

05;10

## Исследование магнитных свойств нанопорошков оксидов, полученных испарением импульсным пучком электронов

© С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: sokovnin@ier.uran.ru

В окончательной редакции 8 июня 2009 г.

Исследованы магнитные свойства нанопорошков, полученных при испарении мишени импульсным электронным пучком в газе низкого давления. Установлено, что величина удельной намагниченности у нанопорошков Zn–ZnO достигает  $2.8 \cdot 10^{-2} \text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ , а ZnO —  $2 \text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ . Впервые обнаружен заметный комнатный ферромагнетизм у нанопорошков YSZ, величина удельной намагниченности составляет  $\sim 0.067 \text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ .

PACS: 75.75.+a

При исследовании свойств нанопорошков оксидов, полученных при испарении мишени импульсным электронным пучком (ИЭП) в газе низкого давления [1], было установлено, что нанопорошки ZnO и YSZ (оксид циркония, стабилизированный 9.5 mol.% оксида иттрия) проявляют заметный ферромагнетизм (притягиваются к магниту) [2,3]. Поэтому было проведено предварительное исследование магнитных свойств этих нанопорошков (НП) ZnO, Zn–ZnO (рис. 1) и YSZ, специально не допированных магнитными *d*-металлами.

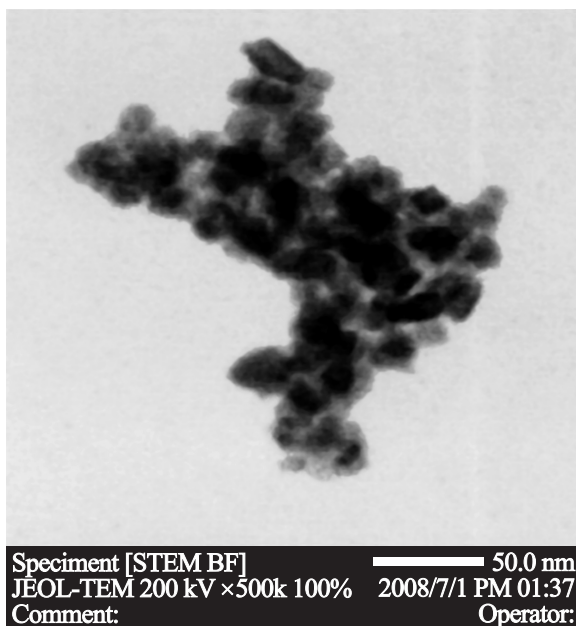
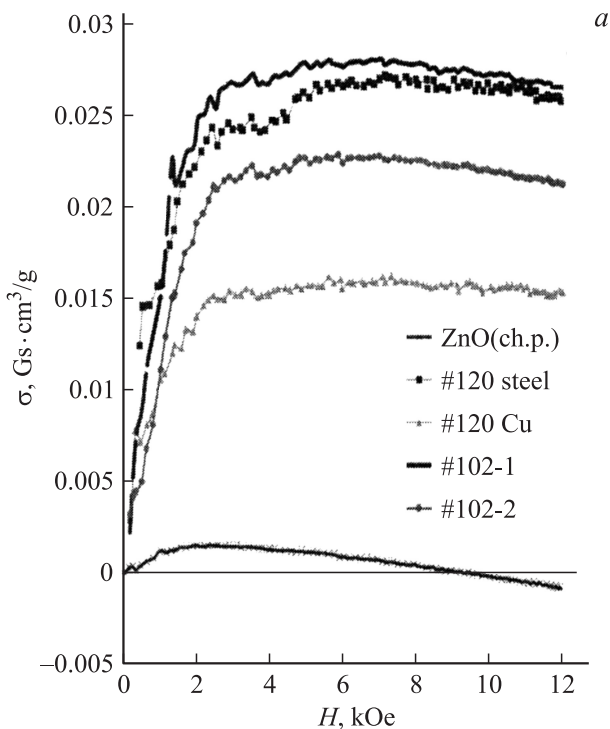


Рис. 1. Электронная микрофотография нанопорошка Zn–ZnO.

