

ПО ИТОГАМ ПРОЕКТОВ
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
Проект РФФИ # 10-02-00086

Ферромагнетизм нанозеренных пленок оксида цинка

Б. Б. Страумал^{+*×1)}, С. Г. Протасова^{+°}, А. А. Мазилкин^{+°}, Г. Шютц[°], Э. Гёринг[°], Б. Барецки[×],
П. Б. Страумал[∇]

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

^{*} Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, 119049 Москва, Россия

[×] Технологический институт Карлсруэ, Институт нанотехнологий, 76344 Эггенштайн-Леопольдсхафен, Германия

[°] Институт интеллектуальных систем об-ва им. Планка, 70569 Штутгарт, Германия

[∇] Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, 117991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 11 февраля 2013 г.

В статье приводится обзор причин возникновения ферромагнитных свойств у оксида цинка. Показано, что ферромагнетизм появляется только в поликристаллах при наличии достаточной плотности границ зерен. Критический размер зерен составляет около 20 нм у чистого ZnO и более 40 мкм у оксида цинка, легированного железом. Растворимость марганца и кобальта в оксиде цинка существенно растет с уменьшением размера зерен. Зависимости намагниченности насыщения от концентрации кобальта, марганца и железа немонокотонны. Даже если размер зерен ниже критического, ферромагнитные свойства ZnO существенно зависят от текстуры пленок и структуры межкристаллитных аморфных прослоек.

DOI: 10.7868/S0370274X13060155

В 2000 г. Томаш Дитль с сотрудниками впервые теоретически предсказали, что оксиды (в частности, оксид цинка, ZnO), легированные “магнитными” атомами (например, Co, Mn или Fe), могут обладать ферромагнитными свойствами с температурой Кюри выше комнатной [1]. Эта работа вызвала огромное число экспериментальных исследований, авторы которых пытались обнаружить предсказанный ферромагнетизм. Одним группам экспериментаторов удалось найти хорошо воспроизводимый ферромагнетизм у ZnO, другие коллективы столь же надежно свидетельствовали о его отсутствии. Столь большой интерес к ферромагнетизму ZnO связан с тем, что наличие высокотемпературного ферромагнетизма у прозрачного широкозонного полупроводника, каковым является оксид цинка, делает его чрезвычайно перспективным материалом для спинтроники, поскольку в принципе открывает возможность управления с помощью магнитного поля электрическими

свойствами материала, а с помощью электрического поля его магнитными свойствами. Однако, как отмечается в обзоре [2], наличие или отсутствие высокотемпературного ферромагнетизма у оксида цинка контролируется дефектами кристаллического строения и его причины остаются во многом непонятными. Поэтому исследование влияния границ зерен на ферромагнетизм в оксиде цинка является одной из наиболее актуальных тем современной физики конденсированного состояния и физического материаловедения.

В цикле наших работ, который служит предметом данного обзора [3–13], мы изучали тонкие нанокристаллические пленки оксида цинка (как чистого, так и легированного кобальтом, марганцем или железом), полученные так называемым методом жидкой керамики. На подложку из алюминиевой фольги или монокристаллического сапфира с ориентацией (102) наносилась смесь жидких органических кислот и металлических ионов, которая затем высушивалась при 150 °С. В качестве прекурсора для из-

¹⁾ e-mail: straumal@issp.ac.ru

готовления чистых пленок оксида цинка использовался бутаоат цинка (II), растворенный в органическом растворителе с концентрациями цинка от 1 до 4 кг/м³. Для синтеза пленок оксида цинка, легированных кобальтом, марганцем или железом, раствор бутаоата цинка смешивался с раствором бутаоата кобальта, марганца или железа в соответствующих пропорциях. Затем нанесенные слои подвергались пиролизу на воздухе или в аргоне при 500, 550 и 600 °С. Одновременно с пиролизом слоя органических кислот происходило их окисление. В результате получались тонкие пленки чистого или легированного оксида цинка. Полученные пленки были беспористыми и содержали равноосные нанозерна оксида цинка (рис. 1). Они были слегка зеленоватыми и

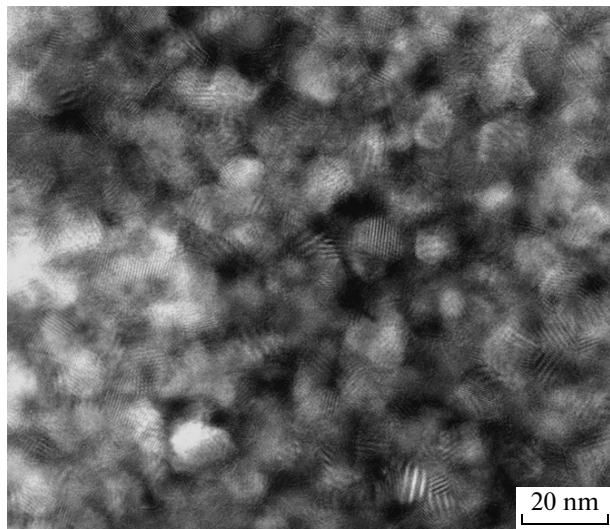


Рис. 1. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение нанокристаллической тонкой пленки оксида цинка, полученной с помощью метода жидкой керамики [3]

прозрачными. Толщина пленок определялась с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализа (РМА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Она составляла от 50 до 200 нм. Концентрация кобальта в пленках изменялась от 0 до 52 ат.%, марганца – от 0 до 47 ат.%, а железа – от 0 до 40 ат.%. Концентрация кобальта, марганца и цинка в легированных пленках оксидов измерялась с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии в спектрометре фирмы Перкин-Элмер и с помощью РМА на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega TS5130 MM, оборудованном энергодисперсионным спектрометром фирмы Оксфорд-Инструментс. Исследования с помощью ПЭМ проводились на микроскопе JEM-4000FX при ускоряю-

щем напряжении 400 кВ. Просвечивающая электронная микроскопия использовалась для изучения кристаллической структуры пленки, в особенности на внутренних границах раздела, и для поиска возможных частиц чистого кобальта или оксида марганца. Кроме того, она использовалась для измерения размера зерен в чистых и легированных пленках оксида цинка. Измерения ПЭМ проводились на электронном микроскопе Jeol JEM-4000FX при ускоряющем напряжении 400 кВ. Дифракция рентгеновских лучей изучалась на дифрактометре Siemens с графитовым монохроматором и проточным газовым детектором с использованием излучения Fe K α . Расчет размера зерен проводился по угловой зависимости уширения линии [5]. Размер зерен в изученных образцах составил 10 ± 2 нм. Магнитные свойства измерялись на сверхпроводящем квантовом интерферометре SQUID (Quantum Design MPMS-7 and MPMS-XL). Магнитное поле прикладывалось параллельно плоскости образца. Диамагнитный сигнал, вызванный держателем образца и подложкой, тщательно вычитался из кривых намагниченности.

Повышение полной растворимости второго компонента в поликристалле при уменьшении размера зерен. В двухкомпонентных и многокомпонентных сплавах при увеличении содержания легирующего компонента с предел растворимости достигается при определенной концентрации c_s . Выше c_s в объеме зерна появляется вторая фаза. При дальнейшем увеличении c увеличивается лишь количество второй фазы, а концентрация в первой фазе остается равной c_s . Объемный предел растворимости увеличивается с ростом температуры. Простейшим способом измерения c_s является наблюдение за изменением параметра решетки твердого раствора, например с помощью рентгеновской дифрактометрии. Параметр решетки непрерывно изменяется (он может как расти, так и убывать) с увеличением c до c_s . При $c > c_s$ период решетки не изменяется, а на дифрактограмме появляются максимумы интенсивности, соответствующие второй фазе.

