Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 6, с. 438 – 443 © 2010 г. 25 сентября

Зернограничные прослойки в нанокристаллическом ферромагнитном оксиде цинка

Б. Б. Страумал[*+□1)], *А. А. Мятиев*[+], *П. Б. Страумал*[+∇], *А. А. Мазилкин*[*□], *С. Г. Протасова*[*□], *Э. Гёринг*[□], *Б. Баретцки*[△]

[*] *Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия*

[+] *НИТУ МИСиС, 119049 Москва, Россия*

[∇] *Institut für Materialphysik, Universität Münster, D-48149 Münster, Germany*

[□] *Max-Planck-Institut für Metallforschung, 70569 Stuttgart, Germany*

[△] *Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Nanotechnologie, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany*

Поступила в редакцию 3 августа 2010 г.

Полная растворимость примеси в поликристалле возрастает с уменьшением размера зерен, потому что примесь растворяется не только в объеме кристаллитов, но и на границах зерен. Этот эффект особенно велик, если адсорбционные слои (или зернограничные фазы) многослойные. Так, растворимость марганца в нанокристаллических пленках (размер зерен $\sim$20 нм) более чем втрое превышает растворимость марганца в монокристаллах ZnO. Тонкие пленки нанокристаллического оксида цинка, легированного марганцем в интервале концентраций от 0.1 до 47 ат.%, были получены из органических прекурсоров (бутаноатов) методом “жидкой керамики”. Они обладали ферромагнитными свойствами, поскольку удельная площадь границ зерен в них выше критической [B.B. Straumal et al., Phys. Rev. B **79**, 205206 (2009)]. Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показали, что кристаллические нанозерна ZnO с вюрцитной решеткой разделены аморфными прослойками, толщина которых растет с увеличением концентрации марганца. Морфология этих прослоек сильно отличалась от структуры аморфных пленок предсмачивания на границах зерен в системе $ZnO{:}Bi_2O_3$.

В 2000 г. Томаш Дитль с сотрудниками впервые теоретически предсказали, что оксиды (и, в частности, оксид цинка ZnO), легированные “магнитными” атомами (например Co, Mn или Fe) могут обладать ферромагнитными свойствами с температурой Кюри выше комнатной [1]. Эта работа вызвала огромное число экспериментальных исследований, авторы которых пытались обнаружить предсказанный ферромагнетизм. Одним группам экспериментаторов удалось найти хорошо воспроизводимый ферромагнетизм у ZnO, другие коллективы столь же надежно свидетельствовали о его отсутствии. Авторы работы [2] показали, что все дело в границах зерен (ГЗ) между кристаллитами ZnO. Ферромагнетизм наблюдается только, если площадь границ зерен в единице объема материала выше некоторого критического значения [$s_{\rm th} = (2 \pm 4) \times 10^5$ м^2/м^3 для ZnO, легированного марганцем, и $s_{\rm th} = (7 \pm 3) \times 10^7$ м^2/м^3 для чистого ZnO]. Иными словами, ГЗ образуют своего рода “зернограничную пену” в поликристаллах ZnO, которая становится ферромагнитной выше некоторого порога перколяции. Поэтому интересно было бы узнать, какова структура границ зерен, вызывающих ферромагнетзм в оксиде цинка.

Прозрачные оксидные полупроводники с ферромагнитными свойствами интересны с точки зрения возможных применений этих материалов в спинтронике. Ионы марганца обладают наибольшим магнитным моментом среди всех $3d$-элементов. Намагниченность насыщения у оксида цинка, легированного марганцем обнаруживает интересную немонотонную зависимость от концентрации Mn [3 – 18]. Эти факты могут объясняться сильной сегрегацией марганца на ГЗ в оксиде цинка. Можно даже ожидать появления достаточно толстых прослоек на ГЗ, подобно аморфным зернограничным фазам в оксиде цинка, легированном висмутом [19 – 24]. Поэтому целью данной работы было исследование структуры ГЗ в нанокристаллическом оксиде цинка, легированном марганцем.

