

DUŠAN D. MILIVOJEVIĆ
JOVAN BLANUŠA
VOJISLAV SPASOJEVIĆ
VLADAN KUSIGERSKI
BRANKA BABIĆ-STOJIC

Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

546.47'711'21:537.622.4:
:621.315.59:66-975

Zn-Mn-O: FERROMAGNETIK NA SOBNOJ TEMPERATURI*

Ispitivani su poluprovodnički Zn-Mn-O kristali dobijeni metodom sinteze u čvrstom stanju – termičkom dekompozicijom odgovarajućih oksalata i termičkim tretmanom. Termički tretman je izvršen u vazduhu na različitim temperaturama u intervalu od 400 do 900 °C. Nominalne koncentracije mangana su $x = 0,01; 0,02; 0,04$ i $0,10$. Uzorci su ispitivani metodom difrakcije X-zraka na prahu, merenjem magnetizacije i metodom elektronske paramagnetne rezonance. Analiza difraktograma ukazuje na dominantnu vurcitnu kristalnu strukturu sintetisanog Zn-Mn-O materijala. Feromagnetizam na sobnoj temperaturi je uočen na uzorcima Zn-Mn-O sa koncentracijom mangana $x \leq 0,04$ termički tretiranim na nižim temperaturama (500 °C). Magnetizacija zasićenja u uzorku $x = 0,01$ iznosi $0,05 \mu_B/\text{Mn}$. Feromagnetna faza je verovatno posledica difuzije Zn u neki manganov oksid.

Poluprovodnički materijali feromagnetnih osobina su interesantni za primenu, naročito u oblasti spintronike, odnosno elektronike u koju je uvedena nova dimenzija – spin. Dietl i koautori [1] su predviđeli pojavu feromagnetizma na temperaturama višim od sobne za GaN i ZnO p-tipa dopiranog manganom. To je dovelo do intenzivnog istraživanja II-VI i III-V materijala dopiranih prelaznim elementima [2–4]. ZnO dopiran manganom izaziva dosta kontraverzi u vezi postojanja feromagnetizma na sobnoj temperaturi i njegove prirode. Postoji više radova u kojima je ustanovljen feromagnetizam na sobnoj temperaturi [5–10], ali i dalje nije objašnjena njegova priroda i poreklo. U radu Sharpe i koautora [5] feromagnetizam iznad sobne temperature je pripisan interakciji između izolovanih manganovih jona uzrokovanoj slobodnim nosiocima naelektrisanja. Feromagnetizam se pripisuje i postojanju metastabilne faze $\text{Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$. S druge strane neki noviji radovi pokazuju odsustvo magnetnog uređenja sve do $T = 2 \text{ K}$ [11–13]. To dovodi do zaključka da magnetne osobine veoma zavise od načina pripreme uzoraka. U većini radova koji izučavaju ZnO dopiran manganom, uzorci su praviljeni postupkom opisanom u radu Sharpe i koautora [5], koristeći prekursore ZnO i MnO_2 [6–10]. U ovom radu ispitivani su uzorci Zn-Mn-O, dobijeni metodom u kojoj su kao početni materijali korišćeni odgovarajući oksalati.

*Rad saopšten na skupu "Peti seminar mladih istraživača", Beograd, decembar 25–26, 2006.

Adresa autora: D. Milivojević, Institut za nuklearne nauke "Vinča", 11001 Beograd

E-mail: dusanm@vin.bg.ac.yu

Rad primljen: Decembar 25, 2006.

Rad prihvaćen: Februar 26, 2007.