В случае, когда сплав содержит поверхности или границы раздела, обогащенные вторым компонентом, суммарная концентрация данного второго компонента c_t будет выше, чем его концентрация в твердом растворе в объеме зерна c_v . Различие c_t и c_v растет с увеличением удельной площади внешних поверхностей и границ раздела (например, при уменьшении размера зерен). Если размер зерна достаточно мал, то различие между c_t и c_v может стать измеримым. Это явление связано с тем, что рентгеновская дифрактометрия (РД) регистрирует лишь

дифракцию от объемных фаз. Компонент, расположенный в тонких поверхностных слоях или слоях на границах раздела, остается для нее невидимым. Пики интенсивности на рентгеновской дифрактограмме появляются, только когда когерентно рассеивающая область достаточно велика (размер зерна примерно 5 нм или более). Рентгеновская дифрактометрия позволяет одновременно измерять размер зерна с помощью зависимости ширины пика от угла.

Мак Лин предположил, что полный предел растворимости c_{sa} в мелкозернистых материалах будет выше, чем объемный предел растворимости c_s [14]. Он рассчитал это различие для системы Fe–C с размером зерна от 1 до 10 мкм для случая простой зернограницной сегрегации по типу Лангмюра [14]. В литературе можно найти много признаков того, что в микро- и нанозернистых материалах $c_{sa} > c_s$ [15–20]. Однако РД-исследования смещения растворимости $c_{sa} - c_s$ в зависимости от размера зерна d очень трудоемки. Насколько нам известно, прежде они не проводились. Оксид ZnO предоставляет отличную возможность для исследований подобного рода.

По изменению периода решетки оксида цинка с ростом концентрации в нем кобальта или марганца нами был определен предел растворимости этих элементов в нанокристаллических пленках ZnO с размером зерен 20 нм. Период решетки оксида цинка линейно возрастает до 33 ат.% кобальта (рис. 2а) [4]. Выше 33 ат.% Co появляется вторая фаза Co_2O_3 с кубической структурой и период вюрцитной решетки оксида цинка перестает возрастать с ростом концентрации кобальта. Это означает, что предел растворимости c_{sa} кобальта в тонких пленках оксида цинка составляет 33 ат.% Co при 550 °C (температура синтеза пленок). Предел растворимости марганца составляет примерно 33 ат.% Mn (рис. 2б) [13]. Из сравнения с литературными данными (рис. 2б) видно, что чем меньше размер зерен, тем медленнее растет период решетки с концентрацией марганца и тем выше концентрация, при которой достигается предел растворимости, т.е. появляется вторая фаза Mn_3O_4 . Мы объясняем это явление адсорбцией второго компонента на границах зерен.

После теоретических предсказаний Т. Дитла [1] было опубликовано около двух тысяч экспериментальных статей, посвященных низколегированным полупроводникам. Для того чтобы обнаружить ферромагнетизм в легированном ZnO, важно убедиться в том, что он не содержит каких-либо частиц второй фазы, способных повлиять на магнитные свойства образца. Таким образом, в каждой опубликованной работе по изучению ферромагнетизма в ZnO приве-

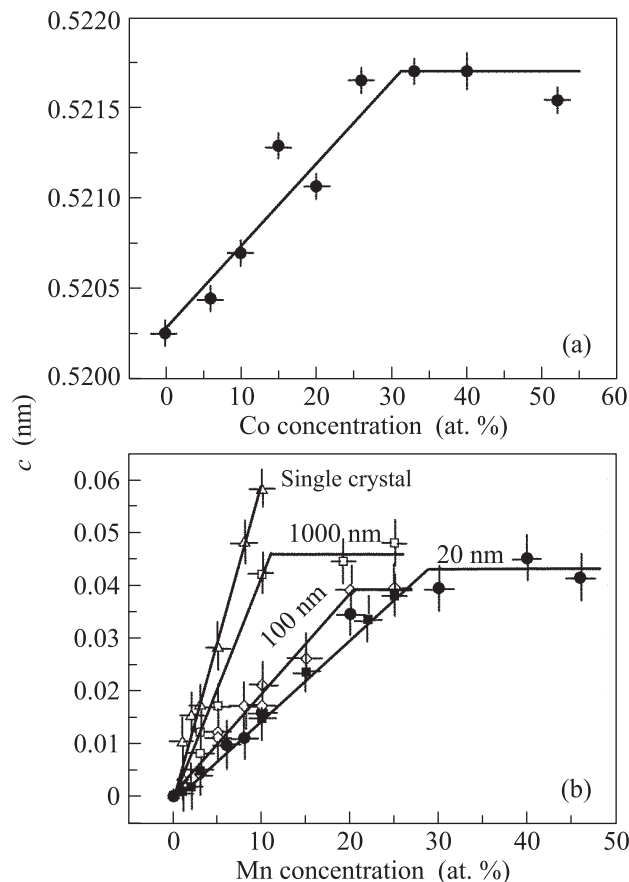


Рис. 2. (а) – Зависимость параметра решетки c в пленках оксида цинка, легированных кобальтом, от концентрации кобальта [4]. (б) – Изменение периода решетки оксида цинка с концентрацией марганца для разного размера зерен [5]

дены данные о концентрации легирующего элемента и отмечено присутствие или отсутствие второй фазы. Эти данные позволили нам построить линии предела растворимости кобальта и марганца в оксиде цинка для разного размера зерен (рис. 3 и 4) [4, 5]. На рис. 3 приведены линии предела растворимости кобальта для размера зерен более 1000 и менее 20 нм с экспериментальными точками. На рис. 4 приведены линии предела растворимости кобальта и марганца для разного размера зерен без экспериментальных точек. Хорошо видно, как сильно возрастает полная растворимость как кобальта, так и марганца с уменьшением размера зерен.

Если в образцах нет границ зерен (ГЗ), а присутствует только развитая внешняя поверхность (нанопорошки, нанопроволоки, тетраподы), то полная растворимость тоже растет с уменьшением размера частиц, но значительно медленнее, чем в случае поликристаллов (с границами зерен) [4, 5]. Оценки

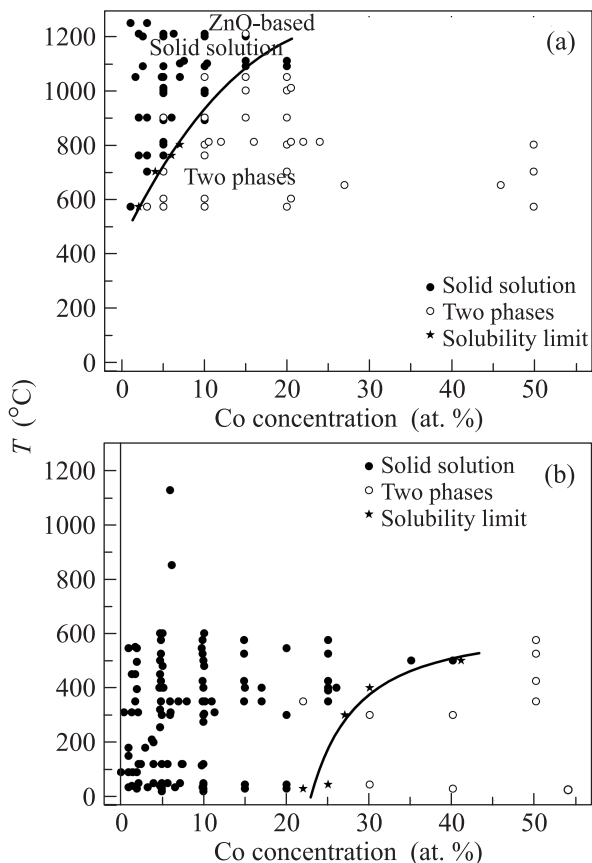


Рис. 3. Предел растворимости кобальта в поликристаллах оксида цинка с размером зерен более 1000 нм (а) и менее 20 нм (б) [4]. Сплошные символы соответствуют однофазным образцам, открытые – двухфазным. Звездочки отвечают пределу растворимости

адсорбционной емкости границ зерен и внешней поверхности показывают, что на внешних поверхностях образуется адсорбционный слой емкостью в 2–4 монослоя, а на границах зерен – более 10 монослоев кобальта или марганца [4, 5].

