графики численных расчетов магнетопроводимости по формуле (3.22) для разных L_φ/d .

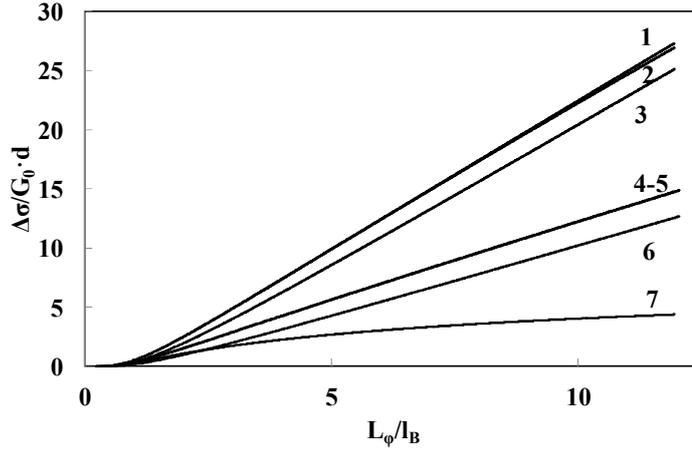


Рисунок 3.6 Теоретические зависимости магнетопроводимости для толстых пленок ($d > L_\varphi$) при разном соотношении d и L_φ : 1- ($L_\varphi/d=0.25$) - (3.23); 2 - ($L_\varphi/d=0.25$) — (3.22); 3 - ($L_\varphi/d=0.25$) - для 3D систем (3.24); 4 - ($L_\varphi/d=0.5$) — (3.23); 5 - ($L_\varphi/d=0.5$)- (3.22); 6 - ($L_\varphi/d=0.5$) - для 3D систем (3.24); 7 - ($L_\varphi/d=0.5$) - для 2D систем (3.25) [129]

Для численных расчетов суммирование ряда по m обрывается значением $m_{max} = d/l$, (d – толщина пленки, l – длина свободного пробега) в соответствии с условием применимости диффузионного приближения. В работе [137] было показано, что для пленок конечной толщины, превышающей длину диффузии за время релаксации фазы волновой функции, магнитную длину, квантовая поправка к проводимости в теории слабой локализации всегда содержит как трехмерный, так и двумерный вклад:

$$\Delta\sigma(B) = d * \Delta\sigma_{3D}(B) + \frac{1}{2} \Delta\sigma_{2D}(B), \quad (3.23)$$

где $\Delta\sigma_{3D}(B)$, $\Delta\sigma_{2D}(B)$ –трехмерная и двумерная квантовые поправки к проводимости в теории слабой локализации [133]:

$$\Delta\sigma_{3D} = \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \frac{1}{L_\varphi} \sqrt{x_L} \frac{1}{2} f_3(x_L) \quad (3.24)$$

где $x_L = (\frac{2L_\varphi}{l_B})^2$, $f_3(x) = \sum_{n=0}^{\infty} 2[(x+n+1) - (n-x)^{\frac{1}{2}}] - (n+\frac{1}{2}+x)^{\frac{1}{2}}$

$$\Delta\sigma_{2D} = \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} f_2(x_L), \quad (3.25)$$

где $f_2(x) = \ln x + \Psi\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{x}\right)$, где $\Psi(x)$ – дигамма функция.

В работе [137] было высказано предположение, что в тонкой пленке ($L_\varphi > d$) при увеличении магнитного поля вклад трехмерной поправки начинает доминировать над двумерной составляющей [137], если магнитное поле достаточно сильное, такое, что выполнено условие $l_B < d$. При этом электронная подсистема пленки изменяет размерность и пленка становится эффективно трехмерной по отношению к теории слабой локализации [133]. С целью проверки, как соотносятся расчеты по формуле (3.22) с выражением, полученным в работе [137] для толстой пленки (3.23), и согласуется ли поведение зависимости, рассчитанной по формуле (3.22) с утверждением о смене размерности электронной подсистемы при изменении магнитного поля, на рисунке 3.6 также представлены зависимости, рассчитанные по формуле (3.23) [137] и для двумерной электронной системы (3.25) [129].

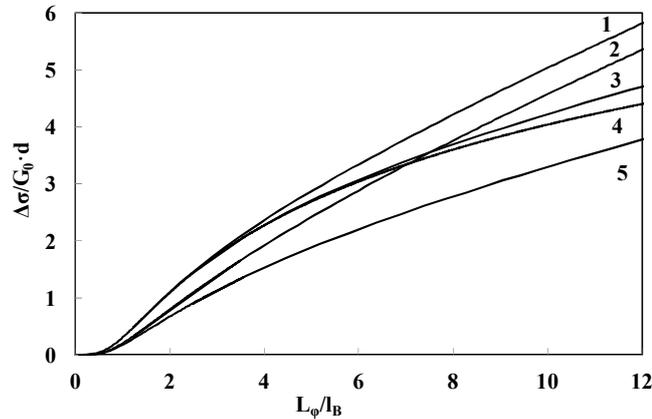


Рисунок 3.7 Теоретическая зависимость магнетопроводимости в тонких пленках ($d < L_\varphi$) при разном соотношении d и L_φ : 1 - ($L_\varphi/d=2$) — (3.22); 2 - ($L_\varphi/d=2$) — (3.23); 3 - ($L_\varphi/d=4$) — (3.22); 4 - ($L_\varphi/d=4$) — для 2D (3.25); 5 - ($L_\varphi/d=4$) — (3.23) [129];

Для толстой пленки $L_\varphi < d$ (рисунок 3.6) выражения (3.22) и (3.23) совпадают на интервале до $L_\varphi/l_B \sim 15$ для пленок с $\frac{L_\varphi}{d} = 0.25$ и на интервале до $L_\varphi/l_B \sim 30$ для пленок с $\frac{L_\varphi}{d} = 0.5$. Таким образом, несмотря на то, что выполнено условие трехмерности пленки ($L_\varphi < d$), в области малых магнитных полей доминирует двумерный вклад в магнетосопротивление [129].

Для пленки с большим $\frac{L_\varphi}{d}$ трехмерный вклад начинает проявляться при больших магнитных полях. Для тонких пленок $L_\varphi > d$ в области малых магнитных полей расчеты по формуле (3.22) совпадают с результатами расчета по формуле для магнетосопротивления

двумерных систем (3.25) (рисунок 3.7) [129]. С ростом магнитного поля магнитная длина уменьшается, когда l_B становится сравнимой с толщиной пленки, в расчете по формуле (3.23) проявляется трехмерный вклад, что согласуется с поведением, предсказанным в работе [137]. Таким образом, зависимость, заданная выражением (3.22), согласуется с выводами предыдущих работ [137,89]. Формула (3.22) была применена в данной работе для анализа значений магнетосопротивления в исследованных пленках ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях.

3.5 Анализ магнетосопротивления тонких пленок ZnO:Ga, синтезированных в окислительных условиях, и пленок In₂O₃:Sn, осажденных распылением оксидных мишеней

Полученное в предыдущем разделе выражение (3.22) было использовано для аппроксимации экспериментальной зависимости магнетосопротивления пленок ZnO:Ga и ИТО в диапазоне температур 4.2 – 27К, представленной в разделе 2.4. На рисунке 3.8 представлена экспериментальная кривая магнетопроводимости плёнки ZnO:Ga (R1) при температуре 4,2 К, а также результат аппроксимации магнетопроводимости выражениями (3.22), (3.23) и выражением (3.25) для двумерной системы. Соответствующие значения параметра L_φ представлены в подписи к рисунку 3.8. Как видно из рисунка 3.8, зависимость (3.22) аппроксимирует экспериментальную зависимость значительно лучше, чем выражение (3.25) для двумерной системы. При этом значение параметра L_φ соответствует промежуточной размерности, то есть сравнимо с толщиной плёнки. Отметим, что экспериментальная кривая магнетосопротивления может быть аппроксимирована выражением (3.23), полученным в работе [137] для толстых плёнок. Однако получающееся при этом значение $L_\varphi = 310$ нм не согласуется с условием толстой пленки ($d \gg L_\varphi$), для которого выражение (3.23) было получено [129].

При низких температурах магнетосопротивление может содержать вклад квантовых поправок, обусловленных электрон-электронным взаимодействием (1.32). Для плёнок R1 и Y1 величины длины когерентности ($L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{k_B T}}$, k_B -постоянная Больцмана, D – коэффициент диффузии) при $T=4,2$ К составляют 33 нм и 23 нм, что значительно меньше толщины плёнок. Таким образом исследованные плёнки R1 и Y1 трёхмерны по отношению к поправкам, обусловленным электрон-электронным взаимодействием [133].

Теоретические зависимости магнетосопротивления, рассчитанные по формулам (1.32), обусловленные электрон-электронным взаимодействием в диффузионном и куперовском канале, представлены на рисунке 3.8. При расчете фактор Ланде для электронов проводимости

был принят равным 2. Видно, что даже в максимальном магнитном поле соответствующее магнетосопротивление более чем в 10 раз меньше магнетосопротивления обусловленного слабой локализацией.[129]

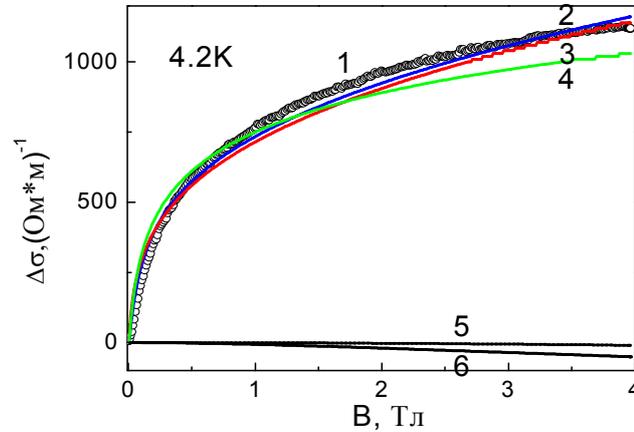


Рисунок 3.8 Сравнение теоретических зависимостей магнетопроводимости с экспериментальными данными для пленки R1 при $T=4,2$ К: **1** – экспериментальные данные, **2** – зависимость (3.22) ($L_\phi=187$ нм), **3** – зависимость (3.23) ($L_\phi=310$ нм), **4** – зависимость (3.25) для 2D ($L_\phi=182$ нм), **5** и **6** – магнетопроводимость, рассчитанная для квантовых поправок, обусловленных электрон-электронным взаимодействием, в диффузионном и куперовском канале соответственно (1.32) [129]

Поэтому при анализе отрицательного магнетосопротивления вклад данных поправок не учитывался. Экспериментальные зависимости магнетопроводимости для пленок R1, Y1 и R2 при температуре 4,2 К и их аппроксимация выражением (3.22) представлены на рисунке 3.9 [127-128].

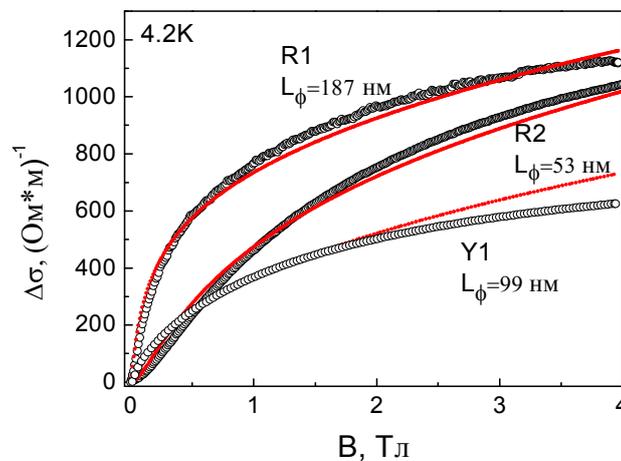


Рисунок 3.9 Экспериментальная зависимость магнетопроводимости пленок R1, R2 и Y1 при 4,2К и аппроксимация выражением (3.22)

На рисунке 3.10 (а-в) приведены экспериментальные зависимости магнетопроводимости пленок R1, Y1, R2 при разных температурах и результат их аппроксимации выражением (3.22). Полученные в результате аппроксимации значения параметра L_φ указаны в подписи к рисункам. [127-129]

Видно, что выражение (3.22) хорошо описывает экспериментальную магнетопроводимость как при 27 К, когда плёнка является почти трёхмерной, так и при более низких температурах в условиях изменения размерности плёнки и при увеличении магнитного поля.

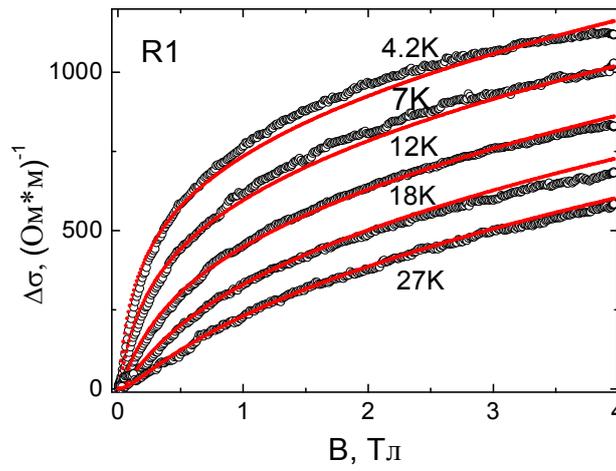


Рисунок 3.10 (а) Магнетопроводимость плёнки R1 точки — экспериментальные данные; сплошные линии – теоретическая зависимость (3.22): 4.2 К ($L_\varphi = 187$ нм), 7 К ($L_\varphi = 132$ нм), 12 К ($L_\varphi = 90$ нм), 18 К ($L_\varphi = 62$ нм), 27 К ($L_\varphi = 48$ нм) [127-129]

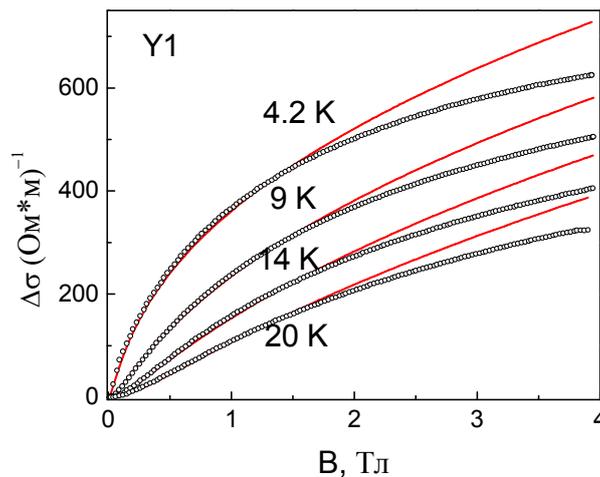


Рисунок 3.10 (б) Магнетопроводимость плёнки Y1 точки — экспериментальные данные; сплошные линии - теоретическая зависимость (3.22): 1- 4.2 К ($L_\varphi = 99$ нм), 2 – 9 К ($L_\varphi = 60$ нм), 3 – 14 К ($L_\varphi = 42$ нм), 4 - 20 К ($L_\varphi = 33$ нм) [127-128]

Значения L_φ уменьшается при увеличении температуры, что согласуется с предположением об изменении эффективной размерности системы при изменении температуры, так как при изменении температуры меняется соотношение между параметром L_φ и толщиной пленки.

