РАДИОТЕХНИКА И ЭЛЕКТРОНИКА, 2017, том 62, № 4, с. 382–385

РАДИОФИЗИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ И ПЛАЗМЕ

УДК 538.955;538.953

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НЕЛЕГИРОВАННОГО МОНОКРИСТАЛЛА ZnO

© 2017 г. Е. Н. Хазанов[1, *], А. В. Таранов[1, **], Е. И. Саламатов[2], Е. В. Шевченко[3], Е. В. Чарная[3]

[1]*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Российская Федерация, 125009 Москва, ул. Моховая, 11 стр. 7*

[2]*Физико-технический институт УрО РАН, Российская Федерация, 426000 Ижевск, ул. Кирова, 132*

[3]*Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 198504 Санкт-Петербург, Старый Петергоф, ул. Ульяновская, 3*

**E-mail: e_khazanov@mail.ru*

***E-mail: taranov@cplire.ru*

Поступила в редакцию 13.01.2016 г.

Представлены результаты исследования структуры и магнитных свойств нелегированного монокристалла и слаболегированной поликристаллической керамики оксида цинка. Оценена степень дефектности монокристалла. Показано, что наличие вакансий и атомов цинка в междоузлиях кристаллической решетки с концентрацией $n \approx 10^{-21}$ см$^{-3}$ не приводит к появлению ферромагнитных свойств в исследованных образцах.

DOI: 10.7868/S0033849417040106

ВВЕДЕНИЕ

Оксид цинка ZnO – прозрачный широкозонный полупроводник, являющийся также эффективным пьезоэлектриком, давно и широко используется в акустических и акустоэлектронных устройствах. Значительный интерес, проявляемый в последние годы к исследованиям высокотемпературного ферромагнетизма (ВФМ) в ZnO связан с возможностью его применения в качестве материала, обладающего мультиферроидными свойствами.

Основной объем экспериментальных исследований, как следует, например, из обзора [1], выполнен на гранулированных пленках ZnO, синтезированных методом “мокрой химии” и легированных Mn, Co, Fe. Было показано, что намагниченность насыщения возрастала с увеличением доли аморфной фазы в области межзеренных границ (МГ). Полученные результаты свидетельствовали о связи ферромагнитных свойств с удельной площадью МГ. Образцы обладали свойствами ВФМ лишь в том случае, если удельная площадь границ превышала некоторое пороговое значение. Так, в случае легированиия Co, Mn пороговый размер зерен (кристаллитов) составлял $R \leq 1$ мкм, а при легировании Fe был равен $R \leq 40$ мкм. При этом относительное содержание примеси в области МГ превышало их содержание в зерне и росло по мере увеличения степени легирования [2]. В работе [3] при исследовании объемных образцов керамики состава ZnO + 1 мол. % (Co + Mn), синтезированных методом жидкофазного спекания при T = 1200...1300°C с иной морфологией МГ, ВФМ наблюдали при размере зерен $R \gg 10$ мкм и, соответственно, малой удельной площади МГ. Это позволило связать ВФМ с наличием примесных атомов преимущественно в структуре зерен.

Однако ВФМ наблюдается и в нелегированных наноструктурированных пленках, при этом пороговый размер зерна не превышает десятков нанометров, что, по мнению авторов [1], связано с дефектами и особенностями структуры в области МГ.

В последнее время выполнен ряд работ по исследованию ВФМ в наноструктурированных нелегированных пленках ZnO (см., например, [4–6]) и нитевидных структурах [7]. В этих работах, так же как и в обзоре [8], наличие ВФМ связывали с наличием дефектов структуры кристаллической решетки (вакансии кислорода и цинка). Однако в связи с противоречивостью имеющихся экспериментальных данных, причины возникновения ВФМ в нелегированном ZnO до настоящего времени находятся в стадии активного обсуждения. В экспериментальных работах при анализе природы наблюдаемого ВФМ, как правило, ис-

пользуется последовательный отжиг образцов, который приводит не только к изменению количества вакансий, но и росту среднего размера зерна, что может существенно менять структуру и удельную площадь МГ. Авторы работ [4–7] объясняют уменьшение количества вакансий ослаблением магнитных свойств исследуемых структур, т.е. указывают на связь ВФМ с дефектами структуры кристаллической решетки зерен, но и не исключают роли МГ. Исследование особенностей структуры МГ в наноструктурированных пленках ZnO получило свое развитие в работе [9].