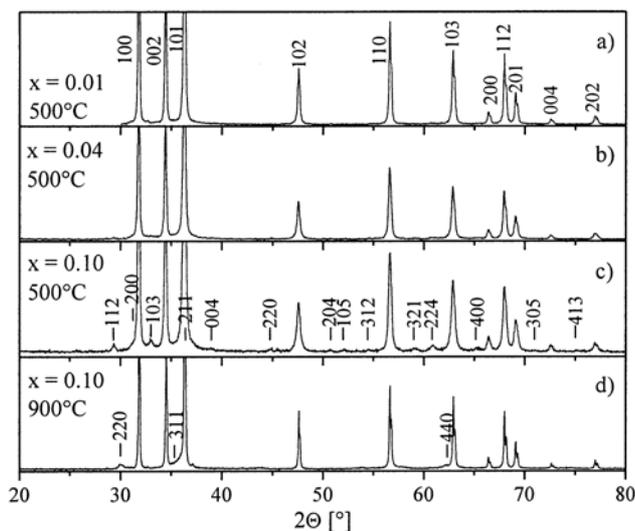
MATERIJALI I METODE

Polikristalni uzorci Zn-Mn-O sintetisani su reakcijom u čvrstom stanju koristeći cink oksalat dihidrat ($\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,999%, Alfa Aesar) i mangan oksalat dihidrat ($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99%, Alfa Aesar) kao početne materijale. Komponente $(\text{ZnC}_2\text{O}_4)_{1-x}$ i $(\text{MnC}_2\text{O}_4)_x$ su izmešane u stehiometrijskom odnosu, tabletirane i kalcinirane na 400 °C, pet sati u vazduhu. Kalcinirani uzorci su ponovo samleveni, tabletirani i sinterovani na temperaturama 500 i 900 °C, 12 sati u vazduhu i dobijeni su Zn-Mn-O uzorci nominalnih koncentracija mangana $x = 0,01; 0,02; 0,04$ i $0,10$.

Difraktogrami X-zraka na prahu su snimani na difraktometru Philips PW 1050, korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja. Merenja magnetizacije su vršena SQUID magnetometrom MPMS XL-5, Quantum Design u temperaturskom opsegu 5–300 K. Merenja elektronske paramagnetne rezonance su rađena na Varianovom E-line spektrometru, na frekvenciji 9,5 GHz.

REZULTATI I DISKUSIJA

Slika 1 prikazuje difraktograme Zn-Mn-O uzoraka sa koncentracijama mangana $x = 0,01; 0,04$ i $0,10$ termički tretiranih na 500 °C u vazduhu, i $x = 0,10$ termički tretiranog na 900 °C u vazduhu. Indeksi na spektru (a) predstavljaju očekivane položaje maksimuma ZnO heksagonalne simetrije, vertikalne linije i indeksi na spektru (c) na slici 1 pokazuju položaje maksimuma ZnMn_2O_4 tetragonalne simetrije, a oznake na spektru (d) predstavljaju položaje i indese maksimuma difraktograma kubnog ZnMn_2O_4 . Na osnovu spektara na slici 1 može se tvrditi da je dominantna kristalna faza u uzorcima Zn-Mn-O, vurcitna kao kod ZnO (prostorna grupa $P6_3mc$). Difraktogrami su analizirani Ritvildovom metodom. Parametri rešetke Zn-Mn-O nominalnih koncentracija mangana $x = 0,01; 0,02; 0,04$ i $0,10$ termički tretiranih na



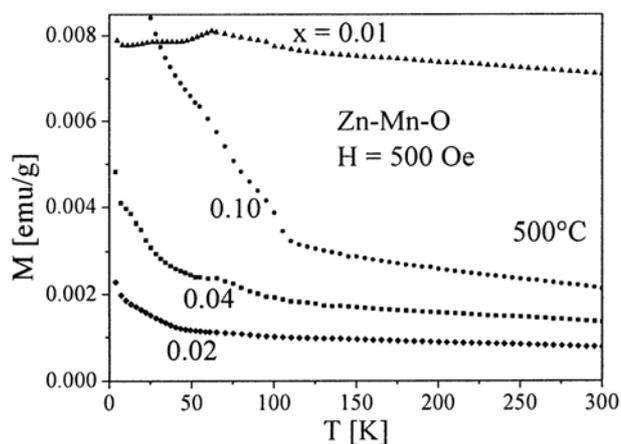
Slika 1. Difraktogrami Zn-Mn-O: (a) $x = 0,01$ termički tretiran na 500°C , (b) $x = 0,04$ termički tretiran na 500°C , (c) $x = 0,10$ termički tretiran na 500°C , (d) $x = 0,10$ termički tretiran na 900°C . Indeksi na spektru (a) predstavljaju položaje difrakcionih maksimuma ZnO heksagonalne simetrije. Vertikalne linije i indeksi na spektru (c) predstavljaju položaje maksimuma ZnMn_2O_4 tetragonalne simetrije, a oznake na spektru (d) odgovaraju kubnom ZnMn_2O_4 .