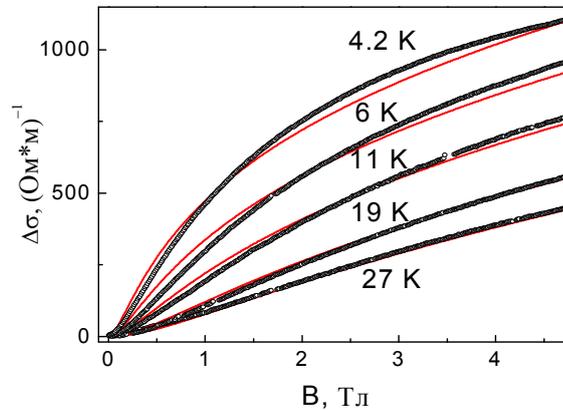


Рисунок 3.10 Магнетопроводимость плёнки R2 при разных температурах: точки — экспериментальная зависимость; сплошные линии - теоретическая зависимость (3.22): 4.2 К ($L_\varphi = 53$ нм), 6 К ($L_\varphi = 42$ нм), 11 К ($L_\varphi = 33$ нм), 19 К ($L_\varphi = 25$ нм), 27 К ($L_\varphi = 21$ нм)

Выражение (3.22) было также использовано для анализа отрицательного магнетосопротивления пленки ITORT, осаждённой при комнатной температуре и плёнки ITO230, осаждённой при 230°C . На рисунках 3.11-3.12 представлены экспериментальные зависимости магнетопроводимости для пленок ITORT и ITO230 и результат их аппроксимации выражением (3.22).

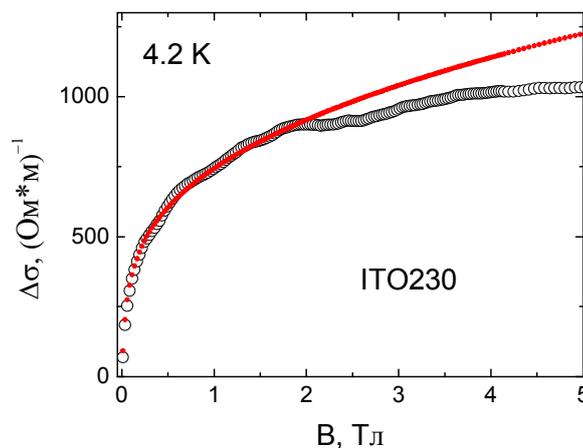


Рисунок 3.11 Экспериментальная зависимость магнетопроводимости (точки) и результат аппроксимации выражением (3.22) для пленки ITO230 (линия) при 4,2К $L_\varphi = 320$ нм [127]

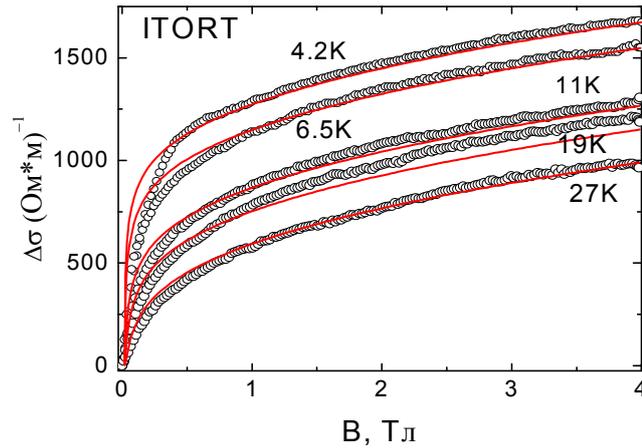


Рисунок 3.12 Экспериментальные зависимости магнетопроводимости (точки) и результат их аппроксимации выражением (3.22) для пленки ITORT (линия): 4.2K $L_\phi=1800\text{нм}$, 6.5K $L_\phi=1200\text{нм}$, 11K $L_\phi=480\text{нм}$, 19K $L_\phi=330\text{ нм}$, 27K $L_\phi=196\text{ нм}$

Согласно литературным данным, для пленок ZnO, характерны меньшие значения длины диффузии за время релаксации фазы волновой функции [119], чем для пленок In_2O_3 , в которых L_ϕ составляет несколько сотен нанометров, что [118], что согласуется с полученными в данной работе результатами.

3.6 Анализ температурной зависимости времени релаксации фазы волновой функции электронов в пленках ZnO:Ga и $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$

В результате аппроксимации отрицательного магнетосопротивления при различных температурах выражением (3.22) была получена температурная зависимость времени релаксации фазы волновой функции электронов (рисунки 3.16-3.19). Время релаксации фазы волновой функции было рассчитано по формуле:

$$\tau_\phi = \frac{L_\phi^2}{D} \quad (3.26)$$

Значение коэффициента диффузии D было определено из соотношения Эйнштейна на основании значений подвижности и энергии Ферми, определенных из измерений эффекта Холла (таблица 3.1):

$$D = \frac{2\mu E_F}{3e} \quad (3.27)$$

Температурная зависимость τ_ϕ для пленок R1 и Y1 хорошо описывается степенной функцией $\tau_\phi^{-1} \sim T^{3/2}$ (рисунок 3.16) [129]. Такая зависимость (1.37) была получена для

электрон-электронного механизма релаксации фазы волновой функции в трехмерных электронных системах и неоднократно наблюдалась экспериментально [87,133].

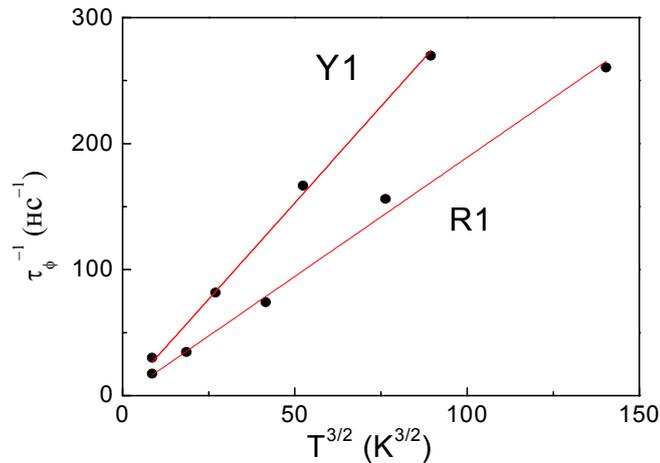


Рисунок 3.16 Зависимость τ_ϕ^{-1} от $T^{3/2}$, определённая для пленок R1, Y1 при аппроксимации магнетосопротивления зависимостью (3.22). Точки – результат аппроксимации магнетосопротивления. Линия – аппроксимация пропорциональной функцией $\tau_\phi^{-1} \sim T^{3/2}$

В таблице 3.2 приведены коэффициенты, полученные при аппроксимации температурной зависимости обратного времени релаксации фазы волновой функции (τ_ϕ^{-1}) зависимостями (1.37-1.44) для пленок R1, R2, Y1 и ITORT. Коэффициенты пропорциональности, полученные при аппроксимации $\tau_\phi^{-1}(T)$ зависимостью $T^{3/2}$ (1.37), для пленки R1 в 6 раз, а для пленки Y1 в 3 раза превышает теоретически предсказанные в работе [103] для электрон-электронного взаимодействия в трехмерной электронной системе. Сопоставимое расхождение наблюдалось и в работе для пленок ИТО [118]. Причина расхождения на данный момент неясна, и, возможно, связана с действием других взаимозависимых механизмов релаксации фазы волновой функции электронов.

Как видно из рисунка 3.17, характер зависимости $\tau_\phi^{-1}(T)$ в пленке R2 отличается от зависимости в пленках R1 и Y1. Зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции в пленке R2 хорошо описывается линейной функцией от температуры (рисунок 3.18).

Как отмечено в главе 1, линейная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции от температуры в трехмерных системах с электрон-электронным механизмом релаксации фазы волновой функции наблюдалась экспериментально [110]. В работе [113] линейная температурная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции получена при наличии неупругого электрон-электронного взаимодействия с учетом кулоновского потенциала.

Таблица 3.2 Коэффициенты пропорциональности, рассчитанные теоретически ($C_{\text{теор}}$) и полученные при аппроксимации температурной зависимости $\tau_{\varphi}^{-1}(T)$ выражениями (1.37-1.44) ($C_{\text{экспер}}$). В скобках указаны номера формул, которые были использованы для расчета коэффициентов.

Пленка	Подложка	d, нм	$C_{\text{экспер}}$	$C_{\text{теор}}$
R1	R-Al ₂ O ₃	60	1,9 нс ⁻¹ К ^{-3/2}	0,3 нс ⁻¹ К ^{-3/2} (1.37)
Y1	YSZ	90	3,1 нс ⁻¹ К ^{-3/2}	1,1 нс ⁻¹ К ^{-3/2} (1.37)
R2	R-Al ₂ O ₃	30	21,8 нс ⁻¹ К ⁻¹	15,1 нс ⁻¹ К ⁻¹ (1.38) 73 нс ⁻¹ К ⁻¹ (1.40) 193 нс ⁻¹ К ⁻¹ (1.41)
ITORT	Стекло	80	0.053 нс ⁻¹ К ⁻² (0.26 нс ⁻¹ К ^{-3/2})	0.004 нс ⁻¹ К ⁻² (0.065 нс ⁻¹ К ^{-3/2})

Теоретическое значение коэффициента пропорциональности в температурной зависимости, предсказываемой выражением (1.41), в 9 раз превышает значение коэффициента пропорциональности, полученного при аппроксимации обратного времени релаксации фазы волновой функции для пленки R2 линейной зависимостью от температуры.

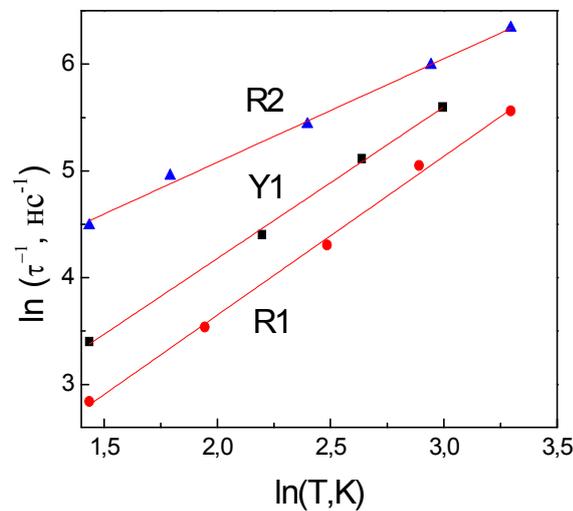


Рисунок 3.17 Зависимость логарифма обратного времени релаксации фазы волновой функции для пленок R1, Y1, R2 от логарифма температуры

Таким образом, наблюдаемая линейная зависимость не может быть обусловлена механизмом, предсказанным в [113].

В работе [106] линейная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции от температуры предсказана для электронных систем близких к переходу металл-

диэлектрик. В этом случае зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции от температуры определяется выражением (1.40). Теоретическое и экспериментальное значения коэффициента для пленки R2 представлены в таблице 3.2. Теоретическое значение более чем в три раза превышает коэффициент, полученный при аппроксимации зависимости $\tau_\phi^{-1}(T)$ линейной зависимостью от температуры ($C_{\text{экспер}}$). Следует отметить, что в пленке R2 величина L_T в температурном интервале (4,2-27К) составляет 25 -10 нм, что сопоставимо с $L_\phi = 53\text{нм} - 21\text{нм}$, и дополнительно указывает на близость данных пленок к порогу локализации.

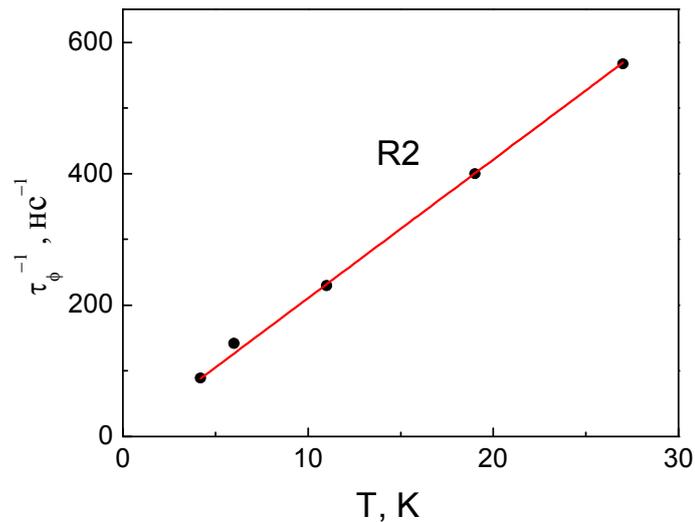


Рисунок 3.18 Зависимость τ_ϕ^{-1} от T для пленки R2. Точки – величины обратного времени релаксации фазы волновой функции, полученные при аппроксимации магнетопроводимости выражением (3.22)

С другой стороны величина L_T сравнима с толщиной пленки, а значит, размерность пленки близка к двумерной по отношению к электрон-электронному взаимодействию. В двумерных системах температурная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции за счет электрон-электронного взаимодействия определяется выражением (1.38) [87]. Значение коэффициента, рассчитанного по формуле (1.38), представлено в таблице 3.2 и наиболее близко к величине $C_{\text{экспер}}$. Таким образом, наблюдаемая линейная зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции вероятнее всего обусловлена двумерностью пленки по отношению к электрон-электронному взаимодействию.