Таким образом, накопление кобальта и марганца на ГЗ и свободных поверхностях резко смещает предел растворимости этих элементов в оксиде цинка в сторону больших концентраций. Так, при 550 °С полная растворимость кобальта в объеме оксида цинка не превышает 2 ат.%, Со, а в нанокристаллическом образце с размером зерна менее 20 нм она составляет 33 ат.%. Растворимость марганца при 550 °С возрастает с 12 до 40 ат.%. При равном размере зерен смещение границы растворимости в поликристалле с ГЗ больше, чем в неспеченном порошке без ГЗ. Это означает, что ГЗ способны накапливать примерно в 2–4 раза больше кобальта или марганца, чем свободные поверхности. Следовательно, фазовые диаграммы веществ с размером зерна менее 1000 нм должны

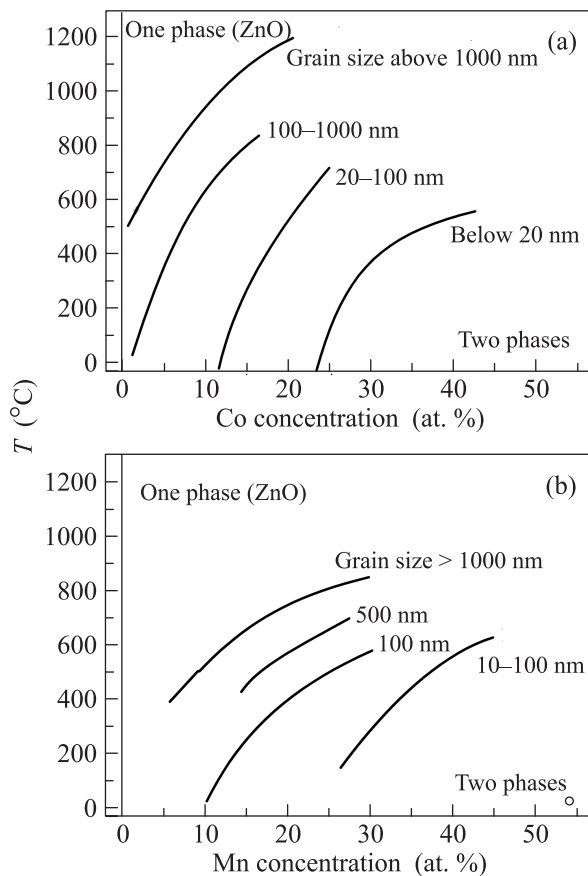


Рис. 4. Предел растворимости кобальта (а) [4] и марганца (б) [5] в поликристаллах оксида цинка с разным размером зерен

быть исследованы заново. Особенно резкого изменения в фазовых диаграммах можно ожидать при размере зерен менее 100 нм.

Критический размер зерен для появления ферромагнитных свойств в оксиде цинка. Несмотря на то что к настоящему времени опубликовано около двух тысяч статей, посвященных поиску ферромагнетизма в чистом и легированном оксиде цинка, экспериментальные результаты очень противоречивы. Анализ опубликованных данных показал, что чистые и легированные монокристаллы оксида цинка, а также образцы, полученные спеканием обычных крупных порошков (с размером частиц выше 10 мкм), всегда остаются диамагнитными или парамагнитными. Образцы, полученные с помощью импульсной лазерной абляции, почти всегда обнаруживают ферромагнетизм при комнатной температуре. Образцы оксида цинка, синтезированные методами “мокрой химии” или химического напыления из газовой фазы (CVD), обладают промежуточными свойствами. Они могут быть как парамагнитными, так и ферромагнитными.

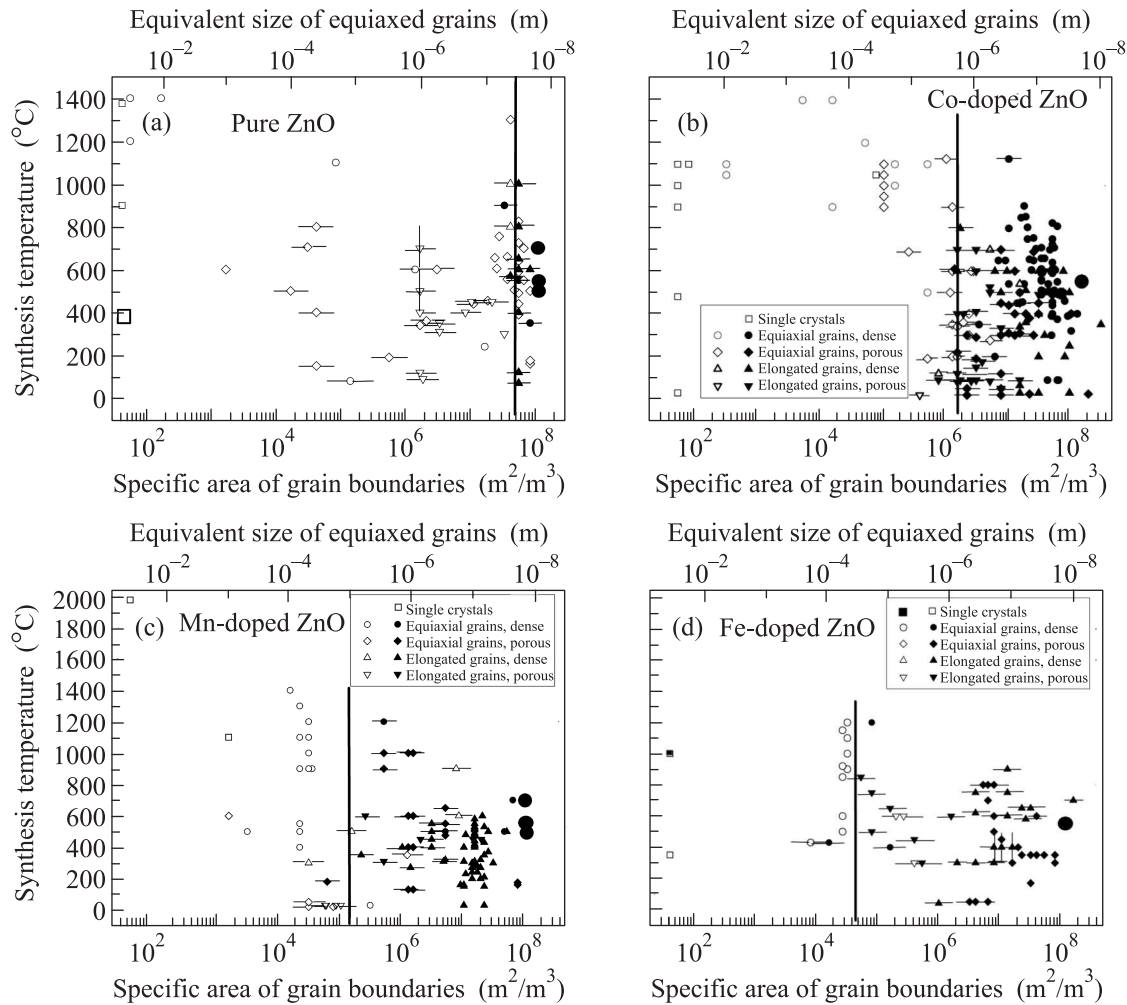


Рис. 5. Ферромагнитное (сплошные символы) и парамагнитное или диамагнитное (открытые символы) поведение чистого оксида цинка (a) [6], а также оксида цинка, легированного кобальтом (b) [12], марганцем (c) [6] и железом (d) [13], в зависимости от удельной площади границ зерен s_{GB} (отношения площади границ к объему) при разных температурах приготовления образцов T . Вертикальные пунктирные линии обозначают величину порогового значения s_{th} . Увеличенные символы соответствуют экспериментальным данным, полученным в работах авторов [6, 12, 13]