В то же время в ряде теоретических работ (см., например, [10]), рассмотрено влияние дефектов решетки (вакансий кислорода, цинка, атомов цинка в междоузлиях) и комплексных дефектов (комбинации водорода и вакансий цинка) на формирование ВФМ ZnO. Результаты [10] указывают на возможную связь ВФМ с “природными” дефектами кристаллической структуры в монокристаллах ZnO. С этой точки зрения имеет смысл провести комплексные исследования характера дефектов структуры кристаллической решетки и магнитных свойств нелегированного монокристалла ZnO, что и является целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены исследования характера природных дефектов нелегированного монокристалла ZnO и их влияния на появления ВФМ. С этой целью были исследованы:

1) температурные зависимости теплоемкости при наличии (B = 0.2 Тл) и отсутствии (B = 0) магнитного поля в интервале температур T = 1.8...300 K;

2) температурные зависимости коэффициента диффузии фононов тепловых частот в области гелиевых температур;

3) температурные зависимости магнитного момента образца в интервале T = 0...300 K при B = = 0.2 Тл;

4) зависимость магнитного момента от магнитного поля в интервале B = 0...7 Тл при комнатной температуре.

Теплоемкость. На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости в монокристалле ZnO при отсутствии магнитного поля и его наличии (B = 0.2 Тл). Указанное значение поля соответствует началу области насыщения в пленочных структурах ZnO. Как видно из рисунка, влияние магнитного поля на теплоемкость отсутствует (зависимости практически совпали), что свидетельствует о немагнитной природе дефектов структуры кристаллической решетки.

Характер приведенной зависимости $C(T)$ практически аналогичен наблюдаемой ранее в работе [11]. Отклонение от дебаевской зависимости в области гелиевых температур связано с наличием низкоэнергетических двухуровневых систем (дефектами типа Шоттки), а в области T > 30 K – со вкладом эйнштейновских осцилляторов (оптических фононов). Оценки на основе анализа зависимости $C(T)$ в соответствии с подходом, изложенным в [11], дают для дефектов Шоттки с энергией перехода 0.87 × 10^{-5} эВ величину концентрации $n \approx 10^{20}$ см$^{-3}$, а для температуры Дебая – θ = 462 K.

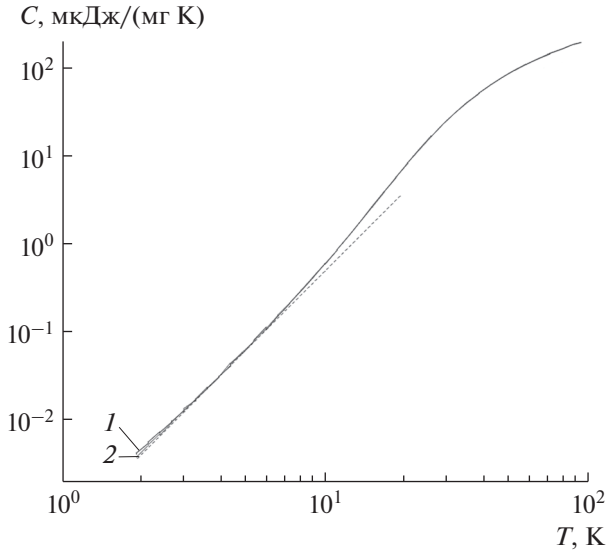

Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости при наличии (B = 0.2 Тл) (кривая *1*) и отсутствии (B = 0) (кривая *2*) магнитного поля. Эти кривые практически совпадают во всем диапазоне температур. Пунктирная линия $-C \propto T^3$ (закон Дебая).

Фононная спектроскопия. Для оценки характера и степени дефектности кристаллической решетки образцов монокристалла ZnO анализировали транспортные характеристики слабо неравновесных фононов (НФ) в режиме диффузии в области гелиевых температур. В данной области температур можно пренебречь неупругим фонон-фононным взаимодействием. При этом кинетические характеристики НФ определяются дефектами кристаллической решетки, характерными для материалов, синтезируемых при высоких температурах, в данном случае вакансиями кислорода, цинка и наличием атомов Zn в междоузлиях кристаллической решетки.

Инжектором НФ являлась тонкая металлическая пленка Au, нагреваемая коротким (<10^{-7} с) импульсом тока. Температура инжектора T_h незначительно превышала температуру термостата T_0; $\Delta T = T_h - T_0 < 0.1$ K. Сигнал регистрировали широкополосным болометром на основе Sn на противоположной грани исследуемого образца. В

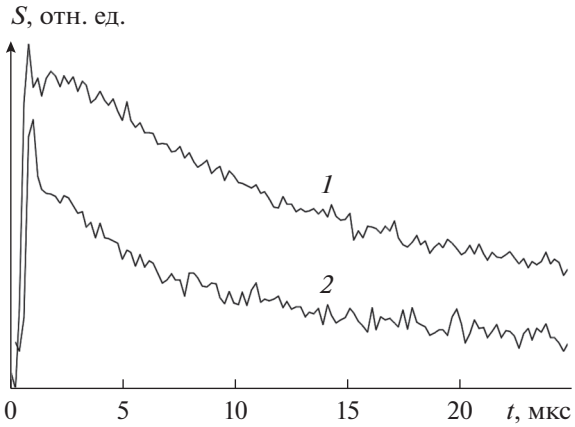

Рис. 2. Зависимость регистрируемого сигнала $S(t)$ в монокристалле ZnO длиной $L = 0.12$ см при температурах $T = 3.8$ K (кривая *1*); $T = 3.4$ K (кривая *2*).