На рисунке 3.19 (а,б) представлена зависимость обратного времени релаксации фазы волновой функции от температуры для пленки ITORT в координатах $\tau_\phi^{-1} - T^{3/2}$ (а) и $\tau_\phi^{-1} - T^2$ (б). Коэффициент пропорциональности, полученный при аппроксимации температурной зависимости обратного времени релаксации фазы волновой функции зависимостью $T^{3/2}$, в 4

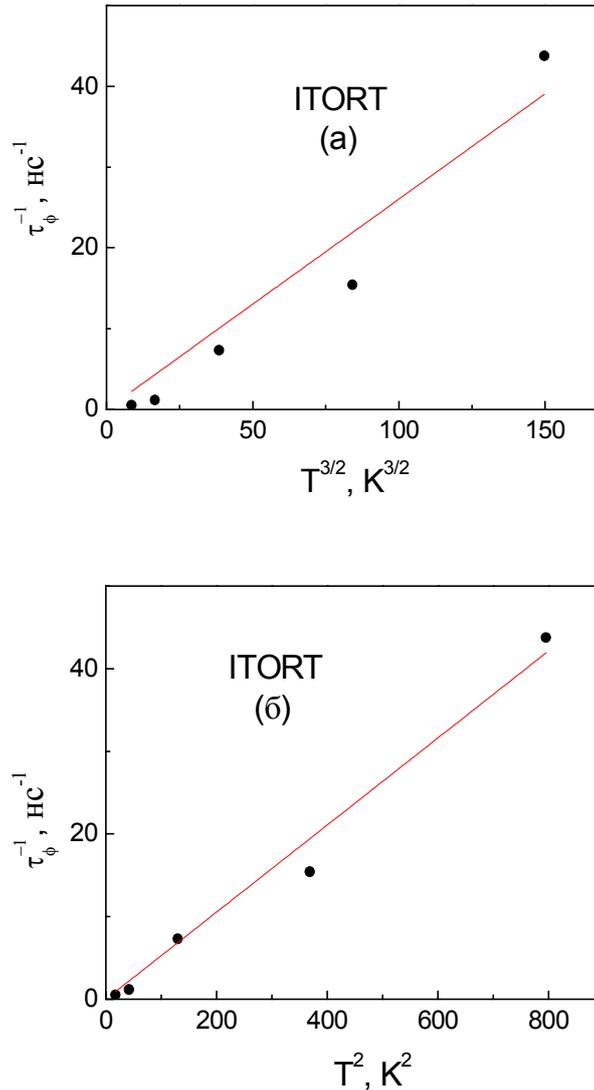


Рисунок 3.19 (а) Зависимость τ_ϕ^{-1} от $T^{3/2}$, (б) зависимость τ_ϕ^{-1} от T^2 для пленки ITORT. Точки – величины времен релаксации фазы волновой функции, полученные при аппроксимации магнетосопротивления выражением (3.22)

раза больше теоретического значения. Столь значительное отличие наблюдалось также в работе [118], в которой, однако, теоретический коэффициент был больше экспериментального. При этом из сравнения рисунков 3.19 (а) и (б) видно, что температурная зависимость τ_ϕ^{-1} (Т) для ITORT может быть также описана квадратичной зависимостью. Согласно [115] в разупорядоченных металлах появляется дополнительный канал электрон-фононного рассеяния за счет рассеяния электронов на колебаниях примесей и дефектов. В квазибаллистическом режиме ($q_T l = \left(\frac{kT}{\hbar u}\right) l > 1$, где u – скорость звука, l – длина свободного пробега) время релаксации фазы волновой функции квадратично зависит от температуры и задается

выражением (1.44). Считая, что в $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ $\mu_i \approx 2400$ м/с [138], для оценки произведения $q_T l$ при температуре T получим $q_T l \sim 1.4T$. Таким образом в диапазоне температур, в котором проводилось исследование температурной зависимости магнетосопротивления в пленке ITORT, применимо выражение (1.44). В таблице 3.2 представлены экспериментальное и теоретически рассчитанное значение коэффициента пропорциональности между обратным временем релаксации фазы волновой функции и абсолютной температурой. Для оценок использовалось значение плотности оксида индия $\rho_{\text{ITO}} = 7100$ кг/м³ [138]. Видно, что теоретическое значение коэффициента меньше экспериментального примерно в 14 раз. Это расхождение теоретического и экспериментального коэффициентов значительно больше, чем получено для электрон-электронного механизма релаксации фазы. Поэтому электрон-электронный механизм релаксации представляется более вероятным. Отметим, что большое отличие теоретически рассчитанного и экспериментально определённого времени релаксации фазы волновой функции для плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ наблюдалось и в работе [118]. Причина расхождения остаётся неясной. В отличие от работы [118] для исследованных в данной работе плёнок ITORT экспериментальное время релаксации фазы меньше теоретического, что означает более быструю релаксацию фазы, чем предсказывает теория.

Таким образом, характер температурных зависимостей обратного времени релаксации фазы волновой функции указывает на то, что основным механизмом релаксации фазы волновой функции электронов в исследованных плёнках является электрон-электронное взаимодействие. Вместе с тем полученные значения времен релаксации фазы волновой функции заметно меньше предсказываемых современными теоретическими моделями. Наблюдаемое количественное расхождение может быть обусловлено вкладом от других механизмов релаксации, в том числе неаддитивным.

Глава 4. Влияние легирования кобальтом на проводимость и гальваномагнитные свойства пленок ZnO

4.1. Температурная зависимость сопротивления и эффект Холла в пленках ZnO:Co

Согласно литературным данным, легирование пленок ZnO примесью Co существенно влияет на электрофизические свойства пленок ZnO, несмотря на то, что Co находится преимущественно в состоянии 2^+ , то есть является электрически неактивным. В работе было исследовано влияние легирования кобальтом на электрофизические и гальваномагнитные свойства пленок оксида цинка. Согласно данным спектроскопии рентгеновского поглощения для исследованных плёнок ZnO:Co, при легировании оксида цинка атомы Co, замещают атомы Zn в регулярных позициях вюрцита и находятся в состоянии 2^+ . Ионы Co в состоянии 2^+ имеют три неспаренных электрона на d-оболочке и обладают ненулевым полным спином, поэтому энергия их взаимодействия с электронами проводимости должна зависеть от ориентации спинов последних.

Измеренные температурные зависимости сопротивления пленок ZnO:Co существенно зависят от условий осаждения плёнок. Так на рисунке 4.1 показана температурная зависимость сопротивления для пленок, синтезированных в условиях пирогидроллиза.

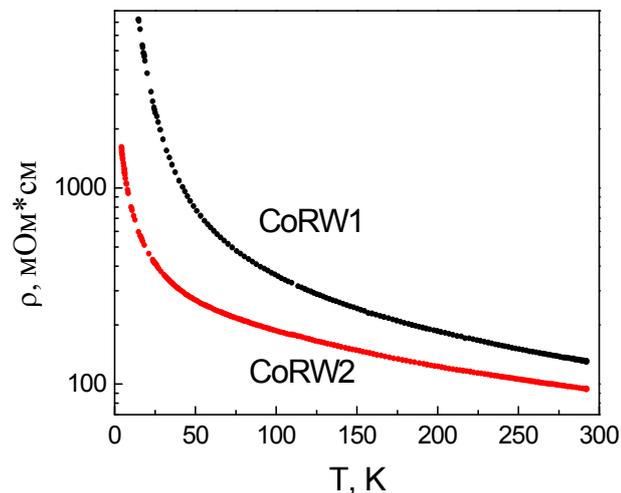


Рисунок 4.1 Температурные зависимости сопротивления пленок ZnO:Co, синтезированных в условиях пирогидроллиза [127]

Сопротивление пленок достаточно резко возрастает при понижении температуры на всем исследованном интервале температур от 300 до 4,2 К.

Измеренное удельное сопротивление больше у пленок с более высоким содержанием

кобальта. При температурах ниже 40-50К температурная зависимость сопротивления пленок, синтезированных в условиях пирогидролитиза, может быть описана законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка для трехмерной системы (1.13). На рисунке 4.2 представлены температурные зависимости сопротивления пленок ZnO:Co, синтезированных в условиях пирогидролитиза, в координатах $\ln\rho-(T^{-1/4})$. Аппроксимация температурных зависимостей сопротивления выражением (1.13) даёт значение параметра $T_0=89086$ К для плёнок RW1 и $T_0=1104$ К для пленок RW2.

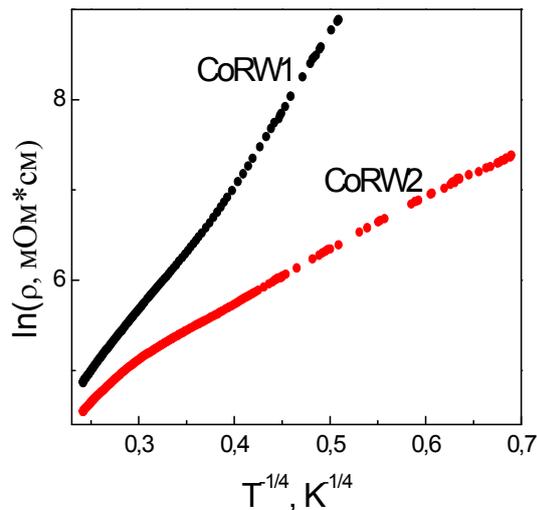


Рисунок 4.2 График температурной зависимости сопротивления пленок ZnO:Co, синтезированных в условиях пирогидролитиза, в координатах $\ln\rho-T^{-1/4}$ [127,130]

Наблюдаемые температурные зависимости сопротивления указывают на прыжковый механизм проводимости. При этом сопротивление плёнок и величина параметра T_0 , с содержанием кобальта на 0,4 % больше, чем в плёнках с содержанием кобальта 1,9 %, синтезированных в условиях пирогидролитиза. [127]

Удельное сопротивление плёнок ZnO:Co, синтезированных в окислительных условиях, и его температурная зависимость существенно зависят от содержания кобальта (рисунки 4.3-4.4). Сопротивление нелегированных пленок ZnO мало меняется в температурном интервале от 293К до 25К и слабо возрастает при понижении температуры ниже 25К. При увеличении содержания кобальта увеличение сопротивления при понижении температуры становится более резким, особенно в области низких температур [127]. Так для пленки CoR3, в которой концентрация кобальта составляет 7,1 ат.%, сопротивление возрастает при понижении температуры на всем измеренном интервале температур. При понижении температуры ниже 14К сопротивление пленки достигало 100 МОм, что делало затруднительным исследование

электрофизических свойств данной пленки при гелиевых температурах. Различный характер температурной зависимости сопротивления указывает на различный механизм переноса заряда в пленках с разным содержанием кобальта. При аппроксимации температурных зависимостей сопротивления для пленок CoR1 и CoR2 в области низких температур законом Мотта для трехмерных систем получающиеся значения параметра T_0 соответственно равны $T_0=14\text{K}$ и $T_0=4220\text{K}$. Значение параметра T_0 для пленок CoR1 с наименьшим содержанием кобальта сопоставимо со значениями температур, при которых оценивался параметр T_0 , что ставит под сомнение применимость закона Мотта для описания температурной зависимости сопротивления в этих пленках.

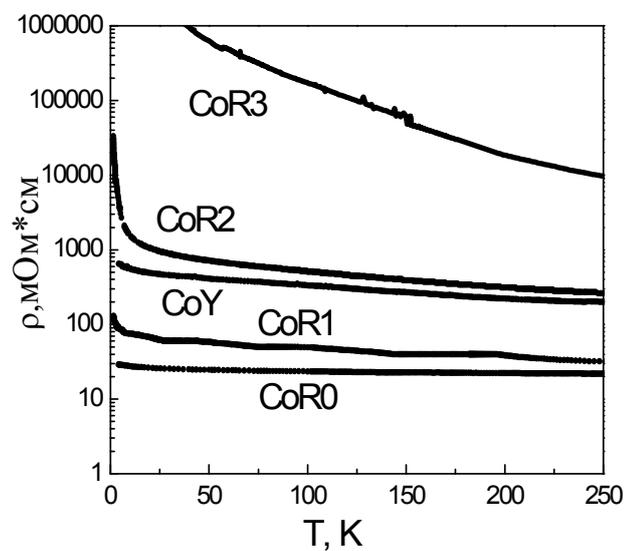


Рисунок 4.3 Температурные зависимости сопротивления пленок ZnO:Co, синтезированных в окислительных условиях

В то же время полученное значение параметра T_0 для плёнок CoR2 согласуется с прыжковым переносом электронов в данных плёнках при низких температурах. Для пленок CoY при аппроксимации температурной зависимости сопротивления законом Мотта на температурном интервале 50-4.2К полученное значение параметра T_0 составило $T_0=5\text{K}$, что также указывает на неприменимость закона Мотта для описания температурных зависимостей сопротивления данных плёнок. Температурная зависимость сопротивления пленки CoR3 с наибольшим содержанием кобальта хорошо аппроксимируется законом Мотта в интервале температур 93-14К, полученный параметр T_0 составлял 174210К. Эти данные указывают на преобладание прыжкового механизма переноса электронов в данных плёнках. Таким образом, при увеличении содержания кобальта в пленках ZnO:Co расширяется температурный диапазон, в котором температурные зависимости описываются законом Мотта. В то же время слабая зависимость

сопротивления от температуры в области высоких температур, особенно для плёнок с содержанием Co менее 6 ат. %, может указывать на перенос носителей заряда по

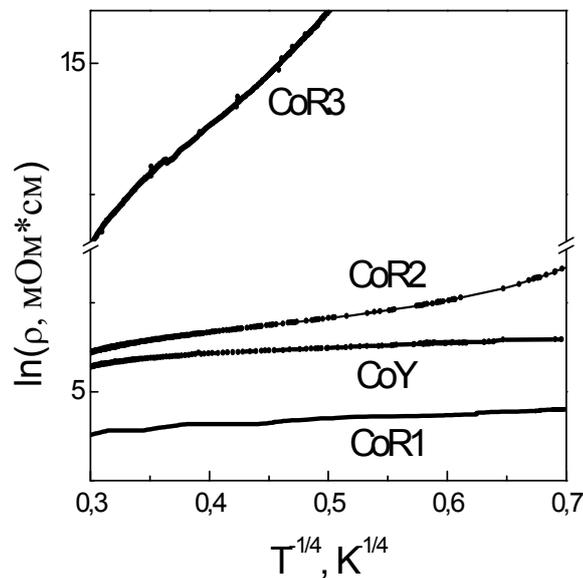


Рисунок 4.4 График температурной зависимости сопротивления пленок ZnO:Co, синтезированных в окислительных условиях, в координатах $\ln\rho$ - $T^{-1/4}$

делокализованным состояниям в зоне проводимости и близость уровня Ферми к зоне проводимости. Это согласуется с результатами измерений эффекта Холла при температурах выше 77К. При этих температурах зависимость э.д.с. эффект Холла от магнитного поля практически линейна в интервале магнитных полей до 0.7 Тл. Для плёнки с нулевым содержанием кобальта в диапазоне температур от 4,2 К до 294К коэффициент Холла почти не зависит от температуры. Коэффициент Холла практически не меняется при изменении температуры от 294 до 77К для плёнок CoR1 и CoY и составляет $0,57\text{см}^3/\text{Кл}$ и $4,16\text{см}^3/\text{Кл}$. При понижении температуры от 25 до 4,2К для плёнок CoR1 и CoY наблюдается увеличение коэффициента Холла. В качестве примера на рисунке 4.4 представлены зависимости холловской компоненты сопротивления плёнки CoR1 от магнитного поля при температуре 4,2К и 22К. Видно, что для обеих температур зависимость практически линейная в магнитных полях до 5Тл, но наклон заметно больше для температуры 4,2К. Значение коэффициента Холла для плёнки CoR1 увеличивается от $0,57\text{см}^3/\text{Кл}$ при 22К до $0,78\text{см}^3/\text{Кл}$ при 4,2К. Сопоставимое увеличение коэффициента Холла наблюдается и для плёнки CoY. В плёнке CoR2 коэффициент Холла ещё более значительно увеличивается при понижении температуры. Так при температуре 300 К коэффициент Холла равен $0,93\text{см}^3/\text{Кл}$, а при температуре 77К коэффициент Холла равен $2,3\text{см}^3/\text{Кл}$. Таким образом для плёнок, синтезированных в окислительных условиях,

наблюдается тенденция усиления температурной зависимости коэффициента Холла при увеличении содержания кобальта. Наблюдаемое увеличение коэффициента Холла при понижении температуры указывает на уменьшение концентрации наиболее подвижных носителей заряда. В то же время формальный расчёт концентрации и подвижности электронов по формулам для вырожденного электронного газа (2.3-2.4) приводит к значениям $k_{Fl} < 1$. Таким образом критерий Иоффе-Регеля во всех пленках оксида цинка, легированного кобальтом, не выполняется.

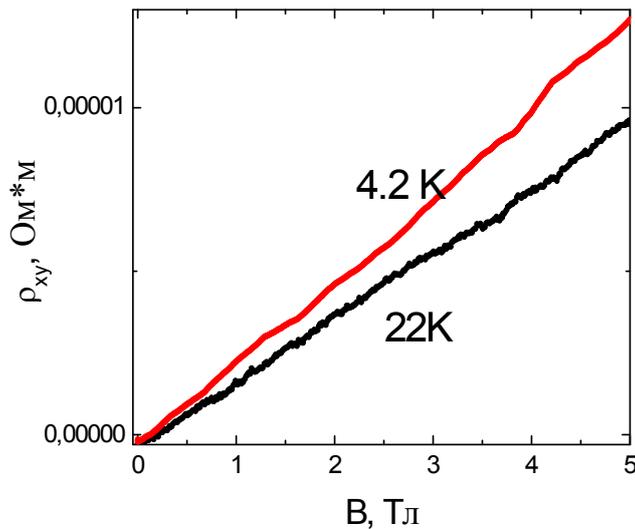


Рисунок 4.6 Эффект Холла для пленки CoR1 при разных температурах

Следовательно, квазиклассическое описание электропроводности и основанная на нём формула для определения концентрации электронов из эффекта Холла (2.3-2.4) неприменимы. Это особенно существенно для плёнок CoR3, CoRW1, CoRW2, в которых наблюдается закон Мотта, так как в области действия закона Мотта коэффициент Холла не связан непосредственно с концентрацией электронов.