Мы предположили, что наличие ферромагнитных свойств у оксида цинка коррелирует с удельной площадью границ зерен в единице объема s_{GB} . Мы определили эту величину, основываясь на данных опубликованных работ по ферромагнетизму в оксиде цинка, как в чистом [6], так и в легированном марганцем [6], кобальтом [12] и железом [13]. Результаты таких расчетов для чистого и легированного марганцем оксида цинка в координатах температура–удельная площадь границ s_{GB} приведены на рис. 5. Здесь “температура” обозначает температуру отжига или изготовления образцов.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о зависимости ферромагнитных свойств чистых и легированных образцов оксида цинка от

удельной площади границ. Образцы обладают ферромагнитными свойствами лишь в том случае, когда удельная площадь границ превышает некоторое пороговое значение s_{th} . Свободные поверхности, даже если их удельная площадь велика и частицы оксида цинка очень малы, но границы зерен в образце при этом отсутствуют, не приводят к ферромагнетизму. Если наночастицы или нанопроволоки оксида цинка совсем не спечены и не содержат границ зерен, то они тоже не обладают ферромагнитными свойствами. Аналогичные результаты были получены и для образцов оксида цинка, легированных кобальтом, марганцем и железом. Таким образом, наличие марганца, кобальта или железа не является необходимым условием для появления ферромагнитных свойств у

оксида цинка. Даже чистый оксид цинка может быть ферромагнитным. Критическую роль при этом играет малый размер зерен (или высокая удельная площадь s_{GB}), а не легирование “магнитными” атомами, как это первоначально предполагалось [1]. Тем не менее наличие марганца, кобальта или железа в решетке оксида цинка облегчает переход в ферромагнитное состояние и смещает критический размер в сторону большего размера зерен (рис. 5). Так, например, в ряде работ, в которых удельный размер зерен лежал между критическими размерами для чистого оксида цинка и оксида цинка, легированного марганцем, авторы наблюдали парамагнитные свойства в чистом оксиде цинка и ферромагнитные у образцов, легированных марганцем [21, 22]. Добавки марганца, кобальта и железа по-разному влияют на критическую величину s_{th} . Так, если для чистого оксида цинка $s_{th} = 5.3 \cdot 10^7 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [6], то для ZnO, легированного кобальтом, имеем $s_{th} = 1.5 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [12]. При легировании марганцем ферромагнитные свойства появляются, уже начиная с $s_{th} = 2.4 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [6]. Железо в наибольшей мере облегчает появление ферромагнитных свойств у оксида цинка. Они возникают уже при $s_{th} = 5 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$, что соответствует эффективному размеру зерен около 40 мкм (в беспористых поликристаллах с равноосными кристаллитами) [13].

На рис. 6 приведены кривые намагниченности при комнатной температуре (в единицах

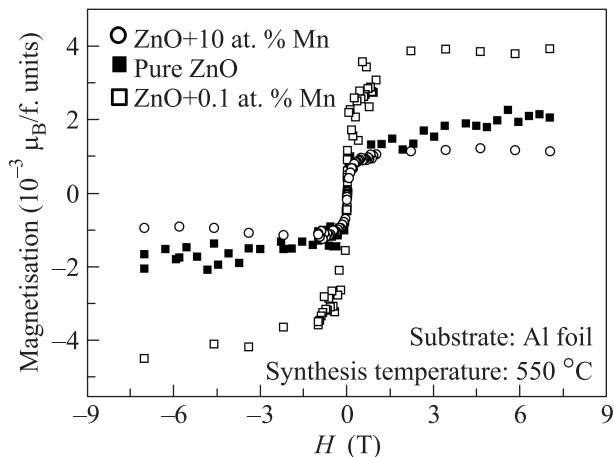


Рис. 6. Намагниченность при комнатной температуре (в единицах $10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$) чистых пленок оксида цинка и пленок оксида цинка, легированных 0.1 и 10 ат.% марганца [6]

$10^{-3} \mu_B/\text{f.u.}$) для чистых пленок оксида цинка и пленок оксида цинка, легированных 0.1 и 10 ат.% марганца [6]. Кривые получены после вычитания магнитного вклада подложки и держателя образца. Намагниченность состав-

ляет $2 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.} = 0.16 \text{ эму/г}$ для пленок оксида цинка, легированных 0.1 ат.% марганца, $0.8 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.} = 0.04 \text{ эму/г}$ для пленок оксида цинка, легированных 10 ат.% марганца и $1 \cdot 10^{-3} \mu_B/\text{f.u.} = 0.06 \text{ эму/г}$ для чистого оксида цинка, нанесенного на алюминиевую подложку. Таким образом, чрезвычайно малый размер зерен в наших беспористых пленках (а значит высокая удельная плотность границ) позволил наблюдать ферромагнитное поведение как легированных, так и нелегированных пленок оксида цинка. Первые признаки ферромагнитного поведения чистых пленок оксида цинка были получены совсем недавно. Наша работа [6] явилась второй опубликованной статьей, где ферромагнетизм наблюдался в нелегированном оксиде цинка.

Намагниченность насыщения линейно возрастает с ростом толщины (т.е. массы) пленки оксида цинка. На кривых намагниченности пленок чистого оксида цинка наблюдается гистерезис с коэрцитивной силой H_c около 0.02 Т (пленка оксида цинка на сапфировой подложке; рис. 7а) и около 0.01 Т (пленка оксида цинка на алюминиевой подложке; рис. 7б). На рис. 7 приведена только увеличенная центральная часть кривых намагниченности с тем, чтобы отчетливо показать величину коэрцитивной силы. Приведенные значения близки к величине коэрцитивной силы, наблюдавшейся в работах других авторов на чистом оксиде цинка ($H_c = (0.005-0.02) \text{ Т}$), или превышают ее. При температуре 40 К намагниченность насыщения чистых пленок оксида цинка, нанесенных на сапфировую подложку, всего лишь на 40% выше, чем при комнатной температуре. Это означает, что температура Кюри наших пленок лежит намного выше комнатной.

