

12,05

Влияние допирования железом на структурные и магнитные свойства наночастиц ZnO, полученных методом импульсного электронного испарения

© В.Г. Ильвес¹, С.Ю. Соковнин^{1,2}

¹ Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ilves@ier.uran.ru

(Поступила в Редакцию 30 января 2014 г.
В окончательной редакции 27 мая 2014 г.)

Методом импульсного электронного испарения получены нанопорошки ZnO, ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe с удельной поверхностью до 45 м²/г и низкой концентрацией Fe (не более 0.619 wt.%). Кристаллическая структура, морфология и размер наночастиц определены с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Рост намагниченности порошков ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe наблюдался после их отжига в окислительной атмосфере. Элементное картирование с помощью энергодисперсионного анализа показало отсутствие кластеров Fe в образце ZnO–Zn–Fe. Термоанализ показал, что добавки Fe в ZnO увеличивают температуру полного окисления наночастиц Zn до 600°С, что создает благоприятные условия для увеличения плотности структурных дефектов при окислении Zn до ZnO. Отсутствие кластеров и вторичных магнитных фаз Fe в чистых и допированных нанопорошках на основе ZnO указывает на внутреннюю природу ферромагнетизма при комнатной температуре в нанопорошках, полученных импульсным электронным испарением.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, Президиума УрО РАН и Правительства Свердловской области (проекты № 13-08-96056r_ural_a и 12-М-23-2007).

1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) вызывают огромный интерес благодаря потенциалу их использования в устройствах спинтроники [1,2]. Активный поиск ферромагнитных наноструктурированных РМП считается наиболее привлекательным, так как наноструктурирование полупроводника позволяет увеличить растворимость примеси переходного металла в кристаллической решетке до желаемых 1–2% для обеспечения магнитоупорядоченного состояния и подавляет нежелательное агрегирование примесей в кластеры [3,4]. В настоящее время отсутствует универсальная теория, объясняющая природу ферромагнетизма в различных типах РМП [5,6]. Во многих работах указывается на отсутствие логической корреляции между намагниченностью РМП и концентрацией магнитного допанта [7–10]. Зачастую ферромагнитный отклик недопированных материалов (так называемый d^0 -ферромагнетизм [11]) превосходит соответствующий отклик в допированных магнитными $3d$ -элементами полупроводниках и оксидах [12–14]. Относительно мало работ, в которых исследовались материалы с концентрацией магнитных допантов ниже порога перколяции. Прямое обменное взаимодействие не может приводить к ферромагнетизму РМП, так как расстояние между соседними магнитными ионами слишком велико, чтобы их электронные оболочки перекрывались, поэтому исследования природы ферромагнитного

упорядочения в РМП за счет косвенного обменного взаимодействия через носители заряда являются актуальными [3,15].

В частности, система ZnO–Fe привлекает большое внимание исследователей в связи с предсказанием ферромагнетизма в системе с высокой температурой Кюри (выше 300 К [16]).

Различные методы использовались для синтеза наночастиц (НЧ) ZnO–Fe (например, магнетронное распыление [17], золь-гель метод [18], соосаждение [19], импульсное лазерное осаждение [20], сжигание растворов [21] и др.).

Независимо от метода получения НЧ и типа наноструктурированного материала (тонкие пленки, нанопорошки (НП), наноструктуры с различной морфологией (наностержни, нанопровода, нанодиски, нанотетраподы и т.д.)) в системе ZnO–Fe наблюдаются общие закономерности: с ростом концентрации Fe-допанта размер наночастиц, кристалличность и ширина запрещенной зоны убывают [22–25]; при отжиге образцов с концентрацией Fe-допанта от 2–5 wt.% и выше с ростом температуры отжига доминирует образование вторичной фазы — шпинели ZnFe₂O₄ [26,27]. Чаше указывают на смешанную валентность ионов допанта (Fe²⁺ и Fe³⁺) в конечном продукте [28,29].

При концентрации Fe в системе ZnO–Fe выше 1 at.%, намагниченность образцов обычно увеличивается линейно с возрастанием концентрации допанта [21,25,30,31].

При более низком уровне допирования отмечается нелинейный ход зависимости намагниченности от концентрации Fe [32].

