

ОСОБЕННОСТИ РАССЕЯНИЯ ФОНОНОВ ТЕПЛОВЫХ ЧАСТОТ И ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ ZnO

Ю. Л. Копылов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов*

*Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук
125009, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 февраля 2014 г.

Исследовано рассеяние фононов тепловых частот ($T = 2.3\text{--}3.8$ К) в образцах монокристалла ZnO и керамике состава $97.5\text{ZnO} + 0.5\text{V}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.5\text{MnO}_2 + 1\text{Sb}_2\text{O}_3$ (мол. %). Установлено, что транспортные характеристики фононов тепловых частот в области гелиевых температур определяются наличием ионов Co^{2+} в кристаллитах ZnO. Предложена модель транспорта фононов в керамике с учетом электронных состояний кобальта. Оценена энергия соответствующего уровня $\Delta \approx 5$ К, обнаружено проявление ферромагнитного эффекта.

DOI: 10.7868/S0044451014090156

1. ВВЕДЕНИЕ

Проявляемый в последнее время интерес к широконному полупроводнику ZnO с большим значением пьезоконстанты связан с возможностью его легирования атомами переходных металлов с целью реализации ферромагнитных свойств.

Наличие одновременно пьезоэлектрических и ферромагнитных свойств открывает, в частности, возможность управления электрическими свойствами материала с помощью магнитного поля и, наоборот, магнитными свойствами с помощью электрического поля.

В настоящее время исследования ферромагнетизма ZnO проводятся преимущественно в тонких нанокристаллических пленках, легированных атомами переходных металлов (Mn, Fe, Co), получаемых, например, методами «жидкой» химии из органических прекурсоров [1]. При этом растворимость ионов легирующей примеси в нанокристаллитах ZnO зависит от структуры и плотности межзеренных границ (МГ). В свое время на основе стандартной керамической технологии (компактирование + отжиг) была синтезирована керамика состава $97.5\text{ZnO} + 0.5\text{V}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.5\text{MnO}_2 + 1\text{Sb}_2\text{O}_3$ (мол. %), перспективы практического при-

менения которой обусловили большое количество публикаций и обзоров по исследованиям структуры, моделям нелинейной природы электрических характеристик данного материала [2, 3]. При этом за пределами исследований оставались его магнитные свойства. Керамика характеризуется системой однородных тонких межзеренных границ, в которой преобладают аморфные слои V_2O_3 толщиной не более 2 нм [4]. Межзеренные границы хорошо стабилизированы. При синтезе в области МГ оксид V_2O_3 формирует фазы, находящиеся при спекании в жидком состоянии и способствующие растворению Co и Mn в зернах ZnO [3, 5]. Синтез керамики проходит при $T = 1200\text{--}1300$ °С. Средний размер зерна $R = 10\text{--}20$ мкм. Кобальт и марганец при жидкофазном синтезе равномерно распределены в зерне и области МГ [6], что не исключает возможность проявления ферромагнитных свойств данного материала. Природа конкретных механизмов теплопроводности и теплоемкости в данной керамике, особенно в области низких (гелиевых) температур, изучена недостаточно [7]. Известно, что если исключить неупругие фонон-фононные взаимодействия (область гелиевых температур), то можно разделить вклад различных механизмов релаксации фононов и получить дополнительную информацию о влиянии даже незначительного количества легирующей примеси на теплофизические характеристики материала. Детальная изученность структуры и фазового со-

*E-mail: khazanov@clire.ru

става зерен и МГ делает образцы такой керамики удобным модельным материалом при исследовании особенностей фононного спектра и транспортных характеристик фононов тепловых частот.

Целью данной работы является анализ механизмов рассеяния фононов тепловых частот в области гелиевых температур, их связь с особенностями структуры материала в условиях, свободных от влияния потенциальных барьеров, определяющих механизм прохождения электрического тока между зернами, исследование природы ферромагнитных свойств объемных образцов керамики на основе ZnO.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте исследовались температурные зависимости транспортных характеристик слабонравновесных фононов (НФ) в режиме диффузии в интервале температур 2.2–3.8 К. Методика является развитием метода «тепловых» импульсов [8, 9]. Инжектором НФ являлась тонкая металлическая пленка (Au), нагреваемая коротким (менее 10^{-7} с) импульсом тока. Температура инжектора T_h незначительно превышала температуру термостата T_0 ; $\Delta T = T_h - T_0 < 0.1$ К, что в данном диапазоне температур гарантировало отсутствие неупругого фон-фонного взаимодействия за время наблюдения сигнала. Сигнал регистрировался широкополосным болометром на основе Sn на противоположной грани исследуемого образца. Температура термостата регулировалась откачкой паров гелия. Смещение рабочей точки болометра слабым магнитным полем позволяло получать температурные зависимости кинетических характеристик фононов, приписывая им температуру термостата с распределением по частотам, близким к планковскому. Измеряемой в эксперименте величиной являлось время прихода максимума НФ в режиме диффузии:

$$t_m(T) = L^2/2D(T), \quad D(T) = 1/3l(T)v,$$

где L — длина образца в направлении распространения НФ, D — коэффициент диффузии, l — длина свободного пробега, v — средняя по поляризациям скорость звука. Энергии НФ, соответствующие максимуму спектральной плотности планковского распределения в данном интервале температур составляли примерно 5–9 К, что соответствовало длинам волн НФ примерно 10–20 нм.

3. ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗЦОВ И ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ НФ

В экспериментах исследовались образцы оксидно-цинковой керамики состава $97.5\text{ZnO} + 0.5\text{Bi}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Co}_3\text{O}_4 + 0.5\text{MnO}_2 + 1\text{Sb}_2\text{O}_3$ (мол. %), синтезированные при температуре 1250°C (время отжига 1 ч). Размеры кристаллитов ZnO оценивались с помощью СЭМ JSM-840 фирмы Jeol. В качестве базовых были проведены измерения рассеяния НФ в монокристалле ZnO для оценки степени нестехиометрии (вакансии кислорода) в отсутствие легирования, что может само по себе являться источником ферромагнетизма [1]. Электронный характер проводимости зерен ZnO обусловлен недостатком кислорода, донорный уровень которого у дна зоны проводимости в ZnO имеет энергию примерно 0.05 эВ [10]. Концентрация электронов в зерне при гелиевой температуре составляла около 10^6 см^{-3} [11]. В условиях эксперимента энергии НФ на два порядка меньше энергии донорного уровня. При синтезе керамики добавки Co и Mn входят в зерно, образуя примеси замещения, которые могут быть эффективными центрами рассеяния фононов, уменьшая теплопроводность зерен. Оценки упругого рассеяния НФ на «дефекте масс» $\text{Zn}^{2+}-\text{Co}^{2+}$, Mn^{2+} при концентрации примеси замещения 1–2% согласно работе [12] не позволяют объяснить экспериментальные значения теплопроводности из работ [13, 14], когда уменьшение теплопроводности по отношению к керамике ZnO без примеси оксидов металлов при $T = 3$ К достигало $2 \cdot 10^2$, а при комнатной температуре — 2.5 раза.

Другим важным механизмом рассеяния НФ в керамике является рассеяние на МГ. Данный механизм рассеяния имеет резонансный характер, когда обратная величина проекции волнового вектора q соизмерима с толщиной межзеренного слоя d , что будет рассмотрено при обсуждении результатов эксперимента.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим результаты исследования образцов керамики и монокристалла ZnO. Регистрируемые сигналы для ряда температур представлены на рис. 1. В монокристалле (см. вставку на рис. 1) значение времени прихода максимума сигнала $t_m \sim 2 \cdot 10^{-6}$ с близко к времени баллистического распространения потока инжектированных фононов

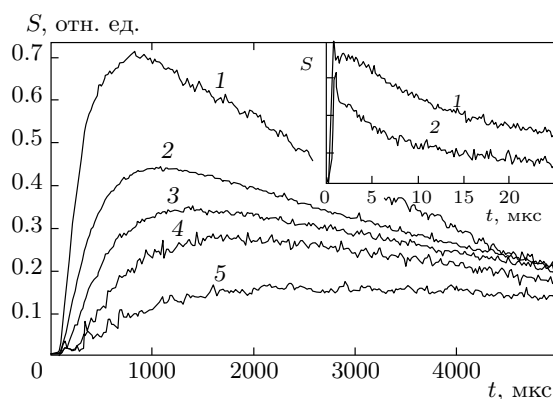


Рис. 1. Зависимость регистрируемого сигнала $S(t)$ в керамике ZnO при $L = 4.5 \cdot 10^{-2}$ см, $T = 3.8$ К (1), $T = 3.4$ К (2), $T = 3.1$ К (3), $T = 2.7$ К (4), $T = 2.3$ К (5). На вставке — монокристалл ZnO, $L = 1.2 \cdot 10^{-1}$ см, $T = 3.8$ К (1), $T = 3.4$ К (2)