Легированные марганцем тонкие беспористые нанокристаллические пленки оксида цинка были синтезированы с использованием так называемого метода “жидкой керамики” [25]. В качестве прекурсора использовался бутаноат цинка (II), растворенный в ор-

1) e-mail: straumal@issp.ac.ru, straumal@mf.mpg.de

ганическом растворителе с концентрацией цинка от 1 до 4 кг/м^3. Для получения легированных пленок с концентрацией марганца от 0.1 до 47 ат.% бутаноат цинка (II) смешивался с бутаноатом марганца (III) в соответствующей пропорции. Прекурсор наносился на поликристаллическую фольгу из чистого алюминия или на монокристаллы сапфира с ориентацией поверхности (102). После сушки на воздухе при 100 °C в течение 30 мин проводился термический пиролиз в печи сопротивления на воздухе при 550 °C. Концентрации цинка и марганца в полученных пленках измерялись с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии в приборе Perkin-Elmer и с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализа (ЭРМА) на сканирующем микроскопе Tescan Vega TS5130 MM с энергодисперсионным спектрометром LINK фирмы Oxford Instruments. Концентрация других ферромагнитных примесей (Fe, Co и Ni) не превышала 0.001 ат.%. Пленки были прозрачными, иногда с зеленоватым оттенком, толщиной от 50 до 900 нм. Толщина пленок определялась с помощью ЭРМА и (на поперечных срезах) с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). ПЭМ-измерения проводились на электронном микроскопе Jeol JEM–4000FX при ускоряющем напряжении 400 кВ. Дифракция рентгеновских лучей изучалась на дифрактометре Siemens с использованием излучения Fe Kα. Оценка размера зерен D проводилась по уширению пиков рентгеновской дифракции с помощью формулы Шерера $\beta = 0.9\lambda/D\cos\theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, β – полуширина дифракционной линии на середине ее высоты [26]. Магнитные свойства пленок измерялись с помощью сверхпроводящих квантовых магнитометров SQUID Quantum Design MPMS-7 и MPMS-XL.

Все изученные пленки оксида цинка обладали ферромагнитными свойствами. Кривая намагниченности для пленки оксида цинка с 13 ат.% марганца на сапфировой подложке приведена на рис.1. Она имеет вид, типичный для ферромагнетика: насыщение при приложенных полях выше ~ 2 Тл и гистерезис с коэрцитивной силой около 0.03 Тл. Намагниченность насыщения пленок немонотонно изменяется в зависимости от концентрации марганца в интервале от 0.01 до 0.16 эму/г [18].

На рис.2 приведена зависимость периода с вюрцитной решетки оксида цинка от концентрации марганца для разного размера зерен. При добавлении марганца период решетки растет. Когда достигается предел растворимости марганца в матрице, период решетки оксида цинка перестает увеличиваться,

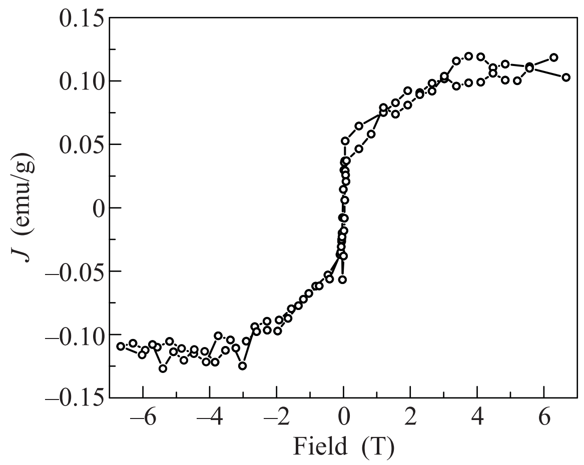

Рис.1. Зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля для пленки оксида цинка с 13 ат.% марганца на сапфировой подложке

