



УДК 539.2

ПОЛУЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ZnO : Li, Fe PREPARATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF ZnO : Li, Fe

В.С. Захвалинский ¹, М.Н. Захвалинская ¹, R. Laiho ², H. Huhtinen ²,
Е.А. Пилюк ¹, Ю.С. Некрасова ¹, Л.В. Борисенко ¹

V.S. Zakhvalinskii ¹, M.N. Zakhvalinskaya ¹, R. Laiho ², H. Huhtinen ², E.A. Pilyuk ¹,
Yu.S. Nekrasova ¹, L.V. Borisenko ¹

¹ Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г.Белгород, ул. Победы, 85

Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

² Wihuri Physical Laboratory, University of Turku, FIN-20014 Turku, Finland

E-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru

Аннотация. Методом традиционной твёрдотельной реакции были получены объёмные керамические образцы ZnO, легированного Fe и Li. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология поверхности сколов и определены размеры кристаллитов. Результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа (EDX) подтвердили равномерное распределение железа и цинка по объёму образцов и соответствие их составов стехиометрическим составам. Установлено, что все образцы имели структуру вюрцита. Порошковый рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах второй фазы Fe₃O₄. Исследования магнитных свойств ZnO:Li, Fe были проведены с использованием автоматического СКВИД магнетометра. Установлено, что увеличение содержания Li в образцах легированных Fe приводило к уменьшению намагниченности и исчезновению максимума, соответствовавшего переходу ферромагнетик–парамагнетик. Увеличение содержания Fe в интервале $0.06 \leq y \leq 0.25$ вызывает рост намагниченности образца, при этом положение точки магнитного фазового перехода $T_C \sim 14$ К практически не меняется. Предполагается, что магнитные свойства образцов ZnO:Li,Fe при низких температурах определялись наличием в материале второй, ферромагнитной фазы.

Resume. Volumetric ceramic samples of ZnO doped with Fe and Li were obtained by conventional solid-state reaction. The morphology of the surface of cross-section of samples was investigated by scanning electron microscope and the crystallite size were estimated. The results of X-ray energy dispersive analysis (EDX) confirmed homogeneous distribution of iron and zinc by the volume of the samples and that their stoichiometric compositions. It was found that all the samples had a hexagonal wurtzite structure. Powder X-ray analysis showed the presence in the samples of the second phase of Fe₃O₄. Investigations the magnetic properties of ZnO: Li, Fe were made using an automated SQUID magnetometer. The increase of the Li content in the samples doped with Fe led to the decrease in magnetization and the disappearance of maximum corresponding to a transition ferromagnetic paramagnetic. The increase in the Fe content in the range $0.06 \leq y \leq 0.25$ causes the increase in the magnetization of the sample while the position of the magnetic phase transition point $T_C \sim 14$ K does not change. It is assumed that the magnetic properties of samples of ZnO: Li, Fe at low temperatures determined by the presence in the material of the second ferromagnetic phase.

Ключевые слова: оксид цинка, разбавленные магнитные полупроводники, намагниченность, спинтроника.

Keywords: zinc oxide, dilute magnetic semiconductors, magnetization, spintronics.

Введение

В течении нескольких десятилетий устойчивый интерес к исследованию ZnO и приборных структур на его основе обусловлен применением этого широкозонного материала, с шириной запрещённой зоны $E_g \sim 3.3$ эВ при температуре 300 К. В оптоэлектронике ZnO составляет конкуренцию GaN, который широко применяется для создания зелёных, голубых, ультрафиолетовых и белых светоизлучающих полупроводниковых приборов. Однако технология производства монокристаллов ZnO и тонкоплёночных устройств на его основе – экологически чистая и существенно дешевле [1]. ZnO является перспективным материалом, применяемым в твердотельной оптоэлектронике в диа-

пазоне излучения от голубого до ультрафиолетового, в том числе, для создания лазеров. Прозрачность для видимого света делает возможным разработку прозрачных электронных изделий и интегральных сенсоров. Существенным преимуществом ZnO для применения в оптоэлектронике является то, что оксид цинка является прямозонным полупроводником.

