

Исследование свойств нанопорошков ZnO – Zn – Cu, полученных импульсным электронным испарением

С. Ю. Соковнин, В. Г. Ильвес, А. И. Медведев, А. М. Мурзакаев

Методом импульсного электронного испарения в вакууме получены нанопорошки ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu с высокой удельной поверхностью (до 68 м²/г). Изучены характеристики нанопорошков (НП) методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР), электронографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического (ТГ) анализа, индукционно-связанной плазмы (ИСП) и импульсной катодолуминесценции (ИКЛ). Впервые установлен ферромагнетизм при комнатной температуре в нанопорошках ZnO – Zn – Cu. Магнетизм порошков связан с дефектами и магнитными ионами Cu²⁺ в аморфных прослойках на границах между нанокристаллитами ZnO. Показана связь магнитных свойств нанопорошков с периодом решетки мелкокристаллической фракции ZnO.

Ключевые слова: нанопорошки, импульсный электронный пучок, ферромагнетизм при комнатной температуре.

By method of pulsed electron beam evaporation in vacuum nanopowders ZnO – Zn and ZnO – Zn – Cu were produced with a high specific surface (up to 68 m²). Characteristics of nanopowders were examined by several diagnostics: XRD, high resolution transmission electron microscopy, electronography, DSC-TG, inductively coupled plasma and cathodoluminescence. For the first time was established ferromagnetism at room temperature in nanopowder ZnO – Zn – Cu. Magnetism powders was connected with defects and magnetic ions Cu²⁺ in amorphous layers on borders between nanocrystallines ZnO. Communication of magnetic properties nanopowders with the lattice period small crystal phase fraction ZnO was shown.

Key words: nanopowders, pulsed electron beam, room temperature ferromagnetism.

Введение

Разбавленные магнитные полупроводники привлекают все больше внимание исследователей в связи с их возможным применением в устройствах спинтроники [1]. В [2] предсказано, что ряд широкозонных полупроводников, в частности ZnO, при допировании 3d металлами должен иметь температуру Кюри выше комнатной. Однако, при допировании магнитными 3d металлами остается не ясным вопрос о происхождении ферромагнитного упорядочения, которое может возникать в результате замещения магнитными ионами катионов решетки, либо в результате образования кластеров, вторичных фаз или металлических примесей. Медь, ее сплавы с цинком и оксиды Cu₂O, CuO не показывают ферромагнитных свойств, что облегчает интерпретацию ферромагнетизма в системе ZnO – Cu [3].

Ферромагнетизм в системе ZnO – Zn впервые установлен в [4], где при темплатном электроосаждении Zn с последующим окислением получены нанопровода ZnO – 11 масс.% Zn с удельной намагниченностью $M_s = 0,8$ (Гс·см³)/г. Затем, ферромагнитное состояние в НП ZnO – Zn ($M_s = (1,6 - 2,8) \cdot 10^{-2}$ (Гс·см³)/г) было установлено в [5 – 7].

В [8, 9] показано, что ферромагнетизм в тонких пленках чистого ZnO и легированного марганцем в широком диапазоне концентраций (от 0 до 47 масс.% Mn) связан с границами зерен между кристаллитами ZnO, которые представляют собой аморфные прослойки, толщина которых растет с увеличением концентрации марганца.

Недавно получены рекордные показатели по намагниченности насыщения в аморфных пленках ZnO – Cu [10] $M_s = 55,8$ (Гс·см³)/г. В большинстве НП, полученных испарением импульсным электронным

Таблица 1

Удельная поверхность НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu, $S_{уд}$, м ² /г					
Температура измерения, $T_{изм}$, °C	ZnO – Zn	ZnO – 6,3 ат.% Cu	ZnO – 15 ат.% Cu	ZnO – 20 ат.% Cu	Подложка
100		62,14	57,08	68,76	стекло
	36,3				нержавеющая
		54,8	49,59	32,26	сталь
300	32,7				—»—
400		44,56	39,10	27,05	—»—

пучком (ИЭП), содержится аморфная составляющая, в частности в НП ZnO – Zn [11].

Цель работы — исследование влияния допирования медью на свойства НП ZnO – Zn, в том числе магнитные в рамках новой модели магнетизма в разбавленных магнитных оксидах (charge-transfer ferromagnetism model [12]), с учетом дополнительного вклада от магнитных ионов Cu^{2+} , размерности, аморфной компоненты и структурных дефектов НП.

Методика эксперимента

НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu были получены на установке НАНОБИМ-2 испарением ИЭП в вакууме (4 Па) [13] прессонок из механических смесей микронного порошка ZnO марки ЧДА с различным количеством НП меди (5, 12 и 16 масс.% Cu), произведенного методом электрического взрыва проволок (ЭВП) [14]. Осаждение НП проводили на стеклянную и стальную поверхность (табл. 1). Энергия электронов составляла 40 кэВ, энергия в импульсе электронного пучка — 1,8 Дж, частота импульсов — 50 Гц. Сбор НП осуществляли без использования железосодержащих инструментов, скорость осаждения составила 0,4 – 0,8 г/ч.

Для исследования свойств НП использовали следующие диагностики. РФА выполняли на дифрактометре D8 Discover. Удельную поверхность порошков ($S_{уд}$) определяли методом БЭТ (Брунауэра – Эммета – Тейлора) на установке Micromeritics TriStar 3000, предел допускаемой относительной погрешности измерения удельной поверхности — $\pm 5\%$. Микроскопический анализ НП проводили с помощью ПЭМ ВР на микроскопе JEOL JEM 2100. Химический анализ выполняли методом ИСП на спектрометре iCAP 6300 Duo. ИКЛ изучали на установке КЛАВИ-1 [15]. Магнитные характеристики устанавливали на весах Фарадея, чувствительность весов порядка 10^{-5} Гс·см³, диапазон измерений по магнитному полю — до 12 кЭ.

Результаты эксперимента

Измерение удельной поверхности $S_{уд}$ НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu проводили после изотермической

выдержки при температуре 100 – 400 °C в течение 30 мин. Результаты БЭТ анализа приведены в табл. 1. Наблюдаемое уменьшение поверхности образцов с увеличением температуры измерений $T_{изм}$ и изменение их цвета (порошки светлеют) после измерений указывают на присутствие НЧ цинка в порошках и его окисление в процессе измерения.