$L/v \sim 0.4 \cdot 10^{-6}$. Из этого следует, что рассеяние потока фононов в монокристалле ZnO мало и определяется только остаточными неконтролируемыми дефектами. Коэффициент диффузии при $T = 3.8$ К оказывается равным $D = 3 \cdot 10^3$ см²/с и уменьшается с ростом температуры. Такая зависимость $D(T)$ характерна для упругого рэлеевского рассеяния на дефектах [15]. Длина свободного пробега инжектированных фононов в образце монокристалла $l = 3 \cdot 10^{-2}$ см.

Регистрируемые сигналы НФ в образцах керамики кардинально отличаются от данных для монокристалла (рис. 1). Коэффициент диффузии фононов в керамике оказывается очень малым: при $T = 3.8$ К составляет $D = 1$ см²/с, и его зависимость от температуры имеет другой знак, что характерно для активационного механизма рассеяния. Отметим, что для образцов из разных источников результаты совпадают с точностью в пределах менее 5%, что свидетельствует о стабильности технологии синтеза керамики в лабораторных и заводских условиях. Оценка длины свободного пробега фононов в керамике $l = 10^{-5}$ см. Такое уменьшение по отношению к чистому кристаллу ZnO коррелирует с данными по теплопроводности в работах [13, 14], но главное — это возможность прямой оценки величины длины свободного пробега по отношению к размеру зерна керамики R , которая оказывается на два порядка меньше среднего размера зерна керамики. На основании этих оценок можно полагать, что рассеяние фононов контролируется объемом зерна. Чтобы иметь представление о величине и характере

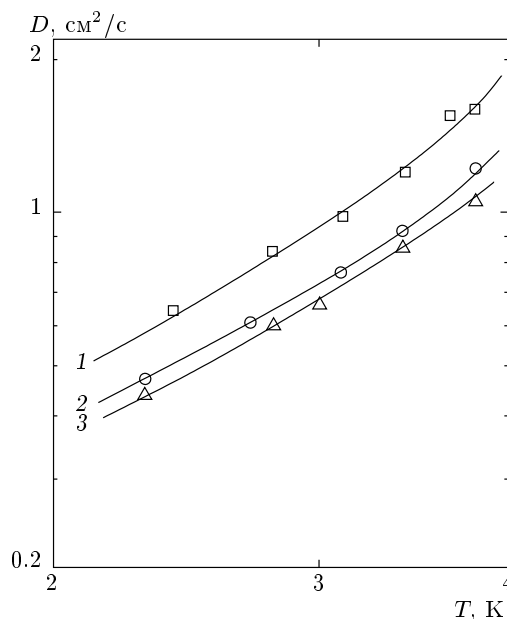


Рис. 2. Зависимости $D(T)$ для образцов керамики: 1 — ИРЭ РАН, 2 — з-д «Магнетон», 3 — расчет на основании данных из работы [13]

рассеяния НФ на межзеренных слоях (аморфная фаза Bi_2O_3) [4], оценим длину свободного пробега НФ на МГ согласно модели [16, 17], в которой рассмотрен резонансный механизм рассеяния НФ на межзеренном слое, сформированном преимущественно фазой Bi_2O_3 ($\rho_1 = 8.9$ г/см³, $v_1 = 1.23 \cdot 10^5$ см/с). При условии $l/R \geq 1$, т.е. пренебрегая рассеянием НФ в зерне, можно воспользоваться выражением $l/l_0 = f_\omega/1 - f_\omega$, где $l_0 = 0.6R$ — средняя длина свободного пробега НФ в зерне без рассеяния, f_ω — вероятность прохождения фонона через МГ в соседнее зерно, которая определяется отношением акустических импедансов материала зерна ZnO ($\rho_2 = 5.34$ г/см³, $v_2 = 3.22 \cdot 10^5$ см/с) и межзеренного слоя (см. выше) с учетом всех углов падения и прохождения НФ. Для упомянутой выше толщины межзеренного слоя $d = 2$ нм отношения акустических импедансов $\rho_1 v_1 / \rho_2 v_2 = 0.7$ и температуры $T = 3.8$ К волновой вектор фонона $q_{3.8K} = 8 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹, а значение длины свободного пробега $l_{3.8K} = 2 \cdot 10^{-3}$ см, что на два порядка больше наблюдаемого в эксперименте. Это означает, что вкладом рассеяния на МГ в общий коэффициент диффузии можно пренебречь.