С другой стороны, разбавленные магнитные системы на основе двойных и многокомпонентных полупроводников и оксидов привлекают в последнее время внимание исследователей. Усиление интереса к разбавленным магнитным системам связано с возможностью создания на их основе спинтронных устройств [2-4]. Наряду с другими широкозонными оксидами, ZnO исследуется с целью использования в качестве спинового инжектора. Интенсивные исследования начались после опубликования теоретических и экспериментальных работ, где было сообщено о наблюдении ферромагнетизма при комнатной температуре в оксидах, легированных магнитной примесью [5-7]. Большое внимание в этих работах уделялось оксиду цинка, легированному магнитными примесями. В ряде работ предсказывалось, что легирование рядом переходных металлов должно приводить к ферромагнетизму. Экспериментальные работы по исследованию полумагнитных полупроводников, созданных на основе ZnO, крайне противоречивы. В результате исследований было обнаружено, что ZnO:Co [8], ZnO:Ni [9, 10], и ZnO:Mn [8, 11-14] демонстрировали парамагнитное поведение. В то время как в некоторых работах сообщалось о ферромагнетизме, как, например, в образцах ZnO:Co [15-17], ZnO:Mn [18], ZnO:Ni [19]. Методы и условия получения образцов ZnO:Mn и ZnO:Co влияли на их ферромагнетизм [15, 18, 20]. В работе [6] на основании расчетов электронной структуры было сделано утверждение, что легирование металлами, такими как V, Cr, Fe, Co, Ni приводит к возникновению ферромагнетизма в ZnO. Кроме того, дополнительное легирование дырками может вызвать ферромагнетизм в ZnO, легированном атомами Mn [6]. Контролируемое легирование ZnO с целью создать материал *p*-типа очень важно для получения многих приборных структур и ферромагнетизма при комнатной температуре. Как предполагается в [21, 22], это достижимо в (ZnMn)O материале. Один из путей – это легирование азотом, как, например, в полупроводниках II–VI. Расширение применения ZnO и родственных материалов в электронике связано во многом с преодолением трудностей в получении материала *p*-типа проводимости. ZnO демонстрирует сопротивление образованию мелких акцепторных уровней. Трудности в получении материала обоих (*n* и *p*) типов проводимости характерны для многих широкозонных материалов [23]. Ферромагнетизм в ZnO легированном Mn, Fe, Cr трудно достижим без дальнейшей модификации материала. При этом природные вакансии цинка и кислорода и междоузельный цинк сильно влияют на магнитные взаимодействия. Расчеты в источнике [24] показали, что электронное легирование междоузельным цинком и дырочное легирование вакансиями цинка делает ZnO:Co и ZnO:Mn строго ферромагнитными, что показано для ZnO:Co в экспериментальной работе [25]. Роль вакансий и междоузельного Zn трудно наблюдать, так как в процессе получения материала при высоких температурах они заменяются инертными кислородными вакансиями. Двойное легирование является одним из путей реализации ферромагнетизма в ZnO. Так, например, в источнике [26] было предложено замещать Zn на Li. Были проведены магнитные измерения на образцах $Zn_{1-x-y}Li_xCo_yO$ и $Zn_{1-x}Co_xO$. Было установлено, что ферромагнитная компонента растёт с ростом содержания Li, то есть с ростом содержания дырок.

Эксперимент

В настоящей работе была сделана попытка исследования влияния двойного легирования на магнитные свойства оксида цинка. Образцы ZnO легированные Li и Fe были получены методом стандартной твердофазной реакции. Стехиометрические количества порошков ZnO (99,999%), Fe₂O₃ (99,999%) и Li₂CO₃ (99,99%) отжигались при температуре 800° C, каждые шесть часов материал измельчался, и так – в течении шести циклов. На завершающем этапе материал спрессовывался в таблетку под давлением 2000 кг/см² и отжигался в течение 12 часов. Дифракция обратных рассеянных электронов показала, что все образцы имели структуру вюрцита. Как видно из рисунка 1 (а), образец с меньшим содержанием Fe, Zn_{0.82}Li_{0.12}Fe_{0.06}O состоит из зерен размером от 1 до 10 мкм, плотно прилегающих друг к другу. Количественный элементный анализ (EDAX), проделанный на растровом электронном микроскопе Quanta-200 3D подтвердил равномерное распределение элементов по поверхности этого образца. Количественное содержание Fe и Zn. было близко к стехиометрическому. Обнаружить области с отклонениями по составу не удалось. На рисунке 1 (b) приведено изображение скола образца Zn_{0.73}Li_{0.02}Fe_{0.25}O. Структура образца была представлена зернами от одного до нескольких микрометров и более крупными фрагментами порядка десятка микрон. Как показало поэлементное картографирование поверхности, крупные объекты имели повышенную относительно стехиометрии концентрацию Zn, а более мелкие зерна были обогащены Fe. Количественный элементный анализ большой площади поверхности образца фиксировал содержание Zn и



Fe в среднем близкое к стехиометрии. Порошковый рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах второй фазы Fe_3O_4 .