Влияние легирования и структуры границ зерен на ферромагнитные свойства пленок оксида цинка. Все зависимости намагниченности насыщения J_s оксида цинка от концентрации марганца [7], кобальта [12] или железа [13] немонотонны (рис. 8). При добавлении первых порций (0.02–0.12 ат.%) легирующего элемента она увеличивается на один-три порядка величины. Мы предполагаем, что при малых концентрациях легирующих элементов рост намагниченности насыщения связан с инжекцией ионов марганца, кобальта или железа и соответствующих носителей зарядов в чистый оксид цинка. При дальнейшем увеличении концентрации легирующих элементов намагниченность насыщения быстро падает и становится практически неотличимой от фона при 5 ат.% Mn, 22 ат.% Co или 20 ат.% Fe. Затем эти зависимости ведут себя по-разному. У

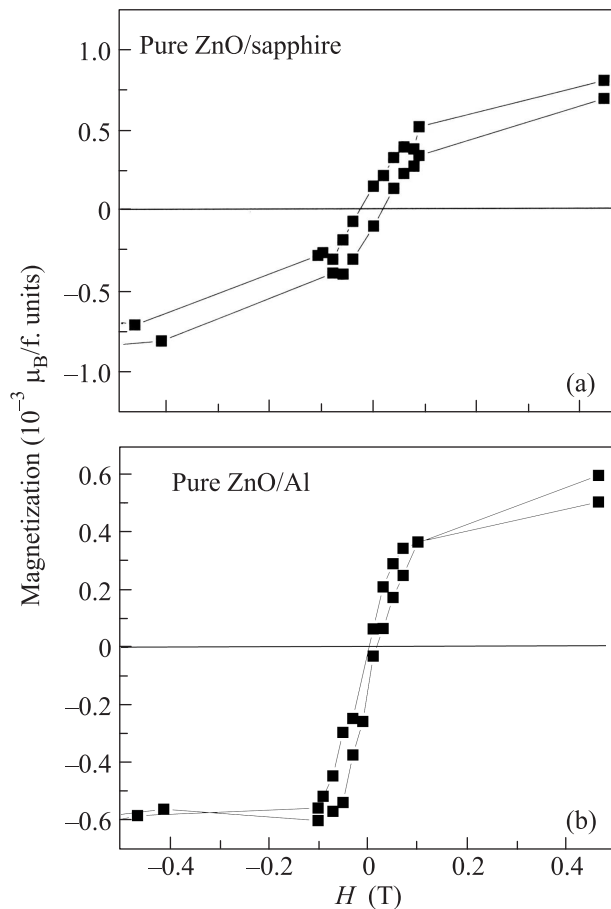


Рис. 7. Магнитный гистерезис при комнатной температуре для пленок чистого оксида цинка, нанесенных на монокристалл сапфира (a) [6], и для пленки чистого оксида цинка, нанесенной на алюминиевую фольгу (b) [6]. Приведена только увеличенная центральная часть кривых намагниченности с тем, чтобы отчетливо показать значения коэрцитивной силы

кобальта, которому свойственна лишь одна степень окисления, Co^{3+} , величина J_s остается близкой к нулю до 42 ат. % Co (рис. 8a). У железа, которое может присутствовать в оксиде цинка в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} [23–26], намагниченность насыщения вновь возрастает с ростом концентрации (рис. 8b). У марганца, которому свойственны три степени окисления, +2, +3 и +4 [27–32], J_s вначале растет, а затем вновь падает (рис. 8c). Из литературных данных известно, что доля ионов марганца и железа разной валентности в ZnO сложным образом изменяется с изменением концентрации марганца или железа [23–32]. Таким образом, нам представляется неслучайным, что чем больше разных степеней окисления у легирующих ионов, тем сложнее поведение концентрационной зависимости J_s (рис. 8).

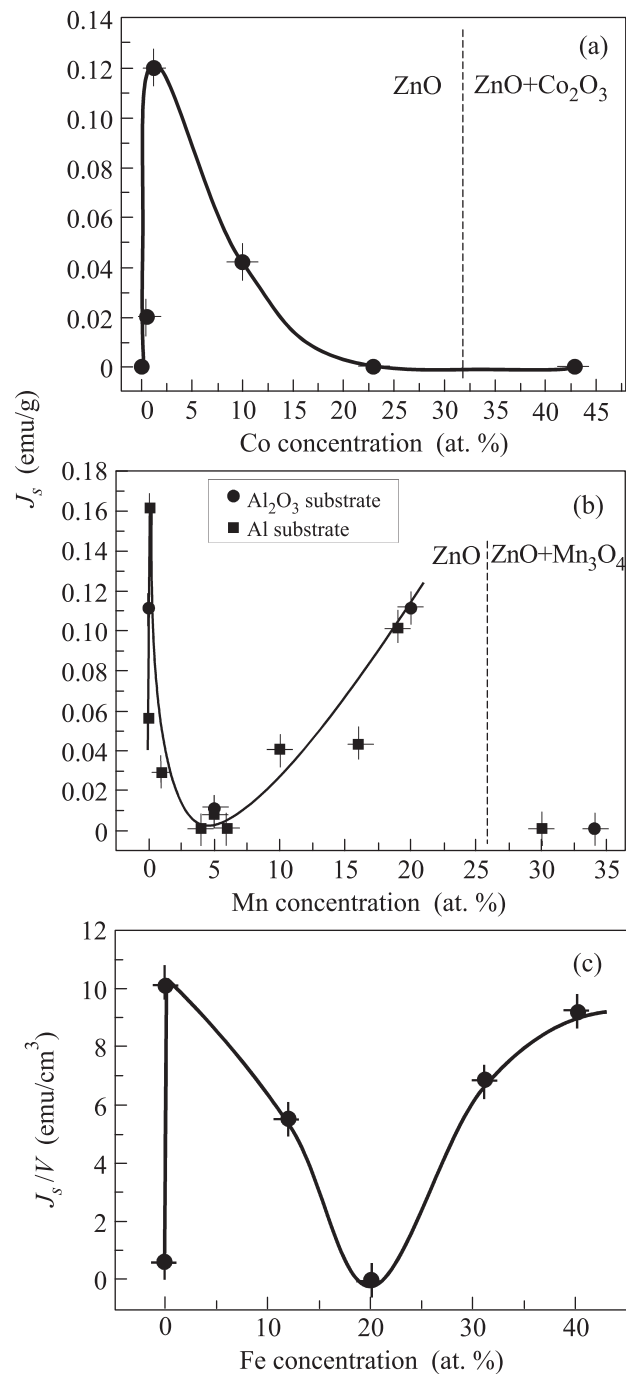


Рис. 8. Зависимости намагниченности насыщения легированных пленок оксида цинка от концентрации кобальта (a) [12], марганца (b) [7] и железа (c) [13]

Похожее немонотонное поведение намагниченности с ростом концентрации марганца, кобальта или железа наблюдалось и в нанокристаллических образцах марганца, полученных другими методами (см. ссылки в работах [7, 12, 13]). Однако минимумы и максимумы намагниченности были расположены