Согласно модели, представленной в работе [69], рост удельного сопротивления пленок при увеличении концентрации магнитной примеси может быть обусловлен увеличением энергии активации электронов, локализованных на донорных уровнях, и уширением распределения донорных уровней по энергиям из-за обменного взаимодействия и хаотичного расположения примеси кобальта. Таким образом, наблюдаемое при увеличении содержания Co изменение температурных зависимостей сопротивления и эффекта Холла для плёнок, синтезированных в окислительных условиях, согласуется с моделью, предложенной в работе [69].

Для плёнок, синтезированных в условиях пирогидролиза, наблюдается скорее

противоположная тенденция - удельное сопротивление плёнок с большим содержанием кобальта меньше, а температурная зависимость сопротивления более слабая. Однако, согласно данным рентгеновской дифракции плёнки, синтезированные в условиях пирогидролиза, являются поликристаллическими или частично аморфными, в отличие от практически эпитаксиальных плёнок, синтезированных в окислительных условиях.

Наблюдение в данных плёнках закона Мотта в широком диапазоне температур указывает на сильную локализацию носителей заряда даже при содержании кобальта менее 1%. Эти данные указывают на то, что удельное сопротивление плёнок, синтезированных в условиях пирогидролиза, и его температурная зависимость определяются в большей степени неупорядоченностью структуры плёнок, а не примесью кобальта.

4.2 Положительное магнетосопротивление в пленках ZnO:Co

В исследованных плёнках оксида цинка, легированного кобальтом, синтезированных в окислительных условиях, при низких температурах наблюдается большое положительное магнетосопротивление. Так на рисунке 4.5 представлено магнетосопротивление плёнок CoR1, CoR2, CoR3, измеренное при разных температурах [122, 127, 131].

В сильных магнитных полях наблюдаемое положительное магнетосопротивление насыщается или переходит в отрицательное. Величина магнетосопротивления растёт при увеличении содержания кобальта. Согласно полученным данным, при повышении температуры величина положительного магнетосопротивления уменьшается и при определенной температуре магнетосопротивление становится отрицательным (рисунок 4.5) [122, 127, 131].

Похожее положительное магнетосопротивление наблюдалось и для пленки CoRW2, синтезированной в условиях пирогидролиза (рисунок 4.6) [127, 130,]. В пленках CoRW1 с содержанием Co 0.4%, при температурах выше 22К наблюдалось отрицательное магнетосопротивление. При более низких температурах сопротивление данных пленок становилось неизмеримо большим. Как уже было отмечено в главе 1, большое положительное магнетосопротивление в пленках ZnO, легированных атомами переходных металлов, наблюдалось в ряде работ [72, 73, 75], однако, механизм появления положительного магнетосопротивления остаётся дискуссионным. На данный момент в литературе предложено несколько моделей, объясняющих большое положительное магнетосопротивления в системах с сильной локализацией. Данные модели были подробно рассмотрены в главе 1. Наблюдаемое большое положительное магнетосопротивление в пленках с прыжковым механизмом переноса носителей заряда (CoR2, CoR3, CoRW2), в которых наблюдался закон Мотта, было проанализировано в рамках модели [69].

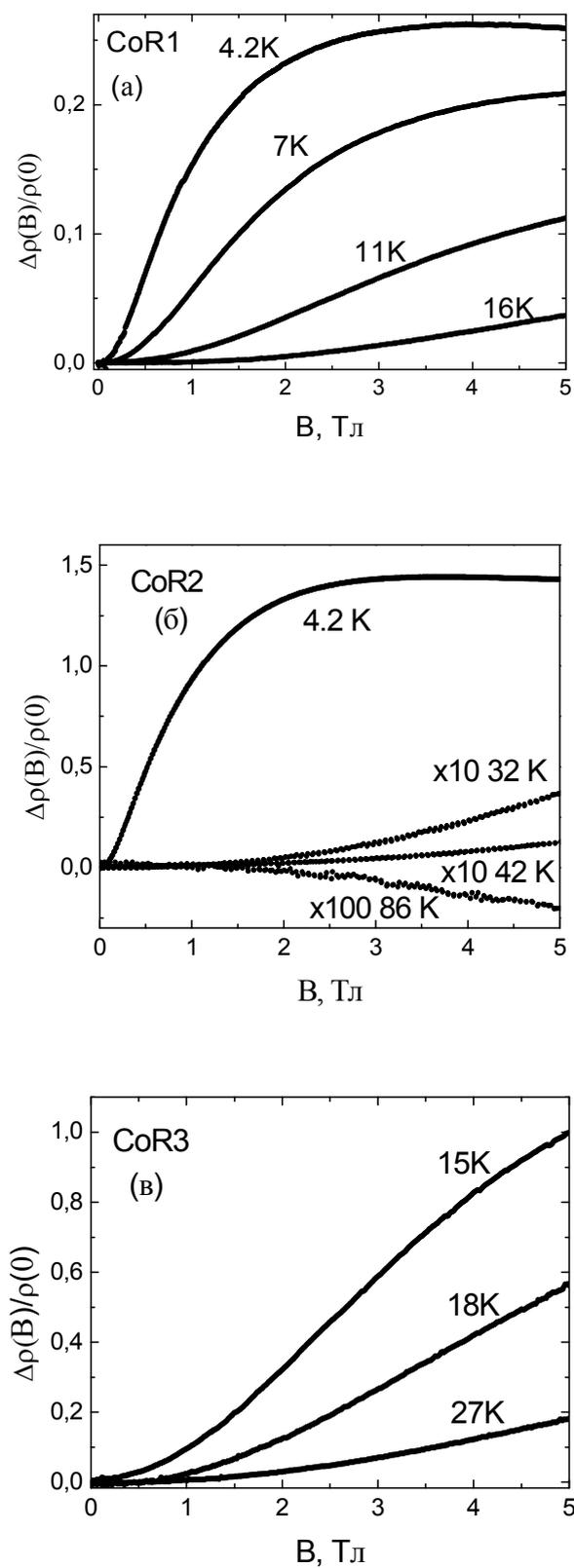


Рисунок 4.5 Магнетосопротивление пленок при разных температурах: (а) CoR1, (б) CoR2, (в) CoR3.

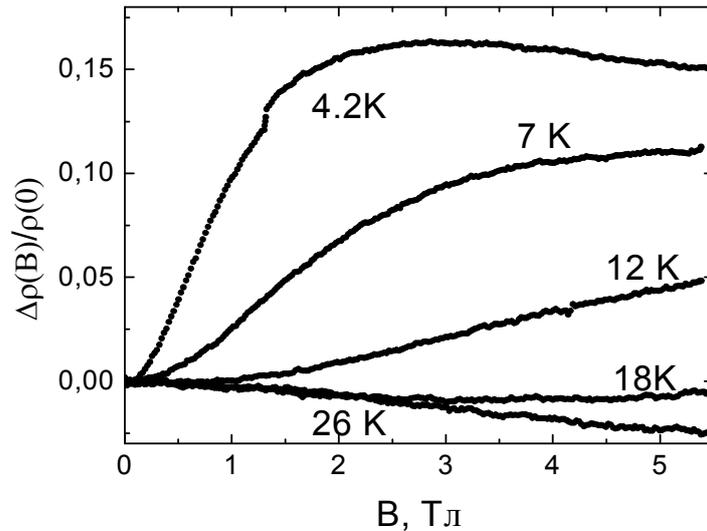


Рисунок 4.6 Магнетосопротивление при разных температурах для пленки CoRW2

В данной модели обменное взаимодействие между локализованными электронами, участвующими в прыжковом переносе заряда по локализованным состояниям, и неспаренными электронами ионов магнитной примеси приводит к уменьшению плотности локализованных состояний на уровне Ферми в магнитном поле. В рамках модели рассматривается плотность электронных состояний, описываемая Гауссовой функцией с характерной шириной σ . Для изменения ширины плотности состояний в магнитном поле в работе [69] было получено выражение (1.24). Для экспериментального определения зависимости относительного изменения ширины плотности электронных состояний от магнитного поля был предложен метод масштабирования [69]. С помощью данного метода на основе температурной зависимости сопротивления, которая в области низких температур в исследованных пленках (CoR2, CoR3, CoRW2) описывается законом Мотта, в соответствии с выражением (1.24) была вычислена зависимость ширины функции плотности состояний от магнитного поля. Для проверки применимости метода масштабирования вычисленные зависимости относительного изменения ширины плотности электронных состояний от магнитного поля ($\sigma(B, T)/\sigma_0$) были построены в координатах от $\sigma(B, T)/\sigma_0$ - B/T .

На рисунке 4.7 показан график зависимости $\sigma(B, T)/\sigma_0$ от B/T для пленки CoRW2. При вычислении данных зависимостей был учтен вклад отрицательного магнетосопротивления, которое, как было отмечено выше, наблюдалось при достаточно высоких температурах. При прыжковом переносе одним из наиболее вероятных механизмов отрицательного магнетосопротивления является подавление магнитным полем интерференции электронов, которая уменьшает вероятность туннелирования (прыжка). Этот механизм должен действовать

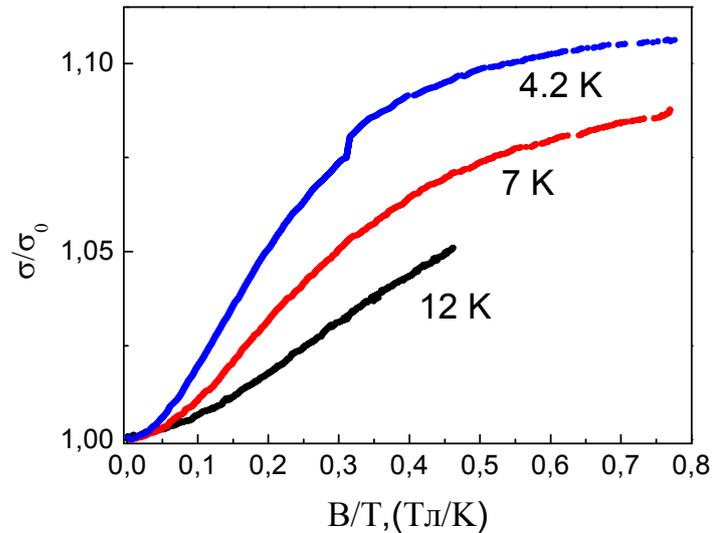


Рисунок 4.7 Зависимость $\sigma(B)/\sigma_0$ от B/T для пленки CoRW2

и при более низких температурах, при которых доминирует положительное магнетосопротивление. Поэтому при вычислении зависимости относительного изменения ширины плотности состояний от магнитного поля к наблюдаемому положительному магнетосопротивлению был добавлен вклад отрицательного магнетосопротивления, вычисленный по формуле (1.27) для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Для определения неизвестного коэффициента в формуле (1.27) была проведена аппроксимация отрицательного магнетосопротивления при высоких температурах выражением (1.27). При более низких температурах коэффициент пропорциональности между относительным изменением сопротивления и магнитной индукцией пересчитывался в соответствии с температурной зависимостью, определяемой выражением (1.28). Согласно [69] критерием применимости метода масштабирования, развитого в работе [69], является совпадение зависимостей $\sigma(B, T)/\sigma_0$ от B/T для разных температур. Для пленки CoRW2 при температурах ниже 12 К и пленки CoR3 при температурах ниже 27 К зависимости $\sigma(B)/\sigma(0)$ от B/T хотя и не совпадают, но лежат достаточно близко. Эти зависимости представлены на рисунках 4.7-4.8.

Таким образом, метод масштабирования может быть применён к плёнкам CoR3 и CoRW2 для по крайней мере для оценочного расчёта относительного изменения ширины функции плотности состояний в магнитном поле.

Для дальнейшего анализа рассчитанных зависимостей $\Delta\sigma(B)/\sigma(0)$ была проведена аппроксимация $(\sigma(B)/\sigma(0))^2$ полиномом второй степени по магнитной индукции. В результате были получены значения безразмерных параметров γ_1 , γ_2 в выражении (1.24) и проведена оценка радиуса локализации по формуле (1.25) [69]:

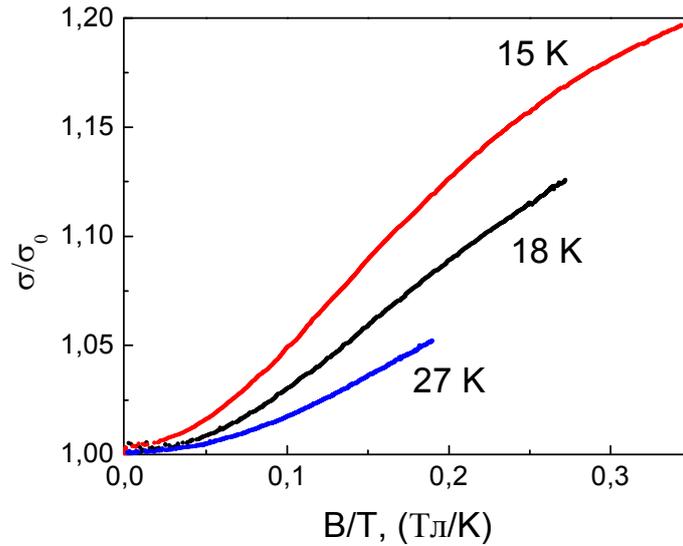


Рисунок 4.8 Зависимость $\sigma(B)/\sigma_0$ от B/T для пленки CoR3

$$r_{loc} = \left(\frac{\frac{dE_c}{dx}}{y \cdot x^{0.5} N^{1.5}} \right)^{\frac{2}{9}},$$

где $y = -\alpha J \frac{\gamma_1}{2\gamma_2}$, α – константа обменного взаимодействия, J – орбитальный момент количества движения, dE_c/dx – изменение положения дна зоны проводимости при изменении содержания кобальта, $(x \cdot N)$ – концентрация атомов магнитной примеси. При расчетах были использованы результаты работы [139], в которой из анализа сдвига края спектра оптического поглощения в ZnO при легировании кобальтом, для величины изменения ширины запрещенной зоны при легировании ZnO примесью кобальта получено $dE_g/dx = 1.144 \text{ эВ}$. Для оценки радиуса локализации электронных состояний значение dE_c/dx было принято равным этой величине. В работе [140] увеличение ширины запрещенной зоны ZnO при легировании кобальтом объясняется обменным sp-d взаимодействием электронов проводимости и локализованными d-электронами иона Co^{2+} . Поэтому в качестве оценки величины обменного взаимодействия α также использовалась величина $dE_g/dx = 1.144 \text{ эВ}$.

При оценке радиуса локализации интервал магнитных полей, на котором проводилась аппроксимация выражением (1.24), соответствовал одному и тому же изменению магнетосопротивления для всех температур. Для образца CoRW2 с учетом вклада отрицательного магнетосопротивления величина магнетосопротивления при 12 К изменялась на 8%, для пленки CoR3 изменение магнетосопротивления при 27 К составляло 18%. При оценке радиуса локализации для каждой температуры был выбран интервал магнитных полей, на котором магнетосопротивление в пленке CoRW2 менялось на величину около 8%, а в пленке

CoR3 на величину порядка 18%. На рисунке 4.9 представлены результаты аппроксимации магнетосопротивления пленок CoRW2 и CoR3 в соответствующих интервалах магнитных полей.

