

УДК 537.9: 537.621.4

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МАГНЕТИЗМ ОКСИДА ЦИНКА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ

М.Г. ЛУКАШЕВИЧ

Белорусский государственный университет
Независимости 4, Минск, 220030, Беларусь

Поступила в редакцию 2015

Высокодозная имплантация ($1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$) ионами 3d-металлов (Mn⁺, Fe⁺, Co⁺ и Ni⁺) с энергией 40 кэВ при плотности ионного тока $j = 4,0 \text{ мкА/см}^2$ использована для модификации магнитных характеристик монокристаллического оксида цинка. Изучены петли гистерезиса намагниченности при $T = 5 \text{ К}$, температурные зависимости намагниченности при охлаждении образца без магнитного поля и в поле индукцией 2 мТл в температурном диапазоне 5–300 К. Определены основные магнитные характеристики модифицированных слоев: коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и температура блокировки магнитных моментов формирующихся частиц. Показано, что имплантация ионов кобальта и никеля приводит к формированию в оксиде цинка ансамбля ланжевеневских магнитных наночастиц.

Ключевые слова: оксид цинка, ионная имплантация, намагниченность, марганец, железо, кобальт, никель.

Введение

Создание материалов, обладающих как полупроводниковыми свойствами, так и магнитным упорядочением при температурах выше комнатной, является одной из важнейших задач физического материаловедения. Применение таких материалов перспективно не только в приборах спинтроники, основанных на спин-зависимых процессах туннелирования или рассеяния электронов, но и в устройствах магнитооптической записи информации со сверхвысокой плотностью. Оксид цинка, являясь прямозонным, прозрачным в видимом диапазоне полупроводником, относится к одному из самых многообещающих материалов, легирование которого переходными металлами позволяет получать материал с температурой Кюри выше комнатной [1, 2]. Однако в настоящее время механизм формирования магнитного упорядочения при различных способах выращивания и легирования оксида цинка 3d-элементами является предметом дискуссий. Так, магнитные характеристики такого материала могут определяться магнитным взаимодействием между атомами введенных переходных элементов, выпадением переходных элементов в отдельную фазу, образованием магнитных поляронов, или s-d взаимодействием электронов, находящихся в ямах, обусловленных флуктуацией зон проводимости с атомами переходных металлов [3–5]. Ионная имплантация является эффективным методом введения как немагнитных, так и магнитных примесей заданной концентрации в полупроводниковые материалы. Однако при имплантации в полупроводнике создается огромное число дефектов, приводящих к сильному изменению электронных состояний и процессов переноса, что не может не сказываться на формировании магнитного упорядочения в такой системе. В данной работе для модификации магнитных свойств ZnO использована высокодозная имплантация низкоэнергетичных ионов 3d-металлов, которая может приводить к изменению проводимости вследствие легирования или формирования частиц имплантированных металлов, что по-разному будет сказываться на формировании магнитного упорядочения и магнитных характеристиках модифицированного слоя.

Методика эксперимента

Объемные кристаллы оксида цинка были выращены гидротермальным методом, разрезаны на пластины толщиной 1 мм с плоскостью перпендикулярной оси [0001] и имплантированы ионами 3*d*-металлов: Mn⁺, Fe⁺, Co⁺ и Ni⁺ с энергией 40 кэВ дозой $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² при плотности тока в ионном пучке 4 мкА/см² и комнатной температуре в остаточном вакууме не хуже 10^{-5} Па на имплантаторе ИЛУ-3. Во избежание перегрева в процессе имплантации использовалась кассета, обеспечивающая эффективный сток ионного заряда с поверхности и плотный контакт с металлическим основанием, охлаждаемым водой. В процессе имплантации температура образцов не превышала 370 К. Расчет проецированного пробега имплантированных ионов программой SRIM – 2008 [6] показал, что он не превышает $R_p \cong 40$ нм.