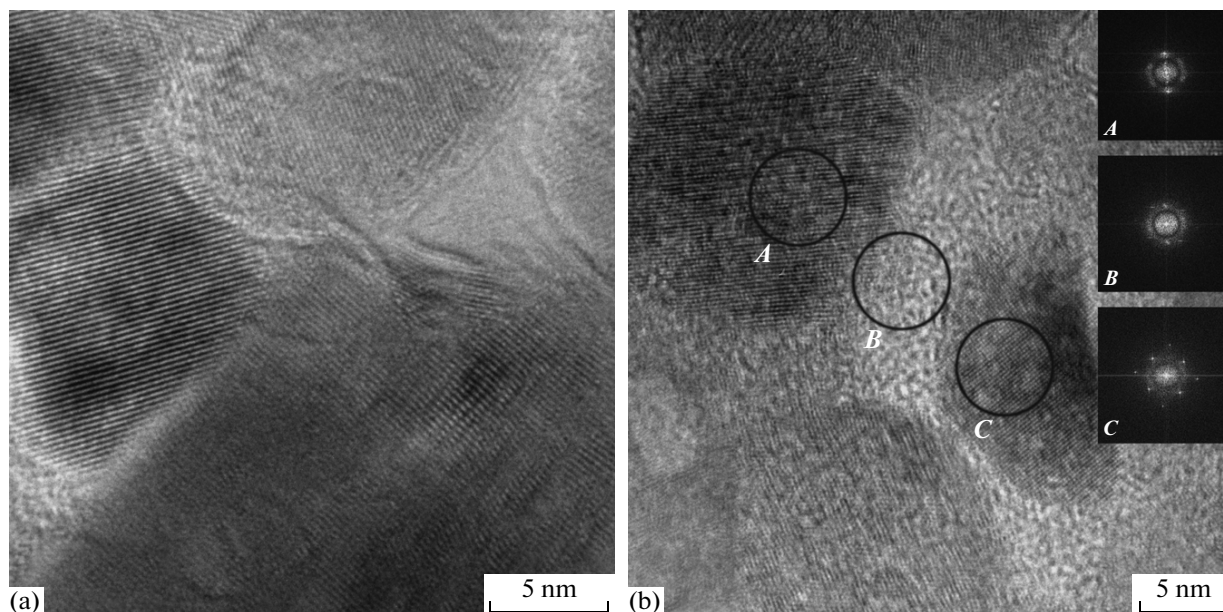


Рис. 9. Светлопольные микрофотографии пленок легированного марганцем оксида цинка, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [8]. (а) – Оксид цинка с 10 ат.% марганца. Заметны аморфные прослойки между кристаллическими нанозернами ZnO. (б) – Оксид цинка с 15 ат.% марганца. Кристаллические нанозерна ZnO окружены аморфными прослойками. На вставках показаны картины фурье-преобразования для аморфных и кристаллических участков

при других концентрациях легирующих элементов. Это можно объяснить различной топологией зернограничной сетки в данных материалах.

На рис. 9 приведены светлопольные микрофотографии пленок легированного оксида цинка с 10 ат.% Mn (рис. 9а) и с 15 ат.% Mn (рис. 9б), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [8]. Прямое разрешение решетки позволяет увидеть зерна кристаллического оксида цинка с вюрцитной решеткой. На рис. 9а хорошо прослеживается, что на границах между этими зернами расположены прослойки аморфной фазы. При увеличении концентрации марганца от 10 до 15 ат.% доля аморфной фазы возрастает. Это наглядно видно из сравнения структур на рис. 9а и б. Так, на рис. 9а одно из зерен оксида цинка с вюрцитной решеткой (в центре снимка) полностью окружено аморфной областью, богатой марганцем. Аморфные прослойки в образце с 15 ат.% Mn уже достаточно велики. Это позволило нам получить картины фурье-преобразования для аморфных и кристаллических участков. Соответствующие кристаллические зерна (слева и справа) и аморфная прослойка (в середине) отмечены на рис. 9б буквами А, В и С.

Рис. 9 наглядно демонстрирует, что происходит при постепенном добавлении марганца к нанокри-

сталлическому оксиду цинка. Часть атомов марганца попадает при легировании в кристаллическую решетку зерен и вносит вклад в смещение пиков дифракции рентгеновских лучей от областей когерентного рассеяния (зерен с вюрцитной решеткой). Другая часть атомов марганца (примерно две трети) попадает в аморфные прослойки, окружающие зерна и разделяющие их. Эти аморфные прослойки становятся все толще с ростом концентрации марганца. Количественная оценка, проведенная нами в работе [5], показывает, что при 30 ат.% Mn (когда достигается предел растворимости для размера зерен 20 нм) толщина зернограничных прослоек составляет 6–10 монослоев оксида марганца, а слоев на внешней поверхности – двух монослоев. Такая ситуация коренным образом отличается от случая однослойной адсорбции Мак Лина (на поверхности или на ГЗ).

Морфология обогащенных марганцем аморфных областей между зернами оксида цинка сильно отличается от очень однородных и равномерно тонких аморфных прослоек ГЗ-фаз предсмачивания в образцах $\text{ZnO}:\text{Bi}_2\text{O}_3$, полученных методом жидкофазного спекания [33]. Так, в образце с 15 ат.% Mn (рис. 9б) аморфные области целиком окружают одни зерна оксида цинка и лишь частично проникают между другими. Такая микроструктура очень напо-

минает морфологию двухфазных поликристаллов, в которых вторая фаза полностью смачивает одни границы и частично другие.

Из экспериментов на металлических сплавах хорошо известно, что распределение границ зерен по разориентациям и ориентациям существенно изменяет свойства поликристаллов. Мы сравнили магнитные свойства нанокристаллических пленок оксида цинка с одним и тем же размером зерен (который был существенно ниже порогового значения), но с разным распределением границ по ориентациям и разориентациям.

На рис. 10 показаны спектры рентгеновской дифракции для тонких пленок оксида цинка, нанесен-

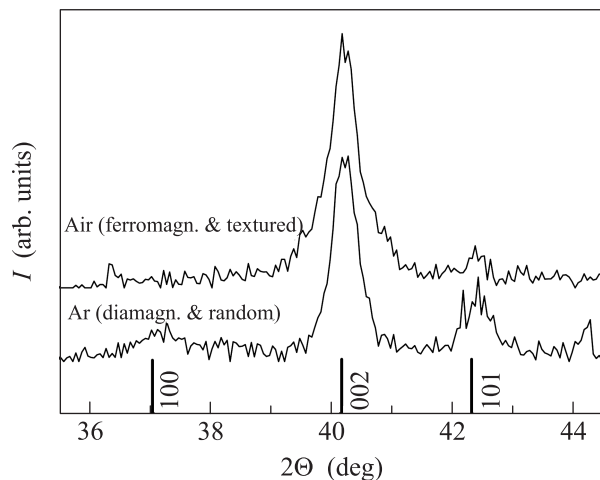


Рис. 10. Кривые дифракции рентгеновских лучей для ферромагнитной (сверху) и диамагнитной (внизу) тонких пленок оксида цинка, нанесенных на сапфировую подложку с ориентацией (102) и отожженных на воздухе (верхняя кривая) и в аргоне (нижняя кривая) [9]

ных на монокристаллы сапфира с ориентацией (102) и отожженных на воздухе (верхняя кривая) или в аргоне (нижняя кривая) [9]. Рентгеновский спектр для пленки, отожженной в аргоне, содержит три пика, которые соответствуют рефлексам 100, 002, 101 гексагональной вюрцитной решетки оксида цинка. Спектр рентгеновской дифракции от пленки, отожженной на воздухе, содержит практически только один пик, соответствующий отражению 002 от оксида цинка с гексагональной вюрцитной структурой. Это означает, что пленка, синтезированная на воздухе, обладает сильной текстурой.

