

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОМАГНЕТИЗМА В ПЛЕНКАХ ZnO, ИНДУЦИРОВАННОГО ВАКАНСИЯМИ ЦИНКА, ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Яфей Юань*, Кунь Чэнь, Чунминь Лю, Вей Чэнь, Линг Чэн, Жинг Либ

Фуданьский университет
200433, Шанхай, КНР

Поступила в редакцию 17 октября 2018 г.,
после переработки 28 ноября 2018 г.
Принята к публикации 19 января 2019 г.

Осуществлено наблюдение ферромагнетизма при комнатной температуре в пленках ZnO, полученных методом магнетронного распыления в присутствии кислорода с последующим отжигом. В пленках, имеющих гексагональную структуру вюрцита, получено максимальное значение намагниченности насыщения 4.75 ед. СГСМ/см³. Предполагается, что ферромагнетизм возникает за счет вакансий цинка, а кислородные вакансии не влияют на намагниченность. Для понимания причин возникновения высокотемпературного ферромагнетизма в данном веществе проведено теоретическое исследование, основанное на расчетах из первых принципов. Подробно изучен основной физический механизм установления ферромагнетизма в пленках ZnO.

DOI: 10.1134/S004445101908008X

1. ВВЕДЕНИЕ

Разбавленные магнитные полупроводники привлекают большое внимание благодаря возможностям применения в спинтронике за счет одновременного использования зарядов и спинов [1–4]. Ферромагнетизм при комнатной температуре наблюдался в оксиде цинка ZnO, допированном переходными металлами, $3d$ -электроны которых имеют важное значение для возникновения магнетизма в диамагнитном ZnO [5–8]. Собственный ферромагнетизм при комнатной температуре недавно был обнаружен в чистом полупроводнике ZnO (d^0 -магнетизм), причем считалось, что его появление обусловлено точечными дефектами, такими как вакансии цинка (V_{Zn}), кислородные вакансии (V_O) и внедренные атомы кислорода (I_O) [9–16]. Расчеты *ab initio*, выполненные в работах [9, 10], показали, что высокотемпературный ферромагнетизм должен обуславливаться внедренными атомами кислорода и вакансиями цинка. В работе [11] существование высокотемпературного ферромагнетизма в пленках ZnO, выращенных

на r -плоскости сапфировой подложки методом импульсного лазерного напыления под давлением азота, объясняется наличием вакансий цинка. В работе [12] показано, что вакансии цинка играют более существенную, чем кислородные вакансии, роль в появлении ферромагнитного упорядочения в полученных путем механического измельчения наночастицах ZnO. В работе [13] установлена связь между вакансиями цинка и намагниченностью наночастиц пероксида цинка, синтезированных гидротермическим методом, а в работе [14] содержится вывод о том, что на магнитные свойства ZnO может оказывать большое влияние внедренный кислород. Несмотря на то что высокотемпературный ферромагнетизм в чистом ZnO многократно наблюдался и был объяснен за счет наличия точечных дефектов, внутренний физический механизм образования магнитного упорядочения пока остается под вопросом. Для улучшения понимания связи собственного ферромагнетизма в ZnO с наличием дефектов необходимы систематические подробные исследования. В данной работе изучены ферромагнитные свойства чистых пленок ZnO при комнатной температуре, осажденных методом магнетронного распыления с последующим отжигом.

* E-mail: yafeiyuan163@163.com

2. МЕТОДИКА

Пленки ZnO напылялись на кремниевые подложки с помощью магнетронного распыления с использованием мишени ZnO (99.999%) при мощности 100 Вт в течение 30 мин. Фоновое давление составляло $6.5 \cdot 10^{-6}$ мбар, в качестве рабочего газа использовалась смесь аргона и кислорода. Полный поток газа поддерживался на постоянном уровне $70 \text{ см}^3/\text{мин}$, в то время как поток кислорода изменялся от 5 до $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Рабочее давление поддерживалось на уровне примерно $3 \cdot 10^{-3}$ мбар. После осаждения пленки отжигались в печи при температуре от 300 до $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 и 60 мин.

Зависимости намагниченности от поля измерялись с помощью сверхпроводящего квантового интерферометра (СКВИД-магнетометра) при температуре 300 К. Характеризация микроструктуры пленок проводилась при помощи рентгеновской дифракции. Для определения толщины пленок применялся метод спектроскопической эллисометрии.