Немонотонный ход зависимости намагниченности насыщения от концентрации допанта показан в работах Страумала и др. [33–36] на примере тонких пленок ZnO, допированных кобальтом, марганцем и железом. Однако, как указано в [33–36], подобное немонотонное поведение намагниченности насыщения с ростом концентрации допантов (Mn, Co и Fe) наблюдалось и в нанокристаллических образцах, полученных другими методами. При этом минимумы и максимумы на кривых намагничивания располагались при других концентрациях допирующего элемента, что было объяснено различием в топологии зернограничных сеток в наноматериалах, полученных разными методами.

Общей тенденцией в изменении намагниченности в системе ZnO–Fe с ростом концентрации допанта является отсутствие насыщения кривых намагничивания даже в больших магнитных полях до $\pm(50–60)$ кОе. Отметим значительный разброс в абсолютных показателях намагниченности в различных наноматериалах ZnO–Fe и большую вариацию границы растворимости Fe в решетке ZnO (от 1 до 21 wt.% Fe), которые зависят от метода синтеза и размера зерен в поликристаллических образцах [6,36].

Тем не менее, несмотря на непрекращающийся рост экспериментальных и теоретических исследований ферромагнетизма при комнатной температуре (ФМКТ) в РМП, наименее изученной остается область с предельно низкой концентрацией допанта (0–1 at.%), в которой, как, в частности, показано в работах [35,36], „при добавлении первых порций (0.02–0.12 at.%) легирующего элемента“ намагниченность насыщения резко увеличивается, на один-три порядка величины. Авторы [35,36] предполагают, „что при малых концентрациях легирующих элементов рост намагниченности насыщения связан с инжекцией ионов марганца, кобальта или железа и соответствующих носителей зарядов в чистый оксид цинка“. Анализ литературы показал, что резкий рост намагниченности насыщения при низком уровне допирования (около 1 at.%) наблюдался экспериментально во многих оксидных системах с магнитными и немагнитными допантами, например в системах ZnO–C [37,38], ZnO–Cu [39], SnO₂–Mn [40], SnO₂–Fe [41] и др.

Резкое усиление намагниченности насыщения [34,35] при уровне допирования, который значительно ниже перколяционного порога (≤ 1 at.%), наблюдалось у различных оксидов (ZnO, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ и др.) как с магнитными, так и с немагнитными допантами, что явно указывает на слабую зависимость намагниченности насыщения РМП от природы оксидной матрицы-растворителя и магнитного состояния вводимых добавок.

Таким образом, причины возникновения ФМКТ и резкого роста намагниченности в РМП при малом уровне разбавления, в частности, в системе ZnO–Fe до сих пор остаются непонятыми.

Цель настоящей работы — исследовать влияние допирования Fe на структурные, магнитные и оптические характеристики НП на основе ZnO, полученных импульсным электронным испарением [42,43], при малом содержании магнитного допанта Fe (менее 1 wt.%).

2. Методика эксперимента

НП ZnO–Zn–Fe и ZnO–Zn были получены с помощью импульсного электронного испарения в вакууме (остаточное давление 4 Па), а НП чистого ZnO получены при давлении кислорода, равном 20 и 50 Па. Осаждение порошков ZnO–Zn–Fe и ZnO–Zn проводилось на стеклянные подложки, а порошки ZnO осаждались на кристаллизатор или на стенки камеры испарения из нержавеющей стали (табл. 1).

Мишени изготавливались из механических смесей порошков ZnO (ЧДА, ГОСТ 10262-73) и окиси железа (α -Fe₂O₃) марки ЧДА с размером частиц $\sim 10 \mu\text{m}$, отожженных при 1000°C на воздухе в течение 1 h. Концентрация Fe₂O₃ в мишенях изменялась в диапазоне 1–5 wt.%. Использовался следующий режим работы установки Нанобим-2: ускоряющее напряжение 40 кV, ток пучка 0.4 А, длительность импульса 100 μs , частота импульсов 100 Hz, развертка пучка на мишени 2.5 cm², время испарения 30 min. Скорость испарения мишеней в зависимости от состава мишени изменялась немонотонно от 3.2 до 10.2 g/h, сбор НП не превышал 1.2 g/h.

Все порошки ZnO–Zn–Fe и ZnO–Zn имели черный цвет, порошок ZnO был белого цвета. При нагревании на воздухе цвет НП ZnO–Zn–Fe изменялся на бело-серый за счет окисления наночастиц Zn.