Зависимости $D(T)$ для двух типов исследованной керамики представлены на рис. 2. Там же приведены значения $D(T) = K/c$, полученные из расчета на основании данных по низкотемпературной теплопроводности $K(T)$ и теплоемкости $c(T)$, при-

веденных в работе [13]. Подобный вид зависимости характерен для случая активационного механизма рассеяния НФ, когда диффузия фононов контролируется появлением в спектре электронных состояний разрешенного уровня (двухуровневые системы) с энергией, соответствующей энергиям фононов в исследуемом интервале температур [18]. Действительно, если перестроить зависимость на рис. 2 в координатах Аррениуса $\ln(D)$ и $(1/T)$, то можно получить значение энергии низкоэнергетического уровня, в возмущении которого может принять участие значительная группа инжектированных фононов $\Delta \approx 5$ К. Возможность участия фононов в электронных переходах обусловлена высоким коэффициентом электромеханической связи в кристаллитах ZnO $k_2 \approx 0.11$ [19].

В работе [20] показано, что теплопроводность монокристалла ZnS:1%Fe «катастрофически» (на 2–3 порядка величины) падает в интервале азотных и гелиевых температур. Данный факт объяснялся автором участием фононов в электронных переходах между низколежащими уровнями иона Fe^{2+} . Можно предположить, что природа найденного энергетического уровня в исследуемых образцах обусловлена наличием примеси Co в зерне (кристаллите) ZnO (ионы Mn^{2+} не имеют низкоэнергетических электронных уровней в исследуемом диапазоне энергий фононов). Наличие уровня с энергией $\Delta = 8$ К наблюдалось лишь в спектре электронных состояний ZnO:Co [21] при исследовании парамагнитного резонанса. Это несколько больше, чем найденный в данной работе уровень $\Delta = 5.2 \pm 0.3$ К. Разница может быть связана с положением иона Co^{2+} в разных матрицах — кристаллите ZnO и составе межзеренного слоя керамики. В работе [14] при исследовании низкотемпературной теплоемкости отмечалось наличие возбуждений с энергией около 7 К. Наличие уровня определяет характер низкотемпературной теплоемкости и позволяет предложить рабочую модель распространения НФ в зернах керамики ZnO, когда основная часть фононов ($h\omega \geq \Delta$) участвует в электронных переходах между уровнями с зазором $\Delta \approx 5$ К. Релаксация двухуровневых систем приводит к большим временам задержки (эффект пленения).

Таким образом, исследования кинетики фононов в области гелиевых температур в варисторной керамике ZnO показали сильное уменьшение длины свободного пробега по сравнению с монокристаллом ZnO. Наблюдаемая температурная зависимость $D(T)$ находит объяснение в модели рассеяния фононов на уровне с энергией $\Delta \approx 5$ К, связанном с

наличием в кристаллитах ионов Co^{2+} . Можно полагать, что в общем случае это многоуровневая система, которая контролирует теплопроводность и при более высокой температуре. Результаты по кинетике НФ в области гелиевых температур демонстрируют, что структурные и теплофизические характеристики материалов из различных источников практически идентичны.

5. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ОБРАЗЦОВ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ

В исследованных образцах керамики, синтезированных на основе стандартной технологии, проявление ферромагнитных свойств было обнаружено впервые.

На рис. 3 представлена зависимость намагниченности от магнитного поля в образце керамики объемом $21.6 \cdot 10^{-3}$ см³ при комнатной температуре.