Расчеты из первых принципов выполнялись при помощи программного пакета для *ab initio*-моделирования Vienna (VASP) [17], использующего теорию функционала плотности с обобщенным градиентным приближением [18]. Были рассчитаны полный магнитный момент и электронная плотность состояний ячейки вюрцита $3 \times 3 \times 2$, содержащей 72 атома. Расчет дефектов проводился путем удаления или введения нейтральных атомов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Толщина пленок ZnO, определенная методом спектроскопической эллисометрии, составляла 360 нм. Как показано на рис. 1, отожженные пленки имели гексагональную структуру вюрцита [19]. В рентгенограммах наблюдались три дифракционных пика при 34.4° , 47.7° и 54.5° , соответствующие пикам гексагонального ZnO (002), (102) и (110). Других фаз обнаружено не было.

На рис. 2а приведена типичная петля магнитного гистерезиса, измеренная при помощи СКВИД-магнетометра при температуре 300 К. Черными символами показан вклад диамагнитной подложки кремния, а красными представлена намагниченность пленки вместе с подложкой, проявляющей ферромагнитные свойства. Собственные намагниченности пленок после вычитания сигнала от подложки приведены на рис. 2б–2г.

Данное измерение показывает, что чистые пленки ZnO являются ферромагнитными. На рис. 2б по-

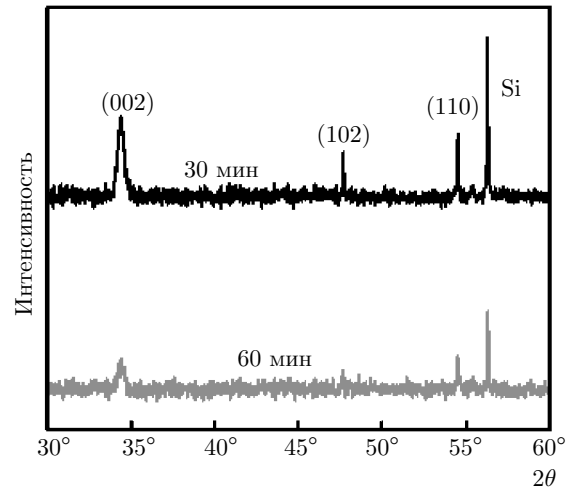


Рис. 1. Рентгенограммы пленок ZnO, отожженных при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 и 60 мин в потоке кислорода $20 \text{ см}^3/\text{мин}$

казаны результаты для пленок, отожженных при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин и полученных при различных значениях потока кислорода во время напыления. На вставке приведены величины намагниченности насыщения M_s в зависимости от потока кислорода. При изменении потока кислорода от 5 до $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ величина M_s увеличивается с 0.51 до 4.75 ед. СГСМ/ см^3 . Однако при дальнейшем увеличении потока до $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ наблюдается уменьшение M_s .

Высокотемпературный ферромагнетизм пленок ZnO можно объяснить только за счет наличия внутренних дефектов. Для пленок ZnO, полученных методом магнетронного распыления в присутствии кислорода, основным видом дефектов являются вакансии цинка, поскольку энергия их образования ниже, чем у дефектов типа внедренного кислорода [19]. При увеличении потока кислорода число дефектов обоих типов возрастает. Как показано на рис. 2б, рост намагниченности насыщения с увеличением потока кислорода означает, что наблюдаемый ферромагнетизм при комнатной температуре должен быть связан с наличием вакансий цинка и/или внедренным кислородом. Уменьшение M_s вызвано усилением делокализации волновой функции электронов в области дефицита, которое будет подробно обсуждаться далее. В то же время большое количество дефектов разрушит длинные ферромагнитные цепочки, приводя к уменьшению намагниченности [20].

Для подтверждения природы ферромагнетизма пленок ZnO было также исследовано влияние от-