При анализе свойств НП использовались следующие диагностики: рентгенофазовый анализ (РФА) НП выполнялся на дифрактометрах XRD 7000 и D8 Discover; удельная поверхность порошков ($S_{\text{ВЕТ}}$) определялась методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на установке Micromeritics TriStar 3000; химический анализ производился методом индуктивно-связанной плазмы (ИСП) на спектрометре iCAP 6300 Duo; магнитные характеристики НП определялись на весах Фарадея (чувствительность весов $\sim 10^{-5}$ emu, диапазон измерений по магнитному полю до 12 кОе) и вибрационном магнитометре Cryogenic CFS-9T-CVTI при 300 К. Термограммы

Таблица 1. Удельная поверхность и концентрация железа в НП на основе ZnO

Номер образца	Состав мишени (давление O ₂)	$S_{\text{ВЕТ}}$, m ² /g	x_{Fe} , wt.% (ИСП)
1	ZnO–1 wt.%Fe ₂ O ₃	44.87	0.128 ± 0.010
2	ZnO–3 wt.%Fe ₂ O ₃	5.23	0.619 ± 0.025
3	ZnO–5 wt.%Fe ₂ O ₃	13.66	0.569 ± 0.023
4	ZnO–Zn (4 Па)	17	–
5	ZnO (20 Па)	12.5	–
6	ZnO (45 Па)	24.5	–

Таблица 2. Относительные концентрации кристаллических фаз *C*, средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметры решетки мелкокристаллической фракции ZnO в НП

Образец (давление)	ZnO (ККФ)		ZnO (МКФ)		ZnO		Параметры решетки ZnO (МКФ), Å
	<i>C</i> , wt.%	ОКР, nm	<i>C</i> , wt.%	ОКР, nm	<i>C</i> , wt.%	ОКР, nm	
ZnO–Zn–Fe* (4 Па)	17	> 200	59	~ 3	24%	4.1	$a = 3.239 \pm (4)$ $c = 5.221 \pm (9)$
ZnO–Zn (4 Па)	9	> 200	57	~ 3	34	10	$a = 3.244$ $c = 5.246$
ZnO (20 Па)	–	–	> 95	14.2 ± 1.3	–	–	$a = 3.2535 \pm (8)$ $c = 5.2252 \pm (30)$
ZnO (50 Па)	17	~ 100	83	~ 8.3	–	–	$a = 3.245$ $c = 5.223$

* Концентрация железа в образце ZnO–Zn–Fe равна 0.614 wt.%.

нагрева/охлаждения и масс-спектры записывались с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на синхронном термоанализаторе STA-409-PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403C фирмы NETZSCH.

Морфология и размеры частиц НП исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Leo 982 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 kV. ПЭМ-анализ выполнялся после осаждения частиц на покрытые углеродом медные сетки. Определение химического состава образцов и элементное картирование производилось методом рентгеновского энергодисперсионного анализа (РЭДА) на ПЭМ.

3. Результаты и обсуждение

Известно, что при испарении ZnO в вакууме при температуре выше 1400°C происходит разложение соединения с образованием двухфазного материала, состоящего из НЧ оксида ZnO и металлического Zn. Максимальный выход НП ZnO–Zn наблюдался при испарении электронным пучком в вакууме. Выход НП резко снижался даже при относительно малом давлении кислорода в испарительной камере (20–50 Па) [44].

К тому же при дальнейшей трансформации двухфазного НП ZnO–Zn в однофазный НП ZnO происходит лишь незначительный рост исходного размера НЧ при отжиге на воздухе, вплоть до температур 400–500°C [45].

В результате испарения в вакууме прессовок из микронного порошка ZnO и предварительно синтезированных керамических мишеней ZnO–F₂O₃ (1–5 wt.% α-Fe₂O₃) были получены двухфазные НП ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe. Однофазные НП ZnO были получены испарением прессовки из микронного порошка ZnO при давлении кислорода в испарительной камере в диапазоне от 20 до 50 Па.

Результаты измерений удельной поверхности и данные химического анализа методом ИСП неотожжен-

ных НП ZnO, ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что концентрация железа (x_{Fe}) в НП ZnO–Zn–Fe не превышала 1 wt.% и изменялась немонотонно с ростом концентрации Fe в прекурсорах (мишенях). Удельная поверхность НП ZnO–Zn–Fe (0.128 wt.% Fe) не превышала 45 м²/г. Снижение $S_{ВЕТ}$ НП с ростом x_{Fe} в мишенях вызвано усилением адгезии НП к стеклянным подложкам и тенденцией к образованию покрытий на поверхности подложек. Зависимость между содержанием допанта x_{Fe} и удельной поверхностью НП близка к линейной. Ранее указывалось [46], что при использовании газофазных методов получения НП независимо от содержания Fe в мишенях содержание допанта x_{Fe} в конечном продукте обычно не превышает 1 wt.% Fe, что согласуется с нашими результатами.