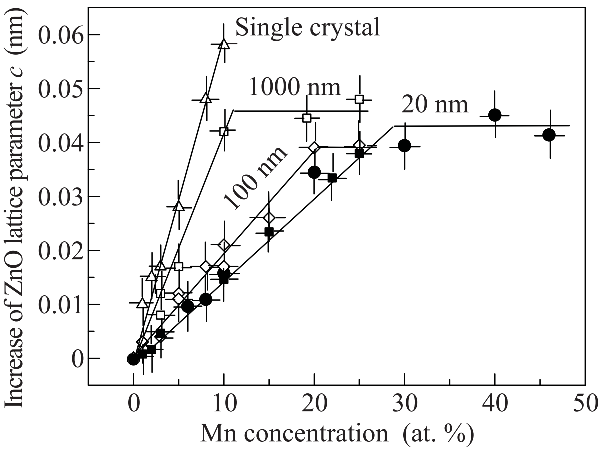

Рис.2. Зависимость изменения периода с вюрцитной решетки оксида цинка от концентрации марганца для разного размера зерен. Данные для монокристаллов (треугольники) взяты из работы [29]. Точки для поликристаллов с размером зерен 1000 (светлые квадраты) и 100 нм (ромбы) приводятся по данным [30 – 32]. Период решетки в пленках оксида цинка с размером зерен 20 нм приводится по данным [33] (темные кружки), а также измерен в данной работе и в [27] (темные квадраты)

а на картинах дифракции рентгеновских лучей [27] и электронов (рис.3) появляются линии кубического оксида марганца Mn_3O_4. В монокристаллах предел растворимости достигается уже при 10 ат.% Mn. В поликристаллах при добавлении марганца его атомы располагаются как в объеме, замещая атомы цинка в вюрцитной решетке, так и в (менее плотноупакованных) границах зерен. Адсорбционная емкость ГЗ может быть весьма велика [28], и потому общая растворимость марганца увеличивается по сравнению с монокристаллом. Чем мельче зерна (то есть чем больше границ в единице объема), тем сильнее возрастает общая растворимость (рис.2). Так при размере зерен

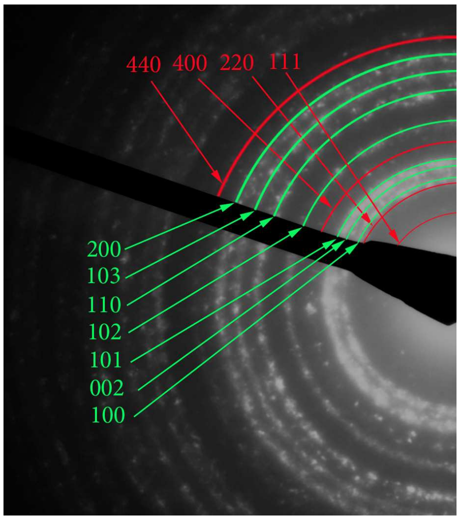

Рис.3. Картина дифракции электронов от образца оксида цинка с 30 ат.% марганца. Индексы для сильных линий вюрцитной решетки оксида цинка размещены слева в столбец. Индексы для слабых линий частиц выделений оксида марганца размещены сверху в строку

100 нм она достигает 20 ат.% Mn, а при 20 нм–30 ат.% Mn. Максимальная растворимость в объеме не зависит от размера зерен, и, таким образом, при размере зерен 20 нм только одна треть атомов марганца растворена в объеме, а две трети – на границах между зернами.

Какова же структура таких границ, где "спрятано" две трети растворенного в поликристалле марганца? На рис.4 приведены светлопольные микрофотографии пленок легированного оксида цинка с 10 ат.% Mn (рис.4a) и с 15 ат.% Mn (рис.4b), полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Прямое разрешение решетки позволяет видеть зерна кристаллического оксида цинка с вюрцитной решеткой. На рис.4a хорошо видно, что на границах между этими зернами расположены прослойки аморфной фазы. При увеличении концентрации марганца от 10 до 15 ат.% доля аморфной фазы возрастает. Это наглядно видно из сравнения структур на рис.4a и b. Так, на рис.4b одно из зерен оксида цинка с вюрцитной решеткой (в центре снимка) полностью окружено аморфной областью, богатой марганцем. Поскольку аморфные прослойки в образце с 15 ат.% Mn уже достаточно велики, это позволило нам получить картины фурье-преобразования для аморфных и кристаллических участков. Соответствующие кристаллические зерна (слева и справа) и аморфная прослойка (в середине) отмечены на рис.4b буквами A, B и C.