Максимальная поверхность ($S_{уд} = 68,76$ м²/г) достигнута в НП ZnO – Zn – Cu при их осаждении на стеклянную поверхность и близка к полученным нами ранее значениям $S_{уд}$ для недопированных НП ZnO – Zn (до 70 м²/г) [11].

На рис. 1 представлены термограммы ДСК – ТГ и выборочные линии масс-спектра образца ZnO – Zn, при нагревании в воздушной атмосфере до 1000 °C. Начиная от температуры около 60 °C, из образца испарялась вода, адсорбированная высокообразной поверхностью НП, что подтверждает убыль массы на кривой ТГ в интервале температур 60 – 110 °C. Мощный эндотермический пик на кривой ДСК при 125 °C вызван процессом плавления НЧ цинка в порошке.

Процесс плавления НЧ Zn подтверждает прирост массы образца, вызванный окислением расплавленного цинка от 110 °C (кривая ТГ), что доказывает связь эндотермического пика (кривая ДСК) с плавлением НЧ цинка, а не с испарением воды.

Экзотермический пик на кривой ДСК при температуре около 150 °C вызван дальнейшим

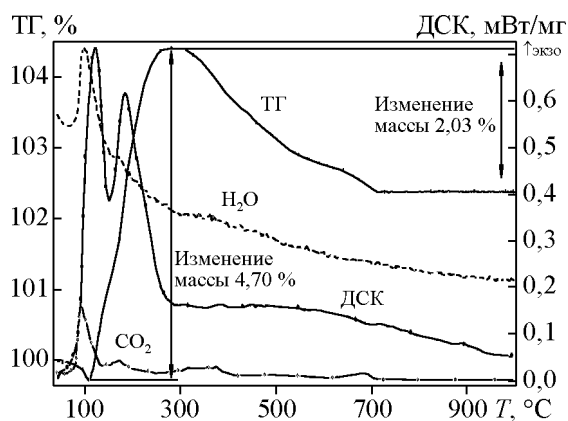


Рис. 1. ДСК – ТГ-кривые нагревания НП ZnO – Zn.

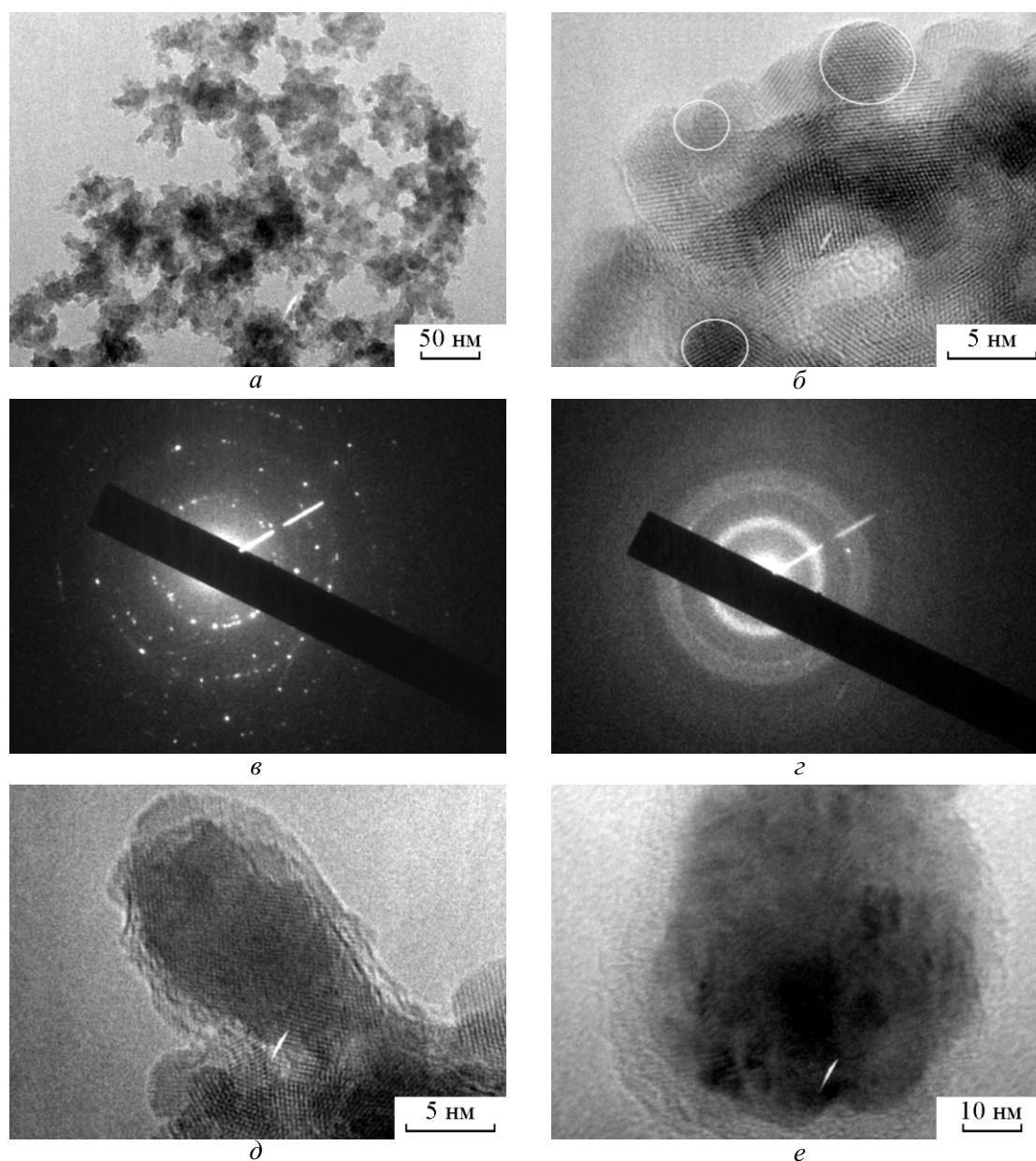


Рис. 2. *a* – ПЭМ структуры НЧ ZnO – Zn – Cu (3,18 масс.%); *б* – ПЭМ ВР НЧ ZnO – Zn – Cu (кружочками отмечены отдельные НЧ); *в* – электронограмма кристаллических НЧ ZnO – Zn – Cu; *г* – электронограмма аморфной компоненты в НЧ ZnO – Zn – Cu; *д* – аморфная оболочка на поверхности НЧ ZnO – Zn – Cu; *е* – ядро-оболочечная частица ZnO – Zn из [11].