Figure 1. X-ray diffraction patterns for Zn-Mn-O: (a) $x = 0.01$ thermally treated at 500°C , (b) $x = 0.04$ thermally treated at 500°C , (c) $x = 0.10$ thermally treated at 500°C , (d) $x = 0.10$ thermally treated at 900°C . The indexes in spectrum (a) indicate the peak positions for the wurtzite phase of ZnO. The vertical ticks in spectrum (c) indicate the peak positions of the tetragonal ZnMn_2O_4 and those in spectrum (d) correspond to the cubic phase of ZnMn_2O_4 .

400, 500 i 900°C u vazduhu odgovaraju parametrima kristalne rešetke ZnO, $a = 3.250 \text{ \AA}$ i $c = 5.207 \text{ \AA}$. Nije ustanovljena zavisnost parametara kristalne rešetke od koncentracije mangana. Promene parametara a i c sa promenom temperature termičkog tretmana od 400 do 900°C su takođe zanemarljive. To je u skladu sa literaturom [7,12,14] gde je ustanovljeno da je rastvorljivost mangana u ZnO veoma mala.

Srednja veličina kristalita, određena analizom širine linije korišćenjem Šererove formule, raste sa porastom temperature termičkog tretmana: $d \approx 30 \text{ nm}$ za uzorke termički tretirane na 400°C , $d \approx 45 \text{ nm}$ za uzorke tretirane na 500°C i $d \approx 100 \text{ nm}$ za uzorke tretirane na 900°C .

Uzorak Zn-Mn-O, sa $x = 0,10$ termički tretiran na 500°C sadrži i drugu fazu, slika 1c. Položaji maksimuma na difraktogramu, koji potiču od te faze, su indeksirani i odgovaraju ZnMn_2O_4 jedinjenju tetragonalne simetrije (prostorna grupa $I4_1/amd$). Uzorak Zn-Mn-O, sa $x = 0,10$ termički tretiran na 900°C takođe sadrži drugu fazu koja odgovara ZnMn_2O_4 ali kubne simetrije (prostorna grupa $Fd3m$), slika 1d. Nehomogena raspodela manganovih



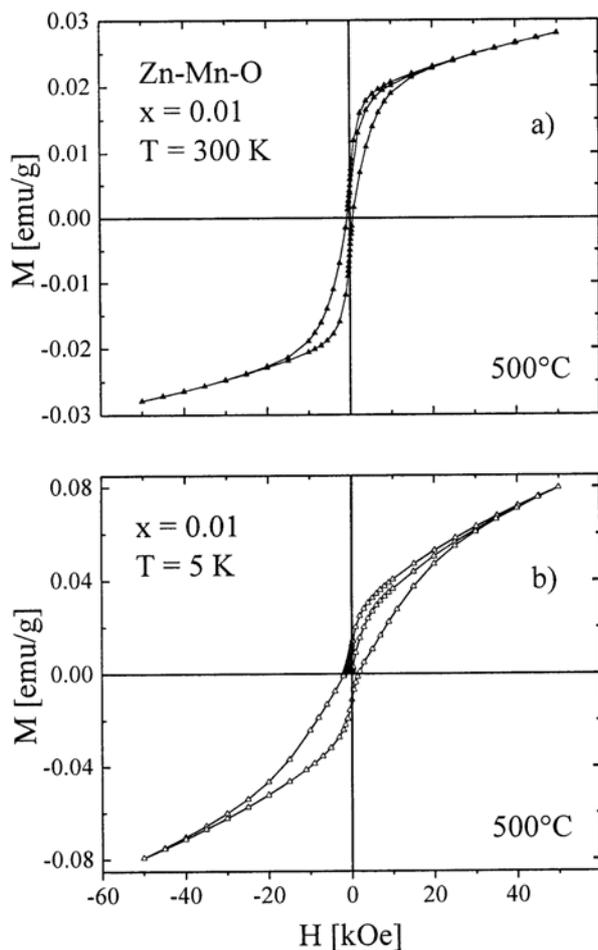
Slika 2. Temperaturna zavisnost magnetizacije u magnetnom polju $H = 500 \text{ Oe}$ uzoraka Zn-Mn-O termički tretiranih na 500°C i hlađenih u nultom polju.