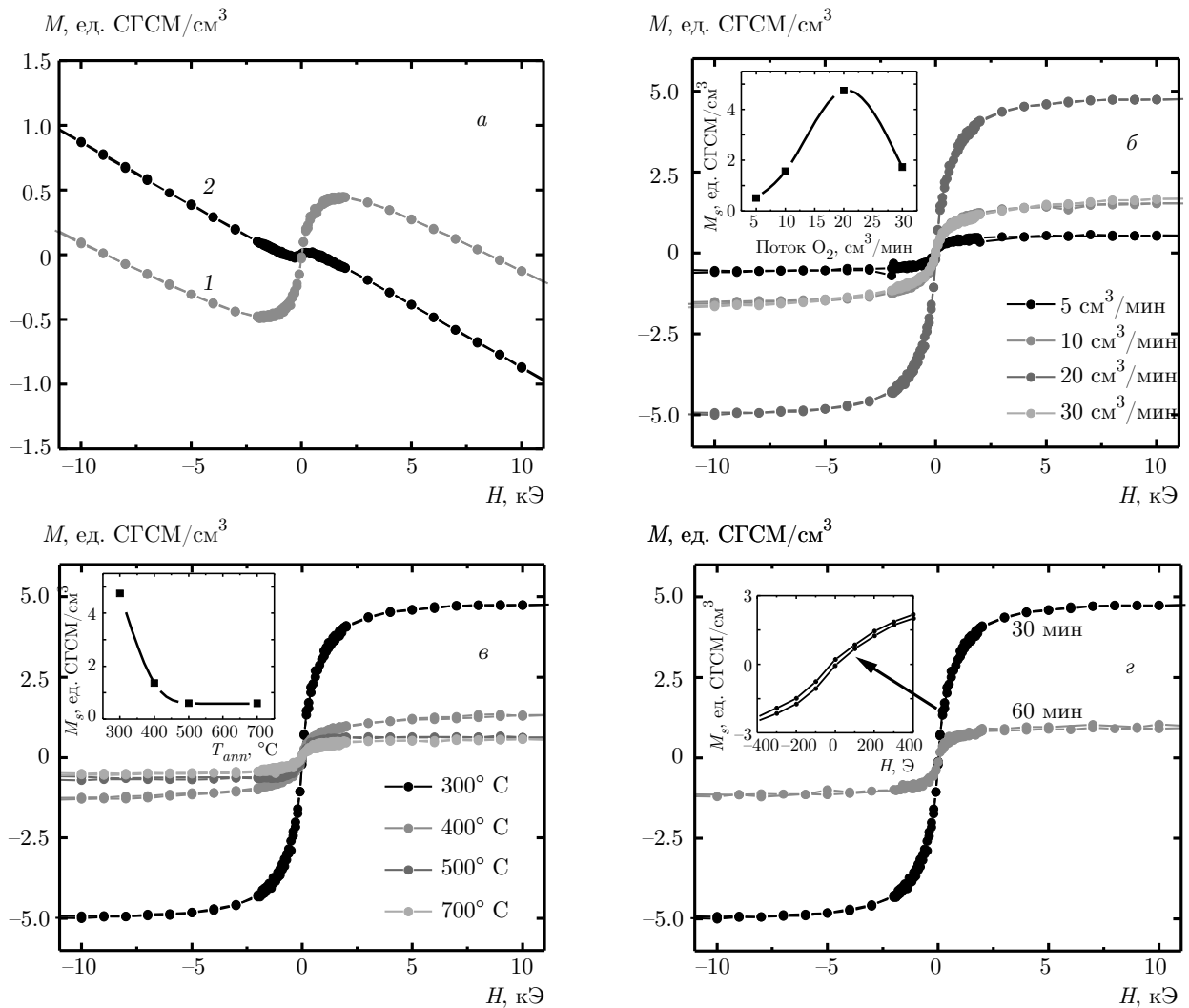


Рис. 2. (В цвете онлайн) *а*) Намагниченность одного из образцов (кривая 1) на кремниевой подложке (кривая 2), измеренная при помощи СКВИД-магнетометра. *б*) Зависимости $M(H)$ для пленок, отожженных во время напыления при температуре 300 °С в течение 30 мин при различных значениях потока кислорода (на вставке показана зависимость намагниченности насыщения M_s от потока кислорода). *в*) Зависимости $M(H)$ для пленок, отожженных при 300, 400, 500 и 700 °С в течение 30 мин в потоке кислорода 20 см³/мин (на вставке показана зависимость намагниченности насыщения M_s от температуры отжига). *г*) Зависимости $M(H)$ для пленок, отожженных при 300 °С в течение 30 и 60 мин в потоке кислорода 20 см³/мин (на вставке показан участок черной кривой)

жиги на намагниченность при комнатной температуре. На рис. 2в изображены зависимости $M(H)$ для пленок, отожженных при различных температурах в течение 30 мин в потоке кислорода 20 см³/мин. Отжиг при более высокой температуре приводит к уменьшению M_s в пленках. В работе [15] исследована процедура отжига напыленных пленок ZnO и обнаружено, что пленки, отожженные при более высокой температуре, имели более низкую концентрацию дефектов. Связь между изменением M_s и концентрацией дефектов подтверждает, что причи-

ной возникновения намагниченности являются вакансии цинка и/или внедренный кислород. Более длительный отжиг вызывает аналогичный процесс уменьшения концентрации дефектов и приводит к уменьшению M_s , показанному на рис. 2г.

