

УДК 621.315.592

Магнітні властивості плівок ZnMeO (Me = Cr, Co) отриманих методом імпульсного лазерного осадження

¹Вірт І. С., ¹Павловський Ю. В., ¹Цмоць В. М., ²Литовченко М. В.

pavlovskyy@mail.ru

¹Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка,
82100, Україна, м. Дрогобич, вул. І.Франка, 24²Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Методом імпульсного лазерного осадження одержано плівки ZnO з магнітними домішками Co та Cr. Досліджено магнітні властивості плівок, побудовано теоретичні моделі та здійснено інтерпретацію отриманих експериментальних результатів.

1. Вступ

Оксид цинку (ZnO) — широкозонний напівпровідниковий матеріал ($E_g = 3,37$ еВ у масивному матеріалі). Монокристали і тонкі плівки оксиду цинку володіють унікальними фізико-хімічними властивостями: анізотропна кристалічна структура, напівпровідникові властивості при великій ширині забороненої зони, люмінесцентні властивості, фотопровідність, фотовольтаїчні і фотохімічні властивості, висока відбивна здатність у видимій області спектру і сильне поглинання в ультрафіолетовій області спектру, каталітична активність, лазерний і електрооптичний ефект, низький коефіцієнт лінійного розширення тощо. Завдяки такій різноманітності властивостей він знайшов широке застосування в мікро-, опто-, акусто-, магнітоелектроніці, космічній техніці, виробництві люмінофорів, каталізаторів, детекторів газів тощо. В оксиді цинку, що містить домішки іонів перехідних металів, зокрема, кобальту, спостерігали феромагнетизм при кімнатній температурі [1, 2]. Проведені авторами дослідження показали, що температура феромагнітного переходу в оксиді цинку слабо і нерегулярно залежить від концентрації електронів. У той же час, згідно з деякими опублікованими даними, феромагнетизм в оксиді цинку чутливий як до концентрації магнітної домішки, так і до кисневої нестехіометрії [3].

2. Експериментальні результати

Плівки ZnCoO та ZnCrO вирощувалися методом імпульсного лазерного осадження на підкладках BaF₂. Параметри лазера: довжина хвилі $\lambda = 1064$ нм; максимальна енергія $E_{max} = 0,4$ Дж; густина потужності $q = 4 \cdot 10^8$ Вт/см²; тривалість імпульсу $\Delta t = 10$ нс; частота проходження імпульсів $f \approx 1$ Гц. Вимірювання магнітної сприйнятливості (МС) проводилося методом Фарадея [4] у магнітних полях 0,3-4,0 кЕ при кімнатній температурі. Після цього плівки відпалювалися при 500°C і піддавалися повторним вимірюванням МС. Результати одержаних експериментальних залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля ($\chi(H)$) представлені на рис. 1. Зауважимо, що ZnO є діамagnetиком зі значенням МС $-56,5$ см³г⁻¹.

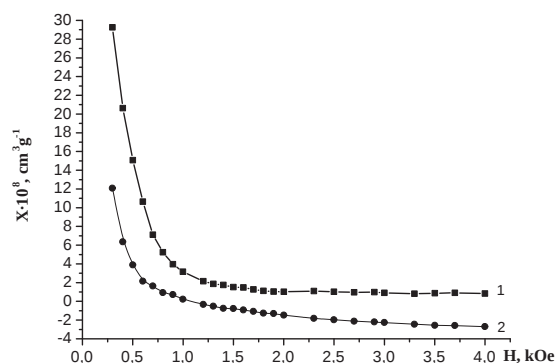


Рис.1. Залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля зразків ZnCoO (крива 1) та ZnCrO (крива 2)

Як видно з рисунку, легування плівок ZnO елементами Co та Cr приводить до значного зменшення діамagnetизму, за рахунок зростання парамагнітної складової МС, та появи нелінійних залежностей магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля. Зроблено припущення, що виявлені нелінійні залежності МС можуть бути спричинені утворенням кластерів з магніто впорядкованими спінами (елементарними парамагнітними центрами), які є однодоменими магнітними частинками. Магнетизм таких кластерів подібний до парамагнетизму атомів, які володіють магнітним моментом і описується функцією Ланджевена. Основна відмінність полягає у тому, що їх магнітний момент може бути в 10^3 - 10^5 разів більшим від магнітного моменту окремих атомів. Такими кластерами у нашому випадку очевидно є скупчення з атомами легуючих домішок (Co та Cr).