Figure 2. Temperature dependent magnetization in the ZFC state at $H = 500 \text{ Oe}$ for the Zn-Mn-O samples thermally treated at 500°C .

jona u kristalnoj rešetki ZnO je već primećena u nekim radovima [7,15]. Postojanje faze $(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn(II)}_x)[\text{Mn(III)}]_2\text{O}_4$ kubne simetrije je primećeno u nanočesticama ZnO dopiranih manganom, dobijenih metodom koprecipitacije, posle odgrevanja na temperaturama 800 – 1000°C , za koncentracije mangana 2 i 5% [15]. ZnMn_2O_4 faza tetragonalne simetrije je uočena u Zn-Mn-O, koncentracije mangana $x = 1\%$, dobijenog termičkim tretmanom ZnO i MnO_2 na temperaturi od 900°C [7]. Pojava faze ZnMn_2O_4 u našim uzorcima već na temperaturi termičkog tretmana od 500°C je verovatno posledica brze dekompozicije početnih materijala.

Temperaturske zavisnosti magnetizacije uzoraka Zn-Mn-O, koncentracija mangana $x = 0,01$; $0,02$; $0,04$ i $0,10$ termički tretiranih na 500°C , 12 sati u vazduhu, prikazane su na slici 2. Relativno velika magnetizacija uzorka sa $x = 0,01$ u poređenju sa ostalim uzorcima, i maksimum na oko 65 K , podstakli su nas da analiziramo zavisnost magnetizacije u funkciji magnetnog polja, što je i prikazano na slikama 3, 4 i 5.

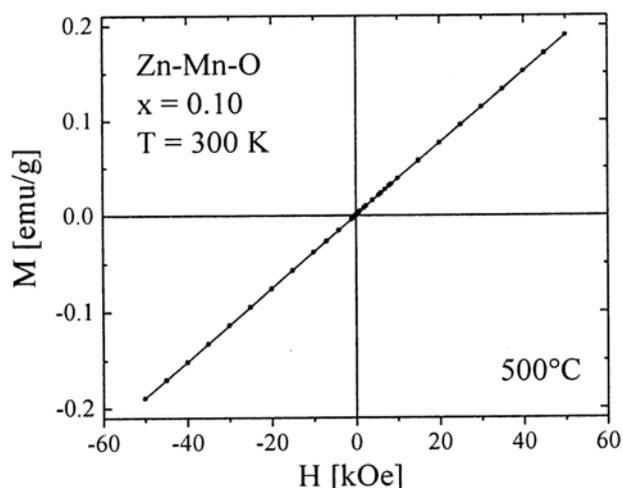
Histeretizna petlja u zavisnosti $M(H)$ postoji za uzorak $x = 0,01$ termički tretiran na 500°C , na temperaturama $T = 300 \text{ K}$ i $T = 5 \text{ K}$ (slika 3a i b). Dobijeno je da je koercitivno polje $H_c = 800 \text{ Oe}$ i remanentna magnetizacija $M_r = 0,005 \text{ emu/g}$ na 300 K , i $H_c = 1800 \text{ Oe}$ i $M_r = 0,012 \text{ emu/g}$ na 5 K . S druge strane nije uočen feromagnetizam na sobnoj temperaturi za uzorak $x = 0,10$ termički tretiran na 500°C , slika 4. Zavisnost magnetizacije od magnetnog polja za taj uzorak je linearna funkcija u celom opsegu magnetnih polja do 50 kOe , što ukazuje na paramagnetno poreklo magnetizacije na $T = 300 \text{ K}$. Feromagnetizam na sobnoj temperaturi ne postoji ni u