В обзоре [1] наличие ферромагнитных свойств в поликристаллических наноструктурированных пленках чистого ZnO и легированного Co, Mn или Fe (0.1–40 ат. %), полученных из органических прекурсоров методом «жидкой» химии, связывается с удельной плотностью МГ, что, как следствие, ограничивает критический размер зерен, выше которого ферромагнитный эффект пропадает. Для чистого ZnO, легированного Co, Mn, критический размер зерна в пленках не превышал соответственно 0.1, 1 и 10 мкм. Показано также, что ферромагнитными свойствами обладают только хорошо текстурированные пленки. При этом увеличение намагниченности насыщения связывалось с увеличением объема аморфной фазы («зернограничная пена») в структуре межзеренных границ. Избыточность легирующей примеси в МГ по сравнению с кристаллитами ZnO достигала 2/3. С другой стороны, в исследованных объемных образцах керамики размер зерен 10–20 мкм. Наличие фазы Bi_2O_3 в области МГ формирует тонкие однородные слои толщиной менее 2 нм [4]. Примеси Co и Mn более равномерно распределены в зернах ZnO и межзеренном слое [6], что так же, как и в работе [1], не исключает влияния структуры и фазового состава МГ на проявление ферромагнитных свойств.

При всех структурных различиях объемные образцы керамики и пленочные поликристаллические структуры ZnO имеют близкие значения намагниченности и величины коэрцитивной силы.

В работе [22] в образцах ZnO:Co₃O₄ с добавками редкоземельных оксидов Pr и La, синтезированных

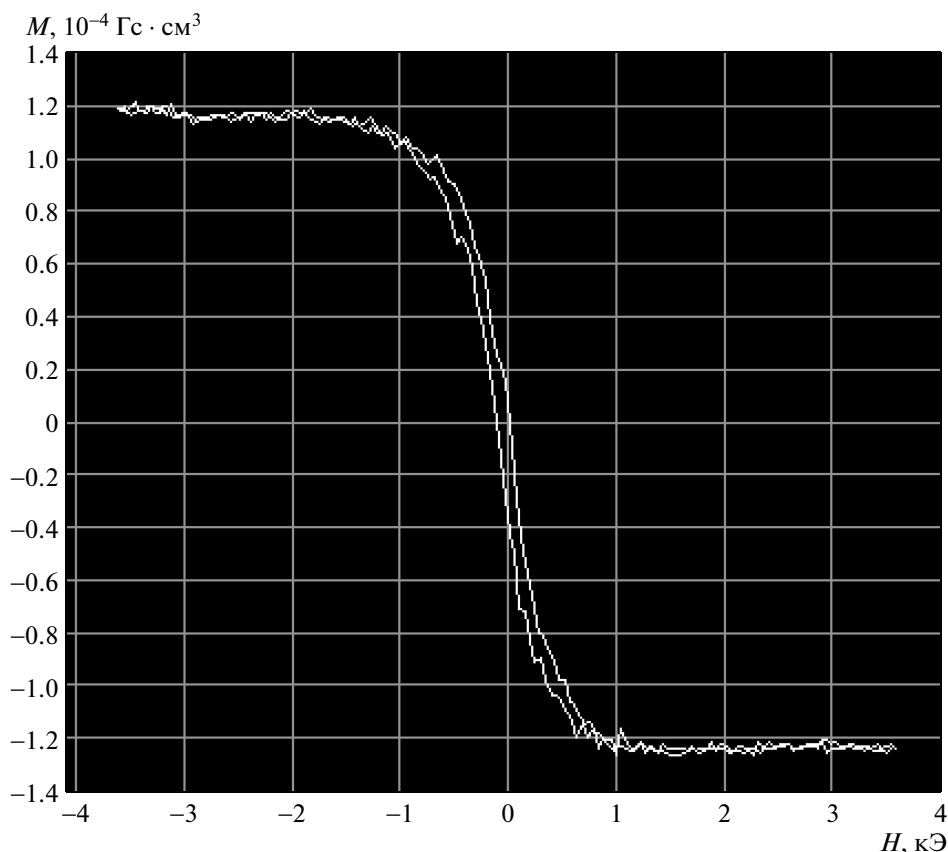


Рис. 3. Зависимость намагниченности в объемном образце керамики от магнитного поля при комнатной температуре

ных на основе керамической технологии, показано, что ионы Co^{2+} ответственны за формирование нелинейных электрических характеристик, аналогичных наблюдаемым в образцах $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$. Таким образом можно полагать, что ионы Co^{2+} определяют как электропроводность кристаллитов ZnO , так и теплофизические свойства исследованных образцов керамики.