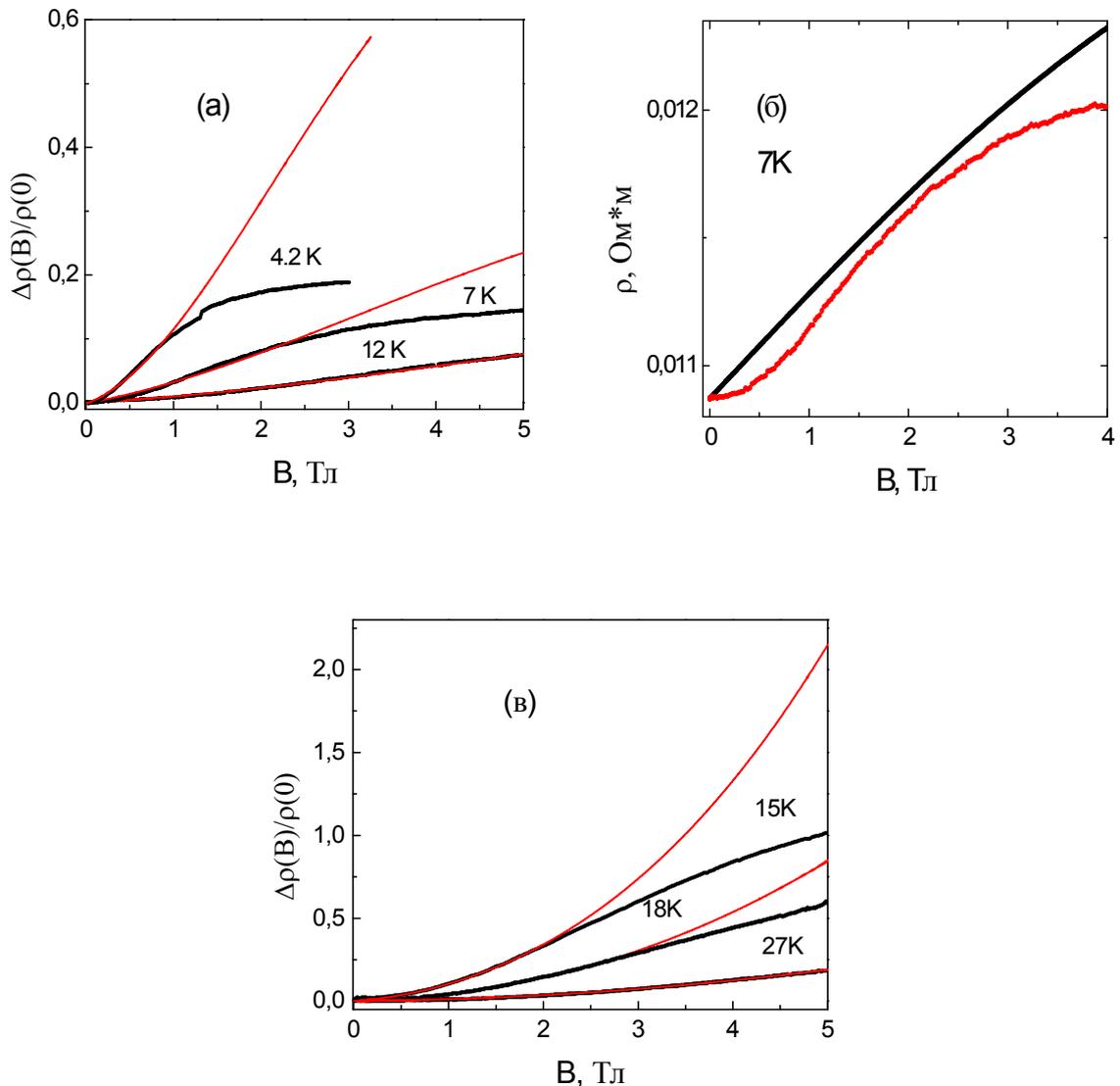


Рисунок 4.9 Анализ положительного магнетосопротивления в CoRW2 (а), CoRW2(б) [130] и CoR3 (в) на основе модели [69]

Значение радиуса локализации для образца CoRW2 при 4,2 К, полученное на основе данной модели, составляет около 1 нм, что несколько меньше эффективного боровского радиуса мелких доноров в ZnO, и может быть обусловлено большой разупорядоченностью плёнок, синтезированных в условиях пирогидролиза.

Величина радиуса локализации, полученная для плёнки CoR3 составляет 1,3 нм при анализе магнетосопротивления при температуре 23,5 К и 1,2 нм при анализе магнетосопротивления при температуре 15 К. Эти значения близки к величине боровского радиуса мелких доноров в ZnO (1.3 нм). Отметим, что содержание кобальта в плёнке CoR3

более, чем в 4 раза больше чем в плёнке CoRW2. Согласно полученным данным в плёнках CoR1, CoR2 и CoY, синтезированных в окислительных условиях, при низких температурах наблюдается большое положительное магнетосопротивления такого же вида, как и плёнках CoR3 и CoRW2 и качественно с такой же температурной зависимостью. В то же время закон Мотта в данных плёнках не наблюдается, и перенос вероятнее всего осуществляется как по локализованным состояниям, так и по состояниям зоны проводимости. Таким образом полученные данные указывают на то, что обменное взаимодействие между электронами проводимости и магнитной примесью может приводить к положительному магнетосопротивлению и при зонном механизме переноса электронов.

На рисунке 4.9 видно, что при описании экспериментальных данных при помощи модели [69] не удается удовлетворительно описать магнетосопротивление в малых магнитных полях и насыщение в сильных магнитных полях. Это может объясняться формированием магнитных поляронов вследствие обменного взаимодействия электронов, участвующих в прыжковом переносе, и электронов магнитной примеси.

Если предположить формирование магнитных поляронов [71], то в малых магнитных полях существование магнитного полярона может препятствовать упорядочению магнитных моментов в направлении магнитного поля, и, как следствие, уменьшать эффект от уширения уровней за счет обменного взаимодействия, которое предсказывается в модели [69]. В сильных магнитных полях должно происходить уменьшение энергии связи магнитного полярона [71], так как все магнитные моменты сориентированы в направлении магнитного поля, что должно проявляться в более быстром насыщении положительного магнетосопротивления, чем предсказывается в модели [69], и переходе его в отрицательное в сильных магнитных полях.

Глава 5 Особенности прыжковой проводимости в пленках ZnO:Ga и In₂O₃:Sn

5.1 Температурные зависимости сопротивления и магнетосопротивление плёнок ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза

Согласно данным рентгенофазового анализа, плёнки, синтезированные в условиях пирогидролиза, являются поликристаллическими и значительно менее упорядоченными по сравнению с плёнками, синтезированными в окислительных условиях. В то же время, осаждение плёнок в условиях пирогидролиза может проводиться при более низких температурах, что важно для практического применения. Поэтому представляется важным изучение переноса электронов в плёнках ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза, при пониженной по отношению к синтезу в окислительных условиях температуре. В данном разделе представлены электрофизические и гальваноманнитные свойства пленок ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза [127,130].

На рисунке 5.1 представлены температурные зависимости сопротивления в пленках ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза с различным содержанием галлия. При понижении температуры сопротивление исследованных пленок резко увеличивается. Температурная зависимость сопротивления пленок хорошо описывается законом Мотта для прыжковой электропроводности с переменной длиной прыжка в широком диапазоне температур (1.13). На рисунке 5.2 представлены графики температурных зависимостей сопротивления в координатах $\ln \rho - T^{-0.25}$.

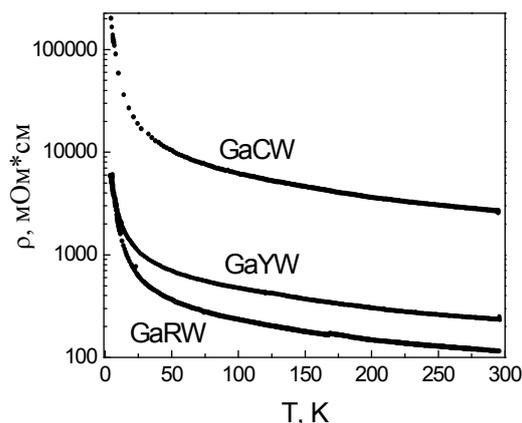


Рисунок 5.1 Температурная зависимость сопротивления пленок ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза

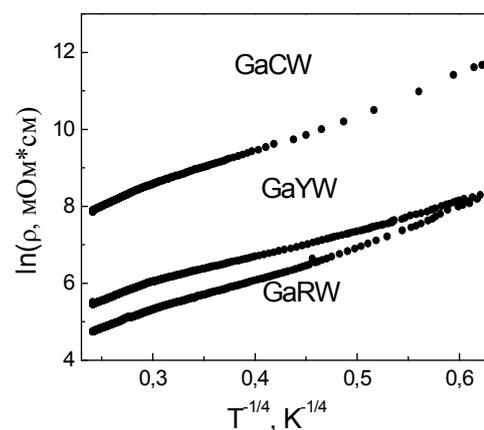


Рисунок 5.2 Температурная зависимость сопротивления пленок ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза в координатах $\ln \rho - T^{-0.25}$

Параметры, полученные в результате аппроксимации графиков линейной зависимостью, представлены в таблице 5.1. Полученные значения параметра T_0 значительно больше, чем значение температуры, при которой наблюдается закон Мотта, что не противоречит применимости закона Мотта для описания температурной зависимости сопротивления.

В пленках ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза, была исследована температурная зависимость магнетосопротивления. При гелиевых температурах в исследованных пленках наблюдалось положительное магнетосопротивление, величина которого уменьшалась при повышении температуры. На рисунке 5.3 представлено магнетосопротивление пленок GaCW при различных температурах [130]. При температуре 4,2 К в пленке наблюдается положительное магнетосопротивление. С ростом температуры величина положительного магнетосопротивления уменьшается. При температурах выше 5 К в малых магнитных полях положительное магнетосопротивление переходит в отрицательное. С ростом температуры интервал наблюдения отрицательного магнетосопротивления расширяется в область более сильных магнитных полей.

Для прыжкового механизма переноса с переменной длиной прыжка положительное магнетосопротивление при низких температурах обычно объясняется сжатием волновых функций в магнитном поле [60]. Такой механизм формирования положительного магнетосопротивления проявляется, когда длина локализации волновой функции сравнима с магнитной длиной. В малых магнитных полях, когда магнитная длина больше радиуса локализации, магнетосопротивление описывается выражением (1.20), то есть, логарифм магнетосопротивления квадратично зависит от магнитного поля. В сильных магнитных полях, когда магнитная длина меньше радиуса локализации, логарифм сопротивления увеличивается линейно в зависимости от квадратного корня из магнитной индукции. На рисунке 5.4 показана зависимость логарифма магнетосопротивления от квадрата магнитной индукции для пленок ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза. В результате аппроксимации зависимостей, представленных на рисунке 5.3, в магнитных полях до 2 Тл выражением (1.20) были получены оценки радиуса локализации электронных состояний, по которым осуществляется прыжковый перенос. Полученные значения радиуса локализации были использованы для оценки плотности состояний на уровне Ферми (1.14). Значения радиуса локализации и плотности состояний на уровне Ферми представлены в таблице 5.1. Увеличение концентрации Ga ведет к возрастанию плотности состояний на уровне Ферми. Так в пленке GaCW, в которой содержание галлия равно 7%, плотность состояний на уровне Ферми при 4.2 К составляла $7,1 \cdot 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$. При этом в пленке GaRW с содержанием галлия 25% значение плотности состояний на уровне Ферми составляло $13 \cdot 10^{19} \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-3}$, что практически в два раза выше, чем в пленке GaCW.

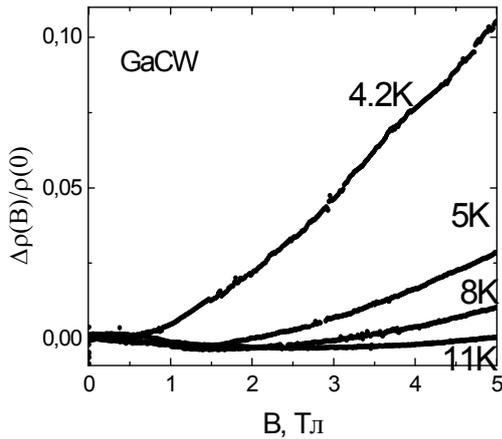


Рисунок 5.3 Магнетосопротивление пленки GaCW при разных температурах

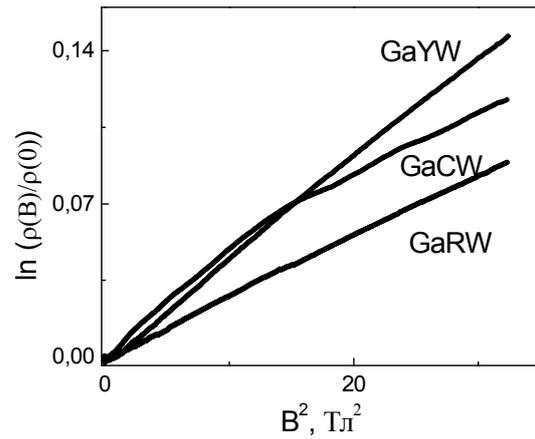


Рисунок 5.4 Магнетосопротивление пленок GaRW, GaYW, GaCW в координатах $\ln(\rho/\rho_0)$ - B^2 [130]

Увеличение плотности состояний на уровне Ферми при легировании галлием согласуется с тенденцией уменьшения сопротивления пленок при увеличении концентрации галлия.

Таблица 5.1. Значения параметра T_0 , плотности электронных состояний на уровне Ферми и радиуса локализации, полученные при аппроксимации экспериментальных данных выражениями (1.20) и (1.13)

Пленка	T_0	$g(E_F)$, (10^{19} эВ $^{-1}$ см $^{-3}$)	r_{loc}
GaCW	7765	7.1	7.3
GaYW	35016	12	8.8
GaRW	5617	13	6.9

Полученная величина радиуса локализации для всех исследованных плёнок значительно превышает величину эффективного борковского радиуса мелких доноров в ZnO (1,3 нм), что указывает на то, что локализация электронов связана со структурными особенностями пленки, которые, согласно данным рентгенофазового анализа, состоят из случайно ориентированных кристаллитов и содержат аморфную фазу. Следует отметить, что радиус локализации практически не зависит от содержания Ga. Это подтверждает предположение о том, что локализованные электронные состояния, по которым осуществляется прыжковый перенос электронов, формируются вследствие структурного беспорядка, а не случайного расположения атомов галлия.[127,130].

Наблюдаемое в малых магнитных полях отрицательное магнетосопротивление может

быть обусловлено подавлением интерференции электронов при туннелировании в магнитном поле.