Температурные зависимости намагниченности измерялись квантовым интерференционным магнитометром SQUID – XL5 в режиме охлаждения образца без магнитного поля (ZFC – режим) и в магнитном поле индукцией 2 мТл (FC-режим), а петли магнитного гистерезиса измерены при $T = 5$ К в магнитном поле индукцией до $B = 1$ Тл, когда магнитное поле параллельно плоскости модифицированного имплантацией слоя.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Петли гистерезиса намагниченности, измеренные при $T = 5$ К, для оксида цинка, имплантированного ионами марганца, железа, кобальта и никеля показаны на рис. 1, а, б, в и г соответственно. Все петли гистерезиса имеют открытый вид с наибольшими намагниченностью насыщения и коэрцитивной силой для имплантированных ионами железа образцов.

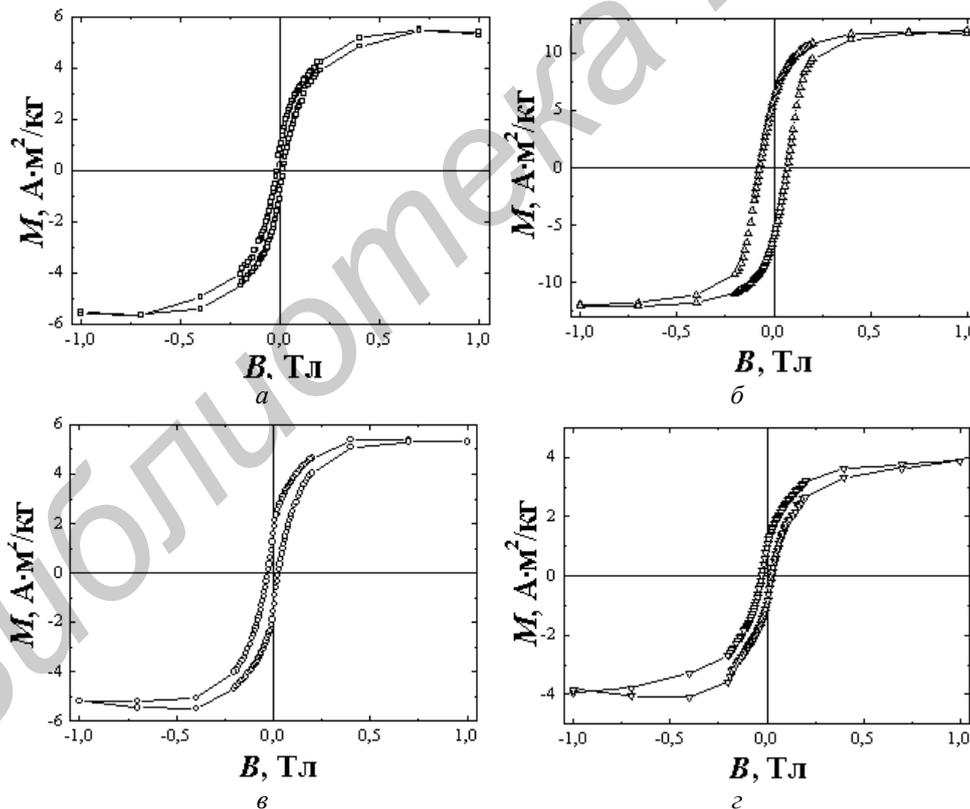


Рис. 1. Петли гистерезиса намагниченности оксида цинка, имплантированного ионами марганца (а), железа (б), кобальта (в) и никеля (г) дозой $D = 1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻² при $T = 5$ К

Как и следовало ожидать, исходя из величины магнитного момента атомов вышеуказанных элементов, наименьшая намагниченность насыщения и остаточная намагниченность характерны для имплантации ионов никеля и марганца. Основные магнитные характеристики модифицированного имплантацией магнитных ионов оксида цинка: коэрцитивная сила, намагниченность насыщения и остаточная намагниченность приведены в таблице.