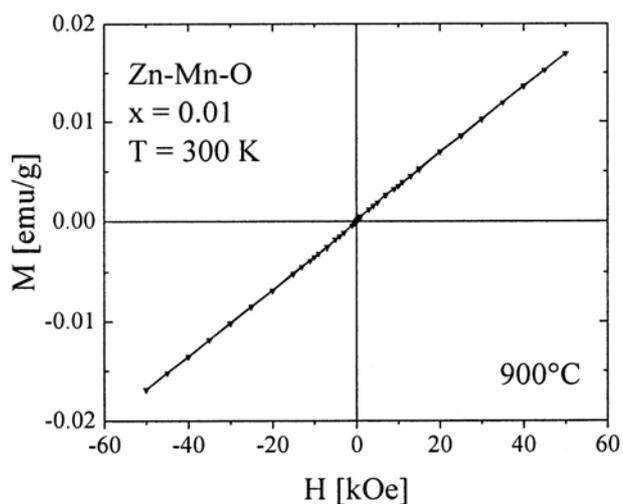
Slika 3. Magnetizacija u funkciji magnetnog polja na temperaturi (a) 300 K, (b) 5 K, za Zn-Mn-O, $x = 0,01$ termički tretiran na 500 °C.

Figure 3. Field dependent magnetization measured at (a) 300 K, (b) 5 K for the Zn-Mn-O sample with $x = 0,01$, thermally treated at 500 °C

uzorku Zn-Mn-O, $x = 0,01$, termički tretiranom na temperaturi 900 °C. Magnetizacija tog uzorka se u potpunosti može pripisati paramagnetnoj komponenti (slika 5). EPR spektri, snimljeni na 300 K (slika 6) pokazuju postojanje paramagnetne komponente u svim uzorcima uključujući i feromagnetne uzorke. Široka struktura u EPR spektru, koja potiče od feromagnetne faze u uzorku $x = 0,01$ termički tretiranom na 500 °C se uočava na nižim poljima. Ta struktura se ne primećuje u uzorcima $x = 0,10$ termički tretiranom na 500 °C i $x = 0,01$ termički tretiranom na 900 °C. EPR spektar, koji potiče od paramagnetnih centara – izolovanih manganovih jona, i koji se sastoji od uskih linija fine i hiperfine strukture jona mangana, primećuje se na višim poljima za sve ispitivane uzorke Zn-Mn-O (slika 6). EPR spektri snimljeni na temperaturi 300 K za uzorke $x = 0,02$ i $0,04$ termički tretirane na 500 °C veoma su slični spektru uzorka x



Slika 4. Magnetizacija u funkciji magnetnog polja, na temperaturi 300 K, za Zn-Mn-O, $x=0,10$, termički tretiran na 500 °C. Figure 4. Field dependent magnetization measured at $T = 300$ K for the Zn-Mn-O sample with $x=0,10$, thermally treated at 500 °C.