Таким образом, результаты исследования электрофизических и гальваномагнитных свойств плёнок ZnO:Ga указывают на то, что электроны в данных плёнках локализованы вследствие структурного беспорядка. Локализация электронов приводит к большому удельному сопротивлению плёнок, содержащих большое количество донорной примеси галлия. Полученные значения радиуса локализации для плёнок ZnO:Ga, синтезированных в условиях пирогидролиза, значительно больше значений радиуса локализации, полученных для плёнок ZnO:Co, синтезированных в условиях пирогидролиза. Данное отличие может быть обусловлено как разными условиями синтеза плёнок, так и отличием структуры плёнок, содержащих разные примеси.[127,130]

5.2 Электрофизические и гальваномагнитные свойства пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированных в условиях дефицита кислорода

В настоящее время считается, что проводимость нелегированного In_2O_3 обусловлена донорными дефектами, возникающими при недостатке кислорода. Поэтому можно ожидать, что концентрация электронов в плёнках оксида индия может быть дополнительно увеличена за счёт нестехиометрии по кислороду. Для изучения влияния недостатка кислорода на проводящие свойства плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ в работе были исследованы пленки оксида индия, синтезированные методом магнетронного распыления из металлической мишени в атмосфере с уменьшенным содержанием кислорода [124].

Измерения температурных зависимостей сопротивления показали, что удельное сопротивление плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированных из металлической мишени в условиях недостатка кислорода, значительно больше сопротивления плёнок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированных из оксидных мишеней и значительно сильнее зависит от температуры. Так на рисунке 5.5 представлена температурная зависимость сопротивления пленки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированной в условиях дефицита кислорода. Сопротивление пленки быстро увеличивается при понижении температуры. Во вставке на рисунке 5.5 показан результат аппроксимации температурной зависимости сопротивления в области температур ниже 80К законом Мотта для двумерных систем.(1.13) Полученное в результате аппроксимации значение параметра T_0 составило 87К, что больше верхней границы интервала температур, для которого была проведена аппроксимация. На основе выражения (1.14) был оценен радиус локализации. В качестве оценки сверху для величины плотности электронных состояний на уровне Ферми было использовано значение плотности состояний для двумерного электронного газа:

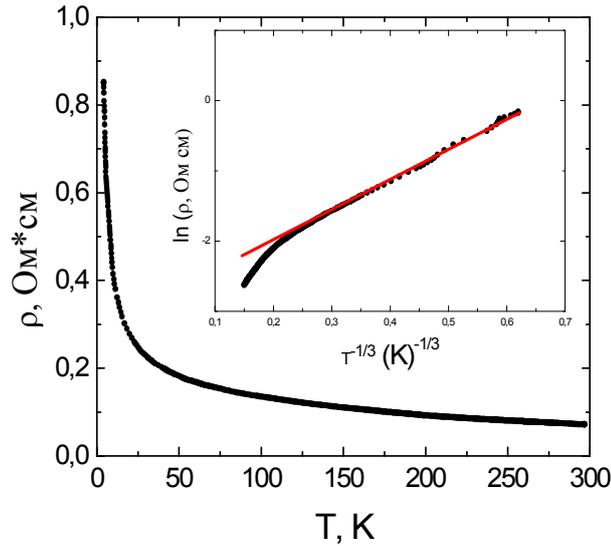


Рисунок 5.5 Температурная зависимость сопротивления пленки ИТО, синтезированной в условиях дефицита кислорода. Во вставке – температурная зависимость в координатах $\ln \rho - T^{-1/3}$ [124]

$$g(\varepsilon_F) = m^* / \pi \hbar^2 \quad (5.1)$$

где эффективная масса электрона в In_2O_3 $m^* = 0.35m_0$, m_0 – масса свободного электрона. Полученное значение радиуса локализации составляет $r_{loc} = 35$ нм, что меньше, толщины пленки (80 нм). При этом средняя длина прыжка, вычисленная для данного радиуса локализации по формуле,

$$R_{hop} = r_{loc} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/3} \quad (5.2)$$

равна 95 нм, что больше толщины плёнки, и согласуется с двумерностью плёнки по отношению к прыжковой проводимости. Отметим однако, что оценка радиуса локализации получена для заведомо завышенной плотности состояний и поэтому является оценкой снизу [124].

Температурная зависимость сопротивления при температуре ниже 20 К аппроксимируется законом Шкловского-Эфроса (1.18) для прыжкового переноса с переменной длиной прыжка при наличии кулоновской щели вблизи уровня Ферми. Значение параметра T_{ES} , полученное при аппроксимации температурной зависимости сопротивления выражением (1.18), составляет $T_{ES} = 20$ К. При этом для величины радиуса локализации из выражения (1.19) получается оценка $r_{loc} = 95$ нм. Такая оценка величины радиуса локализации согласуется с двумерностью плёнки по отношению к прыжковой проводимости, так как радиус локализации превышает толщину пленки. Полученные значения радиуса локализации электронов значительно больше эффективного борковского радиуса доноров в оксиде индия $a_B = 1.3$ нм.

Следовательно, локализованные состояния в пленках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, между которыми происходят прыжки, не связаны непосредственно с донорными дефектами [124].

При низких температурах в плёнках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированных в условиях недостатка кислорода, наблюдалось отрицательное магнетосопротивление. На рисунке 5.6 представлены зависимости удельного сопротивления от магнитного поля при разных температурах.

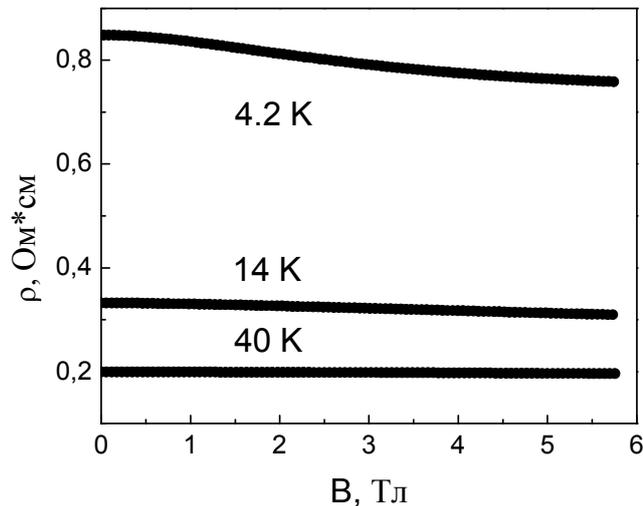


Рисунок 5.6 Магнетосопротивление пленки ИТО, синтезированной в условиях дефицита кислорода, при разных температурах [124]

При увеличении температуры от 4,2 до 40К величина отрицательного магнетосопротивления уменьшается и при температурах выше 40К становится неизмеримо малой [124]. Для проверки двумерного характера прыжковой проводимости была исследована зависимость магнетосопротивления от угла между плоскостью плёнки и направлением вектора магнитной индукции при 4.2К (рисунок 5.7). Наблюдаемое магнетосопротивление сильно анизотропно. При увеличении угла между нормалью к поверхности пленки и вектором магнитной индукции величина отрицательного магнетосопротивления уменьшается и при некотором угле переходит в положительное. Наблюдаемая угловая зависимость согласуется с двумерным характером прыжковой проводимости [124]. Положительное магнетосопротивление может быть обусловлено сжатием волновых функций в магнитном поле. В случае, когда магнитное поле направлено по нормали к плоскости плёнки, отрицательное магнетосопротивление вносит основной вклад в магнетосопротивление. При ориентации магнитного поля параллельно плоскости плёнки вклад отрицательного магнетосопротивления близок к нулю и доминирует положительное магнетосопротивление. Наблюдаемое отрицательное магнетосопротивление может быть обусловлено проявлением интерференции электронов при туннелировании. В работе [78] было показано, что в интервале температур, в

котором наблюдается закон Шкловского-Эфроса, относительное изменение сопротивления пропорционально квадрату магнитной индукции в слабых магнитных полях и пропорционально магнитной индукции в более сильных магнитных полях (1.30-1.31).

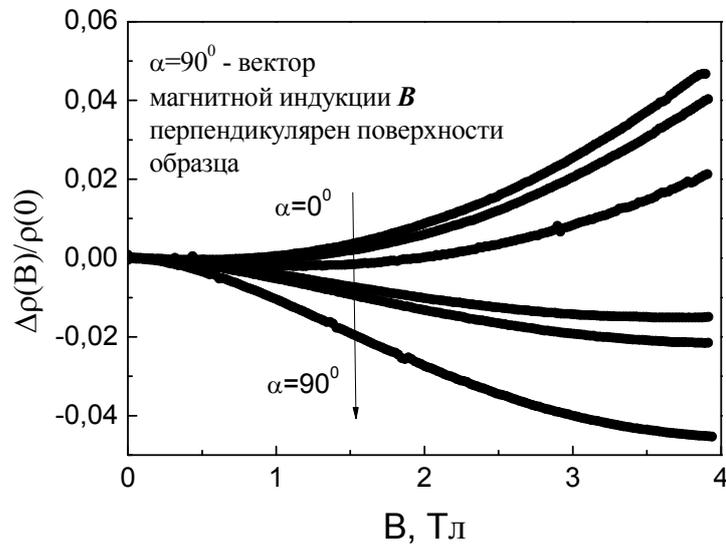


Рисунок 5.7 Угловая зависимость магнетосопротивления пленки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированной в условиях дефицита кислорода. Каждая кривая соответствует повороту пленки на 15°

В таблице 5.2 представлены значения коэффициентов пропорциональности, полученные при аппроксимации относительного изменения магнетосопротивления линейной и квадратичной зависимостью от магнитной индукции при 4,2 и 14 К. Аппроксимация магнетосопротивления при этих температурах показана на рисунке 5.8.

Таблица 5.2 Значения коэффициентов пропорциональности, полученные при аппроксимации относительного изменения магнетосопротивления пленок $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированных в условиях дефицита кислорода, по формулам (1.30-1.31)

	$G_{\text{экспер}}, \text{Тл}^{-1}$	$F_{\text{экспер}}, \text{Тл}^{-2}$
$T=4.2\text{К}$	0,025	0,017
$T=14\text{К}$	0,013	0,006

Согласно (1.30-1.31) температурная зависимость коэффициентов пропорциональности имеет вид $F \sim T^{-3/2}$, $G \sim T^{-3/4}$. Видно, что отношение коэффициентов при 4,2К и 14 К для линейной зависимости достаточно хорошо согласуется с предсказываемой температурной зависимостью, а для квадратичной отличается более чем в два раза. Полученное расхождение может быть обусловлено вкладом положительного магнетосопротивления в полное наблюдаемое

отрицательное магнетосопротивление. Наличие этого вклада подтверждается данными угловой зависимости магнетосопротивления от направления вектора магнитной индукции (см. рисунок 5.7).

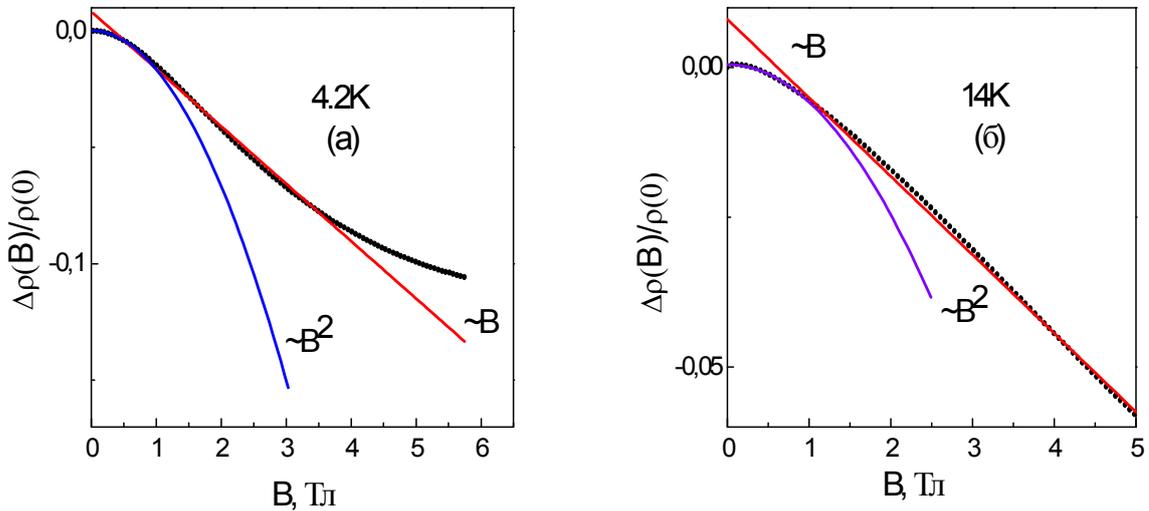


Рисунок 5.8 Экспериментальная и теоретические зависимости относительного изменения магнетосопротивления для пленки $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированной в условиях недостатка кислорода, для 4,2К и 14К

На рисунке 5.8 видно, что переход от квадратичной к линейной зависимости от магнитного поля относительного изменения магнетосопротивления происходит в магнитных полях около 0.5 Тл. Согласно выражению (1.29) пороговое значение магнитного поля может быть использовано для оценки радиуса локализации электронных состояний. Такая оценка даёт величину 40 нм, что согласуется с оценками приведенными выше.

Полученные данные указывают на локализацию электронных состояний и преобладание прыжкового переноса электронов в плёнках $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, синтезированных из металлических мишеней в условиях недостатка кислорода. Согласно полученным оценкам радиуса локализации локализация электронов не связана непосредственно с мелкими донорными состояниями и, вероятнее всего, обусловлено разупорядоченностью структуры данных плёнок, подтверждаемой данными структурных исследований. Прыжковая проводимость в данных плёнках носит двумерный характер, что подтверждается наблюдаемыми температурными зависимостями сопротивления и угловой зависимостью магнетосопротивления при низких температурах.

Основные результаты и выводы

- 1) Электрофизические и гальваномагнитные свойства плёнок оксида цинка, легированного галлием и кобальтом, а также плёнок оксида индия, легированного оловом, исследованы в диапазоне температур от 4,2 К до 295 К в магнитных полях до 6 Тл.
- 2) При легировании галлием подвижность электронов в плёнках ZnO:Ga, осаждённых в окислительных условиях, достигает максимума при содержании галлия, близком к 7 ат. %, что коррелирует с данными рентгенофазового анализа, указывающими на резкое уменьшение размеров кристаллитов в плёнках при содержании галлия превышающем 7-8 ат. %. Установлено, что при содержании галлия, близком к 7 ат. % в плёнках преобладает зонный механизм проводимости, а статистика электронов вырождена уже при комнатной температуре.
- 3) В плёнках оксида цинка, легированного галлием, осаждённых в условиях пирогидролиза, наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При увеличении содержания галлия вплоть до 30 ат. % увеличивается плотность локализованных электронных состояний на уровне Ферми. Радиус локализации при изменении содержания галлия в данных плёнках меняется слабо.
- 4) В плёнках оксида цинка, легированного кобальтом, при низких температурах наблюдается аномальное положительное магнетосопротивление, величина которого увеличивается при увеличении содержания кобальта. Аномальное положительное магнетосопротивление в плёнках оксида цинка, легированных кобальтом, может быть объяснено уменьшением плотности электронных состояний в магнитном поле вследствие обменного взаимодействия между электронами и ионами кобальта и электронами проводимости и случайного расположения ионов кобальта относительно локализованных электронных состояний, участвующих в электропроводности. Получено значение радиуса локализации таких состояний близкое к радиусу мелких доноров в оксиде цинка.
- 5) Электропроводность и подвижность электронов в плёнках оксида индия, легированного оловом, синтезированных методом магнетронного распыления оксидной мишени, увеличиваются при увеличении температуры подложки. В плёнках этого типа реализуется зонный механизм электропроводности, а статистика электронов вырождена даже при комнатной температуре.
- 6) В плёнках оксида индия, легированного оловом, осаждённых магнетронным распылением металлической мишени в условиях недостатка кислорода, при температурах 4,2К-80К наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Для данных плёнок получены оценки радиуса локализации и плотности электронных состояний на уровне Ферми, и показано, что плёнки являются двумерными по отношению к прыжковой проводимости.