окислением жидкого наноразмерного цинка. Процесс окисления подтверждает визуальное наблюдение окисления черного НЧ ZnO – Zn при его нагревании на воздухе совместно с металлом-репером индием ($T_{пл\ In} = 157^\circ\text{C}$). Установлено интенсивное окисление НЧ (по типу горения бикфордова шнура), которое начинается чуть ниже $T_{пл\ In}$ и заканчивается образованием порошка белого цвета.

Однако, одного изменения цвета недостаточно, чтобы однозначно утверждать, что процесс окис-

ления прошел полностью, так как возможно, что окисление прошло только по поверхности НЧ Zn, с образованием ядро-оболочечных структур, с металлическим ядром Zn и оксидной оболочкой из ZnO (рис. 2е).

Отсутствие катодолюминесценции НЧ под воздействием ИЭП после отжига НЧ на воздухе при температурах 300, 400 и 500 $^\circ\text{C}$ в течении 30 мин подтвердило неполное окисление НЧ ZnO – Zn – Cu. Процесс образования ядро-оболочечных структур

Таблица 2

Относительное содержание фаз и средние размеры ОКР

№ образца	Состав мишени, термообработка	ZnO		ZnO		Cu ₂ O		Zn	
		Содержание, масс. %	ОКР, нм	Содержание, масс. %	ОКР, нм	Содержание, масс. %	ОКР, нм	Содержание, масс. %	ОКР, нм
1	ZnO – Zn	9	>200	57	≈ 3	—	—	34	≈ 10
2	ZnO – 6,3 Cu	7(1)*	80(20)	93(1)	2,3(0,3)	—	—	—	—
3	ZnO – 15 Cu	13(1)	61(6)	83(2)	≈ 2	3(0,5)	48(10)	—	—
4	ZnO – 20 Cu	13(1)	43(5)	82(2)	≈ 2	4(0,5)	55(10)	—	—
5	ZnO – 6,3 Cu, отжиг 300°C	4(1)	150(75)	96(1)	4,8(0,5)	—	—	—	—
6	ZnO – 15 Cu, отжиг 300°C	9(1)	81(15)	88(2)	4,7(0,5)	3(0,5)	47(9)	—	—
7	ZnO – 20 Cu, отжиг 300°C	8(1)	77(15)	88(2)	4,4(0,5)	4(0,5)	42(6)	—	—

*В скобках показана абсолютная погрешность измерений.

Zn/ZnO заканчивается на 275°C, что следует из синхронного прекращения роста массы образца и тепловыделения на кривых ДСК – ТГ на рис. 1. Прирост массы составил 4,7% к исходной массе порошка, что позволило оценить массовое содержание Zn в исследованном образце около 30 масс.% (рис. 1), что хорошо согласуется с данными РФА (табл. 2, обр. №1), где содержание фазы Zn — 34 масс. %.

Дальнейшее уменьшение массы образца на 2,3 масс.% при его нагревании от 275 до 1000°C можно объяснить испарением цинка с поверхности НЧ ZnO и гетероструктур Zn/ZnO в результате непрерывного разложения НЧ ZnO в процессе нагрева.

РФА НП ZnO – Zn – Cu проводили на образцах, осажденных непосредственно на стеклянные подложки и образцах, отожженных при 300°C в воздушной атмосфере в течение 30 мин. Относительное содержание фаз и средние размеры областей когерентного рассеивания (ОКР) НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu приведены в табл. 2, а периоды решеток фаз в табл. 3.

Кристаллическая составляющая НП содержит три фазы в разных пропорциях. Фазы оксида цинка различаются размерами кристаллитов, что указывает на сложную форму распределения частиц по размерам.

Бимодальное распределение фаз ZnO по фракциям на крупно и мелко кристаллические, установлено нами ранее [11], при получении НП ZnO – Zn и ZnO вне зависимости от режима испарения, давления, рода окружающего газа в испарительной камере и материала испаряемой мишени (мишени из металлического Zn, микронного или наноразмерного порошка ZnO). Обычно обе фракции имели средний размер ОКР в нанометровом диапазоне, что указывает на их образование в результате электронного испарения (это особенность данного метода получения НП). Возможно, что образование двух фракций ZnO в НП происходит из-за особенностей сканирования электронного пучка по мишени (мишень разогревается неравномерно, с макси-

мумом температуры в зоне испарения в центре мишени и образование НЧ при испарении с разных участков поверхности мишени происходит в неодинаковых условиях).

Результаты ПЭМ ВР порошка ZnO – Zn – Cu (3,18 масс.% Cu) приведены на рис. 2. НП состоит из отдельных агломератов, размер которых доходит до нескольких сотен нм (рис. 2а). Размер самых больших НЧ не превышает 8 нм (рис. 2б) и согласуется с размером частиц по данным РФА. В основной массе НП состоит из кристаллических НЧ, что подтверждается данными электронографического анализа (рис. 2в). На отдельных участках образца обнаружена аморфная компонента — размытием дифракционных колец на рис. 2г. Ядро-оболочечные структуры ZnO – Zn [11] и ZnO – Zn – Cu (3,18 масс.% Cu) показаны на рис. 2д, е. Отсутствие рефлексов Zn и Cu на дифрактограммах НП ZnO – Zn – Cu можно объяснить тем, что толщина аморфной оболочки у гетероструктуры ZnO – Zn – Cu (рис. 2д) существенно меньше чем у гетероструктуры Zn/ZnO (рис. 2е).

Определение химического состава оболочек требует использования более тонких методов анализа. Структурные дефекты различного типа в нанокристаллитах ZnO – Zn – Cu хорошо видны на рис. 3.

Результаты измерения магнитных свойств НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu приведены на рис. 4, 5. Из рис. 4 видно, что НП ZnO – Zn обладает ферромагнитными свойствами при комнатной температуре и после отжига в воздушной атмосфере намагниченность насыщения (M_s) вырастает от $7 \cdot 10^{-3}$ до $0,95 \cdot 10^{-2}$ (Гс·см³)/г.