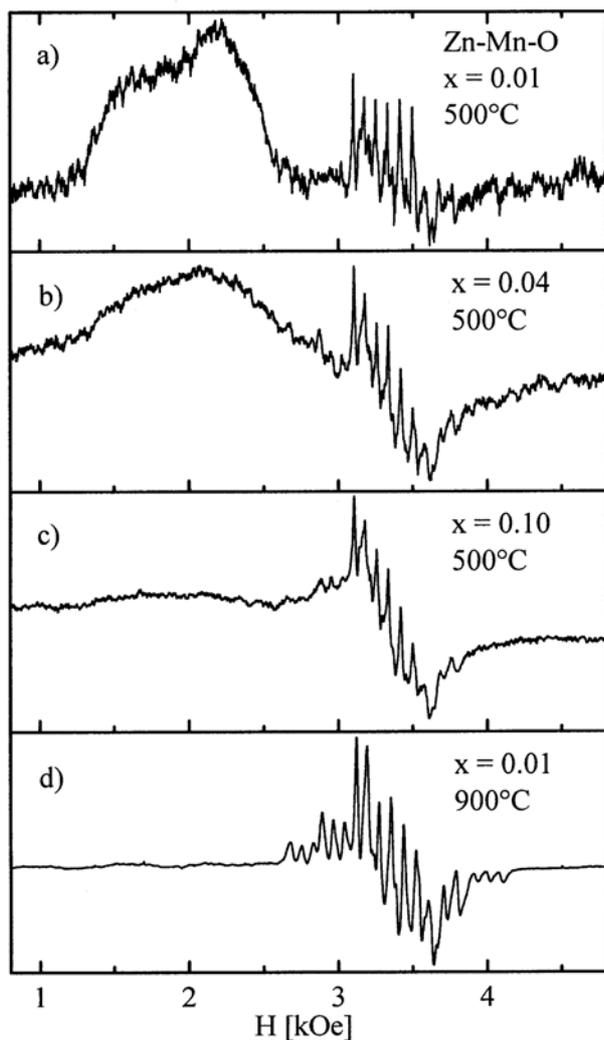


Slika 5. Magnetizacija u funkciji magnetnog polja, na temperaturi 300 K, za Zn-Mn-O, $x=0,01$ termički tretiran na 900 °C.

Figure 5. Field dependent magnetization measured at $T = 300$ K for the Zn-Mn-O sample with $x=0,01$, thermally treated at 900 °C

$= 0,01$ termički tretiranom na 500 °C (slika 6a) što ukazuje na istu prirodu feromagnetne faze.

Magnetizacija zasićenja feromagnetne faze za uzorak $x = 0,01$ termički tretiran na 500 °C, dobijena oduzimanjem paramagnetne komponente od ukupne magnetizacije, iznosi $M_s = 0,019$ emu/g na $T = 300$ K i $M_s = 0,032$ emu/g na $T = 5$ K. Uzimajući u obzir koncentraciju mangana određenu metodom atomske apsorpcije, koja za uzorak sa nominalnih $x = 0,01$ iznosi 0,008, i procenjenu magnetizaciju zasićenja na 5 K, dobili smo da je prosečan magnetni moment po manganovom jonu $0,05 \mu_B/\text{Mn}$. Ovako mala vrednost



Slika 6. EPR spektri na sobnoj temperaturi za Zn-Mn-O: (a) $x = 0,01$ termički tretiran na 500°C , (b) $x = 0,04$ termički tretiran na 500°C , (c) $x = 0,10$ termički tretiran na 500°C , (d) $x = 0,01$ termički tretiran na 900°C .

Figure 6. EPR spectra at room temperature for the Zn-Mn-O samples: (a) $x = 0,01$ thermally treated at 500°C , (b) $x = 0,04$ thermally treated at 500°C , (c) $x = 0,10$ thermally treated at 500°C , (d) $x = 0,01$ thermally treated at 900°C .

magnetnog momenta po manganovom jonu je već zapažena u balk ZnO dopiranom manganom [5,16], a takođe i u nanočestičnom ZnO dopiranom manganom [15]. To ukazuje da u materijalu postoje konkurentne feromagnetne i antiferomagnetne interakcije između Mn jona. Usled postojanja antiferomagnetne interakcije feromagnetna interakcija je prigušena i ukupna magnetizacija zasićenja je manja, što daje znatno manju vrednost magnetnog momenta po Mn jonu od teorijske.