Дифрактограммы образцов из субмикронного порошка (мишени) ZnO и НП ZnO (50 Па), ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe ($x_{Fe} = 0.619$ wt.%) приведены на рис. 1. Образцы содержат фазу ZnO с гексагональной вюрцитной структурой (картотека PDF-2: карта 00-036-1451) и гексагональную фазу Zn. В образцах не обнаружено дифракционных пиков отвечающих вторичным фазам α-Fe, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ или Fe₃O₄.

Осажденные в вакууме НП ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe содержали значительное количество металлических НЧ Zn (табл. 2) и имели черный цвет. При давлении кислорода в испарительной камере в диапазоне 20–50 Па происходило образование НП чистого ZnO белого цвета. Синтезированные НП содержали от 10 до 17 wt.% крупнокристаллической фракции (ККФ) ZnO и от 59 до 83 wt.% мелкокристаллической фракции (МКФ) ZnO. Во всех НП присутствовала аморфная фаза (от следовых количеств до нескольких процентов).

В табл. 2 приведены относительная концентрация кристаллических фаз и размер частиц (средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР)) в НП. Отметим, что частицы ККФ ZnO могут быть удалены из НП

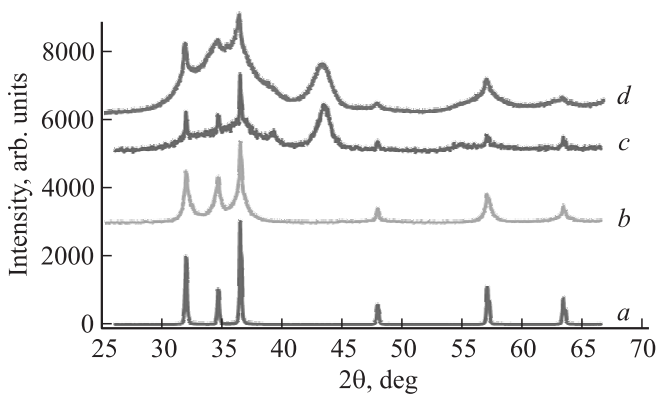


Рис. 1. Дифрактограммы субмикронного порошка ZnO (*a*), НП ZnO ($PO_2 = 50$ Pa) (*b*), НП ZnO–Zn (*c*), НП ZnO–Zn–Fe ($x_{Fe} = 0.619$ wt.%) (*d*).

с помощью седиментации в жидкой фазе (пример — седиментированный в изопропиловом спирте образец чистого ZnO (20 Pa), табл. 2).

При испарении в вакууме происходило уменьшение размера НЧ МКФ ZnO с 14 до 3–4 nm и существенное изменение параметров кристаллической решетки. Значительное уширение и сдвиг дифракционных пиков в область малых углов в НП ZnO–Zn–Fe указывают на замещение ионов Zn^{2+} (ионный радиус 0.74 Å) в решетке ZnO ионами Fe^{2+} (ионный радиус 0.77 Å). Если бы в узлы вюрцитной решетки встраивался трехвалентный ион Fe^{3+} , замещая цинк, параметр ячейки должен был уменьшаться, так как для тетраэдрического окружения радиус иона Fe^{3+} равен 0.67 Å. Отметим также значительный рост параметра c вюрцитной решетки МКФ ZnO как у недопированных образцов, получен-