Намагниченность мишени из микронного порошка ZnO_{хч}, вызванная незначительными примесями ($1,5 \cdot 10^{-3}$ (Гс·см³)/г) почти на порядок ниже, чем у НП, что указывает на то, что ферромагнетизм НП ZnO – Zn не связан с примесями и с кислородными вакансиями, а определяется его внутренней дефектной структурой.

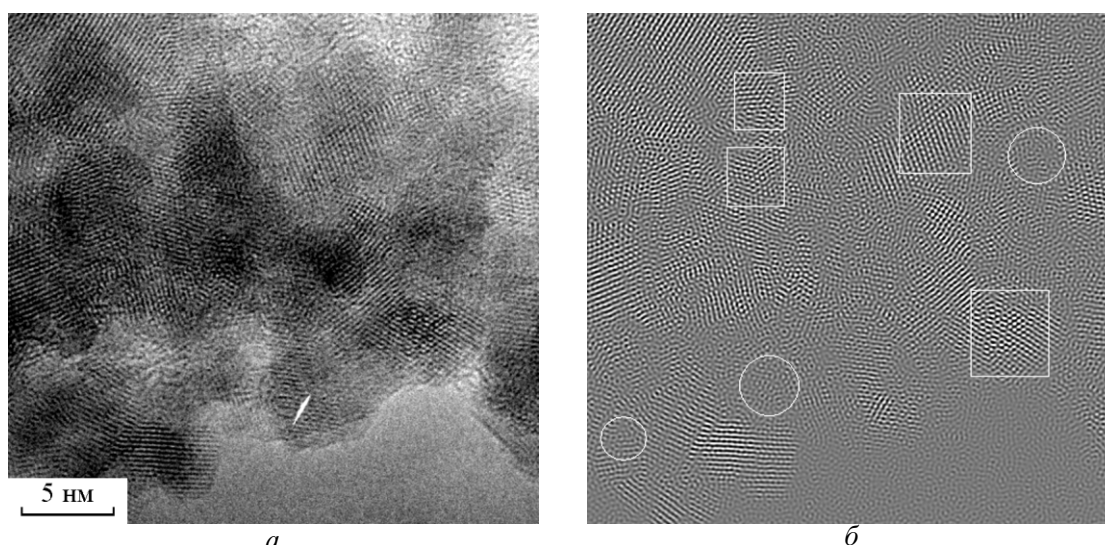


Рис. 3. Дефектная структура НП ZnO – Zn – Cu (3,18 масс.%): *а* – реальное изображение, *б* – фильтрованное изображение. Кругами отмечены аморфные участки; квадратами – различные дефекты кристаллических фаз.

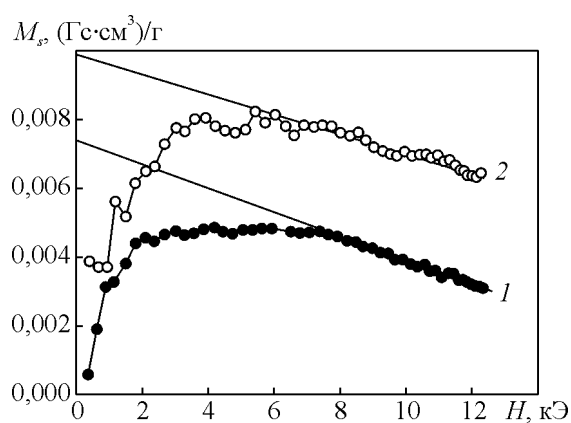


Рис. 4. Кривые намагничивания НП ZnO – Zn полученного методом импульсного электронного испарения в вакууме до и после отжига.

То, что намагниченность не связана с кислородными вакансиями подтверждается тем, что M_s порошка ZnO – Zn увеличивается после отжига приблизительно на 30 % (рис. 4). Увеличение M_s можно объяснить доокислением НЧ цинка в порошке, что приводит к образованию ядро-оболочечных структур Zn/ZnO (рис. 2е), ответственных за ферромагнетизм и количественно согласуется с результатами ТГ-анализа окисления НП ZnO – Zn при его нагревании в воздушной атмосфере (рис. 1) и данными РФА о содержании Zn в НП ZnO – Zn (табл. 2, обр. 1).

Порошки ZnO – Zn – Cu также показывают ферромагнитные свойства при комнатной температуре (рис. 5). Видно, что с увеличением концентрации меди в неотожженных НП ZnO – Zn – Cu намагниченность вырастает от $1,5 \cdot 10^{-2}$ до $2,7 \cdot 10^{-2}$ (Гс·см³)/г. Увеличение M_s неотожженного порошка ZnO – Zn – Cu

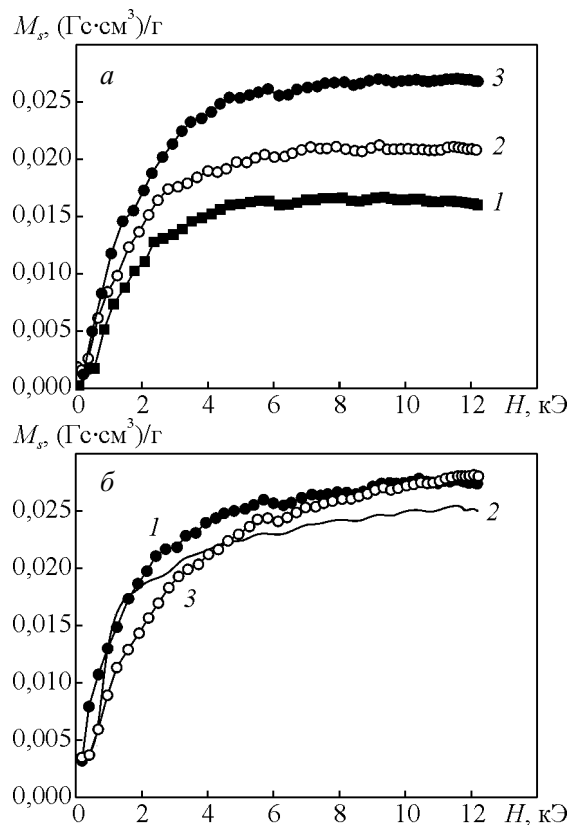


Рис. 5. Кривые намагничивания нанопорошков ZnO – Zn – Cu с различным исходным содержанием меди в мишени, ат. %: 1 – 6,3; 2 – 15; 3 – 30, до (*а*) и после (*б*) отжига при 300 °С.