Вычисленные по формуле Шеррера размеры зерна в направлении (002) после отжига в течение 30 и 60 мин составляют соответственно 22.4 и 29 нм. Аналогично были вычислены размеры зерна в направлении (002) для пленок ZnO, отожженных при 300, 400, 500, 700 °С в течение 30 мин в потоке кислорода

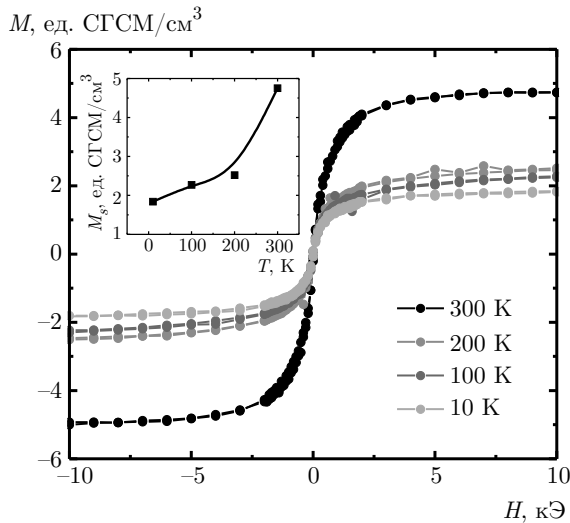


Рис. 3. (В цвете онлайн) Зависимости $M(H)$ для пленок, отожженных при температуре 300°C в течение 30 мин в потоке кислорода $20\text{ см}^3/\text{мин}$, измеренные при различных температурах (на вставке показана зависимость M_s от температуры)

$20\text{ см}^3/\text{мин}$, которые соответственно составили 22.4, 26.3, 29.8, 30.3 нм. Размеры зерна пленок ZnO увеличиваются с возрастанием времени и температуры отжига. Как показано на рис. 2б,г, отжиг при более высокой температуре и в течение более длительного времени приводит к ухудшению ферромагнитных свойств изученных пленок при комнатной температуре. Таким образом, чем меньше размер зерен, т. е. чем больше отношение площади поверхности к объему, тем сильнее проявляется ферромагнитное поведение. Этот результат согласуется с результатами работы [21].

Кислородные вакансии являются неизбежным дефектом напыленных пленок ZnO за счет более низкой энергии их образования по сравнению с вакансиями цинка и внедренным кислородом в случае пленок с избытком как цинка, так и кислорода, о чем сообщалось в нескольких работах [19,22]. Поэтому кислородные вакансии должны существовать в пленках, полученных методом магнетронного напыления, несмотря на то что основным дефектом в таких пленках являются вакансии цинка. Однако они не могут являться причиной возникновения высокотемпературного ферромагнетизма. Если бы ферромагнетизм вызывался кислородными вакансиями, то пленки, напыленные при большем потоке кислорода, имели бы меньшую намагниченность, что противоречит данным на рис. 2б.

Свойства ферромагнетиков существенно зависят от температуры. Для одного из образцов были проведены измерения намагниченности при температурах 10, 100, 200 К, результаты которых показаны на рис. 3. Кривая при 300 К взята из рис. 2б. Очевидно, что намагниченность возрастает с увеличением температуры, что отличается от поведения пленок ZnO, допированных магнитными 3d-металлами.

В работе были вычислены магнитный момент и плотность состояний (density of states, DOS) сверхячейки ZnO, имеющей структуру вюрцита и содержащей 72 атома. Для создания дефектов убирались или добавлялись различные атомы. Магнитный момент идеальной сверхячейки без дефектов составляет $m = 10^{-4}\mu_B$ (μ_B — магнетон Бора), что практически равно нулю. Это означает, что сверхячейка без дефектов оказывается диамагнитной. Когда убирался один произвольный атом кислорода для создания кислородной вакансии, магнитный момент сверхячейки становился равным $1.3 \cdot 10^{-4}\mu_B$. Это означает, что кристалл ZnO с кислородной вакансией остается таким же диамагнитным, как и идеальный кристалл, что в данном случае исключает возможность образования ферромагнетизма в пленке ZnO за счет кислородных вакансий. Таким образом, высокотемпературный ферромагнетизм может возникать только благодаря вакансиям цинка или внедренным атомам кислорода.

В работе [9] считалось, что основной причиной ферромагнетизма является внедренный кислород, поскольку на основе расчетов было получено значение магнитного момента $2\mu_B$ на один дефект. Этот результат согласуется с нашими вычислениями. Однако если основной причиной магнитного упорядочения является внедренный кислород, то величина M_s должна монотонно возрастать при увеличении потока кислорода, поскольку это приводит к увеличению количества таких дефектов. Кроме того, на основе расчетов не удастся получить стабильную структуру после внедрения в сверхячейку двух атомов кислорода на близких позициях, что означает невозможность существования системы ZnO с большой концентрацией данных дефектов. Вместо этого более вероятно, что в результате релаксации решетки образуются вакансии цинка. Таким образом, внедренный кислород не может являться основной причиной образования ферромагнетизма в этих пленках, даже если в принципе он может приводить к возникновению магнитного упорядочения.