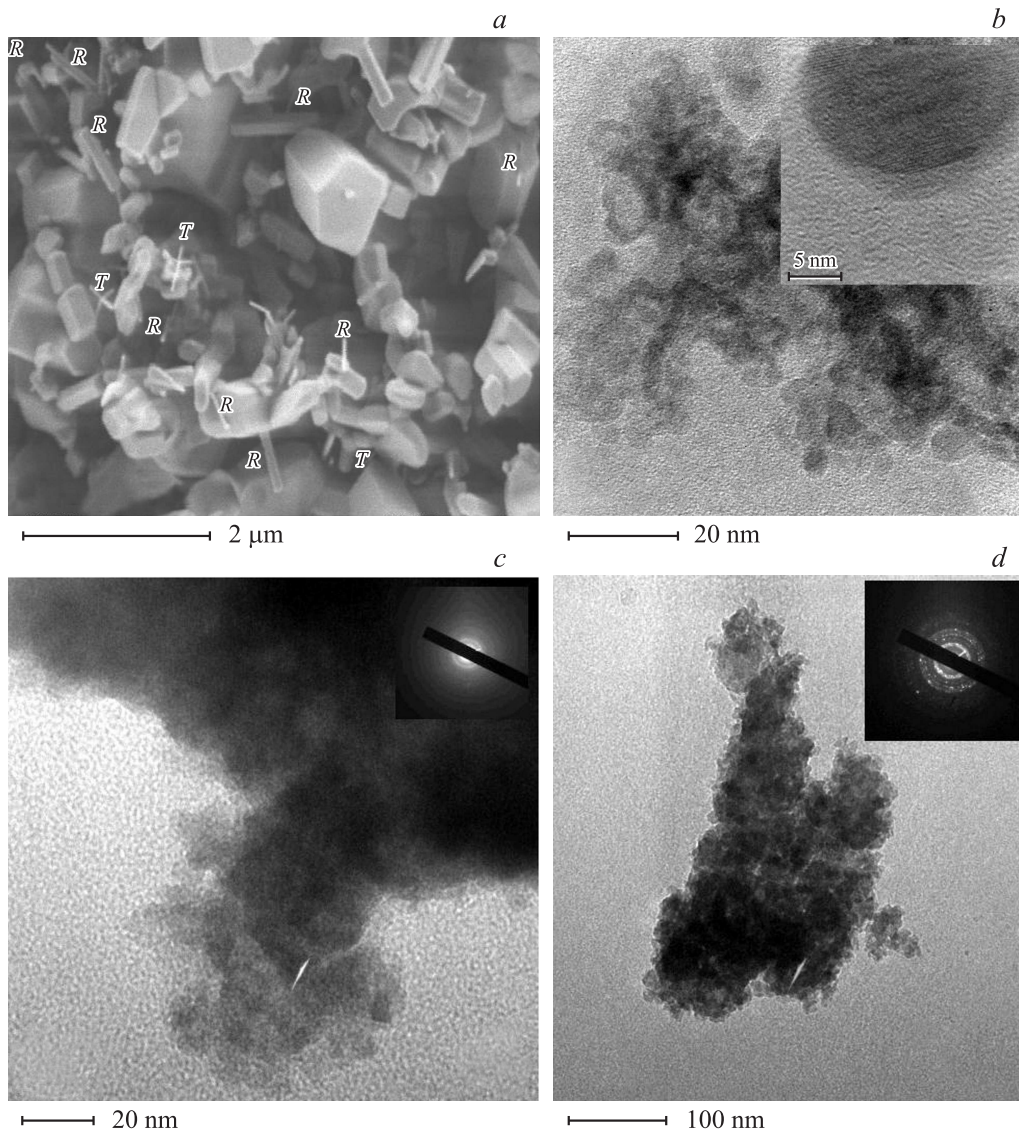


Рис. 2. *a*) СЭМ-снимок частиц мишени ZnO (обозначения: Т-нанотетраподы, R-наностержни). *b*) ПЭМ-снимок НП ZnO–Zn (на вставке — ПЭМ ВР-снимок ядро-оболочечной НЧ ZnO–Zn). *c*) ПЭМ-снимок НП ZnO–Zn–Fe (на вставке — электронограмма с аморфного участка образца). *d*) ПЭМ-снимок агломерата из НЧ ZnO–Zn–Fe (на вставке — электронограмма с кристаллического участка образца).

ных в кислородсодержащей атмосфере ($c = 5.2252 \text{ \AA}$ при давлении 20 Па и $c = 5.223 \text{ \AA}$ при 50 Па), так и в НП ZnO–Zn, полученном в вакууме ($c = 5.246 \text{ \AA}$). Рост параметра c МКФ ZnO у не допированных железом образцов происходит обратно пропорционально давлению кислорода в камере испарения и указывает на значительное растяжение решетки образцов из-за неизбежного образования кислородных вакансий при дефиците кислорода.