почти в два раза (табл. 2, обр. № 2) по сравнению с порошком ZnO – Zn (табл. 2, обр. № 1) вероятно происходит из-за влияния магнитных ионов меди Cu^{2+} и почти двукратного превышения содержания мелко-

Таблица 3

Периоды кристаллических решёток нанопорошков ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu по результатам РФА*

№	Образец, термообработка	ZnO		ZnO		Cu ₂ O	Zn	
		a, Å	c, Å	a, Å	c, Å	a, Å	a, Å	c, Å
1	ZnO – Zn	3,250(2)	5,208(3)	3,232(5)	5,189(8)	—	2,676	4,927
2	ZnO – 6,3 Cu	3,253(2)	5,207(3)	3,243(5)	5,171(8)	—	—	—
3	ZnO – 15 Cu	3,251(2)	5,208(3)	3,262(5)	5,186(8)	4,268(3)	—	—
4	ZnO – 20 Cu	3,251(2)	5,206(3)	3,268(5)	5,198(8)	4,270(3)	—	—
5	ZnO – 6,3 Cu, отжиг 300°C	3,254(2)	5,212(3)	3,250(3)	5,220(4)	—	—	—
6	ZnO – 15 Cu, отжиг 300°C	3,253(2)	5,209(3)	3,250(3)	5,217(4)	4,272(3)	—	—
7	ZnO – 20 Cu, отжиг 300°C	3,251(2)	5,206(3)	3,248(3)	5,206(4)	4,268(3)	—	—
Файл PDF 2, карта № 00-036-1451		a = 3,2498, c = 5,20661						

* В скобках указана погрешность измерения в последней значащей цифре.

Таблица 4

Результаты элементного анализа НП ZnO – Zn – Cu методом ИСП*

Содержание Cu в мишени, масс. %	Содержание определяемого элемента, масс. %			
	Cu	Fe	Ni	Cr
5	3,18	0,001	0,0004	0,0004
12	6,08	0,014	0,0004	0,0003
16	6,37	0,025	0,0003	0,0004

*Относительная погрешность для массовых концентраций от тысячных долей до 20 – 30 % составляет 10 – 15 и 1 – 2 %, соответственно.

кристаллической фазы ZnO в порошке обр. №2, относительно обр. №1. Это предполагает, что намагниченность связана с дефектами сильно деформированной решетки мелкокристаллической фазы ZnO, что подтверждается существенным отклонением периодов решетки данной фазы от равновесных значений (табл. 3). Данные о содержании магнитных примесей и допанта в НП, по результатам ИСП и атомно-абсорбционной (АА) спектрофотометрии, приведены в табл. 4.

Обсуждение результатов

Известно [16], что ферромагнетизм — результат обменного взаимодействия электронов недостроенных оболочек соседних атомов, перекрывающихся при образовании кристаллов. Его оценивают обменной энергией, величина и знак которой, зависят от периода кристаллической решетки, отнесенной к радиусу незаполненной электронной подоболочки. Деформация решетки оксидных наноматериалов имеет важное следствие [17]: возможность изменения границ растворимости легирующих элементов и существенное изменение стехиометрии. Поэтому важно исследовать, как влияет изменение периодов решеток твердых растворов обеих фракций ZnO на магнитные свойства НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu.

Радиусы ионов Cu⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ в тетрагональной координации равны 0,60, 0,57 и 0,60 Å, соответственно [18]. Учитывая близость ионных радиусов Cu⁺ и Zn²⁺, замещение ионов Zn²⁺ ионами Cu⁺ не должно приводить к существенному изменению параметров решетки ZnO. Уменьшение периодов решетки будет указывать на замещение ионов Zn²⁺ ионами Cu²⁺. И наоборот, увеличение периодов решетки может быть вызвано дефектами кристаллической решетки.

У крупнокристаллической фазы ZnO периоды решеток a и c у всех не отожженных и отожженных образцов ZnO – Zn – Cu (табл. 3) в пределах погрешности измерения совпадают с равновесными значениями, что позволяет отнести данную фракцию к осколкам мишени и не учитывать ее влияние на магнитные свойства. Аналогичная ситуация с крупнокристаллической фазой ZnO (ОКР > 200 нм) в НП ZnO – Zn. Обычно, при седиментации НП, полученных электронным испарением, в осадке остается около 10 – 20 масс. % осколков мишени, что хорошо согласуется с содержанием крупнокристаллической фазы ZnO по данным РФА.

Из табл. 3 видно, что периоды решетки a и c мелкокристаллической фазы ZnO (образца ZnO – Zn) значительно меньше равновесных значений. Это указывает на отклонение от стехиометрии НЧ мелкокристаллической фракции ZnO в сторону цинка в результате образования кислородных вакансий при испарении в вакууме, что и приводит уменьшению периодов решетки ZnO. С ростом содержания меди наблюдается монотонный рост периодов решетки. При этом в области малых концентраций меди периоды остаются меньше своих равновесных значений (обр. №2).

Теоретически предсказанный магнитный момент иона Cu²⁺ в решетке ZnO составляет 1 μ_B /Cu [19]. Исходя из уменьшения периода решетки в обр. №2 с малым содержанием меди, можно утверждать, что определенный вклад в намагниченность данного

образца могут давать ионы Cu^{2+} . В неотожженном образце ZnO – Zn намагниченность связана с кислородными вакансиями и аморфной компонентой.

После отжига периоды a мелкокристаллической фазы ZnO у всех образцов ZnO – Zn – Cu в пределах погрешности эксперимента совпали с табличной величиной, а периоды c образцов № 5, 6 существенно больше равновесных значений (табл. 3).

Незначительно увеличение размеров кристаллитов мелкокристаллической фазы ZnO (табл. 2) после отжига при 300°C указывает на относительно высокую термическую устойчивость НП ZnO – Zn – Cu, то есть допирование медью приводит к стабилизации структуры НЧ, уменьшению их размера и соответствующему увеличению $S_{\text{уд}}$ НП, по сравнению с НП ZnO – Zn.

В образцах с большим содержанием меди (табл. 3, обр. № 3, 4) периоды решетки c также меньше равновесных значений, что не исключает замещение ионов Zn^{2+} ионами Cu^{2+} , периоды a при этом отклоняются в большую сторону. Рост периодов a можно объяснить образованием большого числа дефектов различного типа в нанокристаллитах ZnO (рис. 4), помимо кислородных вакансий, которые приводят к деформации и растяжению решетки нанокристаллитов ZnO.