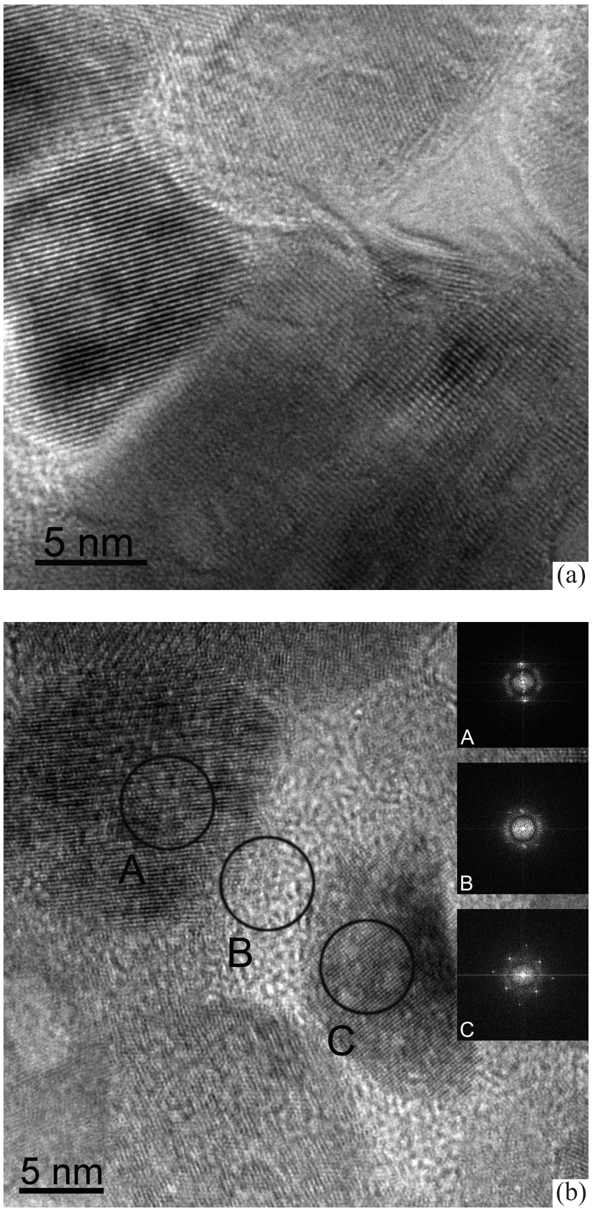

Рис.4. Светлопольные микрофотографии пленок легированного оксида цинка, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. (a) Оксид цинка с 10 ат.% марганца. Заметны аморфные прослойки между кристаллическими нанозернами ZnO. (b) Оксид цинка с 15 ат.% марганца. Кристаллические нанозерна ZnO окружены аморфными прослойками. На врезках показаны картины фурье-преобразования для аморфных и кристаллических участков