Ионы Fe в различных наноматериалах (тонких пленках, нанопорошках, всевозможных наноструктурах) на основе ZnO–Fe могут находиться в двух- или трехвалентном состоянии как по отдельности, так и в смешанном валентном состоянии в зависимости от метода и условий получения материалов [35,47]. В нашем случае исходя из указанных выше изменений кристаллической структуры НП ZnO–Zn–Fe относительно структуры объемного ZnO наиболее вероятно образование твердого раствора окиси железа FeO в ZnO по механизму замещения, т.е. расположения ионов Fe^{2+} в регулярных тетраэдрических позициях решетки вюрцита.

На рис. 2 приведены СЭМ-снимок частиц субмикронного порошка ZnO, а также ПЭМ- и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМ ВР)-снимки НП ZnO, ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe, полученных электронным испарением в кислороде (20 Па) и вакууме.

Субмикронный порошок ZnO (рис. 2, *a*), использованный для изготовления мишеней, содержал значительное число совершенных кристаллических микро- и наноструктур различной морфологии (нанотетраподы, наностержни). Из рис. 2, *b–d* видно, что все НП, образовавшиеся при электронном испарении, имели сходную морфологию и состояли из агломератов, образованных наночастицами с близкой к сферической формой, размером до 10–12 нм. Отметим наличие в НП различных дефектов, аморфных частиц (электронограмма на рис. 2, *c*) произвольной формы и отдельных ядро-оболочечных частиц (вставка на рис. 2, *b*).

Количественный РЭДА нескольких локальных участков образца НП ZnO–Zn–Fe ($x_{\text{Fe}} = 0.619 \text{ wt.}\%$) показал значительный разброс по концентрации Fe (от 0.17 до 3 wt.% Fe) и отсутствие других примесных элементов в образце. Спектр РЭДА и химический состав одного из агломератов НП ZnO–Zn–Fe приведен на рис. 3. Наличие пиков Fe (6.398 keV) на спектре РЭДА подтверждает внедрение атомов Fe в решетку ZnO. Концентрация Fe на локальном участке образца (вставка на спектре РЭДА, рис. 3) составила около 0.42 wt.% и удовлетворительно согласуется с данными химического ИСП-анализа.

Элементное картирование атомов Fe, Zn и O было сделано на нескольких участках образца ZnO–Zn–Fe ($x_{\text{Fe}} = 0.619 \text{ wt.}\%$) на просвечивающем электронном микроскопе, совмещенном с РЭДА. Картирование показало однородное распределение атомов O и Zn (рис. 4, *b, c*) по агломерату из наночастиц на рис. 4, *a*.

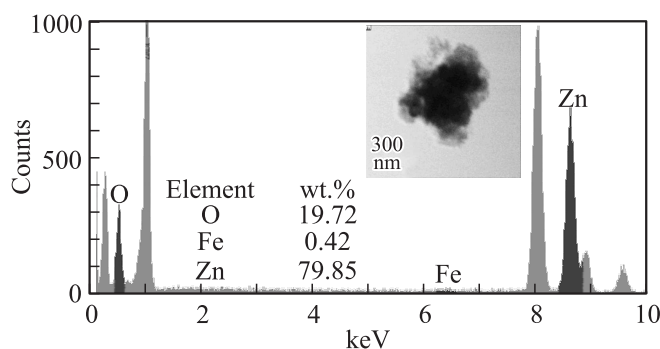


Рис. 3. Спектр РЭДА нанопорошка ZnO–Zn–Fe ($x_{\text{Fe}} = 0.619 \text{ wt.}\%$ (ИСП)).

Однако распределение атомов Fe (рис. 4, *d*) менее однородное. Из рис. 4, *d* видна тенденция к формированию изогнутых „цепочек“ из атомов Fe. Тем не менее наибольшая плотность характеристического излучения от атомов Fe (рис. 4, *d*) соответствует области, занимаемой исследуемым порошком (рис. 4, *a*), и явных скоплений атомов (кластеров) Fe не наблюдается, поэтому можно считать, что атомы Fe распределены по порошку относительно равномерно.

На рис. 4, *e* представлен РЭДА-спектр ZnO–Zn–Fe образца, из которого видно, что образец в основном содержит атомы Zn и O, со следовым количеством атомов Fe. На вставке к рис. 4, *e* показано, что концентрация Fe в данном образце составляла около 0.17 wt.%, что почти в 3.5 раза ниже концентрации Fe, установленной методом ИСП.