3. Інтерпретація експериментальних результатів

Експериментальні залежності $\chi(H)$ можна розглядати як суму двох складових: незалежної (χ^{ind}) та залежної від поля складової (χ^{ord}), яка пов'язана з впорядкуванням магнітних центрів у кристалі:

$$\chi(H) = \chi^{ord}(H) + \chi^{ind}. \quad (1)$$

Складова χ^{ind} містить у собі сприйнятливість ґратки (χ_L) і незалежну від напруженості магнітного поля парамагнітну складову (χ^{par}):

$$\chi^{ind} = \chi^{par} + \chi_L. \quad (2)$$

За характером залежності $\chi^{ord}(H)$ можна зробити припущення про його суперпарамагнітну природу. Підтвердженням цього є і те, що на цих структурах у досліджуваному інтервалі магнітних полів відсутній гістерезис. Отже, як і було припущено, фізичною причиною появи цього парамагнетизму можна вважати утворення в плівках ZnCoO та ZnCrO "квазіферомагнітних" угруповань (кластерів), які ведуть себе подібно до ланжевенівського парамагнетизму атомів, що володіють магнітним моментом.

Враховуючи зроблені припущення і зауваження вираз, яким можна описати спостережувану МС представимо у вигляді:

$$\chi(H) = \chi^{ord}(H) + \chi^{par} + \chi_L = N_{cl}\mu_{cl}L'\left(\frac{m_{cl}H}{kT}\right) + \chi^{par} + \chi_L. \quad (3)$$

де N_{cl} - концентрація магнітовпорядкованих кластерів; μ_{cl} - магнітний момент одного такого кластера (будемо вважати у першому наближенні, що магнітні моменти кластерів однакові); $L'(x)$ - похідна від функції Ланжевена, k - стала Больцмана, T - температура. $\mu_{cl} = N_0\mu_B g\sqrt{s(s+1)}$, де N_0 - кількість парамагнітних центрів у одному магнітному кластері, μ_B - магнетон Бора, g - g-фактор (для оцінки приймемо $g = 2$), s - спин парамагнітного центру, з яких складається кластер (для оцінки приймаємо $s = 1/2$).

Таким чином, рівняння (3) буде мати наступний вигляд:

$$\chi(H) = NN_0\mu_B g\sqrt{s(s+1)} \left(\frac{N_0\mu_B g\sqrt{s(s+1)}}{kT} \times \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{N_0\mu_B g\sqrt{s(s+1)}}{kT} \cdot H \right) \right) + \frac{kT}{N_0\mu_B g\sqrt{s(s+1)} \cdot H^2} \right) + \chi^{par} + \chi_L. \quad (4)$$

Отриману функцією апроксимуємо експериментальні криві (рис. 1) використовуючи комп'ютерну програму для побудови та аналізу графіків Origin-6 та оцінено величини N_0 та N . Обчислені результати представлено на рис.2, рис.3 та у таблиці 1.