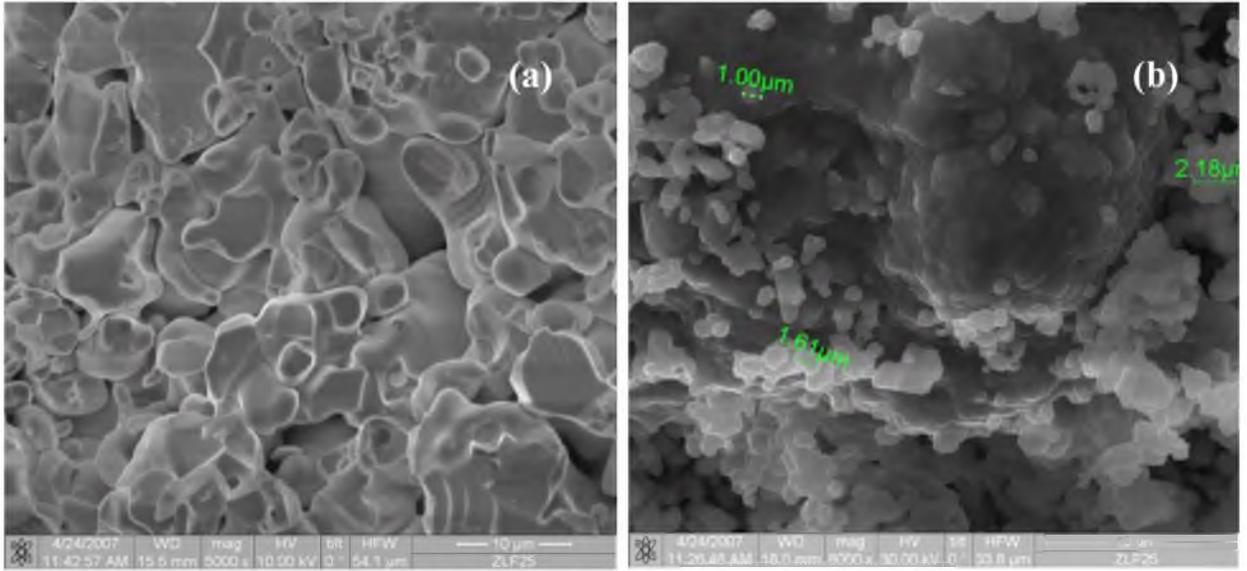


Рис. 1. Результаты исследования поверхности образцов $\text{Zn}_{0.82}\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_{0.06}\text{O}$ (a) и $\text{Zn}_{0.73}\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ (b) на растровом электронном микроскопе Quanta-200 3D

Fig. 1. The results of the study $\text{Zn}_{0.82}\text{Li}_{0.12}\text{Fe}_{0.06}\text{O}$ surface samples (a) and $\text{Zn}_{0.73}\text{Li}_{0.02}\text{Fe}_{0.25}\text{O}$ (b) a scanning electron microscope Quanta-200 3D

Исследования магнитных свойств $\text{ZnO}:\text{Li},\text{Fe}$ были проведены с использованием автоматического СКВИД магнетометра. На рисунке 2 приведены результаты измерения температурных зависимостей намагниченности объемных керамических образцов $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}$, охлажденных в отсутствии магнитного поля (ZFC) и в присутствии магнитного поля $B = 100$ мТл (FC).