Eksperimentalni rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da feromagnetizam na sobnoj temperaturi uzoraka Zn-Mn-O ne potiče od postojanja faze ZnMn_2O_4 . Faza ZnMn_2O_4 tetragonalne simetrije je

zapažena u uzorku $x = 0,10$ termički tretiranom na 500°C ali u njemu nije zapažen feromagnetizam na sobnoj temperaturi. S druge strane, ZnMn_2O_4 faza nije primećena u uzorku $x = 0,01$ gde je, za uzorak termički tretiran na 500°C , feromagnetna komponenta dominantan deo magnetizacije na sobnoj temperaturi. EPR spektri pokazuju postojanje izolovanih manganovih jona (slika 6). Nije primećena zavisnost parametara kristalne rešetke od koncentracije mangana i temperature termičkog tretmana što ukazuje da je samo deo mangana ušao u kristalnu rešetku ZnO. Feromagnetizam na sobnoj temperaturi u ZnO:Mn može nastati ako je ovaj poluprovodnik dopiran defektima p-tipa. To je predviđeno teorijski [1] i pokazano eksperimentalno dopiranjem $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ azotom [17]. S druge strane, defekti n-tipa ubačeni u $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ difuzijom cinkovih para [17] ili odgrevanjem u vodoniku [18] ne dovode do dugodometne feromagnetne Mn-Mn interakcije. Takve osobine $\text{Mn}^{2+}:\text{ZnO}$ mogu biti objašnjene modelom predloženim od strane Kittilstved-a i koautora [17]. Uzorci Zn-Mn-O, sintetisani i proučavani u ovom radu nisu namerno dopirani nikakvim primesama. Stoga se ne očekuje pojava feromagnetnog uređenja magnetnih momenata Mn jona u ZnO rešetki. Termički tretman mangan oksalata istovetan proceduri dobijanja Zn-Mn-O, takođe je izvršen. Posle termičkog tretmana na $500^\circ\text{C}/12\text{ h}$, rendgenska strukturalna analiza je ukazala na postojanje faze Mn_5O_8 . Za očekivati je da faza Mn_5O_8 , u manjem obimu, postoji i u uzorcima Zn-Mn-O termički tretiranim na 500°C . Na osnovu svega iznetog može se zaključiti da feromagnetizam u uzorcima dobijenim termičkim tretmanom na nižim temperaturama (500°C) potiče od difuzije Zn u neki manganov oksid. Pojava difuzije Zn u manganove okside je primećena u nekoliko radova [6,8,9]. Difuzija Zn u manganove okside, kao što su Mn_5O_8 ili MnO_2 , pospešuje redukciju mangana u okside sa nižim oksidacionim stanjima, kao što je Mn_2O_3 , dovodeći do mogućnosti koegzistencije faza različitih valentnih stanja mangana. Karakteristična struktura, koja nastaje difuzijom Zn u neki manganov oksid, može nestati termičkim tretmanom na višim temperaturama (900°C), što dovodi do nestanka feromagnetizma na sobnoj temperaturi.

ZAKLJUČAK

Uočen je feromagnetizam na sobnoj temperaturi uzoraka Zn-Mn-O sa niskom koncentracijom mangana, $x \leq 0,04$ termički tretiranih na nižim temperaturama (500°C). Strukturne i magnetne osobine izučavanog materijala ukazuju da uzorci Zn-Mn-O nisu homogeni. Istraživanje izvršeno difrakcijom X-zraka, merenjem magnetizacije i određivanjem EPR spektara ukazuje da feromagnetizam na sobnoj tem-

peraturi u Zn-Mn-O nastaje difuzijom Zn u neki manganov oksid.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je uraden zahvaljujući finansiranju od strane Ministarstva nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije, Projekta br. 141013 i Projekta br. 141027.