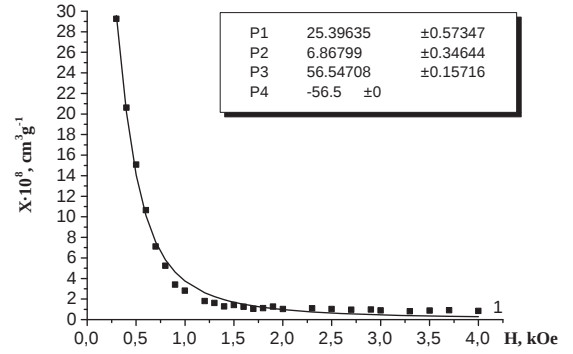


Рис.2. Результати апроксимації експериментальної залежності $\chi(H)$ зразка ZnCoO теоретичним виразом (4)

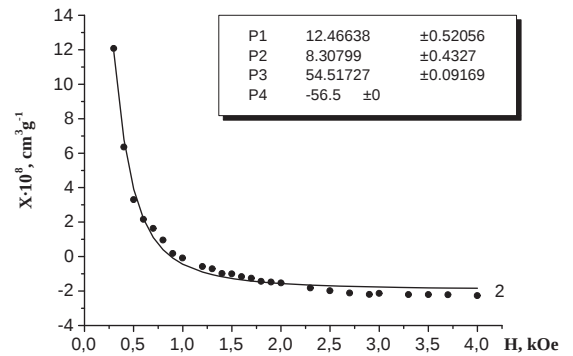


Рис.3. Результати апроксимації експериментальної залежності $\chi(H)$ зразка ZnCrO теоретичним виразом (4)

Таблиця 1.

Зразок	$N_{cl}, \text{см}^{-3}$	$N_0, 1/\text{кл}$	μ/μ_B	$\chi^{par}, \text{см}^3 \text{г}^{-1}$
ZnCoO	$9,14 \cdot 10^8$	$1,73 \cdot 10^4$	29960	$56,55 \cdot 10^{-8}$
ZnCrO	$5,22 \cdot 10^8$	$1,33 \cdot 10^4$	23770	$54,52 \cdot 10^{-8}$

У запропонованій вище моделі ми прийняли, у першому наближенні, що магнітні моменти кластерів однакові. Проте, очевидно, що в дійсності це не зовсім так. Тому, не менш важливою задачею є вивчення розподілу частинок за магнітними моментами кластерів. Для цього ми ввели функцію розподілу $f(\mu)$ - розподіл частинок за магнітними моментами; $f(\mu)d\mu$ - концентрація частинок з магнітними моментами від μ до $\mu + d\mu$. Тоді для магнітної сприйнятливості отримаємо

$$\chi^{teor} = \int_0^\infty \mu f(\mu) \left(\frac{\mu}{kT} \left(1 - \text{cth}^2 \left(\frac{\mu H}{kT} \right) \right) + \frac{kT}{\mu H^2} \right) d\mu. \quad (5)$$

За звичай функцію $f(\mu)$ приймають логарифмічно-нормованою [5, 6], тобто

$$f(\mu) = \frac{n}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{\mu} \exp \left[-\frac{\ln^2(\mu/\langle\mu\rangle)}{2\sigma^2} \right]. \quad (6)$$

Функція розподілу $f(\mu)$ визначається трьома параметрами n - кількість частинок, σ - ширина розподілу, $\langle\mu\rangle$ - середнє значення магнітного моменту. Тому побудова розподілу зводиться до відшукування цих параметрів. Одним із способів отримання цих параметрів є метод найменших квадратів, який полягає у мінімізації виразу

$$\Delta\chi = \sum_{i=1}^N (\chi^{teor}(H_i) - \chi^{exp}(H_i))^2 \quad (7)$$

де $\chi^{teor}(H_i)$ — визначається з (5), $\chi^{exp}(H_i)$ — експериментальні значення магнітної сприйнятливості, N — кількість експериментальних точок. Для цього потрібно розв'язати систему рівнянь

$$\begin{cases} \frac{\partial \Delta\chi}{\partial n} = 0; \\ \frac{\partial \Delta\chi}{\partial \sigma} = 0; \\ \frac{\partial \Delta\chi}{\partial \langle\mu\rangle} = 0. \end{cases} \quad (8)$$

З системи рівнянь (8) визначаємо параметри n , σ , $\langle\mu\rangle$, які використовуємо для побудови кривої розподілу частинок за розмірами. Результати представлено на рис.4.