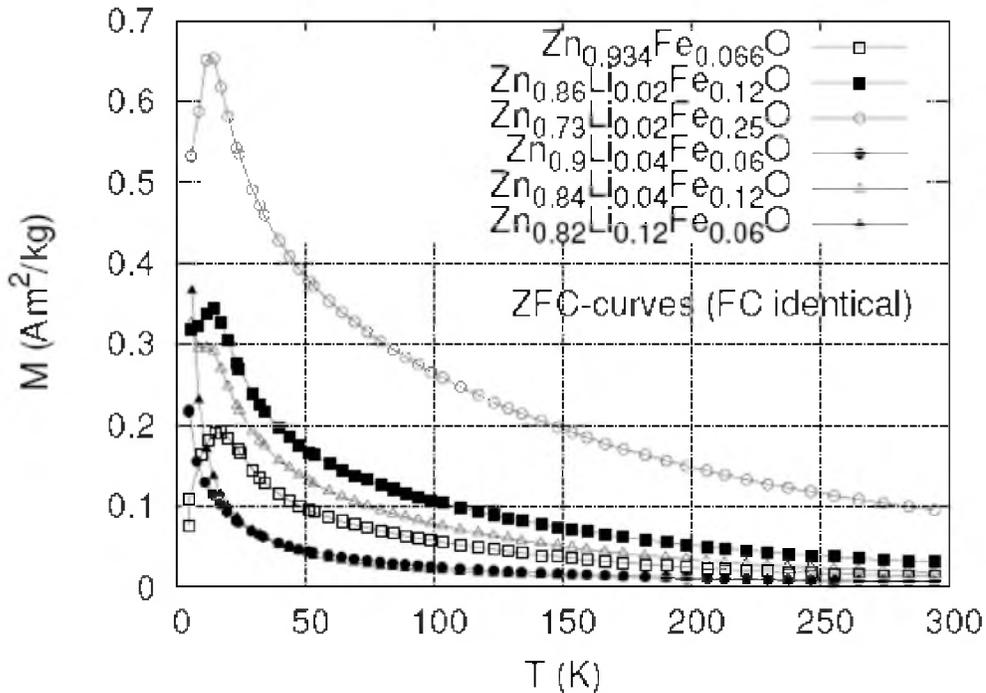


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности керамических образцов $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}$ ($x = 0, y = 0.066$); ($x = 0.02, y = 0.12, 0.25$)

Fig. 2. The temperature dependence of the magnetization of ceramic samples $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}$ ($x = 0, y = 0.066$); ($x = 0.02, y = 0.12, 0.25$)
($x = 0.04, y = 0.06, 0.12$); ($x = 0.12, y = 0.06$)



Результаты, их обсуждение и заключение

Как видно из зависимостей $M(T)$ для образцов $Zn_{0.934}Fe_{0.066}O$, $Zn_{0.9}Li_{0.04}Fe_{0.06}O$, $Zn_{0.82}Li_{0.12}Fe_{0.06}O$ увеличение содержания Li в образцах легированных Fe приводило к уменьшению намагниченности и исчезновению максимума, соответствовавшего переходу ферромагнетик – парамагнетик. Увеличение содержания Fe в интервале $0.06 \leq y \leq 0.25$ вызывает рост намагниченности образца при этом положение точки магнитного фазового перехода $T_C \sim 14$ К практически не меняется.

В зависимости от технологии и режимов получения Li в оксиде цинка может вести себя и как донор, и как акцептор [26]. В нашем случае двойное легирование оксида цинка Li и Fe не привело к усилению ферромагнетизма материала. Магнитные свойства при низких температурах образцов $Zn_{0.73}Li_{0.02}Fe_{0.25}O$, $Zn_{0.934}Fe_{0.066}O$, $Zn_{0.86}Li_{0.02}Fe_{0.12}O$, $Zn_{0.84}Li_{0.04}Fe_{0.12}O$ определялись, по всей видимости, наличием в материале второй, ферромагнитной фазы.

Работа поддержана грантом РФФИ № 15-42-03192. Часть исследований выполнена на научном оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национально-исследовательского университета, при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проекта № 14.594.21.0010, уникальный код RFMEFI59414X0010.