LITERATURA

- [1] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* **287** (2000) 1019.
- [2] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton, T. Steiner, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004) R59.
- [3] J.M.D. Coey, S. Sanvito, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37** (2004) 988.
- [4] T. Dietl, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 377.
- [5] P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.K. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M. Osorio Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nat. Mater.* **2** (2003) 673.
- [6] D.C. Kundaliya, S.B. Ogale, S.E. Lofland, S. Dhar, C.J. Metting, S.R. Shinde, Z. Ma, B. Varughese, K.V. Ramanujachary, L. Salamanca-Riba, T. Vankatesan, *Nat. Mater.* **3** (2004) 709.
- [7] J. Zhang, R. Skomski, D.J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 10D303.
- [8] J.L. Costa-Kramer, F. Briones, J.F. Fernandez, A.C. Caballero, M. Villegas, M. Diaz, M.A. Garcia, A. Hernando, *Nanotechnology* **16** (2005) 214.
- [9] M.A. Garcia, M.L. Ruiz-González, A. Quesada, J.L. Costa-Krämer, J.F. Fernández, S.J. Khatib, A. Wennerberg, A.C. Cabarello, M.S. Martin-González, M. Villegas, F. Briones, J.M. González-Calbet, A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 217206.
- [10] W. Chen, L.F. Zhao, Y.Q. Wang, J.H. Miao, S. Liu, Z.C. Xia, S.L. Yuan, *Solid State Commun.* **134** (2005) 827.
- [11] S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 2582.
- [12] G. Lawes, A.S. Risbud, A.P. Ramirez, R. Seshadri, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 045201.
- [13] H.W. Zhang, E.W. Shi, Z.Z. Chen, X.C. Liu, B. Xiao, *Solid State Commun.* **137** (2006) 272.
- [14] M. Kakazey, M. Vlasova, M. Dominguez-Patiño, J. Kliava, T. Tõmila, *J. Am. Ceram. Soc.* **89** (2006) 1458.
- [15] O.D. Jayakumar, H.G. Salunke, R.M. Kadam, M. Mohapatra, G. Yaswant, S.K. Kulshreshtha, *Nanotechnology* **17** (2006) 1278.
- [16] W. Chen, L.F. Zhao, Y.Q. Wang, J.H. Miao, S. Liu, Z.C. Xia S.L. Yuan, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 042507.
- [17] K.R. Kittilstved, N.S. Norberg, D.R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 147209.
- [18] A. Manivannan, P. Dutta, G. Glaspell, M.S. Seehra, *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08M110.

SUMMARY

Zn-Mn-O: FERROMAGNET AT ROOM TEMPERATURE

(Scientific paper)

Dušan D. Milivojević, Jovan Blanuša, Vojislav Spasojević, Vladan Kusigerski, Branka Babić-Stojić
Institute for Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade, Serbia

Semiconductor Zn-Mn-O crystallites were synthesized by a solid state reaction method starting from the thermal decomposition of the appropriate oxalates. Samples were thermally treated in air at temperatures ranging from 400 to 900 °C. The nominal concentrations of manganese were $x = 0.01, 0.02, 0.04$ and 0.10 . The samples were investigated by the X-ray powder diffraction method, magnetization measurements and by electron paramagnetic resonance. X-ray diffractograms show a dominant wurtzite structure of Zn-Mn-O. Room temperature ferromagnetism was observed in Zn-Mn-O samples with manganese concentrations $x \leq 0.04$, thermally treated at low temperature (500 °C). The saturation magnetization for the sample with $x = 0.01$ was $0.05 \mu_B/\text{Mn}$. The room temperature ferromagnetism seems to be due to the diffusion of Zn into the Mn-oxides grains.

Key words: Magnetic semiconductors • Room temperature ferromagnetism • Zn-Mn-O •

Ključne reči: Magnetni poluprovodnici • Feromagnetizam na sobnoj temperaturi • Zn-Mn-O •