Основные магнитные характеристики оксида цинка, имплантированного ионами 3d-металлов дозой $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$

Ионы	H_c , кА/кг	M_s , Ам ² /кг	M_r , Ам ² /кг	M_s , мВ	T_b , К	T_{ir} , К	d , нм
Mn	11,15	5,55	0,79	0,011	-	-	-
Fe	57,32	11,78	5,84	0,09	~70	300	-
Co	21,49	5,48	1,39	0,022	25	50	~ 4
Ni	20,30	3,85	0,85	0,014	21	40	~ 20

Результаты измерения температурных зависимостей намагниченности в режимах охлаждения образца без магнитного поля (ZFC-режим) и в магнитном поле индукцией 2 мТл (FC-режим) показаны на рис. 2 а, б и в. В оксиде цинка, имплантированном ионами марганца, вследствие очень малого магнитного отклика и разброса экспериментальных точек обнаружить характерные особенности намагниченности из-за формирования магнитных включений не удастся. Тем не менее, знак магнитной восприимчивости имплантированных ионами марганца образцов положительный. В использованном для измерения магнитном поле с индукцией 2 мТл она не превышала $7,27 \cdot 10^{-2} \text{ Ам}^2/\text{кг}$ и не зависела от температуры в интервале 5–300 К.

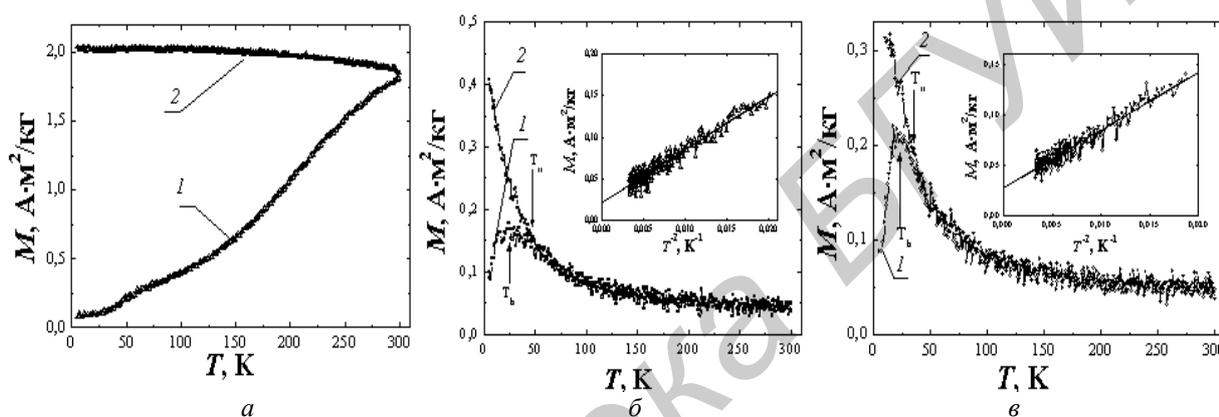


Рис. 2. Температурные зависимости намагниченности оксида цинка, имплантированного ионами железа (а), кобальта (б) и никеля (в) дозой $D = 1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, измеренные в режимах ZFC (кривые 1) и FC (кривые 2) в магнитном поле 2 мТл. На вставках рисунков (б) и (в) показаны зависимости намагниченности при $T > T_b$ в масштабе $M - 1/T$

В образцах, имплантированных ионами кобальта и никеля, температурные зависимости намагниченности в ZFC режиме измерения (рис. 2, б, в, кривые 1) имеют вид, характерный для сформировавшегося в матрице оксида цинка ансамбля суперпарамагнитных наночастиц, а именно: намагниченность увеличивается с увеличением температуры и достигает максимальной величины при температуре, характеризующей температуру блокировки T_b магнитного момента частицы со средним магнитным моментом, а при больших температурах намагниченность уменьшается. Как видно, в имплантированных ионами кобальта и никеля образцах температуры блокировки близки: $T_b(\text{Co}) = 25 \text{ К}$, и $T_b(\text{Ni}) = 21 \text{ К}$. Видно также, что температура, при которой температурные зависимости намагниченности при измерении в режимах ZFC и FC расщепляются T_{ir} , и которая характеризует температуру необратимых магнитных изменений, превышает температуру блокировки в два и более раза. Величины отмеченных характеристических температур приведены в таблице.