Нанопорошки ZnO и Zn–ZnO получали из одного и того же материала мишени — ZnO (хч) ГОСТ 10262-73. Мишень испарялась ИЭП, который имел энергию электронов 40 keV, ток пучка до 0.6 Å, диаметр пучка 1.5 mm, длительность импульса 100 μs и частоту подачи импульсов 100 Hz [1]. Измерения магнитных свойств показали наличие слабого ферромагнитного отклика ( $\sigma \sim 1.5 \cdot 10^{-3} \text{Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ ) у мишени, по-видимому, вызванного примесями (рис. 2, а).

С целью исключения загрязнения НП Zn–ZnO магнитными примесями в процессе его получения было проведено осаждение НП Zn–ZnO на медную подложку в атмосфере аргона (опыт #120). Кроме того, осаждение выполнялось на кристаллизатор из нержавеющей стали в том же опыте в атмосфере аргона (опыт #120), а затем в вакууме (опыт #102). НП ZnO был получен испарением мишени из ZnO (хч) в атмосфере кислорода при давлении 50 Pa; осаждение НП производилось на криогенную стенку кристаллизатора из нержавеющей



**Рис. 2.** Удельная намагниченность: *a* — материала мишени (ZnO(ch.p)) и нанопорошков Zn–ZnO; *b* — нанопорошка ZnO № 47 (2 измерения).

стали (опыт #47), который охлаждался изнутри жидким азотом до температуры порядка  $\sim 80^\circ\text{C}$ .

НП YSZ получали испарением мишени из микронного порошка YSZ (9.5 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) с осаждением НП на криогенную стенку кристаллизатора в вакууме. НП YSZ получен за 4 цикла по 12 min между циклами испарений. В табл. 1 приведены результаты рентгенофазовых анализов, выполненных на рентгеновском дифрактометре D8 Discover.

На рис. 2, 3 представлены результаты магнитных измерений, проведенных с помощью весов Фарадея при комнатной температуре. Для измерений бралось по несколько проб нанопорошка, и результаты не более чем на 10% (за исключением #102).

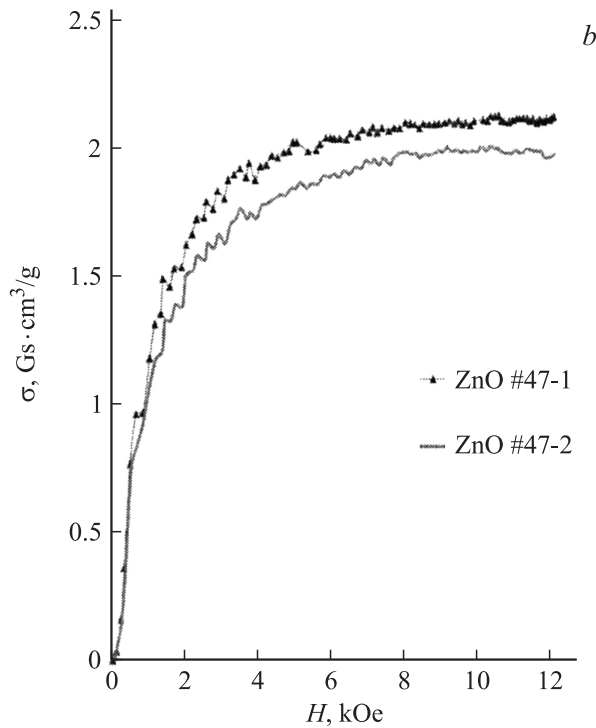


Рис. 2 (продолжение).

В табл. 2 приведены результаты измерения удельной намагниченности НП ZnO и Zn–ZnO и для сравнения магнитные свойства других наноматериалов на основе ZnO, полученных разными авторами [4–8].