На рис. 11 показаны кривые намагниченности для тонких пленок оксида цинка, отожженных на воздухе (F; ферромагнитные пленки; черные треугольники) и в аргоне (D; диамагнитные пленки; черные кружки) [9]. Черные треугольники соответствуют кривой намагниченности, полученной после вычитания вклада чистой сапфировой подложки

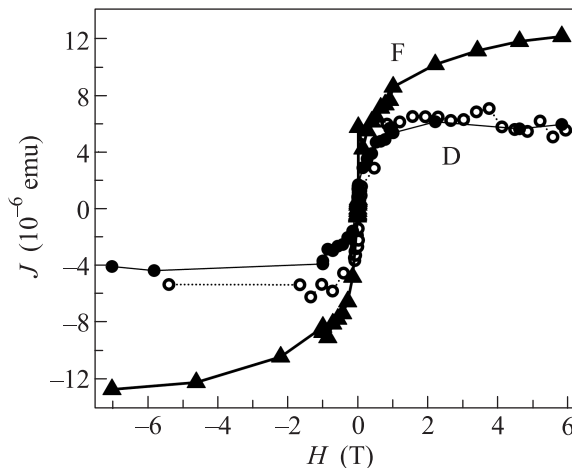


Рис. 11. Кривые намагниченности для тонких пленок оксида цинка, отожженных на воздухе (F; ферромагнитные пленки; черные треугольники) и в аргоне (D; диамагнитные пленки; черные кружки) [9]. Черные треугольники соответствуют кривой намагниченности, полученной после вычитания вклада чистой сапфировой подложки

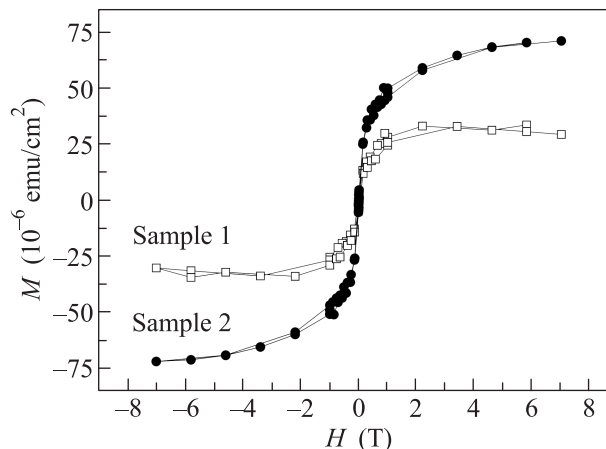


Рис. 12. Кривые намагничивания $M(H)$ при комнатной температуре для тонких пленок оксида цинка: светлые квадраты – образец 1, черные кружки – образец 2. Намагниченность измерена вместе с сапфировой подложкой [10]

вклада чистой сапфировой подложки. Пленка, отожженная на воздухе, обладает явными ферромагнитными свойствами с намагниченностью насыщения около $12 \cdot 10^{-6}$ эму (при приложенных полях выше 6 Т). Пленка, отожженная в аргоне, не обладает ферромагнитным поведением и остается диамагнитной. Светлыми кружками показана намагниченность пленки оксида цинка, отожженной на воздухе, после вычитания диамагнитного вклада подложки. (Ферромагнетизм подложки определяется остаточными ферромагнитными примесями.) Сравнение этих двух кривых (темные и светлые кружки) по-

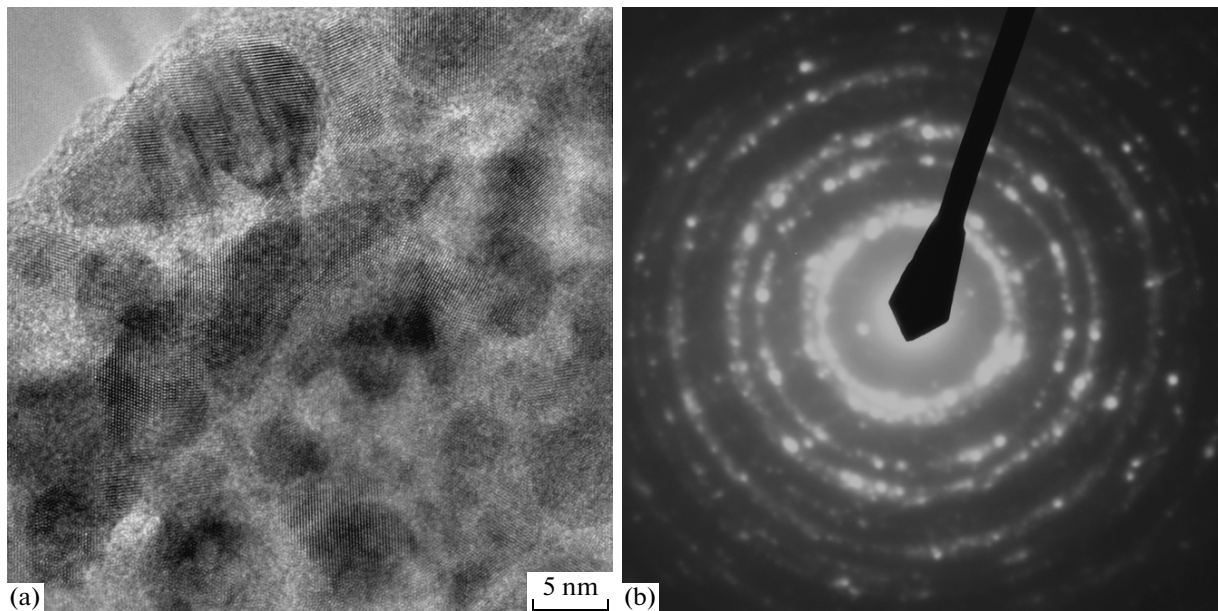


Рис. 13. (а) – Светлопольное электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения пленки оксида цинка, отожженной в аргоне при 650°C в течение 0.5 ч (образец 1). Видны кристаллические зерна оксида цинка, отделенные друг от друга тонкой (2–5 нм) аморфной пленкой. (b) – Картина электронной дифракции. Видны отражения для вюрцитной фазы оксида цинка и слабое гало аморфной фазы [11]

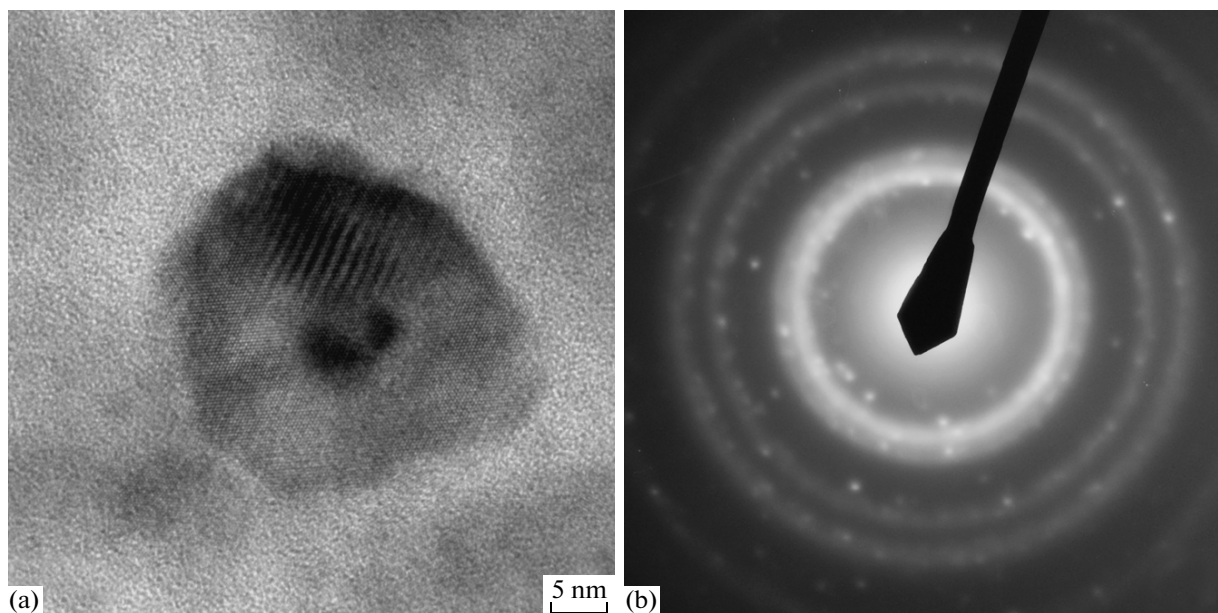


Рис. 14. (а) – Светлопольное электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения пленки оксида цинка, отожженной в аргоне при 550°C в течение 24 ч (образец 2). Кристаллические зерна оксида цинка с вюрцитной структурой окружены широкими аморфными прослойками. (b) – Картина дифракции электронов. Видны отражения от вюрцитной решетки и сильное гало аморфной фазы [11]

казывает, что пленка оксида цинка, отожженная в аргоне, практически не обладает никаким дополни-

тельным ферромагнетизмом по сравнению с подложкой.