В результате экспериментов нами установлено, что при испарении в вакууме, в близких условиях, в результате разложения мишени из чистого ZnO всегда образуются НП ZnO – Zn с высоким содержанием НЧ Zn (~30–40 масс.%). Однако, при испарении механической смеси ZnO – 5 масс.% Cu (мишень не отжигалась) образуется НП, в котором методом РФА не обнаружено НЧ Zn, Cu или оксидов меди и только с ростом концентрации меди в мишени (до 12–16 масс.%) в НП появляется закись меди. Возникает вопрос, куда исчезают НЧ цинка, которые неизбежно образуются в результате высокотемпературного разложения ZnO, и часть НЧ меди? В [20] по данным РФА не обнаружено фазы Cu_2O в легированных медью НЧ и тонких пленках ZnO – Cu, вплоть до высоких концентраций меди (14 масс.%), это объяснили распределением закиси меди по поверхности и межзеренным границам ZnO, с чем, отчасти, связана известная высокая каталитическая активность композитов ZnO – Cu. Появление закиси меди в наших НП ZnO – Zn – Cu (6,08–6,37 масс.% Cu) доказывает, что граница растворимости меди в решетке ZnO в НП полученных электронным испарением лежит ниже 6 масс. % Cu. Не исключено, что в наших порошках происходит подобное распределение Cu_2O по поверхности зерен и межзеренным границам.

В [8, 9] показано, что при уменьшении размера частиц и образовании на границах зерен ZnO аморфных оболочек толщиной в несколько атомных слоев, большая часть допанта растворяется именно в этих слоях, что приводит к существенному увеличению границы растворимости (сольвуса) в поликристаллах по сравнению с монокристаллом. Адсорбционная емкость границ зерен может быть достаточно велика, например, при допировании ZnO марганцем, при уменьшении размера зерен до 20 нм, одна треть марганца растворяется в объеме зерна, а оставшиеся две трети — на границах между зернами [8, 9]. Вероятнее всего, что в нашем случае, значительное число НЧ Zn и Cu в НП ZnO – Zn – Cu также растворяются в аморфных прослойках и межзеренных границах между кристаллитами ZnO, чему способствует малый размер НЧ (менее 8 нм по ПЭМ).

После 30-ти минутного отжига образцов при температуре 300°C период решетки a у всех образцов (табл. 3, обр. № 5–7) практически совпал с равновесным, что указывает на приближение состава мелкокристаллической фракции к стехиометрическому за счет отжига дефектов и уменьшения содержания кислородных вакансий. У образца с высоким содержанием меди (табл. 3, обр. № 7) оба параметра решетки крупной и мелкокристаллической фракций ZnO после отжига совпали с равновесными. Отметим, что при смене валентного состояния медных ионов с Cu^{2+} на Cu^+ для сохранения электронейтральности должно происходить одновременное образование положительно заряженных кислородных вакансий. Однако, намагниченность обр. № 7 после отжига осталась на прежнем уровне. Это свидетельствует о том, что магнетизм данного образца происходит не от ионов замещения меди в решетке твердого раствора ZnO или кислородных вакансий, число которых также должно уменьшаться с отжигом, что привело бы к снижению намагниченности. Поэтому, сохранение магнетизма у образца №7 может быть связано с менее плотно упакованными границами зерен, в которых растворены магнитные ионы Cu^{2+} и со структурными дефектами различной природы в самих НЧ ZnO, которые не исчезают полностью в результате низкотемпературного отжига.

В образцах № 5, 6 (табл. 3) в результате отжига период решетки c наоборот резко вырос относительно равновесного, что указывает на изменение валентного состояния ионов меди с Cu^{2+} на Cu^+ в результате диффузионных процессов в решетке ZnO, что также должно было бы приводить к снижению намагниченности, однако намагниченность обоих образцов выросла. Это означает, что ионы меди,

растворившиеся в решетке ZnO, в меньшей степени ответственны за происхождение магнетизма в обоих образцах, а магнетизм образцов в основном связан с магнитными ионами Cu^{2+} растворившимися в границах зерна – аморфные прослойки, окружающие и разделяющие зерна.

По данным химического анализа содержание меди в образцах № 3, 4 приблизительно равное (6,08 и 6,37 %), поэтому различие в намагниченности у неотожженных образцов (0,021 и 0,027 (Гс·см³)/г, соответственно) косвенно свидетельствует о большем объеме (толщине) аморфных прослоек в обр. № 4, где в основном и растворены магнитные ионы Cu^{2+} .

Возможно, что после гомогенизирующего отжига образцов толщина аморфных прослоек у обр. № 6, 7 выровнялась в результате окисления НЧ свободного Zn и сложного перераспределения ионов Cu^{2+} в прослойках, поэтому намагниченность образцов практически совпала.

Однако, отсутствие свечения под воздействием ИЭП при проведении ИКЛ исследований обр. № 5 – 7 до отжига и после отжига в течении 30 мин при температурах на 300, 400 и 500°C позволяет предположить, что в аморфных прослойках сохраняется достаточно большое число гетероструктур Zn/ZnO, которые могут подавлять люминесценцию. Подавление катодолуминесценции однозначно не связано с атомами железа, что подтверждается возникновением катодолуминесценции у трех образцов НП ZnO – Zn – Fe (0,2 – 0,6 масс.% Fe) после их отжига при 500°C (здесь не приведено), в которых содержание Fe на порядок выше, чем в образцах ZnO – Zn – Cu. Высокая концентрация меди в НП ZnO – Zn – Cu также может быть одной из причин отсутствия свечения НП.

Рассмотрим возможное влияние примесей Fe в НП и допантов на магнитные свойства. Если принять, что удельная намагниченность M_s образцов ZnO – Zn – Cu связана с примесями магнитных элементов (табл. 4), тогда не ясно, почему намагниченность всех образцов вырастает до приблизительно одинакового уровня в $2,7 \cdot 10^{-2}$ (Гс·см³)/г после их отжига при 300°C.

Расчетный вклад в намагниченность из примесей чистого железа ($M_s = 217$ (Гс·см³)/г) в образцах НП ZnO – Zn – Cu (табл. 4, обр. № 2, 3), должен быть существенно выше измеренного и не коррелирует с данными магнитных измерений. К тому же, уровень содержания Fe в образце № 1 (табл. 4) не превышает 10^{-3} масс.% и расчетный вклад в магнитный отклик от примеси Fe в 10 раз меньше измеренной величины.