Из полученных данных видно, что удельная намагниченность НП Zn–ZnO, осажденного на медную подложку, составляет  $\sim 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ , а для порошка Zn–ZnO, осажденного на нержавеющую сталь,  $\sim 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ . Возможно, за это повышение намагниченности ответственна диффузия элементов материала кристаллизатора в осажденный порошок. Полученные нами значения удельной намагниченности в НП Zn–ZnO хорошо согласуются с результатами работы [6], но на порядок меньше величины удельной намагниченности нанопроводов Zn–ZnO [8].

**Таблица 1.** Результаты рентгенофазовых анализов

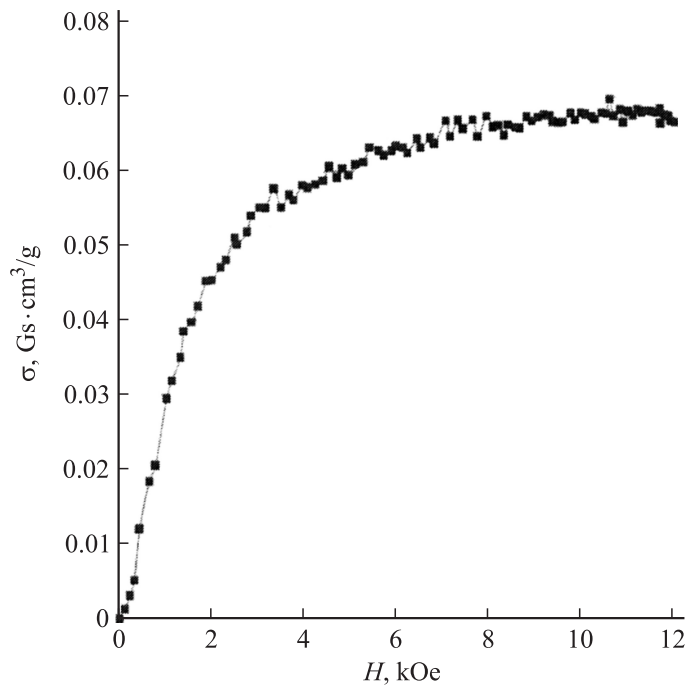
№ образца	Состав НП по данным PCA
Порошок ZnO(хч) ГОСТ 10262-73	ZnO с ОКР* $\approx 200$ nm и параметрами решетки: $a = 3.251 \text{ \AA}$ и $c = 5.209 \text{ \AA}$
НП ZnO № 47	Zn — 9%** (ОКР = 10 nm), ZnO — 15% (ОКР = 32 nm), ZnO — 76% (ОКР = 7 nm).
НП Zn–ZnO № 102	Zn — 23% (ОКР = 6 nm), ZnO — 12% (ОКР > 200 nm), ZnO — 65% (ОКР = 3.8 nm)
НП YSZ	Содержит две фазы НП: $\approx 8\%$ кристаллической фазы с кубической (или тетрагональной) структурой с параметрами решетки $a = 5.12 (2) \text{ \AA}$ , ОКР = 25(5) nm. $\approx 92\%$ рентгеноаморфной фазы с ближним порядком, соответствующим моноклинной фазе $ZrO_2$ , ОКР < 2 nm.

\* ОКР — область когерентного рассеивания.

\*\* везде % массовые.