эксперименте измеряли время прихода максимума сигнала НФ режиме диффузии: $t_m(T) = L^2/2D(T)$; $D(T) = (1/3)l(T)v$, где L – длина образца в направлении распространения НФ, $D(T)$ – коэффициент диффузии, $l(T)$ – длина свободного пробега, v – усредненная по поляризациям скорость звука.

Длины свободного пробега фононов в структурно совершенных монокристаллах, как правило, составляют доли сантиметров. В исследуемом монокристалле значение времени прихода максимума сигнала НФ при $T = 3.8$ K равнялось $t_m \sim 2 \times 10^{-6}$ с (см. рис. 2), что соответствует коэффициенту диффузии $D = 3 \times 10^3$ см^2/с и длине свободного пробега $l = 3 \times 10^{-2}$ см при скорости $v = 3.22 \times 10^5$ см/с. При повышении температуры длина свободного пробега и, следовательно, коэффициент диффузии уменьшаются с ростом температуры. Такая зависимость $D(T)$ характерна для упругого рэлеевского рассеяния фононов на дефектах. Среднюю концентрацию дефектов в монокристалле оценивали по формуле (14) из работы [12]. Отметим, что данная оценка количества дефектов относится в основном к атомам цинка, так как их масса в четыре раза превосходит массу атомов кислорода. Полученное значение $n \approx 10^{21}$ см$^{-3}$ согласуется с концентрацией атомов цинка в междоузлиях, полученной в работе [11] данных по теплоемкости.

Магнитные свойства. На рис. 3 приведены температурные зависимости магнитного момента в монокристалле ZnO при значениях магнитного поля $B = 0$ и 0.2 Тл. На рис. 4 показана зависимость магнитного момента монокристалла ZnO с концентрацией природных дефектов кристаллической решетки $n \approx 10^{21}$ см$^{-3}$ от величины поля B, которая свидетельствует о типичном диамагнитном поведении.

Помимо монокристаллов в экспериментах исследовали образцы слаболегированной оксидно-цинковой керамики состава ZnO + 1 мол. % (Co + Mn), синтезированные при температуре 1250°C (время отжига 1 ч), и образцы промышленной керамики того же состава. Результаты измерений магнитного момента этих образцов представлены на рис. 5.

Указанные образцы характеризуются системой однородных тонких хорошо стабилизированных МГ толщиной ≤2 нм [13]. При синтезе ке-

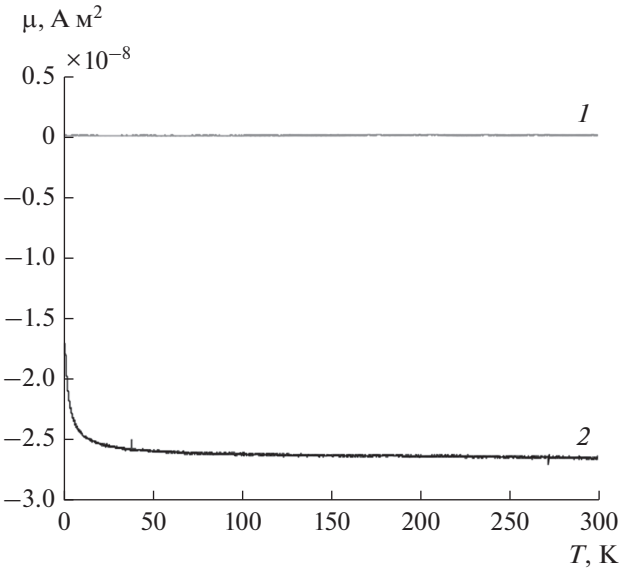

Рис. 3. Температурные зависимости магнитного момента $\mu(T)$ при $B = 0$ (кривая *1*) и $B = 0.2$ Тл (кривая *2*).