Материал мишени из субмикронного порошка ZnO предварительно был проверен на весах Фарадея. Результаты измерений показали наличие слабого ферромагнитного отклика в микронном порошке ($1.5 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$), связанного либо с примесями, либо с присутствием в порошке некоторого количества совершенных наноструктур (нанотетраподов, наностержней, рис. 2, *a*), которые, как известно, обладают собственным ферромагнетизмом [30,48]. Отметим, что образцы ZnO–Zn, осажденные нами ранее на разнородные подложки из меди и нержавеющей стали, показывали несколько большую намагниченность ($1.6 \cdot 10^{-2}$ и $2.7 \cdot 10^{-2} \text{ emu/g}$ [49]), чем намагниченность НП ZnO–Zn, осажденного на стеклянную подложку. Повышенная намагниченность НП ZnO–Zn, осажденных на металлические подложки, указывает на их возможное загрязнение магнитными примесями вследствие обратной диффузии элементов подложек при высокотемпературном осаждении. Поэтому для получения НП ZnO–Zn с минимальным содержанием примесей нами было проведено осаждение порошка на стеклянную подложку.

На рис. 5 приведены кривые намагниченности при комнатной температуре для НП ZnO–Zn (34 wt.% Zn) со стеклянной подложкой в магнитных полях $\pm 12 \text{ kOe}$. НП ZnO–Zn показал слабый ферромагнитный отклик при комнатной температуре, равный $7 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$.