Далее была исследована сверхячейка с вакансиями цинка. Магнитный момент, вычисленный для сверхячейки с вакансией цинка на произвольной по-

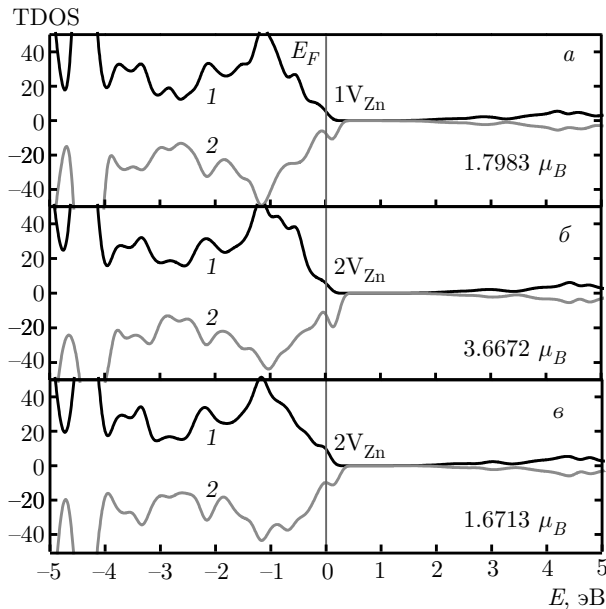


Рис. 4. Полная плотность состояний сверхрешетки (total density of states, TDOS) для случаев, когда спины направлены вверх (кривые 1) и вниз (кривые 2): *a* — с одной вакансией цинка V_{Zn} ; *б* — с двумя изолированными вакансиями цинка; *в* — с двумя близко расположенными вакансиями цинка

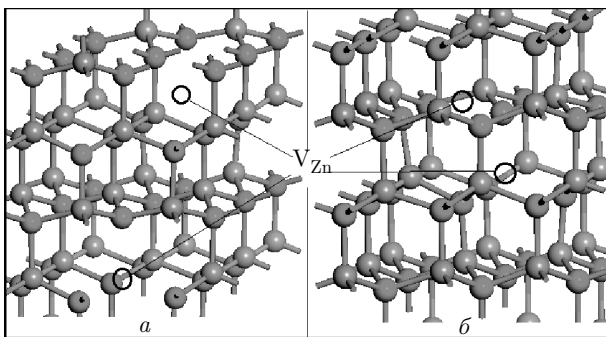


Рис. 5. (В цвете онлайн) Сверхячейка с двумя вакансиями цинка: *a* — две изолированные вакансии; *б* — две близкие вакансии

зиции, равен $1.7983\mu_B$, а ее полная плотность состояний показана на рис. 4*а*. Эта величина согласуется со значением $1.77\mu_B$, полученным в работе [9]. Черными и красными линиями показаны плотности состояний электронов со спином соответственно вверх и вниз. Уровень Ферми E_F обозначен вертикальной синей линией. Очевидно, что высокая плотность состояний вблизи поверхности Ферми дает большой полный магнитный момент, что подтверждает происхождение высокотемпературного ферромагнетизма в данных пленках за счет вакансий цинка.

Также была изучена сверхячейка с двумя вакансиями цинка. Были рассмотрены два случая: 1) изолированные вакансии, исключаяющие взаимодействие между ними; 2) вакансии, расположенные достаточно близко, чтобы между дефектами существовало взаимодействие, приводящее к значительному усилению делокализации волновой функции электронов в области недостатка цинка. В предельном случае из сверхячейки удалялись два атома цинка, связанные с одним и тем же атомом кислорода. Оба случая показаны на рис. 5 (серым цветом показаны атомы цинка, красным — атомы кислорода). Расчет дает значение намагниченности $3.6672\mu_B$ в первом случае и $1.6713\mu_B$ во втором. Полные плотности состояний изображены на рис. 4*б,в*. Естественно, в первом случае полный магнитный момент приблизительно равен сумме моментов от одиночной вакансии, поскольку взаимодействие между двумя изолированными дефектами практически отсутствует. Во втором случае, когда в пленке имеется большое количество вакансий цинка, в некоторых местах вакансии могут оказаться поблизости, что неизбежно приведет к их взаимодействию [22]. В результате за счет делокализации волновой функции электронов в этих областях полная намагниченность уменьшится. Исходя из зависимости M_s от потока кислорода (см. рис. 2*б*), увеличение M_s можно объяснить видом плотности состояний, изображенным на рис. 4*б*, в то время как плотность состояний на рис. 4*в* точно соответствует уменьшению M_s .