7) Для магнетосопротивления, обусловленного слабой локализацией, получено выражение, действительное при изменении размерности плёнки по отношению к явлению слабой локализации под действием магнитного поля. Выведенное выражение полностью описывает экспериментальные данные по магнетосопротивлению, обусловленному явлением слабой локализации, при изменении размерности пленки.

8) В результате анализа отрицательного магнетосопротивления при низких температурах плёнок оксида цинка, легированного галлием и оксида индия, легированного оловом, получены значения и температурные зависимости времени релаксации фазы волновой функции τ_{ϕ} . Показано, что температурные зависимости могут быть описаны степенной функцией с показателем степени, соответствующим электрон-электронному механизму релаксации фазы. Полученные значения времени релаксации фазы волновой функции меньше теоретических значений для основных известных механизмов релаксации фазы – электрон-электронного и электрон-фононного.

Список литературы

1. Özgür, Ü., Alilov, Y.I., Liu C. et. al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* – 2005. – v. 98. – p. 041301-1-103.
2. Jaffe, J.E., Snyder, J.A., Linand, Z., Hess, A.C. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO // *Phys. Rev. B.* – 2004. – v.62. – p. 1660-1665.
3. Norton, D.P., Heo, Y.W., Ivill, M.P., Ip, K., Pearton, S.J., Chisholm, M.F., Steiner, T. ZnO: growth, doping and processing // *Materials Today.* – 2004. – v. 6. – p. 34-40.
4. Janotti, A., Van de Walle, C.G. Oxygen vacancies in ZnO // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – v.87. – p. 122102-1-3.
5. Mang, A., Reimann, K., Rübénacke, St. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure // *Solid State Commun.* – 1995. – v.94. – No. 4. – p. 251-254.
6. Meyer, B., Alves, H., Hoffmann, A. et. al. Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in ZnO // *Phys. Stat. Sol. (B).* – 2004. – v.241. – No.2. – p.231-260.
7. Janotti, A., Van de Walle, C.G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // *Rep. Prog. Phys.* – 2009. – v.72 – p. 126501-1-29.
8. McCluskey, M.D., Jokela, S.J. Sources of n-type conductivity in ZnO // *Physica B.* -2007. – v.401–402. – p.355-357.
9. Lander, J.J. Concentration of Hydrogen and semi-conductivity in ZnO under hydrogen-ion bombardment // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1957. – v.3 – Issues 1-2. – p.87 - 94.
10. Baik, S.J., Jang, J.H., Lee, C.H. et. al. Highly textured and conductive undoped ZnO film using hydrogen post-treatment // *J. Appl. Phys. Lett.* – 1997. – v.70. – p. 3516 - 3518.
11. Van de Walle, C.G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide // *Phys. Rev. Lett.* - 2000. -v.85. – p.1012 - 1015.
12. Ma, Q.B., Ye, Z.Z., He, H.P. et al. Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering // *J. Cryst. Growth.* -2007. – v. 304. - p. 64-68.
13. Kaul, A.R., Gorbenko, O.Y., Botev, A.N., Burova, L.I. MOCVD of pure and Ga-doped epitaxial ZnO // *Superlattices Microstruct.* -2005. – v.38. – p.272 – 282.
14. Li, Y., Huang, Q., Bi, X. The change of electrical transport characterizations in Ga doped ZnO films with various thicknesses // *Appl. Phys. A.* – 2013. – v. 113. - p. 053702-1-6.
15. Sans, J.A., Martínez-Criado, G., Pellicer-Porres, J. et al. Thermal instability of electrically active centers in heavily Ga-doped ZnO thin films: X-ray absorption study of the Ga-site configuration // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – v. 91. – p. 221904 – 1- 3.

16. Wi, S.C., Kang, J.S., Kim, J.H. et al. Electronic structure of $Zn_{1-x}Co_xO$ using photoemission and x-ray absorption spectroscopy // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2004. – v.84. –p. 4233 - 4235.
17. Kobayashi, M., Ishida, Y., Hwang, J. et al. Characterization of magnetic components in the diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Co_xO$ by X-ray magnetic circular dichroism // *Phys. Rev. B* - 2005. – v.72. – p. 201201 – 1 - 4.
18. Burova, L., Samoilenkov, S., Fonin, M. et al. Room temperature ferromagnetic (Zn,Co)O epitaxial films obtained by low-temperature MOCVD process // *Thin Solid Films.* – 2007. – v.515. - Issue 24. - p. 8490 - 8494.
19. Marezio, M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths // *Acta Cryst.* – 1966. - v.20. – p. 723-728.
20. Nadaud, N., Lequeux, N., Nanot, M., Jove, J. Structural Studies of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) and $In_4Sn_3O_{12}$ // *J. Sol. St. Chem.* – 1998. – v. 135. – p. 140-148.
21. Warschkow, O., Ellis, D.E., Gonzales, G.B. Defect Cluster Aggregation and Nonreducibility in Tin-Doped Indium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc* – 2003. – v.86(10). - p.1707 - 1711.
22. Warschkow, O., Ellis, D.E, Gonzales, G.B. Interstitial Oxygen in Tin-Doped Indium Oxide Transparent Conductors // *J. Am.Ceram.Soc* – 2006. – v.89(2). - p. 616 - 619.
23. Binczycka, H., Uhrmacher, M., Ellidrisi-Moubtassim, M.L., Hyperfine interactions and site occupancy in Sn-doped In_2O_3 (ITO) // *Phys. Stat. Sol.* – 2005. – v. 242(5). – p. 1100 - 1107.
24. Gonzales, G.B., Cohen, J.B., Hwang, J.H., Jorgensen, J.D. Neutron diffraction study on the defect structure of indium–tin–oxide // *J. Appl. Phys.* – 2001. – v.89. – No.5. – p.2550-2555.
25. Gonzales, G.B., Warschkow, O., Ellis, D. E. et al. Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide // *J. Appl. Phys.* – 2004. – v. 96. – No.7. – p. 3912-3920.
26. J. Popovič, E. Tkalčec, B. Gržeta et al. Defect structure examination of Sn-doped indium oxide // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2007. – v.26. - p.489-494.
27. Goano, M., Bertazzi, F., Penna, M. et al. Electronic structure of wurtzite ZnO: Nonlocal pseudopotential and ab initio calculations // *J. Appl. Phys.* – 2007. – v.102. – p. 083709-1-11.
28. Walter, R.L., Rodina, A.V., Meyer, J. et al. Valence-band ordering and magneto-optic exciton fine structure in ZnO // *Phys. Rev. B.* – 2002. – v.65. – p. 075207 – 1 - 12
29. Thomas, D. G. The exciton spectrum of zinc oxide // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1960. – v.15. – Issues 1–2. – p.86-96.
30. Medvedeva, J., Chaminda, L., Hettiarachchi, L. Tuning the properties of complex transparent conducting oxides: Role of crystal symmetry, chemical composition, and carrier generation // *Phys. Rev. B.* – 2010 - v.81 – p. 125116-1-16.
31. Preston, A.R., Ruck, B.J., Piper, L.F. et al. Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy // *Phys. Rev. B.* – 2008. - v.78. – p.155114-1-4.

32. Hamberg, I., Granqvist, C. G. Evaporation Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows // *J. Appl. Phys.* - 1986. – v.60. – p. R123-R159.
33. Granqvist, C. G., Hultaker, A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications // *Thin Solid Films* – 2002. –v.411 –p. 1-5.
34. Erhart, P., Klein, A., Egdell, R. G., Albe, K. Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap. // *Phys. Rev. B.* – 2007. – v.75. – p. 153205-1-4.
35. Klein, A. Electronic properties of In_2O_3 surfaces // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – v.77. – p. 2009-2011.
36. McGuinness, C., Stagaescu, C.B., Ryan, P.J. Influence of shallow core-level hybridization on the electronic structure of post-transition-metal oxides studied using soft X-ray emission and absorption // *Phys. Rev. B.* - 2003. – v.8. – p.165104-1-10.
37. Gassenbauer, Y., Schafranek, R., Klein, A. Surface states, surface potentials, and segregation at surfaces of tin-doped In_2O_3 // *Phys. Rev. B.* - 2006. – v.73. – pp.245312-1 - 11.
38. Weiher, R. L., Ley, R. P. Optical properties of Indium Oxide // *Appl. Phys.* – 1966. – v.37.- No.1. – p. 299-302.
39. Matino, F., Persano, L., Arima, V. et al.. Electronic structure of indium-tin-oxide films fabricated by reactive electron-beam deposition // *Phys. Rev. B.* – 2005. – v.72. – p. 085437-1- 6.
40. Walsh ,A., Da Silva, J.L.F., Wei, S.H. Nature of the Band Gap of In_2O_3 Revealed by First-Principles Calculations and X-Ray Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – v.100. – p.167402- 1- 4.
41. King, P.D.C., Veal, T.D. et al. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 // *Phys. Rev. B.* -2009. – v.79. –p. 205211-1-10.
42. Nunes, P., Fortunato, E., Tonello, P. et al. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films // *Vacuum.* -2002. - v.64. – p.281-285.
43. Kumar, R. , Khare, N. Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films // *Thin Solid Films.* – 2008. – v.516. – p. 1302-1307.
44. Andrearczyk, T., Jaroszyński, J., Grabecki, G. et al. Spin-related magnetoresistance of n-type ZnO:Al and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}:\text{Al}$ thin films // *Phys. Rev. B.* – 2005. – v.72. – p. 121309-1-4.
45. Frank, G., Kostlin, H. Electrical Properties and Defect Model of Tin-Doped Indium Oxide Layers // *Appl. Phys. A.* - 1982. – v.27 – p. 197-206.
46. Mizuhashi, M. Electrical properties of vacuum-deposited indium oxide and indium tin oxide films // *Thin Solid Films.* – 1980. – v.70 – p. 91-100.
47. Ryabova, L.A., Salun, V.S., Serbinov, I.A. Transparent conductive films of $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ prepared by the pyrolysis method // *Thin Solid Films.* – 1982. – v.92. - p. 327-332.
48. Аскеров, Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. - М.: Наука Гл. ред. физ.-мат. лит., 1985. -320 с.

49. Seto, J.Y.W. The electrical properties of polycrystalline silicon films // *J. Appl. Phys.* – v.46. – 1975. – p. 5247-5254.
50. Ellmer, K., Mientus, R. Carrier Transport in Polycrystalline Transparent Conductive Oxides: A Comparative Study of Zinc Oxide and Indium Oxide // *Thin Solid Films.* – 2008. – v.516. – pp.4620-4627.
51. Makino, T., Segawa, Y., Tsukazaki, A. et al. Electron transport in ZnO thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – v.87. – p.022101-1-3.
52. Makino, T., Segawa, Y., Tsukazaki, A. et al. Majority-carrier mobilities in undoped and n-type doped ZnO epitaxial layers // *Phys. stat. sol. (c).* – 2006. – v.3. – No. 4. – p. 956- 959.
53. Minami, T., Sato, H., Ohashi, K. et al. Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering // *J. Cryst.Growth.* – 1992. –v.117. – p.370-374.
54. Brehme, S., Fenske, F., Fuhs, W. et al. Free-carrier plasma resonance effects and electron transport in reactively sputtered degenerate ZnO:Al films // *Thin Solid Films.* – 1999. – v.342. – p.167-173.
55. Kon, M., Song, P.K., Shigesato, Y. et al. Impedance Control of Reactive Sputtering Process in Mid-Frequency Mode with Dual Cathodes to Deposit Al-Doped ZnO Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2003. – v.42. – p. 263 – 269.
56. Tahar, R.B.H., Ban, T., Ohya, Y., Takahashi Y. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties // *J. Appl. Phys.* – 1998. – v.83. – No.5. - p. 2631- 2645.
57. Na, J.G. , Cho, Y.R., Kim, Y.H. et al. Effects of Annealing Temperature on Microstructure and Electrical and Optical Properties of Radio-Frequency-Sputtered Tin-Doped Indium Oxide Films // *J. Am. Ceram Soc.* – 1989. – v.72. – No.4. – p. 698-701.
58. Shigesato, Y., Paine, D.C. Study of the effect of ion implantation on the electrical and microstructural properties of tin-doped indium oxide thin films // *J. Appl. Phys.*- 1993. – v.73 –p. 3805 - 3811.
59. Gerlach, E., Rautenberg, M. Ionized impurity scattering in semiconductors // *Phys. Stat. Sol B.* – 1978. – v.86 – p.479-482.
60. Шкловский, Б.И., Эфрос, А.Л. Физика неупорядоченных полупроводников – М.: Наука, 1979. – 416 с.
61. Lien, C.C., Wu, C.Y., Li, Z.Q. et al. Electrical conduction processes in ZnO in a wide temperature range 20–500K // *J. Appl. Phys.* – 2011. – v.110. – p. 063706-1-7.
62. Huang, Y.L., Chiu, S.P., Zhu, Z.X., Li, Z.Q. Variable-range-hopping conduction processes in oxygen deficient polycrystalline ZnO films // *J. Appl. Phys.* – 2010. – v.107. – p.063715-1-6.
63. Rosenbaum, R. Crossover from Mott to Efros-Shklovskii variable-range-hopping

conductivity in In_xO_y films // *Phys. Rev. B.* – 1991. – v.44. – No.8. – p.3599- 3603.

64. Graham, M.R., Bellingham, J.R., Adkins, C.J. Hopping conduction near the metal-insulator transition in amorphous indium oxide // *Philos. mag. B.* – 1992. –v.65. – No.4. – p. 669-673.

65. Alia, H.M., Mohameda, H.A., Mohameda, S.H. Enhancement of the optical and electrical properties of ITO thin films deposited by electron beam evaporation technique // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2005. – v.31. – p. 87-93.

66. Meir, Y. Universal spin-induced magnetoresistance in the variable-range hopping regime // *Europhys. Lett.* – 1996. – v.33(6). – p.471 - 476.

67. Medina, E., Kardar, M. Spin-Orbit Scattering and Magnetoconductance of Strongly Localized Electrons // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – v.66. – No. 24. – p.3187-3190.

68. Matveev, K.A., Glazman, L.I., Clarke, P. et al. Theory of hopping magnetoresistance induced by Zeeman splitting // *Phys. Rev. B.* – 1995. – v.52. – No.7. - p. 5289 - 5297.

69. Nenashev, A.V., Jansson, F., Wiemer, M. et al. Scaling approach to hopping magnetoresistivity in dilute magnetic semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 2013. – v.88. – p.115210 –1-6.

70. Yan, S.S., Liu, J. P., Mei, L. et al. Spin-dependent variable range hopping and magnetoresistance in $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ magnetic semiconductor films // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2006. – v.18. – p.10469-10480.

71. Petukhov, A. G., Foygel, M. Bound magnetic polaron hopping and giant magnetoresistance in magnetic semiconductors and nanostructures // *Phys. Rev. B.* – 2000. – v.62. – No.1. – p. 520- 531.

72. Tian, Y.F., Antony, J., Souza, R. et al. Giant positive magnetoresistance in Co-doped ZnO nanocluster films // *J. Appl. Phys. Lett.* – 2008. – v.92. – p.192109-1-3.

73. Xu, Q., Hartmann, L., Schmidt, H. and et al. Magnetoresistance and anomalous Hall effect in magnetic ZnO films // *J. Appl. Phys.* – 2007. – v.101. – p. 063918-1-5.