Рис.4 наглядно демонстрирует, что происходит при постепенном добавлении марганца к нанокристаллическому оксиду цинка. Часть атомов марганца попадает при легировании в кристаллическую решетку зерен и вносит вклад в смещение пиков дифракции рентгеновских лучей от областей когерентного рассеяния (зерен с вюрцитной решеткой). Другая часть атомов марганца – примерно две трети – попадает в аморфные прослойки, окружающие и разделяющие зерна. Эти аморфные прослойки становятся все толще с ростом концентрации марганца. Количественная оценка, проведенная нами ранее, показывает, что при 30 ат.% Mn, когда достигается предел растворимости для размера зерен 20 нм, толщина зернограничных прослоек составляет 6–10 монослоев оксида марганца, а на внешней поверхности – двух монослоев [27]. Такая ситуация коренным образом отличается от случая однослойной адсорбции Мак-Лина (на поверхности или на ГЗ) [34]. Аморфные прослойки зернограничной фазы постоянной толщины в несколько нм впервые наблюдались и были теоретически описаны с помощью модели баланса сил в пионерских работах Кларка на нитриде кремния [35, 36]. Позже некристаллические прослойки постоянной (или "равновесной") толщины в несколько нм неоднократно наблюдались в керамиках [19 – 24] или на границах металл/оксид [37, 38]. Тонкие равновесные прослойки, появляющиеся в однофазной области фазовой диаграммы на ГЗ или внешних поверхностях, были проанализированы Каном [39]. Им была выдвинута идея, что переход от неполного смачивания внешней поверхности к полному представляет собой фазовое превращение. Позже эта идея была успешно применена к ГЗ, и существовавшие к тому времени экспериментальные данные о смачивании ГЗ были пересмотрены под этим новым углом зрения [40 – 42]. Зернограничный фазовый переход смачивания происходит при некоторой температуре T_{wGB}, при которой энергия ГЗ σ_{GB} становится равной энергии двух межфазных границ раздела твердой и жидкой фаз $2\sigma_{\mathrm{SL}}$. Выше T_{wGB} ГЗ заменятся слоем жидкой фазы. В результате при T_{wGB} в двухфазной области "твердая фаза + расплав" фазовой диаграммы появляется конода зернограничного фазового перехода смачивания. Эта конода продолжается в однофазной области "твердый раствор" фазовой диаграммы как линия зернограничного солидуса (или линия перехода предсмачивания). Между линиями объемного и зернограничного солидуса ГЗ содержит слой квазижидкой зернограничной фазы. Выше T_{wGB} энергетический выигрыш от полного смачивания ($\sigma_{\mathrm{GB}} - 2\sigma_{\mathrm{SL}}$) позволяет стабилизировать эту квазижидкую прослойку ГЗ фазы. Образование на ГЗ слоя метастабильной жидкой фазы толщиной l требует затрат энергии $l\Delta g$. Конечная толщина l ГЗ фазы определяется равенством энергетического выигрыша от полного смачивания ($\sigma_{\mathrm{GB}} - 2\sigma_{\mathrm{SL}}$) и проигрыша $l\Delta g$ от образования метастабильной жидкой фазы. В этой простейшей модели слой жидкоподобной фазы на ГЗ толщиной l появляется на ГЗ при пересечении линии предсмачивания (зернограничного солидуса) $c_{\mathrm{bt}}(T)$. Толщина l логарифмически растет при приближении к линии объемного солидуса. Это происходит потому, что за линией объемного солидуса появляется "истинная" объемная жидкая фаза, и ее толщина становится термодинамически бесконечной. Физически в двухфазной области "твердая фаза + расплав" фазовой диаграммы толщина жидкой фазы на ГЗ определяется только ее количеством. Зернограничные прослойки толщиной в несколько монослоев, обладающие аномально высокой для твердых тел диффузионной проницаемостью, наблюдались в системах Cu–Bi [43], Al–Zn [44, 45], Fe–Si–Zn [46] и W–Ni [47].