**Таблица 2.** Удельная намагниченность наноматериалов Zn–ZnO и ZnO

Метод получения	Состояние и состав образца	Gs · cm <sup>3</sup> /g
Химический синтез из водных растворов [4]	НП ZnO	$\sim 1.3 \cdot 10^{-3}$
Твердотельный синтез [5]	Наночастицы ZnO	$\sim 5 \cdot 10^{-4}$
Импульсная лазерная абляция [6]	Тонкие пленки ZnO	0.53–36.8
Импульсная лазерная абляция [7]	То же	0.053–0.23
Электроосаждение на темплат с последующим окислением [8]	Нанопровод Zn–ZnO (11 mass.% Zn)	$\sim 0.8$
ИЭП на нержавеющей сталь в кислороде	НП ZnO	$\sim 2.3$
ИЭП на нержавеющей сталь в вакууме	НП Zn–ZnO (40 mass.% Zn)	0.028
ИЭП на нержавеющей сталь в аргоне	НП Zn–ZnO	$\sim 0.027$
ИЭП на медь в вакууме	НП Zn–ZnO (40 mass.% Zn)	0.016



**Рис. 3.** Удельная намагниченность образца YSZ.

Необходимо отметить, что в работе [9], утверждается, что ферромагнетизм — универсальная черта наноразмерного состояния вещества, за которой стоят дефекты кристаллической решетки. Авторами [9] при комнатной температуре ферромагнетизм обнаружен у наночастиц немагнитных оксидов металлов ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ) и в других наноматериалах.

Однако максимальная величина удельной намагниченности у вышеуказанных материалов очень мала ( $\sigma \sim 10^{-3}$  Gs·cm<sup>3</sup>/g) в сравнении с намагниченностью НП  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn-ZnO}$ , полученных нами с помощью ИЭП, и намагниченностью тонких пленок  $\text{ZnO}$  и нанопроводов  $\text{Zn-ZnO}$ , полученных лазерной абляцией [6,7].

Различие можно объяснить тем, что методы испарения электронным и лазерным пучками позволяют получать НЧ в существенно более

неравновесном состоянии и с большей дефектностью структуры по сравнению с методами „мокрой“ химии, применявшимися авторами [9], а именно дефектность, по мнению авторов [9], обуславливает ферромагнетизм в этих материалах.

Из данных рис. 3 видно, что имеется заметный комнатный ферромагнетизм и у НП YSZ, величина удельной намагниченности составляет  $\sigma \sim 0.067 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ .

Отметим, что нам не известно литературных данных по комнатному ферромагнетизму в НП YSZ и наши данные подтверждают теоретические исследования [10] о возможности комнатного ферромагнетизма в моноклинной фазе  $\text{ZrO}_2$ .

Авторы выражают признательность: чл.-корр. РАН Ю.А. Котову за полезные обсуждения, к.ф.-м.н. А.И. Медведеву за РФА анализы нанопорошков, к.ф.-м.н. М.А. Уймину за магнитные измерения и обсуждение результатов и к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаеву за электронную микроскопию.

## Список литературы

- [1] Ильвес В.Г., Котов Ю.А., Соковнин С.Ю., Рhee С.К. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 9–10. С. 96–101.
- [2] Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu. // 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. ISBN 978-5-94458-090-0, P. 645–648.
- [3] Il'ves V.G., Kamenetskikh A.S., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu., Medvedev A.I. // 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows: Proceedings. Tomsk: Publishing house of the IAO SB RAS, 2008. ISBN 978-5-94458-090-0, P. 680–683.
- [4] Sandaresan A., Bhargavi R., Rangarajan N. et al. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. P. 161396(4).
- [5] Sanyal D., Chakrabarti M., Roy T.K. et al. // A. Phys. Lett. A. 2007. V. 371. P. 482–485.
- [6] Hong N.H., Sakai J., Brize V. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 036219(6).
- [7] Xu Q., Schmidt H., Zhou S. et al. // Phys. Lett. A. 2008. V. 92. P. 082508.
- [8] Yi J.B., Pan H., Lin J.Y. et al. // Adv. Mater. 2008. V. 20. P. 1170–1174.
- [9] Sunderesan A., Rao C.N.R. // Nano Today. 2009. V. 4. P. 106.
- [10] Archer T., Pemmaraju C.D., Sanvito S. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. V. 316. P. 188–190.