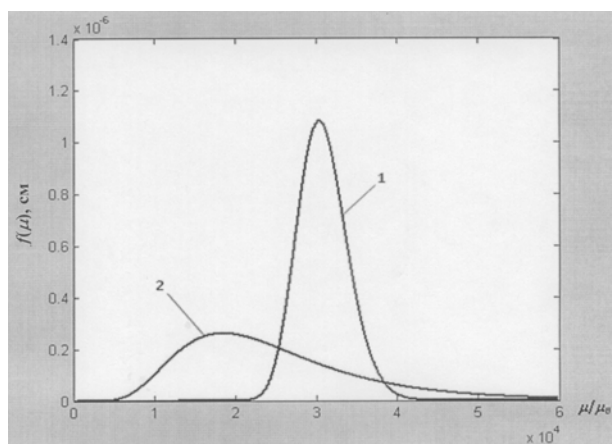


Рис.4. Функції розподілу магнітних моментів за розмірами: 1 - для зразка ZnCoO; 2 - для зразка ZnCrO

Як видно з рисунку, для зразків ZnCoO функція розподілу має чітко виражений максимум, що говорить про наявність кластерів з приблизно однаковими магнітними моментами та розмірами порядку 11 нм. Для зразків ZnCrO спостерігається широка функція розподілу, що говорить про наявність кластерів з величиною магнітних моментів у досить широких межах та розмірами приблизно 2-3 нм.

Для порівняння з результатами одержаними на основі першої спрощеної моделі зведемо дані у таблицю 2.

Таблиця 2.

Зразок	ZnCoO	ZnCrO
μ/μ_B з першої моделі	29960	23770
μ/μ_B на основі функції розподілу	30730	20600

Як бачимо, у випадку плівок ZnCoO значення магнітних моментів практично співпадають, а у випадку ZnCrO вони дещо відрізняються, очевидно, саме за рахунок широкого спектру кластерів за розмірами, відповідно, широкої функції їх розподілу.

4. Висновки

1. Методом імпульсного лазерного осадження одержано плівки ZnO з магнітними домішками Co та Cr.
2. Методом Фарадея досліджено залежності магнітної сприйнятливості від напруженості магнітного поля плівок; виявлено нелінійності пов'язані з наявністю магнітовпорядкованих кластерів.
3. Здійснено моделювання експериментальних кривих, в рамках ланжевєнівського парамагнетизму, на основі чого визначено концентрації, магнітні моменти та розміри кластерів.
4. Побудовано функції розподілу кластерів за величиною їх магнітних моментів.

Бібліографія

- [1] Ueda K., Tabata H., Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films // Appl. Phys. Lett. — 2001. — **79**, № 7. — P. 988 (3 pages).
- [2] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morko C. // J. Appl. Phys. — 2005. — **98**. — P. 041301.
- [3] Liu Q., Gan C.L., Yuan C.L., Han G.C. Role of metallic cobalt in room temperature dilute ferromagnetic semiconductor $Zn_{0.95}Co_{0.05}O_{1-\delta}$ // Appl. Phys. Lett. — 2008. — **92**, № 3. — P. 032501 (3 pages).
- [4] Цмоць В.М. та ін. Пристрій для вимірювання магнітної сприйнятливості матеріалів / Патент України на винахід № 77284 від 15.11.2006.
- [5] Ferrari E.F., da Silva F.C.S., Knobel M. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys // Phys. Rev. B. — 1997. — **56**, № 10. — P. 6086-6093.
- [6] Wiekhorst F., Shevchenko E., Weller H., Kötzler J. // Phys. Rev. B. — 2003. — **67**, № 22. — P. 224416 (11 pages).