Как видно из вставок на рис. 2, б и в, на которых приведены температурные зависимости намагниченности при $T > T_b$ от обратной температуры, формирующиеся при имплантации дозой $1,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ионов кобальта и никеля магнитные частицы в оксиде цинка являются ланжевеновскими. В то же время, асимптотическое стремление температурной зависимости намагниченности при увеличении температуры к остаточному значению указывает на начало формирования магнитного упорядочения всего модифицированного слоя. Можно отметить, что в случае имплантации ионов кобальта это коррелирует с наблюдавшимся ранее при этой дозе имплантации переходом диэлектрик-металл вследствие образования перколяционного кластера с металлической проводимостью [7].

В оксиде цинка, имплантированном ионами железа (рис. 2, *a*), в ZFC режиме измерения с увеличением температуры наблюдается не уменьшение, а немонотонное увеличение намагниченности вплоть до комнатной температуры с экстремумом при $T \approx 70$ К. Кроме того, в отличие от характерного уменьшения намагниченности ансамбля суперпарамагнитных наночастиц кобальта и никеля при увеличении температуры в FC режиме измерения во всем температурном интервале, в этом случае намагниченность остается практически неизменной (рис. 2, *a*, кривая 2). При этом температура расщепления ZFC и FC зависимостей значительно больше температуры экстремума и равна комнатной или несколько больше. Отмеченные особенности температурной зависимости намагниченности для обоих режимов измерения являются типичными для магнитных систем с широким распределением магнитных частиц по размеру или с сильным магнитным взаимодействием [8]. Интересно отметить, что при $T > T_b$ уменьшение намагниченности с увеличением температуры в ZFC режиме измерения, которое наблюдалось ранее при имплантации ионов железа малыми дозами ($(0,5-1,0) \cdot 10^{17}$ см⁻²) в полиэтилентерефталат [9], также сменялось ее увеличением при дозе $1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻², а температура расщепления ZFC и FC зависимостей также достигала комнатной и в FC режиме намагниченность не зависела от температуры.

Объяснение формирования магнитного упорядочения в модифицированном имплантацией 3d-металлов оксиде цинка возможно в рамках ряда механизмов: 1 – образование твердого раствора, 2 – формирование магнитных наночастиц, 3 – образование и перекрытие связанных магнитных поляронов, 4 – *s-d*-взаимодействие электронов с атомами переходных металлов, находящихся в ямах, обусловленных флуктуацией рельефа зоны проводимости из-за сильной разупорядоченности модифицированного имплантацией полупроводника. Как видно из приведенных температурных зависимостей намагниченности, основным механизмом формирования магнитного упорядочения при имплантации оксида цинка ионами кобальта и никеля может быть формирование магнитных наночастиц, а железа – их агломератов в модифицированном слое.

Если предположить выпадение в модифицированном слое оксида цинка кластеров кобальта и никеля, для которых наблюдается достаточно узкий пик на температурной зависимости намагниченности в ZFC режиме измерения, то используя соотношение, связывающее температуру блокировки магнитного момента с константой магнитной анизотропии и объемом частицы [10]: $K_{eff} V = \beta k_B T_b$, где K_{eff} – эффективная константа магнитной анизотропии, V – объем магнитного кластера, $\beta = \text{Ln}(\tau_m/\tau_0)$, где τ_m – время измерения, а τ_0 – предэкспоненциальный множитель в законе Аррениуса для времени магнитной релаксации $\tau = \tau_0 \exp(K_{eff} V_p / k_B T_b)$; k_B – постоянная Больцмана, T_b – температура блокировки. В проведенных измерениях $\beta = 25$.

Можно оценить размер формирующихся магнитных наночастиц. Так, использование для оценки константы магнитной анизотропии объемного кобальта α и β модификаций [11, 12] и кластеров ϵ модификации с диаметром ≈ 3 нм [13], изменяющейся в интервале $(2,5-4,2) \cdot 10^5$ Дж/м³, а также никеля $5,12 \cdot 10^3$ Дж/м³ [14] показало, что диаметр формирующихся наночастиц кобальта около 4 нм, а никеля – 20 нм. Надо отметить, что проведенная оценка носит качественный характер, так как в ней использованы величины констант магнитной анизотропии объемных материалов, в то время как в случае формирования наночастиц существенный вклад в величину K_{eff} может внести не только кристаллическая структура частицы, но ее размер и форма [15].