Однако морфология обогащенных марганцем аморфных областей между зернами оксида цинка сильно отличается от очень однородных и равномерно, тонких аморфных прослоек ГЗ-фаз предсмачивания в образцах $ZnO{:}Bi_2O_3$, полученных методом жидкофазного спекания [19 – 24]. Так, в образце с 15 ат.% Mn (рис.4b) аморфные области целиком окружают одни зерна оксида цинка и лишь частично проникают между другими. Такая микроструктура очень напоминает морфологию двухфазных поликристаллов, в которых вторая фаза полностью смачивает одни, и частично смачивает другие границы [40 – 42, 48, 49]. Недавно мы показали, что вторая (смачивающая) фаза может быть не только жидкой, но и твердой [50 – 52]. На первый взгляд, структуры, обнаруженные в оксиде цинка, легированном марганцем (рис.4), свидетельствуют о том, что ГЗ могут смачиваться и второй аморфной фазой. Однако это не так. В традиционном случае смачивание ГЗ в одной фазе слоями другой фазы происходит в двухфазной области объемной фазовой диаграммы. При этом состав каждой из фаз фиксирован и не меняется при изменении концентрации компонентов. В нашем случае при увеличении концентрации марганца его содержание в кристаллитах матрицы не остается постоянным, а тоже растет (см. рис.2), а выше 30 ат.% Mn появляется и вторая объемная фаза – оксид марганца Mn_3O_4 (см. рис.3). Это означает, что аморфные прослойки на рис.4 – это не "истинная" объемная, а зернограничная фаза с не наблюдавшейся ранее морфологией.

Таким образом, в данной работе удалось экспериментально исследовать структуру границ зерен в легированном оксиде цинка, формирующих "зернограничную пену" и ответственных за появление ферромагнитных свойств у оксида цинка. На границах наблюдаются аморфные прослойки, которые не вносят вклад в смещение пиков дифракции рентгеновских лучей от областей когерентного рассеяния (зерен с вюрцитной решеткой). В результате при размере зерен 20 нм всего лишь треть легирующих атомов марганца встраивается в вюрцитную решетку кристаллитов, а примерно две трети попадают в аморфные прослойки, окружающие зерна.

Авторы благодарят А.Н. Некрасова за помощь в проведении экспериментов, а проф. А.М. Гусака и П. ван Акена – за полезное обсуждение работы. Работа выполнена при финансовом содействии Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 10-02-00086 и # 09-08-90406), программы создания и развития НИТУ "МИСиС", а также Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант # X28.7049).

1. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura et al., Science **287**, 1019 (2000).
2. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al., Phys. Rev. B **79**, 205206 (2009).
3. S. K. Mandal, A. K. Das, T. K. Nath et al., J. Appl. Phys. **100**, 104315 (2006).
4. S. Venkataraj, N. Ohashi, I. Sakaguchi et al., J. Appl. Phys. **102**, 014905 (2007).
5. J. Alaria, P. Turek, M. Bernard et al., Chem. Phys. Lett. **415**, 337 (2005).
6. S. Kolesnik and B. Dabrowski, J. Appl. Phys. **96**, 5379 (2004).
7. M. H. Kane, W. E. Fenwick, M. Strassburg et al., Phys. Stat. Sol. B **244**, 1462 (2007).
8. A. I. Savchuk, P. N. Gorley, V. V. Khomyak et al., Mater. Sci. Eng. B **109**, 196 (2004).
9. G. Lawes, A. S. Risbud, A. P. Ramirez et al., Phys. Rev. B **71**, 045201 (2005).
10. O. D. Jayakumar, H. G. Salunke, R. M. Kadam и et al., Nanotechnology **17**, 1278 (2006).
11. M. Pal, M. Pal, Jap. J. Appl. Phys. **44**, 7901 (2005).
12. B. Babič-Stojič, D. Milivojevič, J. Blanusa et al., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 235217 (2008).
13. Z. Yan, Y. Ma, D. Wang et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 081911 (2008).
14. M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth et al., J. Magn. Magn. Mater. **307**, 212 (2006).
15. M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth et al., Thin Solid Films **486**, 117 (2005).
16. Q. Xu, H. Schmidt, S. Zhou et al., Appl. Phys. Lett. **92**, 082508 (2008).
17. N. Gopalakrishnan, J. Elanchezhiyan, K. P. Bhuvana et al., Scr. Mater. **58**, 930 (2008).
18. B. B. Straumal, S. G. Protasova, A. A. Mazilkin et al., J. Appl. Phys. **108** (2010), в печати.
19. H. Wang and Y.-M. Chiang, J. Amer. Ceram. Soc. **81**, 89 (1998).
20. J. P. Gambino, W. D. Kingery, G. E. Pike et al., J. Amer. Ceram. Soc. **72**, 642 (1989).
21. E. Olsson and G. L. Dunlop, J. Appl. Phys. **66**, 3666 (1989).
22. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, P. B. Straumal et al., Int. J. Nanomanufact. **2**, 253 (2008).
23. J. Luo and Y.-M. Chiang, Ann. Rev. Mater. Res. **38**, 227 (2008).
24. H. Qian, J. Luo, and Y.-M. Chiang, Acta Mater. **56**, 862 (2008).
25. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al., Acta Mater. **56**, 6246 (2008).
26. L. Lábár, Microsc. Microanal. **14**, 287 (2008).
27. B. B. Straumal, B. Baretzky, A. A. Mazilkin et al., J. Eur. Ceram. Soc. **29**, 1963 (2009).
28. Б. Б. Страумал, *Фазовые переходы на границах зерен*, М.: Наука, 2003.
29. K. Masuko, A. Ashida, T. Yoshimura et al., J. Magn. Magn. Mater. **310**, E711 (2007).
30. A.Ċ. Mofor, A. El-Shaer, A. Bakin et al., Superlatt. Microstruc. **39**, 381 (2006).
31. L. R. Reddy, P. Prathap, Y. P. V. Subbaiah et al.., Sol. State Sci. **9**, 718 (2007).
32. M. Yuan, W. Fu, H. Yang et al., Mater. Lett. **63**, 1574 (2009).
33. H. Saal, M. Binnewies, M. Schrader et al., Chem. Eur. J. **15**, 6408 (2009).
34. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford: Clarendon Press, 1957.
35. D. R. Clarke, J. Amer. Ceram. Soc. **70**, 15 (1987).
36. M. Bobeth, D. R. Clarke, and W. Pompe, J. Amer. Ceram. Soc. **82**, 1537 (1999).
37. A. Avishai, C. Scheu, and W. D. Kaplan, Acta Mater. **53**, 1559 (2005).
38. M. Baram and W. D. Kaplan, J. Mater. Sci. **41**, 7775 (2006).
39. J. W. Cahn, J. Chem. Phys. **66**, 3667 (1977).
40. N. Eustathopoulos, Int. Met. Rev. **28**, 189 (1983).
41. B. Straumal, T. Muschik, W. Gust et al., Acta Metall. Mater. **40**, 939 (1992).
42. B. Straumal, D. Molodov, and W. Gust, J. Phase Equilibria **15**, 386 (1994).
43. S. V. Divinski, M. Lohmann, Chr. Herzig et al., Phys. Rev. B **71**, 104104 (2005).
44. B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, O. A. Kogtenkova et al., Phil. Mag. Lett. **87**, 423 (2007).

45. B. Straumal, R. Valiev, O. Kogtenkova et al., Acta Mater **56**, 6123 (2008).
46. B. Straumal, E. Rabkin, W. Lojkowski et al., Acta mater **45**, 1931 (1997).
47. J. Luo, V.K. Gupta, D.H. Yoon et al., Appl. Phys. Lett. **87**, 231902 (2005).
48. Б. Б. Страумал, Б. С. Бокштейн, А. Б. Страумал и др., Письма в ЖЭТФ **88**, 615 (2008); B. B. Straumal, B. S. Bokstein, A. B. Straumal et al., JETP Letters **88**, 537 (2008).
49. V. V. Belousov, JETP Letters **88**, 297 (2008).
50. G. A. López, E. J. Mittemeijer, and B. B. Straumal, Acta Mater. **52**, 4537 (2004).
51. B. B. Straumal, B. Baretzky, O. A. Kogtenkova et al., J. Mater. Sci. **45**, 2057 (2010).
52. B. B. Straumal, O. A. Kogtenkova, A. B. Straumal et al., J. Mater. Sci. 45, 4271 (2010).