Сравнение рис. 10 и 11 показывает, что пленка оксида цинка с сильной текстурой обладает ферромагнитными свойствами, а нетекстурированная (или слабо текстурированная) пленка остается диамагнитной. Данные результаты демонстрируют, что ферромагнитное поведение оксида цинка определяет не только удельная площадь границ зерен в единице объема нанокристаллических пленок. Даже если размер зерен существенно ниже критического значения, необходимого для наблюдения ферромагнетизма в чистом оксиде цинка, ферромагнитное поведение зависит и от того, текстурирована ли пленка. Таким образом, ферромагнетизм оксида цинка зависит не только от наличия границ зерен, но и от их структуры.

Кроме того, были исследованы пленки нелегированного оксида цинка, полученные термическим пиролизом из бутаноатных прекурсоров в атмосфере аргона при 650°C в течение 0.5 ч (образец 1) и при 550°C в течение 24 ч (образец 2) [10]. Толщина этих пленок составила 690 и 370 нм соответственно. На рис. 12 приведены кривые намагничивания $M(H)$ для указанных пленок. Намагниченность здесь измерена вместе с сапфировой подложкой. Значения намагниченности приведены к одной и той же площади пленок и даны в единицах $\text{эмю}/\text{см}^2$. Хорошо видно, что образец 2 обладает сильнее выраженными ферромагнитными свойствами.

На рис. 13 приведено светлопольное электронно-микроскопическое изображение высокого разрешения пленки оксида цинка, отожженной в аргоне при 650°C в течение 0.5 ч (образец 1) [11]. Данный образец обнаруживает очень слабый ферромагнетизм с $M_s(1) = 27 \cdot 10^{-6} \text{эмю}/\text{см}^2$ (рис. 12а). На микрофотографии отчетливо видны кристаллические зерна оксида цинка, отделенные друг от друга тонкой (2–5 нм) аморфной пленкой. Картина электронной дифракции для этого образца содержит отражение для вюрцитной фазы оксида цинка и слабое гало аморфной фазы (рис. 13b). На рис. 14а показана микроструктура пленки оксида цинка, отожженной в аргоне при 550°C в течение 24 ч (образец 2). Эта пленка обладает ферромагнитными свойствами с намагниченностью насыщения $M_s(2) = 75 \cdot 10^{-6} \text{эмю}/\text{см}^2$ (рис. 12а). На снимке отчетливо видно, что кристаллические зерна оксида цинка с вюрцитной структурой окружены широкими аморфными прослойками. Картина дифракции электронов (рис. 14b) содержит отражения от вюрцитной решетки и сильное гало аморфной фазы.

Таким образом, намагниченность насыщения ферромагнитных образцов оксида цинка отчет-

ливо возрастает с увеличением доли аморфной фазы между кристаллическими зернами оксида цинка. Намагниченность насыщения в легированных нанокристаллических образцах оксида цинка, изготовленных разными методами, зависит от концентрации марганца [7], кобальта [12] и железа [13] по-разному. По всей вероятности, ферромагнетизм в оксиде цинка вызван не просто неоднородно распределенными дефектами кристаллической решетки. Более того, для появления ферромагнитных свойств в чистом оксиде цинка необходимы правильное сочетание и топология взаимно проникающих кристаллических и аморфных фаз.

В заключение следует отметить, что границы зерен не только приводят к смещению линий предела растворимости при уменьшении размера зерен в оксиде цинка, но и служат причиной его ферромагнитного поведения. При этом важны не только высокая удельная плотность границ зерен (их количество), но и структура ГЗ, а также распределение границ по ориентациям и разориентациям (их качество).

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (проект # 10-02-00086) за финансовую поддержку работы.

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura et al., *Science* **287**, 1019 (2000).
2. T. Dietl, *Nature Mater.* **9**, 965 (2010).
3. B. Straumal, A. Mazilkin, P. Straumal et al., *Int. J. Nanomanufact.* **2**, 253 (2008).
4. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al., *Acta Mater.* **56**, 6246 (2008).
5. B. B. Straumal, B. Baretzky, A. A. Mazilkin et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 1963 (2009).
6. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al., *Phys. Rev. B* **79**, 205206 (2009).
7. B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin et al., *J. Appl. Phys.* **108**, 073923 (2010).
8. B. B. Straumal, A. A. Myatiev, P. B. Straumal et al., *JETP Lett.* **92**, 396 (2010).
9. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al., *fPhys. Stat. Sol. B* **248**, 581 (2011).
10. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al., *Thin Solid Films* **520**, 1192 (2011).
11. B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin et al., *Mater. Lett.* **71**, 21 (2012).
12. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al., *Phil. Mag.* **93**, (2013); DOI:10.1080/14786435.2012.736693
13. B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin et al., *Beilstein J. Nanotechnol.* **4** (2013) (in press).
14. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford: Clarendon Press, 1957.

15. M. L. Trudeau, J. Y. Huot, and R. Schulz, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2764 (1991).
16. K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue et al., *J. Appl. Phys.* **70**, 6232 (1991).
17. V. Heera, K.N. Madhusoodanan, W. Skorupa et al., *J. Appl. Phys.* **99**, 123716 (2006).
18. B.B. Straumal, S.V. Dobatkin, A.O. Rodin et al., *Adv. Eng. Mater.* **13**, 463 (2011).
19. C. Lemier, and J. Weissmuller, *Acta Mater.* **55**, 1241 (2007).
20. A. Rizea, D. Chirlesan, C. Petot et al., *Solid State Ionics* **146**, 341 (2002).
21. D.F. Wang, S.Y. Park, H.W. Lee et al., *Phys. Stat. Sol. A* **204**, 4029 (2007).
22. N. Gopalakrishnan, J. Elanchezhiyan, K.P. Bhuvana et al., *Scr. Mater.* **58**, 930 (2008).
23. H. Liu, J. Yang, Y. Zhang et al., *Phys.: Condens. Matter* **21**, 145803 (2009).
24. P. Wu, G. Saraf, Y. Lu et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 012508 (2006).
25. Y. Lin, D. Jiang, F. Lin et al., *J. Alloys Comp.* **436**, 30 (2007).
26. D. Karmakar, S.K. Mandal, R.M. Kadam et al., *Phys. Rev. B* **75**, 144404 (2007).
27. C.J. Cong and K.L. Zhang, *Phys. Stat. Sol. A* **243**, 2764 (2006).
28. P. Thakur, K.H. Chae, J.-Y. Kim et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162503 (2007).
29. P. Abbamonte, L. Venama, A. Rusydi et al., *Science* **297**, 581 (2002).
30. E. Pellegrin, N. Nucker, J. Fink et al., *Phys. Rev. B* **47**, 3354 (1993).
31. K. Asokan, J.C. Jan, K.V.R. Rao et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 3791 (2004).
32. J.-H. Guo, A. Gupta, P. Sharma et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 172202 (2007).
33. H. Wang and Y.-M. Chiang, *J. Amer. Ceram. Soc.* **81**, 89 (1998).