В таблице приведена также рассчитанная на один ион намагниченность насыщения модифицированного слоя в магнетонах Бора. В целом она коррелирует с величиной магнитных моментов внедренных атомов, изменяющейся в диапазоне $(1,6-2,2) \mu_B$, однако много меньше единицы. Это однозначно свидетельствует о формировании при имплантации не только ферромагнитных, но и антиферромагнитных фаз, в качестве которых, в первую очередь, могут выступать оксиды или соединения цинка с атомами имплантированных элементов.

Заключение

Высокодозовая ($1,5 \cdot 10^{17}$ см⁻²) имплантация ионов 3d-элементов (Mn^+ , Fe^+ , Co^+ и Ni^+) с энергией 40 кэВ при плотности ионного тока 4 мкА/см² в оксид цинка приводит к появлению низкотемпературного магнетизма, обусловленного формированием ансамбля ланжевеновских магнитных наночастиц с температурой блокировки магнитного момента T_b (Co) = 25 К, и

$T_b(\text{Ni}) = 21$ К и диаметром около 4 и 20 нм при имплантации ионов кобальта и никеля соответственно и формированию агломератов при имплантации ионов железа.

Работа выполнена в рамках договора о сотрудничестве между Белорусским и Рурским (Германия) университетами. Автор выражает благодарность докторам Р. Хайбуллину (Казанский физико-технический институт, Россия) и А. Людвиг (Рурский университет) за проведенную имплантацию и помощь при проведении низкотемпературных измерений намагниченности.

LOW-TEMPERATURE MAGNETISM OF ZINC OXIDE IMPLANTED BY IONS OF 3d-METALS

M.G. LUKASHEVICH

Abstract

Monocrystalline ZnO plane have been implanted by high dose ($1,5 \cdot 10^{17}$ cm⁻²) ions of manganese, iron, cobalt, nickel with energy of 40 keV at ion current density of 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ in order to modified magnetic properties. Magnetic hysteresis loops at $T = 5$ K, temperature dependence of magnetization at sample cooling without and in magnetic field 2 mT in the temperature range 5–300 K were investigated. The main magnetic characteristics such as coercive force, magnetization saturation and residual magnetization have been estimated. It has been also shown, that implantation of cobalt and nickel ions leads to ensemble of Langeven magnetic nanoparticles formation in zinc oxide.

Список литературы

1. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. // SCIENCE. 2000. Vol. 287. P. 1019–1022.
2. Ip K., Frazier R.M., Heo Y. et al. // J. Vac. Sci. Technol. 2003. № 21. P. 1476–1481.
3. Chou H., Lin C. P., Huang J. C. et al. // Phys. Rev. 2003. № 77. P. 245210.
4. Potzger K., Shengqiang Zhou, Qingyu Xu. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. № 93. P. 232504.
5. Ozguz U, Alivov Ya. I., Liu C. et al. // J. Appl. Phys. 2005. № 98. P. 041301.
6. Particle interactions with matter [Electronic resource] / ed. James F. Ziegler. – U.S.N.A. Annapolis, MD, USA. – Mode of access : <http://www.srim.org/>. – Date of access : 30.10.2013.
7. Харченко А.А., Лукашевич М.Г. // Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 1. 2013. № 3. С. 34–38.
8. Dorman J. L., Fionari D., Trons E. // Advances in Chemical Physics. 1997. Vol. XCVIII. P. 283–477.
9. Lukashevich M.G., Batlle X, Labarta A., et al. // Nucl. Instr. Meth. 2007. Vol. 257, № 1–2. P. 589–592.
10. Batlle X., Garsia M., Tejada J. et al. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74, № 5. P. 3333–3341.
11. Федосюк В.М. Многослойные магнитные структуры. Минск, 2000.
12. Chen J.P., Sorensen C.V., Klabunde K.J. et al. // Phys. Rev. 1996. Vol. 51, № 15. P. 11527–11532.
13. Dobrynin A. N., Van Bael M.J., Temst K., et al. // New Journal of Physics. 2007. Vol. 9. P. 258.
14. Киренский Л.В. Магнетизм. М., 2013.
15. Pfeiffer H. // Phys. Stat. Sol. 1990. Vol. 118. № 1. P. 295.