Несмотря на то что было доказано происхождение высокотемпературного ферромагнетизма пленок ZnO, напыленных в присутствии кислорода, за счет вакансий цинка, необходимо дальнейшее изучение частичной плотности состояний связанных электронов, для того чтобы точно определить, откуда возникает ферромагнетизм. Как указано в работе [23], в ГПУ-структуре локальный момент в основном возникает от четырех ближайших позиций кислорода и в незначительной степени от двенадцати ближайших позиций цинка. В данной работе получен похожий, но не полностью совпадающий результат. Моделирование показывает, что четыре ближайших позиции кислорода дают разный вклад в магнитный момент. Была рассчитана частичная плотность состояний при наличии одиночной вакансии цинка. Следует отметить, что четыре ближайшие кислородные позиции заняты атомами кислорода двух разных типов, поскольку позиция вакансии цинка не является геометрическим центром тетраэдра (рис. 6*а*). На рисунке указаны длины ребер тетраэдра, образуемого ближайшими кислородными

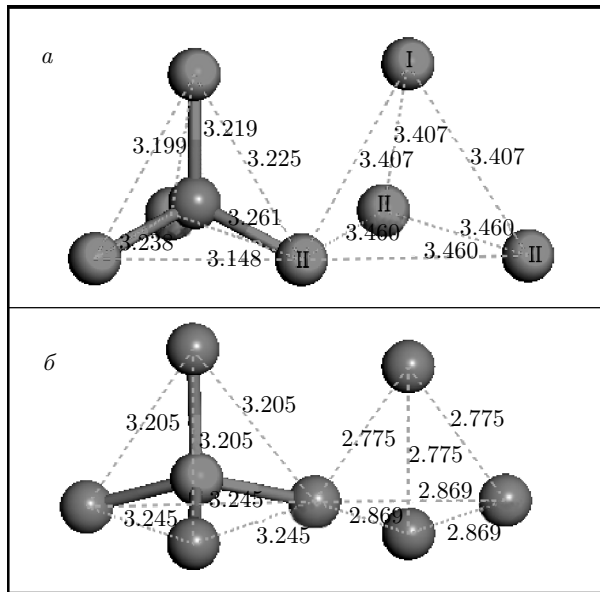


Рис. 6. (В цвете онлайн) *а*) Воздействие атомов кислорода наружу (outward) в случае вакансии цинка. *б*) Воздействие атомов цинка внутрь (inward) в случае кислородной вакансии (длины ребер приведены в ангстремах)

позициями (в \AA). Атом кислорода на вершине обозначен как O–I, а остальные три атома как O–II. Очевидно, что атомы O–II вносят больший вклад в наблюдаемый ферромагнетизм, чем атом O–I, что продемонстрировано на рис. 7*а,б*. Как показано на рис. 6*а*, прослеживается отчетливое воздействие наружу ближайших атомов кислорода, за счет которого возникает делокализация электронной волновой функции в отдельной области, что слегка подавляет намагниченность. Этот эффект аналогичен случаю двух близко расположенных вакансий цинка. Частичные плотности состояний атома цинка вблизи атомов кислорода приведены на рис. 7*в,г*. Связь позиции цинка с атомами O–II вносит больший вклад, чем связь с атомом O–I. Однако позиции цинка приводят к образованию намного меньшей намагниченности по сравнению с позициями кислорода (не более 10%).

Очевидно, что вакансия цинка играет основную роль в образовании ферромагнетизма при комнатной температуре в пленках ZnO с гексагональной структурой вюрцита, причем ферромагнетизм возникает в основном от четырех ближайших атомов кислорода и в некоторой степени от двенадцати ближайших атомов цинка. Для лучшего понимания механизма возникновения ферромагнетизма за счет дефектов необходимо обсудить причину, по которой вакансия кислорода не приводит к появлению на-

магниченности, в то время как вакансия цинка приводит. Как показано на рис. 6*а*, после удаления атома цинка из тетраэдра с образованием вакансии четыре ближайших атома кислорода оказывают воздействие наружу. Следует отметить, что радиус атома кислорода составляет 0.66 \AA , в то время как длина ребра тетраэдра превышает 3.4 \AA . В то же время оба электрона связи Zn–O находятся в различных поляризованных состояниях (спин вверх и спин вниз), так что их полный спин равен нулю. После удаления атома цинка с образованием нейтральной вакансии на каждом ближайшем атоме кислорода возникает полный спин $2p$ -электрона. Таким образом, сумма всех отдельных полных спинов атомов кислорода вносит основной вклад в ферромагнетизм всей системы.