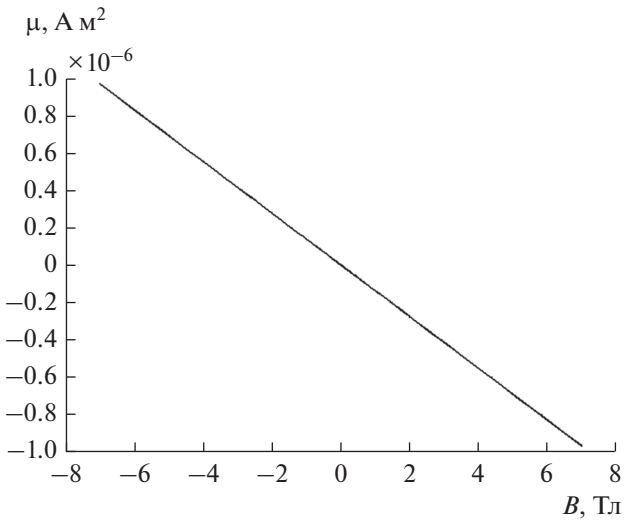

Рис. 4. Зависимость магнитного момента в образцах монокристалла ZnO от магнитного поля при $T = 300$ K.

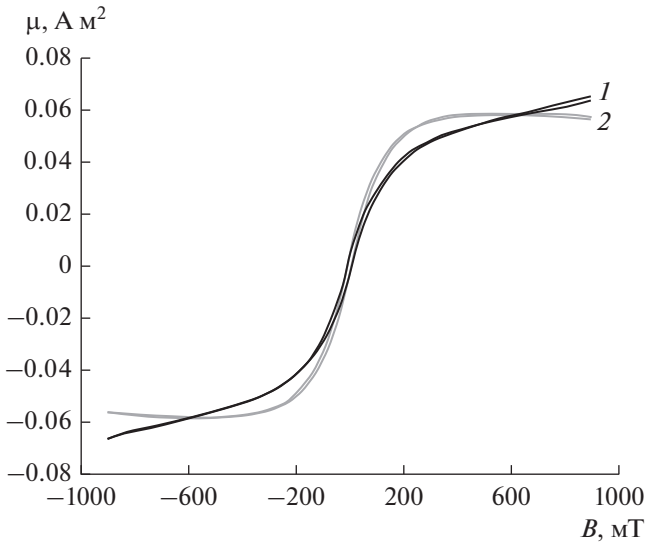

Рис. 5. Зависимость магнитного момента в образцах керамики ZnO от магнитного поля. Кривая *1* – образец промышленной варисторной керамики; кривая *2* – лабораторный образец.

рамики оксид Bi_2O_3 формирует фазы, находящиеся при спекании в жидком состоянии и способствующие, как упомянуто выше, равномерному растворению Co и Mn в зернах ZnO [14–16]. Оценка по магнитному моменту в области насыщения (см. рис. 5) дает значение концентрации магнитных диполей, близкое к суммарной концентрации атомов Co и Mn.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что “природные” дефекты кристаллической решетки исследуемого образца монокристалла ZnO, связанные с вакансиями и наличием атомов Zn в междоузлиях при концентрации 10^{-21} см$^{-3}$, не могут служить причиной возникновения ферромагнитных свойств образца.

Измерения теплоемкости и магнитных свойств были выполнены на оборудовании ресурсного центра “Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники” Санкт-Петербургского государственного университета.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 13-07-12416, № 15-07-02563156).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Страумал Б.Б., Протасова С.Г., Мазилкин А.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. № 6. С. 415.
2. *Straumal B., Baretzky B., Mazilkin A. et al.* // J. Europ. Ceramic Soc. 2009. V. 29. № 10. P. 1963.
3. *Копылов Ю.Л., Таранов А.В., Хазанов Е.Н.* // ЖЭТФ. 2014. Т. 146. № 3(9). С. 557.
4. *Yongzhe Zhang, Erqing Xie* // Appl. Phys. A. 2010. V. 99. № 4. P. 955.
5. *Xiaoyong Xu, Chunxiang Xu, Jun Dai et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 15. P. 8813.
6. *Xiaoyong Xu, Chunxiang Xu, Guofeng Chen et al.* // Europ. Phys. Lett. 2013. V. 101. № 2. P. 27009.
7. *Das A.K., Kar M., Srinivasan A.* // Physica B. 2014. V. 448. P. 112.
8. *Dietl T.* // Nature Mater. 2010. V. 9. № 12. P. 965.
9. *Tietze T., Audehm P., Chen Yu-C. et al.* // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 8871.
10. *Chengxiao Peng, Yong Liang, Kefan Wang et al.* // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. № 17. P. 9709.
11. *Lawless W.N., Gupta T.K.* // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. № 2. P. 607.
12. *Ivanov S.N., Khazanov E.N., Paszkiewicz T. et al.* // Zeitschrift für Physik B. 1995. V. 99. № 4. P. 535.
13. *Olsson E., Dunlop G.L.* // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. № 8. P. 3666.
14. *Ивон А.И.* // Неорганические материалы. 2000. Т. 36. № 10. С. 1272.
15. *Окадзаки К.* Теория керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976.
16. *Глот А.Б.* // Неорганические материалы. 1988. Т. 24. № 7. С. 1231.