Что касается проявления особенностей ферромагнитных свойств, то в работе [23] при исследовании поликристаллических пленок $\text{ZnO}:\text{Co},\text{Li}$, полученных золь-гель-методом при контроле отсутствия металлических кластеров Co , было показано, что наблюдавшийся ферромагнитный эффект связан с взаимозаменением ионов Zn^{2+} и Co^{2+} в решетке кристаллитов ZnO . При этом легирование Li демонстрировало только парамагнитное поведение образцов, но в сочетании с Co увеличивало намагниченность насыщения с 7.1 до 9.5 Гс. В работе [24] в экспериментах, проводимых

на нанодисперсных структурах $\text{ZnO}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$; $\text{ZnO}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$; $\text{ZnO}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$, полученных золь-гель-методом, было показано, что одновременное легирование двумя ионами (Co^{2+} и Fe^{3+}) увеличивает проявление ферромагнитных свойств кристаллитов в несколько раз.

Наличие ферромагнетизма в исследованных образцах керамики ZnO указывает на возможность синтеза объемных образцов со свойствами мультиферроика на основе стандартной керамической технологии.

Авторы благодарны сотрудникам ИРЭ им. В. А. Котельникова РАН Н. И. Ползиковой за интерес к работе и полезные замечания и А. Л. Власюку за измерения ферромагнитных свойств образцов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 13-07-01006, 13-07-12416) и Гранта Президента РФ (НШ-4841.2014.9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова, А. А. Мазилкин, Г. Шютц, Э. Гериш, Б. Барецки, П. Б. Страумал, Письма в ЖЭТФ **97**, 415 (2013).
2. P. M. Verghese and D. R. Clarke, J. Appl. Phys. **87**, 4430 (2000).
3. А. И. Ивон, Неорг. матер. **36**, 1272 (2000).
4. E. Olsson and G. L. Dunlop, J. Appl. Phys. **66**, 3666 (1989).
5. К. Окадзаки, *Теория керамических диэлектриков*, Энергия, Москва (1976).
6. А. Б. Глот, Неорг. мат. **24**, 1231 (1988).
7. T. K. Gupta, J. Amer. Ceram. Soc. **73**, 1817 (1990).
8. А. Г. Козорезов, С. Н. Иванов, Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, ЖЭТФ **102**, 600 (1992).
9. С. Н. Иванов, Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, ЖЭТФ **99**, 1311 (1991).
10. U. Schwing and B. Hoffmann, J. Appl. Phys. **57**, 5372 (1985).
11. Lionell M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys. **49**, 6142 (1978).
12. S. N. Ivanov, E. N. Khazanov, T. Paszkiewicz et al., Z. Phys. B **99**, 535 (1996).
13. W. N. Lawless and T. K. Gupta, J. Appl. Phys. **60**, 607 (1986).
14. W. N. Lawless, C. F. Clark, B. R. Patton, and F. S. Khan, J. Appl. Phys. **84**, 4223 (1988).
15. P. Y. Efitsenko, E. N. Khazanov, S. N. Ivanov, V. V. Medved, and E. V. Tcharnaya, Phys. Lett. A **147**, 135 (1990).
16. Yu. N. Barabanenkov, S. N. Ivanov, A. V. Taranov, E. N. Khazanov, and V. V. Ivanov, Physica B: Cond. Matter **316**, 269 (2002).
17. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, О. Л. Хасанов, ЖЭТФ **129**, 131 (2006).
18. В. В. Иванов, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, ЖЭТФ **137**, 41 (2010).
19. А. И. Морозов, В. В. Проклов, Б. А. Станковский, *Пьезоэлектрические акустические преобразователи*, Радио и связь, Москва (1981).
20. G. A. Slack, Phys. Rev. B **6**, 3791 (1972).
21. T. L. Estle and M. De Wit Bu, Amer. Phys. Soc. **6**, 445 (1961).
22. Kazuo Mukae, Kouichi Tsuda, and Ikuo Nagasava, J. Appl. Phys. **16**, 1361 (1977).
23. Yuan-Hua Lin, Minghao Ying, Ming Li, Xiaohui Wang, and Ce-Wen Nan, Appl. Phys. Lett. **90**, 222110 (2007).
24. J. J. Beltran, J. A. Osorio, C. A. Barrero, C. B. Hanna, and A. Punnoose, J. Appl. Phys. **113**, 17C308 (2013).