Вакансия кислорода оказывается полностью противоположным случаем. Четыре ближайших атома цинка вокруг кислородной вакансии, наоборот, оказывают воздействие внутрь, как показано на рис. 6*б*. В идеальной сверхячейке длины ребер тетраэдра, образуемых четырьмя ближайшими атомами цинка, уменьшаются от 3.2 до 2.8 \AA . Радиус атома цинка составляет около 1.39 \AA , в результате чего неизбежно перекрытие электронных волновых функций этих четырех ближайших атомов с образованием сложного связанного состояния между ними. Поэтому суммировать спины каждого отдельного электрона цинка невозможно. Взаимодействие электронов цинка приводит к тому, что полный спин всей системы равен нулю, что объясняет отсутствие вклада кислородных вакансий в полную намагниченность. Случаи вакансий кислорода и цинка изображены на рис. 8.

Теперь можно объяснить аномальный температурный эффект, который демонстрируют пленки ZnO. Благодаря воздействию наружу четырех ближайших атомов вокруг вакансии цинка, полный магнитный момент пленок уменьшается вследствие естественного возникновения перекрытия электронных волновых функций. При изменении температуры сила воздействия наружу должна изменяться. При охлаждении пленки до достаточно низкой температуры атомы с большой вероятностью остаются в равновесном положении. Однако при увеличении температуры у атомов появляется возможность выходить из равновесного положения за счет теплового усиления колебаний решетки. Таким образом, воздействие наружу может слегка подавляться, и перекрытие электронных волновых функций будет давать меньший эффект. В результате возможно увеличение полной намагниченности систе-

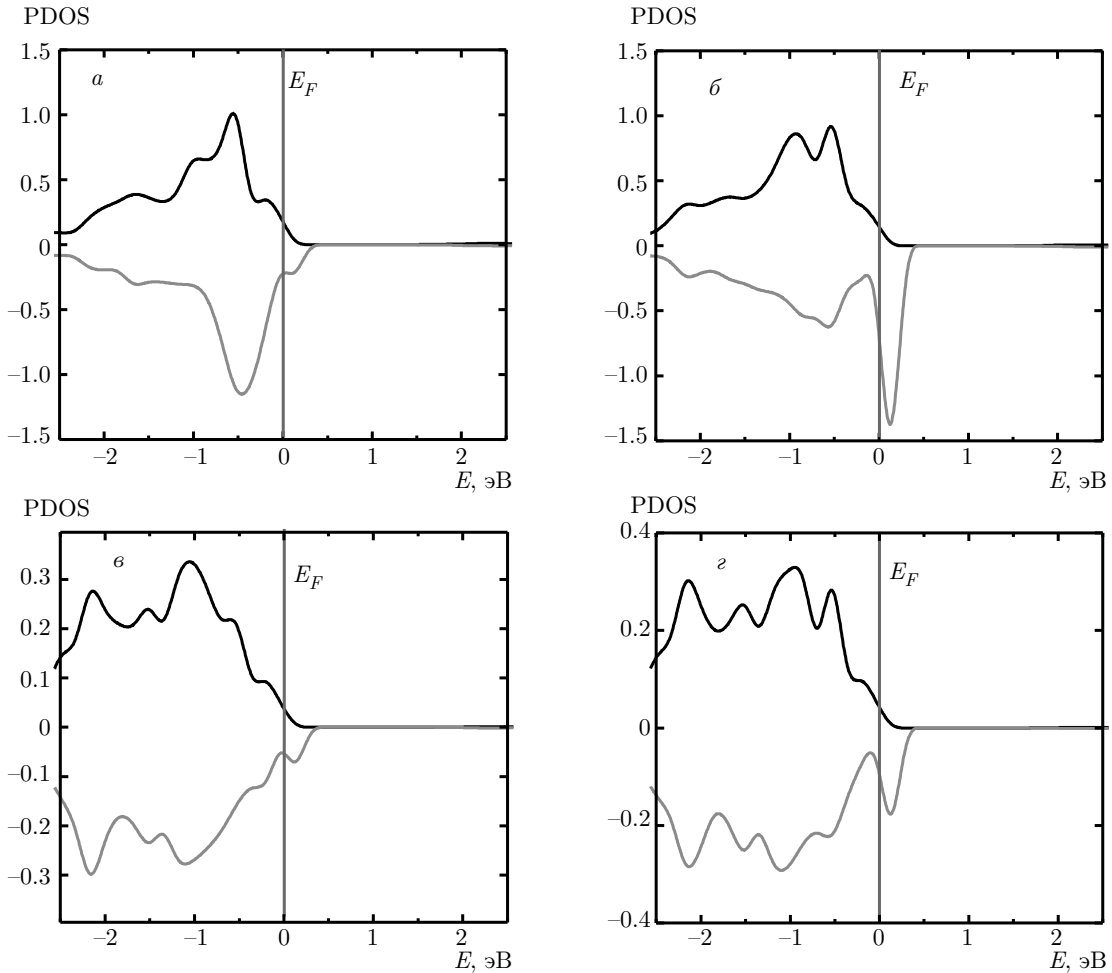


Рис. 7. Частичные электронные плотности состояний (partial DOS, PDOS): *a* — *2p*-электрон атома O-I; *б* — *2p*-электрон атома O-II; *в* — *3d*-электрон атома цинка, связанного с атомом O-I; *г* — *3d*-электрон атома цинка, связанного с атомом O-II