74. Tian, Y.F., Li, Y.F., Wu, T. Tuning magnetoresistance and exchange coupling in ZnO by doping transition metals // *J. Appl. Phys.* – 2011. – v. 99. – p.222503-1-3.

75. Norton, D.P., Ivill, M.P., Hebard, A.F. et al. ZnO doped with Transition metal ions // *IEEE Trans. Electron Devices* – 2007. – v.54. – No.5 – p.1040-1048.

76. Xu, Q., Hartmann, L., Schmidt, H. et al. Metal-insulator transition in Co-doped ZnO: Magnetotransport properties // *Phys. Rev. B.* – 2006. – v.73. – p.205342-1-5.

77. Lee, P.A., Fisher, D.S. Anderson Localization in Two Dimensions // *Phys. Rev. Lett.* – 1981. –v.47 – No.12. - p.882-885.

78. Nguen, V.L., Spivak, B.Z., Shklovskii, B.I. Tunnel hopping in disordered systems // *Sov. Phys. JETP.* – 1985. – v.62. – No.5. – p. 1021-1029.

79. Faran, O., Ovadyahu, Z. Magnetoconductance in the variable-range-hopping regime due to

a quantum-interference mechanism // Phys. Rev. B. – 1988. – v.38. – No.8. – p.5457-5465.

80. Sivan, U., Entin-Wohlman, O., Imry, Y. Orbital magnetoconductance in the variable range hopping regime // Phys. Rev. Lett. – 1988. – v.60. – p.1566-1569.

81. Entin-Wohlman, O., Imry, Y., Sivan, U. Orbital magnetoconductance in the variable-range-hopping regime // Phys. Rev. B. - 1989. – v.40. – No.12. – p. 8342-8348.

82. Su, T.I., Wang, C.R., Lin, S.T., Rosenbaum, R.. Magnetoresistance of $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{22.5}\text{Re}_{7.5}$ quasicrystals in the variable-range hopping regime // Phys. Rev. B. – 2002. – v.66. – p. 054438-1-6.

83. Milner, A, Hannahs, S., Murphy, T. et al. Magnetoresistance of an insulating amorphous nickel-silicon film in large magnetic fields // Physica B – 2001. – v.294-295. – p. 340 -342.

84. Fujimoto, A., Yoshida, K., Higaki, T. et al. Negative Magnetoresistance of Indium Tin Oxide Nanoparticle Thin Films Grown by Chemical Thermolysis // J. Phys. Soc. Jpn. – 2013. – v.82. – p. 024710-1-7.

85. Kawabata, A. Theory of negative magnetoresistance I. Application to heavily doped semiconductors // J. Phys. Soc. Jpn. – 1980. – v.49. – No. 2. – p. 628-637.

86. Altshuler, B. L., Khmel'nitzkii, D. E., Larkin, A. I., Lee, P.A. Magnetoresistance and Hall effect in disordered two-dimensional electron gas // Phys. Rev. B. – 1980. – v.22. – p. 5142-5153.

87. Altshuler, B.L., Aronov, A.G. Electron- electron Interactions in Disordered Systems // Modern Problems in Condensed Matter Sciences. – 1985. – v.10. – p. 1-154.

88. Lee, P.A., Ramakrishnan, T.V. Disordered electronic systems // Rev.Mod. Phys. – 1985. – v.57. – No.2. - p.287 - 337.

89. Полянская, Т.А., Шмарцев, Ю.В. Квантовые поправки к проводимости в полупроводниках с двумерным и трехмерным электронным газом // ФТП. – 1989. - т.23. – в.1. – с.3-32.

90. Wang, D.F., Kim, J.M., Seo, M.S. et al. Magnetoresistance in ZnO induced by spin-splitting and weak localization // Mater. Chem. Phys. – 2012. – v.134. – p. 74 – 79.

91. Millis, A.J., Lee, P.A. Spin-orbit and paramagnon effects on magnetoconductance and tunneling // Phys. Rev. B. – 1984. – v.30. – No.10. – p. 6170-6173.

92. Bhosle, V., Tiwari, A., Narayan, J. Electrical properties of transparent and conducting Ga doped ZnO // J. Appl.Phys. – 2006. – v.100. – p. 0033713-1-6.

93. Liu, X.D., Jiang, E.Y. Low temperature magnetoresistance of Al-doped ZnO films // Solid State Commun. – 2007. – v.141. – p.394-397.

94. Reuss, F., Frank, S., Kirchner, C. et al. Magnetoresistance in epitaxially grown degenerate ZnO thin films // Appl. Phys. Lett. – 2005. – v.87. – No.11.- p.112104-1-3.

95. Sondheimer, E.H., Wilson, A.H. The theory of magnetoresistance effects in metals // Proc. R. Soc. A. -1947. – v.190. – p. 435-455.

96. Toyozawa, Y. Theory of localized spins and NMR in the metallic impurity conduction // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1962. – v.17. – p.986-1004.
97. Li, Z. Q., Lin, J.J. Electrical resistivities and thermopowers of transparent Sn-doped indium oxide films // *J. Appl. Phys.* – 2004. – v.96. – No. 10. – p.5918-5920.
98. Lin, J.J., Li, Z.Q. Electronic conduction properties of indium tin oxide: single-particle and many-body transport // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2014. – v.26. – p.343201-1-21.
99. Ohyama, T., Okamoto, M., Otsuka, E. Weak Localization and Correlation Effects in Indium-Tin-Oxide Films. II. Two-to-Three Dimensional Transition and Competition between Localization and Superconductivity // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1985. – v.54. – No.3 - p.1041-1053.
100. Ohyama, T., Okamoto, M., Otsuka, E.. Weak localization and correlation effects of two dimensional electrons in indium-tin-oxide films // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1983. – v.52. – No.10. – p.3571-3578.
101. Gershenson, M. E. Low-temperature dephasing in disordered conductors: experimental aspects // *Ann. Phys. (Leipzig).* – 1999. – v.8 – p. 559 – 568.
102. Altshuler, B.L., Aronov, A.G., Khmelnskiy, D.E. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localization // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1982. – v.15 – p.7367-7386.
103. Schmid, A. On the dynamics of electrons in an impure metal // *Z. Physik* – 1974. – v.271. – p. 251-256.
104. Альтшулер, Б.Л., Аронов, А.Г. Затухание одноэлектронных возбуждений в металлах // *Письма в ЖЭТФ.* – 1979. – т.30. – в.8. – с. 514-516.
105. Altshuler, B.L., Aronov, A.G. Electron density of states and energy relaxation time in magnetic field // *Solid State Phys. Commun.* - 1981. – v.38. – p.11-15.
106. Belitz, D., Wysokinski, K. I. Electronic inelastic lifetime near a mobility edge // *Phys. Rev. B.* – 1987. – v.36.- No.17. – p.9333-9336.
107. Lin, J.J., Bird, J. P. Recent experimental studies of electron dephasing in metal and semiconductor mesoscopic structures // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – v.14. – p.R501-R596.
108. Abrahams, E., Lee, P.A. Scaling description of the dielectric function near the mobility edge // *J. Phys. Rev. B.* – 1986. – v.33. – p. 683-689.
109. Li, T.J., Lin, J.J. Linear temperature dependence of the electron dephasing scattering rate in disordered thick Sc films // *J. Phys. Rev. B.* – 1997. – v. 56. – p.8032-8034.
110. Lin, J.J., Xu, W., Zhong, Y.L. and et al. Electron-electron scattering times in low-diffusivity thick RuO₂ and IrO₂ films // *Phys. Rev. B.* – 1999. – v.59. – No.1. - p.344- 348.
111. Dai, P., Zhang, Y., Sarachik, M. P. Electrical conductivity of metallic Si: B near the metal-insulator transition // *Phys. Rev. B.* – 1992. – v. 45. – No.8. – p.3984-3994 .

112. Ghosh, A., Raychaudhuri, A. K. Universal conductance fluctuations in three dimensional metallic single crystals of Si // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – v.84. – No.20. – p.4681-4684.
113. Isawa, Y. Inelastic scattering time in disordered metals // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1984. – v.53. – p. 2865-2867.
114. Rammer, J., Schmid, A. Destruction of phase coherence by electron-phonon interactions in disordered conductors // *Phys. Rev. B.* – 1986. – v.34. – No.2. – p.1352-1355.
115. Zhong, Y.L., Sergeev, A., Chen, C.D., Lin, J.J. Direct observation of electron dephasing due to inelastic scattering from defects in weakly disordered AuPd wires // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – v.104.– p. 206803-1-4.
116. Wu, C.Y., Lin, B.T., Zhang, Y.J. et. al. Electron dephasing in homogeneous and inhomogeneous indium tin oxide thin films // *Phys. Rev. B.* – 2012. – v.85. – No.10. –p. 104204-1-9.
117. Hsu, Y.W., Chiu, S. P. et. al. Long electron dephasing length and disorder-induced spin-orbit coupling in indium tin oxide nanowires // *Phys. Rev. B.* – 2010. – v.82. – p.195429-1-6.
118. Zhang, Y. J., Li, Z. Q., Lin, J. J. Electron-electron scattering in three-dimensional highly degenerate semiconductors // *Europhys. Lett.* – 2013. – v.103. – pp. 47002-1-5.
119. Agrawal, A., Dar, T. A., Sen, P. Weak localization effect in pulsed laser deposited ZnO film // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2014. – v.534. – p.012042-1-3.
120. Бурова, Л.И. Химическое осаждение из газовой фазы, структура и свойства тонких пленок ZnO, ZnO(Ga₂O₃) и ZnO(CoO): дис. канд. хим. наук: 02.00.21/ Бурова Лидия Игоревна.- М., 2011. -120 с.
121. Morkoç, H., Özgür, Ü. Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. - Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2009. - pp. 488.
122. Кытин, В. Г., Кульбачинский, В.А., Глебов, Д.С., Бурова, Л.И., Кауль, А.Р., Реукова, О.В. Электропроводность ферромагнитных пленок Zn_{1-x}Co_xO // *ЖЭТФ.* – 2010. – т.111. – в.2. – с. 225-260.
123. Braun, M., *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology: Magnetron Sputtering Technique.* – London: Springer-Verlag, 2013. – pp. 25.
124. Kytin, V.G., Kulbachinskii, V.A., Reukova, O.V., Galperin, Y.M., Johansen, T.H., Diplas, S., Ulyashin, A.G. Conducting properties of In₂O₃:Sn thin films at low temperatures // *Appl. Phys. A.* – 2014. - v.114. – Issue. 3. - p. 957-964.
125. May, C., Strumpfel, J. ITO coating by reactive magnetron sputtering-comparison of properties from DC and MF processing// *Thin Solid Films.* – 1999. –v. 351. – p. 48-52.
126. Diplas, S., Ulyashin, A., Maknys, K. On the processing–structure–property relationship of ITO layers deposited on crystalline and amorphous Si // *Thin Solid Films.* – 2007. – v.515. – p.8539-8543.

127. Кульбачинский, В.А., Кытин, В.Г., Реукова, О.В., Бутова, Л.И., Кауль, А.Р. Процессы переноса электронов, низкотемпературные электрические и гальваномагнитные свойства пленок оксидов цинка и индия // ФНТ. – 2015. – т. 41. – №2. – с.153-164.
128. Reukova, O.V., Kytin, V.G., Kulbachinskii, V.A., Burova, L.I., Kaul, A.R., Ulyashin, A.G. Weak localization in ZnO:Ga and ZnO:Al thin films // JPCS. – 2014. – v.568. – p. 052025-1-5.
129. Реукова, О.В., Кытин, В.Г., Кульбачинский, В.А., Бутова, Л.И., Кауль, А.Р. Магнетосопротивление тонких пленок, обусловленное слабой локализацией, в условиях изменения размерности системы под действием магнитного поля и температуры // Письма в ЖЭТФ. – 2015. – т.101. – в.3. – с.207-211.
130. Kytin, V.G., Reukova, O.V., Kulbachinskii, V.A., Burova, L.I., Kaul, A.R., Ulyashin, A.G. Features of the hopping conductivity in gallium and cobalt doped ZnO thin films // JPCS. – 2014. – v.568. – p. 052015-1-5.
131. Кытин, В. Г., Кульбачинский, В.А., Глебов, Д.С., Бутова, Л.И., Кауль, А.Р., Реукова, О.В. Электропроводность и магнитные свойства тонких пленок оксида цинка, легированного кобальтом // ФТП. – 2010. – т. 44.-в. 2. – с.164-169.
132. Altshuler, B.L., Aronov, A.G., Larkin, A.I., Khmel'nitzkii, D.E. Anomalous magnetoresistance in semiconductors // Sov. Phys. JETP – 1981. – v.54(2). – p.411-419.
133. Bergmann, G. Weak localization in thin films: a time-of-flight experiment with conduction electrons // Physics Reports. – 1984. – v.107. – No.1. - p.1-58.
134. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е. М. Квантовая Механика (Нерелятивистская Теория). - 4-е изд., испр. -М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 768 с.
135. Ovadyahu, Z., Gefen, Y., Imry, Y. Dimensionality crossover induced by a magnetic field in thin metallic films // Phys. Rev. B. – 1985. – v.32. – No.2. – p.781-787.
136. Rammer, J. Quantum field theory of non-equilibrium states. - Cambridge: Cambridge University Press, 2007. - 536 pp.
137. Волков, В.А. Квантовые поправки к поверхностной проводимости неупорядоченного металла // Письма в ЖЭТФ. – 1982. – т.36. –в. 11. – с.394-396.
138. Wittkowski, T., Jorzick, J., Seitz, H., et.al. Elastic properties of indium tin oxide films // Thin Solid Films. – 2001. – v.398-399. – p.465-470.
139. Kim, J. H., Kim, H., Kim, D. et. al. Optical and magnetic properties of laser-deposited Co-doped ZnO thin films // Solid state commun. – 2004. – v.131. – p.677-680.
140. Kim, K.J, Park, Y.R. Spectroscopic ellipsometry study of optical transitions in $Zn_{1-x}Co_xO$ alloys // Appl. Phys. Lett. – 2002. –v.81. – p.1420-1422.

Основные обозначения и сокращения

ITO	$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$
ОМС	Отрицательное магнетосопротивление
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ХОГФ	Химическое осаждение из газовой фазы
МР	Магнетронное распыление
YSZ	$\text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3)$

Благодарности

Я искреннее и глубоко благодарна своему научному руководителю **Владимиру Геннадиевичу Кытину** за предоставление темы диссертации, помощь в подготовке экспериментов и ценные советы и указания по интерпретации и представлению результатов.

Я выражаю глубочайшую благодарность своему замечательному учителю и наставнику профессору **Кульбачинскому Владимиру Анатольевичу** за ценные советы по методике проведения экспериментов и интерпретации полученных результатов.

Отдельную благодарность я хотела бы адресовать **к.х.н. Буровой Л.И. и профессору Каулю А.Р.** за предоставленные образцы ZnO и данные об исследовании их структуры и магнитных свойств. Я благодарна профессору **Т. Йоханссону (Т.Н. Johansen), Ю.М. Гальперину, А.Г. Уляшину, С. Дипласу (S. Diplas)** за предоставленные образцы $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ и материалы об исследовании их структурных характеристик.

Я хотела бы поблагодарить **Форша П.А. и Ильина А.** за предоставление установки для напыления контактов на образцы и обучение работе на ней.

Я признательна всему коллективу кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ за дружелюбную атмосферу и помощь в работе

И, конечно, огромное спасибо я хотела бы сказать своей **Семье** за поддержку и веру в меня.