Список литературы

1. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoç // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – P. 041301-102.
2. Žutić I. Spintronics: Fundamentals and applications / I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma // Reviews of modern physics. – 2004. – V. 76. – №. 2. – P. 323
3. Wolf S.A. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future / S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, von S. Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger // Science. – 2001. – V. 294. – №. 5546. – P. 1488-1495
4. Barthélémy A. Magnetoresistance and spin electronics / A. Barthélémy, A. Fert, J.-P. Contour, M. Bowen, V. Cros, J.M. De Teresa, A. Hamzic, J.C. Faini, J.M. George, J. Grollier, F. Montaigne, F. Pailloux, F. Petroff, C. Vouille / Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2002. – V. 242. – P. 68–76.
5. Matsumoto Y., Murakami M., Shono T., Hasegawa T., Fukumura T., Kawasaki M., Ahmet P., Chikyow T., Koshihara S., Koinuma, H. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide // Science. – 2001. – V. 291. – №. 5505. – P. 854–856.
6. Sato K., Katayama-Yoshida H. Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. – 2001. – V. 10. – №. 1. – P. 251-255
7. Sharma Parmanand, Gupta Amita, Owens Frank J., Inoue Akhisha, Rao K.V. Room temperature spintronic material—Mn-doped ZnO revisited // Journal of Magnetism and Magnetic materials. – 2004. – V. 282. – P. 115-121.
8. Lawes G., Risbud A.S., Ramirez A.P., Seshadri R. Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO // Physical Review B. – 2005. – V. 71. – №. 4. – P. 045201.
9. Rao C.N.R., Deepak F.L. Absence of ferromagnetism in Mn-and Co-doped ZnO // Journal of Materials Chemistry. – 2005. – V. 15. – №. 5. – P. 573-578.
10. Park Y. D., Hanbicki A.T., Erwin S.C., Hellberg C.S., Sullivan J.M., Mattson J.E., Ambrose T.F., Wilson A., Spanos G., Jonker B.T. A group-IV ferromagnetic semiconductor: Mn_xGe_{1-x} // Science. – 2002. – V. 295. – №. 5555. – P. 651-654.
11. Andoa K. Magneto-optical studies of s, pd exchange interactions in GaN: Mn with room-temperature ferromagnetism // Applied physics letters. – 2003. – V. 82. – №. 1. – P. 100-102.
12. Fukumura T., Jin Zhengwu, Kawasaki M., Shono T., Hasegawa T., Koshihara S. and Koinuma H. Magnetic properties of Mn-doped ZnO // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 78. – P. 958.
13. Risbud A.S., Spaldin N.A., Chen Z.Q., Stemmer S., and Seshadri R. Magnetism in polycrystalline cobalt-substituted zinc oxide // Physical Review B. – 2003. – V. 68. – №. 20. – P. 205202.



14. Zhang Hua-Wei, Shi Er-Wei, Chen Zhi-Zhan, Liu Xue-Chao and Xiao Bing Absence of intrinsic ferromagnetism in $Zn_{1-x}Mn_xO$ alloys // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – V. 18. – №. 39. – P. L477.
15. Ueda K., Tabata H., Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 79. – №. 7. – P. 988.
16. Lee H.-J., Jeong S.-Y., Cho C.R., and Park C.H. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO // *Applied Physics Letters*. – 2002. – V. 81. – №. 21. – P. 4020-4022.
17. Prellier W., Fouchet A., Mercey B., Simon Ch., and Raveau B. Laser ablation of Co: ZnO films deposited from Zn and Co metal targets on (0001) Al_2O_3 substrates // *Applied physics letters*. – 2003. – V. 82. – №. 20. – P. 3490-3492.
18. Sharma P., Gupta A., Rao K.V., Owens Frank J., Sharma R., Ahuja R., Osorio Guillen J.M., Johansson B., Gehring G.A. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO // *Nature materials*. – 2003. – V. 2. – №. 10. – P. 673-677.
19. Radovanovic P.V., Gamelin D.R. High-Temperature Ferromagnetism in Ni 2+-Doped ZnO Aggregates Prepared from Colloidal Diluted Magnetic Semiconductor Quantum Dots // *Physical review letters*. – 2003. – V. 91. – №. 15. – P. 157202.
20. Park J.H., Kim M.G., Jang H.M., Ryu S. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films // *Applied Physics Letters*. – 2004. – V. 84. – №. 8. – P. 1338-1340.
21. Dietl T., Ohno H., Matsukura F., Cibert J., Ferrand D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors // *Science*. – 2000. – V. 287. – №. 5455. – P. 1019-1022.
22. Prellier W., Fouchet A., Mercey B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status // *Journal of Physics. Condensed Matter*. – 2003. – V. 15. – №. 37. – P. R1583-R1601.
23. Norton D.P., Ivill M., Li Y., Kwon Y.W., Erie J.M., Kim H.S., Ip K., Pearton S.J., Heo Y.W., Kim S., Kang B.S., Ren F., Hebard A.F., Kelly J. Charge carrier and spin doping in ZnO thin films // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 496. – №. 1. – P. 160-168.
24. Sluiter M.H.F., Kawazoe Y., Sharma P., Inoue A., Raju A.R., Rout C., Waghmare U.V. First principles based design and experimental evidence for a ZnO-based ferromagnet at room temperature // *Physical review letters*. – 2005. – V. 94. – №. 18. – P. 187204.
25. Schwartz D.A., Gamelin D.R. Reversible 300 K ferromagnetic ordering in a diluted magnetic semiconductor // *Advanced Materials*. – 2004. – V. 16. – №. 23-24. – P. 2115-2119.
26. Lander J.J. Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1960. – V. 15. – №. 3. – P. 324-334.