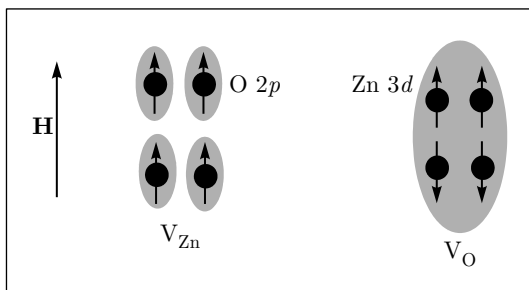


Рис. 8. Вакансии кислорода и цинка

мы ZnO с вакансиями кислорода. Физический механизм наведения ферромагнетизма в пленках ZnO за счет вакансий цинка естественным образом приводит к усилению намагниченности при повышении температуры.

4. ВЫВОДЫ

Исследована роль вакансий цинка в образовании ферромагнетизма пленок ZnO при комнатной температуре, полученных методом магнетронного распыления в атмосфере кислорода. Рентгенографические измерения показывают, что все пленки имели гексагональную структуру вюрцита. Обнаружена зависимость намагниченности насыщения M_s от потока кислорода. Наибольшая величина M_s наблюдалась в образце, полученном в потоке кислорода 20 см³/мин и отожженном при 300 °C в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение температуры и продолжительности отжига приводило к уменьшению M_s . На основе расчетов *ab initio* изучен внутренний механизм образования высокотемпературного ферромагнетизма. Показано, что основной

причиной возникновения ферромагнетизма являются вакансии цинка. Основной вклад в полную намагниченность вносят $2p$ -электроны четырех ближайших атомов кислорода и в незначительной степени $3d$ -электроны двенадцати ближайших атомов цинка гексагональной структуры ZnO. Внедренный кислород также приводит к ферромагнетизму, однако вносит значительно меньший вклад по сравнению с вакансиями цинка. Данная работа должна способствовать пониманию природы высокотемпературного ферромагнетизма в пленках ZnO, относящихся к d^0 -полупроводникам.

Финансирование. Авторы признательны за финансовую поддержку, оказанную в рамках Национальной программы ключевых исследований и развития Китая (грант № 2017YFE0112000), а также Главного муниципального проекта по науке и технологиям Шанхая (грант № 2017SHZDZX01).

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ohno, *Science* **281**, 5379 (1998).
2. H. O. T. Dietl, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferr, *Science* **287**, 5455 (2000).
3. D. Wolf, R. A. Buhrman, J. M. Daughton et al., *Science* **294**, 5546 (2001).
4. K. Ando, *Science* **312**, 5782 (2006).
5. P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao et al., *Nature Mater.* **2**, 637 (2003).
6. K. Ueda, H. Tabata, and T. Kawai, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 988 (2001).
7. H.-J. Lee, S.-Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4020 (2002).
8. K. R. Kittilstved, W. K. Liu, and D. R. Gamelin, *Nature Mater.* **5**, 291 (2006).
9. X. Zuo, S.-D. Yoon, A. Yang et al., *J. Appl. Phys.* **105**, 07C508 (2009).
10. C. Peng, Y. Liang, K. Wang et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 9709 (2012).
11. M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer et al., *Phys. Rev. B* **80**, 035331 (2009).
12. T.-L. Phan, Y. D. Zhang, D. S. Yang et al., *Appl. Phys. Lett.* **102**, 072408 (2013).
13. D. Gao, J. Zhang, G. Yang et al., *J. Phys. Chem. C* **115**, 16405 (2011).
14. H. You, J. Yang, J. Y. Zhu et al., *Appl. Surf. Sci.* **258**, 4455 (2012).
15. X. Xu, C. Xu, G. Chen et al., *Europhys. Lett.* **101**, 27009 (2013).
16. H. Ren, G. Xiang, G. Gu et al., *J. Nanomater.* **2012**, 295358 (2012).
17. J. F. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
18. John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
19. U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu et al., *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
20. S. K. Mahadeva, J. Fan, A. Biswas et al., *Nanomaterials* **3**, 486 (2013).
21. Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. А. Мазилкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **97**, 416 (2013).
22. Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* **98**, 073502 (2005).
23. H. Peng, H. J. Xiang, S. H. Wei et al., *Phys. Rev. Lett.* **102**, 017201 (2009).