Образование полиморфных фаз чистого Fe (α - и γ -фазы Fe) в НП ZnO – Zn – Cu маловероятно из-за относительно высокого остаточного давления воздуха

в испарительной камере (4 Па), что должно приводить к неизбежному окислению атомов Fe до оксидов еще в процессе конденсации.

Максимальный вклад в намагниченность могут дать примеси двух фаз — Fe_3O_4 ($M_s = 92 - 100$ (Гс·см³)/г [21]) или инвертированной шпинели ZnFe_2O_4 (для НЧ шпинели размером 45 нм $M_s = 52,33$ (Гс·см³)/г [22]). Нормальная шпинель — парамагнетик при комнатной температуре [23] и магнитный вклад от нее можно не учитывать.

Переход антиферромагнитных фаз-оксидов Fe_2O_3 и FeO в ферримагнитный оксид Fe_3O_4 при температуре 300°C маловероятен, так как из диаграммы состояния системы Fe – O [24] известно, что перитектические реакции $2\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$ и $\text{FeO} - \text{Ж} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ идут при значительно более высокой температуре (1435 и 1457°C, соответственно).

Хотя ферромагнитный отклик от допанта — НП Cu (ЭВП), оказался достаточно высоким (0,065 (Гс·см³)/г), однако в пересчете на Fe, ферромагнитный вклад от загрязнений, вносимых с добавками НП Cu, незначителен. В образцах с высоким содержанием меди, все примесное железо вероятнее всего уходит на образование твердых растворов, чему способствует высокая температура самих НЧ перед их конденсацией на холодной подложке.

Таким образом, ферромагнетизм НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu с большой вероятностью можно считать внутренним свойством данных материалов, не связанным с примесями железа, что подтверждается отсутствием вторичных магнитных фаз по данным РФА и малой вероятностью примесного происхождения ферромагнетизма в данной системе.

В [6] ферромагнетизм установлен в пленках $\text{Zn}_x - \text{ZnO}_{1-x}$ переменного состава ($x = 0 - 1$) с содержанием Zn в диапазоне $0,04 \leq x \leq 0,6$ с максимальной намагниченностью 3,34 (Гс·см³)/г при $x = 0,31$. Максимальная намагниченность в НП Zn – ZnO при концентрации Zn, близкой к 30 масс.% [9].

В [7] показано, что ферромагнетизм вызван дефектами на интерфейсах ядро-оболочных структур Zn/ZnO, зависит от толщины оболочки из ZnO на поверхности диамагнитного цинкового ядра, намагниченность которой в свою очередь зависит от времени окисления (толщины оболочки). Намагниченность гетероструктур достигала 9 А/м, а намагниченность оболочки — 28 (Гс·см³)/г (0,14 μ_B /ячейку).

Для объяснения ферромагнетизма в системе ZnO – Zn в [6, 7] была использована новая модель ферромагнетизма в разбавленных магнитных оксидах (charge-transfer ferromagnetism model), предложенная Соуе и др. [12]), которая основана на стонеровском типе ферромагнетизма, связанном с электронами в

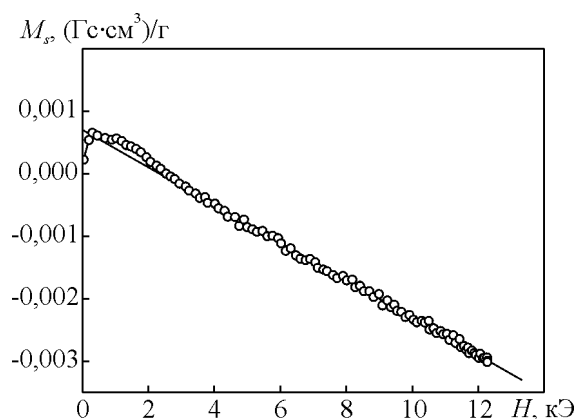


Рис. 6. Кривая намагничивания НП ZnO полученного методом PLD при атмосферном давлении с помощью волоконного иттербиевого лазера [25].

перколяционных дефектных структурах, таких как границы зерен. Модель Соуе [12] может быть использована и для объяснения ферромагнетизма наших НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu.

Для подтверждения влияния дефектности структуры НП на намагниченность проведено сравнение намагниченности НП ZnO, полученных лазерным испарением в воздухе при атмосферном давлении, с намагниченностью наших НП ZnO – Zn.

Испаренные лазером НЧ кристаллизуются в плотной атмосфере и обычно образуются слабо агломерированные НП ZnO с формой частиц, близкой к сферической, со средним диаметром 10 – 15 нм [25]. Дефектность сферических НЧ существенно ниже, чем у частиц неправильной формы, полученных испарением ИЭП, поэтому намагниченность лазерных НП оказалась на порядок ниже ($M_s = 7 \cdot 10^{-4}$ Гс·см³/г (рис. 6), что подтверждает первоочередную роль дефектов в возникновении ферромагнитных свойств в оксидных НП.

Заключение

С помощью импульсного электронного испарения в вакууме получены нанопорошки ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu с высокой удельной поверхностью (до 68 м²/г). Кристаллическая составляющая порошков состоит из трех фаз с бимодальным распределением фазы ZnO по размеру. Средний размер ОКР для мелкокристаллической фракции не превышает 5 нм. НП агломерированы, с размерами отдельных агломератов от десятков до нескольких сотен нм. Присутствие аморфной компоненты в порошках подтверждено данными электронной микроскопии и электронографии. Все нанопорошки до и после отжига показывают ферромагнитное поведение при

комнатной температуре. Установлено влияние изменения периодов решеток твердых растворов обеих фракций ZnO на магнитные свойства НП ZnO – Zn и ZnO – Zn – Cu. Показано, что ферромагнетизм нанопорошков в первую очередь связан с их высокой структурной дефектностью и аморфными оболочками на поверхности наночастиц.

Авторы признательны сотрудникам ИЭФ УрО РАН: м.н.с Т.М. Деминой за ДСК – ТГ-анализ, к.ф.-м.н А.В. Спириной за исследование катодолюминесцентных свойств НП, к.т.н. И.В. Бекетову и с.н.с О.М. Саматову за предоставленные НП (ЭВП, PLD), сотрудникам ЦКП ИМЕТ УрО РАН К.Ю. Шуняеву и Н.Б.Романовой за химический анализ НП и сотруднику ИФМ УрО РАН, к.ф.-м.н. М.А. Уймину за магнитные измерения.

Литература

1. Snure M., Kumar D., Tiwari A. Progress in ZnO-based diluted magnetic semiconductors. J. of the Minerals. Metals and Materials Society, 2009, v. 61, p. 72 – 75.
2. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. J. zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. Science, 2000, v. 287, p. 1019 – 1022.
3. Wei M., Braddon N., Zhi D. et al. Room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped Cu₂O. Appl. Phys. Lett., 2005, v. 86, p. 72514 – 72517.
4. Yi J.B., Pan H., Lin J.Y. et al. Ferromagnetism in ZnO nanowires derived from electro-deposition on AAO template and subsequent oxidation. Adv.Mater., 2008, v. 20, p. 1170 – 1174.
5. Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. Исследование магнитных свойств нанопорошков оксидов, полученных испарением импульсным пучком электронов. Письма в ЖЭТФ, 2009, т. 35, вып. 22, с. 1 – 7.
6. Zhang X., Cheng Y.H., Li L.Y. et al. Evidence for high-T_c ferromagnetism in Zn_x(ZnO)_{1-x} granular films mediated by native point defects. Phys.Rev. B, 2009, v. 80, p. 174427 – 174433.
7. Li L.Y., Cheng Y.H., Luo X.G. et al. Room-temperature ferromagnetism and the scaling relation between magnetization and average granule size in nanocrystalline Zn/ZnO core-shell structures prepared by sputtering. Nanotechnology, 2010, v. 21, p. 145705 – 145711.
8. Straumal B.B., Mazilkin A.A., Protasova S.G. et al. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam. Phys. Rev. B, 2009, v. 79, p. 205206 – 205212.
9. Страумал Б.Б., Мятлев А.А., Страумал П.Б. и др. Зернограницные прослойки в нанокристаллическом ферромагнитном оксиде цинка. Письма в ЖЭТФ, 2010, т. 92, вып. 6, с. 438 – 443.
10. Qi J., Gao D., Zhang L., Yang Y. Room-temperature ferromagnetism of the amorphous Cu-doped ZnO thin

- films. Applied Surface Science, 2010, v. 256, no. 8, p. 2507 – 2508.
11. Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. Production of nanopowders of ZnO and Zn – ZnO using evaporation by a pulsed electron beam and condensation in a low-pressure gas. in 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. 21 – 26 September, Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008, p. 645 – 648.
 12. Coey J.M.D., Wongsaprom K., Alaria J., Venkatesan M. Charge-transfer ferromagnetism in oxide nanoparticles. J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, v. 41, p. 134012 – 134018.
 13. Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Рhee С. К. Способ получения нанопорошков и устройство для его реализации. Патент РФ №2353573, класс В82В 3/00, опубликовано 27.04.2009. Бюл. №12.
 14. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки – метод получения слабо агрегированных нанопорошков. Российские нанотехнологии, 2009, т. 4, № 1 – 2, с. 30 – 39.
 15. Михайлов С.Г., Осипов В.В., Соломонов В.И. Импульсный катодолюминесцентный анализатор веществ КЛАВИ 1 АУ. Приборы и техника эксперимента, 2001, № 3, с. 164 – 165.
 16. Caetano C., Marques M., Ferreira L.G., Tele L.K. Anomalous lattice parameter of magnetic semiconductor alloys. Applied Physics Letters, 2009, v. 94, p. 241914 – 24917.
 17. Мятеев А.А. Влияние наноразмерного фактора на некоторые фундаментальные свойства оксидов металлов. Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии. VII Международная конференция. 17 – 22 сентября, Кисловодск. Ставрополь: Сев.Кав. ГТУ, 2007, с. 510.
 18. Wu S.Z., Yang H.L., Xu X.G. et al. Ferromagnetism studies of Cu-doped and (Cu, Al) co-doped ZnO thin films. J. Phys.: Conf. Ser., 2011, v. 263, p. 012022 – 012027.
 19. Chien C.H., Chiou S.H., Gao G.Y., Yao Y.D. Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO. J. Magn. Magn. Mater., 2004, v. 282, p. 275 – 278.
 20. Chen X., Zhuge L., Wu X., Wu Z. Room temperature ferromagnetism and structure of $Zn_{1-x}Cu_xO$ films synthesized by radio frequency magnetron sputtering. Plasma Science and Technology, 2009, v. 11, no. 5, p. 582 – 586.
 21. Lu W., Shen Y., Xie A., Zhang W. Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles. J. of Magnetism and Magnetic Materials, 2010, v. 322, p. 1828 – 1833.
 22. Deraz N.M., Alariafi A. Synthesis and characterization of pure and Li_2O doped $ZnFe_2O_4$ nanoparticles via glycine assisted route. Polyhedron, 2009, v. 28, p. 4122 – 4130.
 23. Laokul P., Amornkitbamrung V., Seraphin S., Maensiri S. Characterization and magnetic properties of nanocrystalline $CuFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ powders prepared by the Aloe vera extract solution. Current Applied Physics, 2011, v. 11, p. 101e – 108e.
 24. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Под ред. Н.П. Лякишева. 1997, т. 2, с. 1024.
 25. Иванов М., Котов Ю., Комаров В., Саматов О., Сухов А. Синтез нанопорошков мощным излучением волоконно итербиевого лазера. Фотоника, 2009, № 3, с. 18 – 20.

Статья поступила в редакцию 18.01.2012 г.

Соковнин Сергей Юрьевич — Институт электрофизики УрО РАН, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области электрофизики, наносекундных ускорителей электронов. E-mail: sokovnin@ier.uran.ru.

Ильвес Владислав Генрихович — Институт электрофизики УрО РАН, кандидат технических наук, научный сотрудник. Специалист в области материаловедения, нанопорошков и фазового равновесия. E-mail: ilves@ier.uran.ru.

Медведев Анатолий Иванович — Институт электрофизики УрО РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов. E-mail: medvedev@ier.uran.ru.

Мурзакаев Айдар Маркович — Институт электрофизики УрО РАН, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области электронного микроскопического анализа. E-mail: aidar@ier.uran.ru.