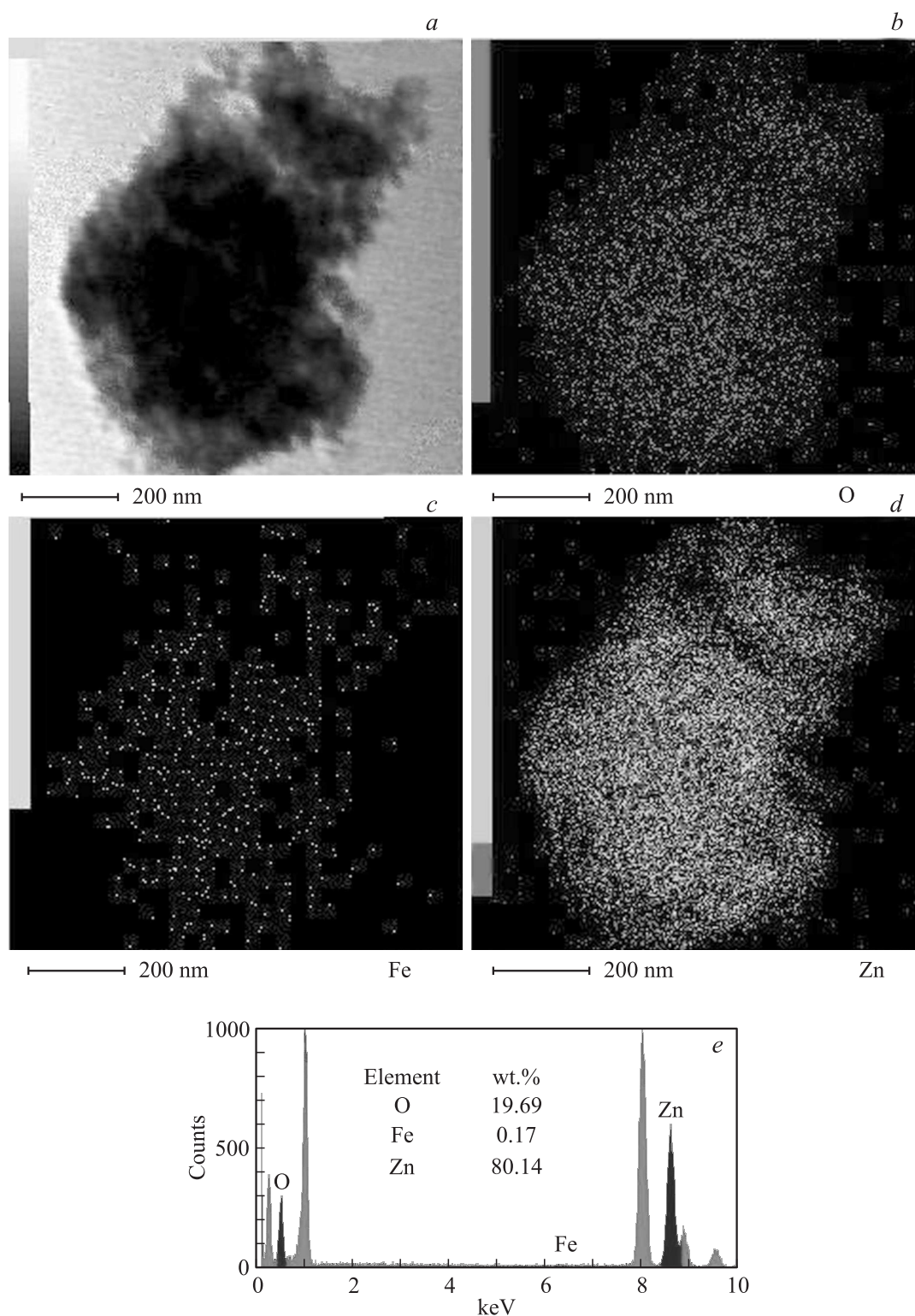


Рис. 4. ПЭМ-изображение агломерата наночастиц образца ZnO–Zn–Fe (0.619 wt.%Fe) (*a*) и соответствующее элементное картирование (*b–d*). *e* — спектр РЭДА и химический состав агломерата, показанного на части *a*.

Неожиданным оказался рост намагниченности образца ZnO–Zn после короткого отжига в воздушной атмосфере (температура отжига 300°C, время отжига 30 min); намагниченность отожженного образца вы-

росла до $9.5 \cdot 10^{-3}$ emu/g. Отметим, что рост намагниченности НЧ чистого ZnO после отжига, который наблюдался в работе [50], был объяснен образованием кластеров из кислородных вакансий. В нашем случае

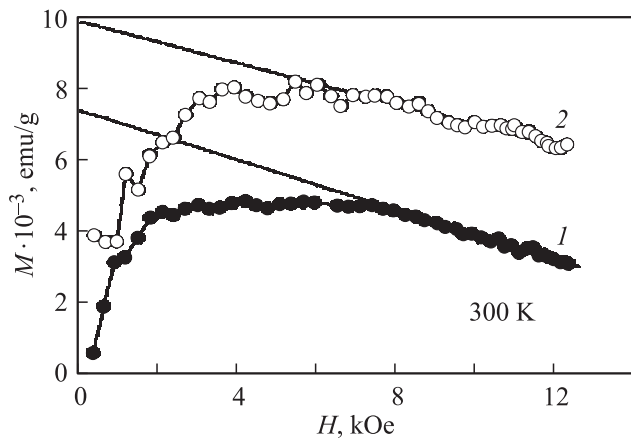


Рис. 5. Кривые намагничивания НП ZnO–Zn (300 К) до (1) и после отжига (2).

наиболее вероятно, что рост намагниченности связан с процессом фазовой трансформации (окислением) НЧ цинка в оксид ZnO при отжиге.

Учитывая малую длительность и низкую температуру отжига, мы не исключаем, что процесс окисления Zn до ZnO прошел не полностью, что могло привести к образованию некоторого количества ядро-оболочечных структур ZnO–Zn (диамагнитное ядро из Zn и магнитная оболочка из аморфного ZnO). Пример такой ядро-оболочечной структуры в НП ZnO–Zn показан на вставке к рис. 2, b. Отметим нарастание диамагнитного вклада в удельную намагниченность образца ZnO–Zn в магнитном поле выше 7 kOe. Таким образом, усиление намагниченности НП ZnO–Zn после отжига может быть вызвано рядом причин: образованием аморфных слоев на границах между НЧ ZnO, образованием ядро-оболочечных структур с нарушенной стехиометрией по интерфейсу между ядром и оболочкой и кластеризацией кислородных вакансий.

Известно [7] появление ферромагнитных свойств в пленках чистого ZnO за счет формирования пеноподобной сетки из аморфного ZnO между НЧ, что соотносится с наши данными. Кроме того, в ряде экспериментальных работ подтверждено, что носители не необходимы для возникновения ФМКТ, а ферромагнитное взаимодействие наблюдалось в пленках без свободных носителей в диэлектрическом состоянии [51–56]. В нашем случае после отжига токопроводящего НП ZnO–Zn в результате окисления НЧ Zn число свободных носителей резко уменьшилось (порошок превратился в диэлектрик), что коррелирует с выводами [55,56]. Рост намагниченности НП ZnO–Zn после отжига прямо указывает, что роль свободных носителей заряда в формировании ФМКТ в НП ZnO–Zn незначительна. Отметим работы [57,58], где была показана инверсная корреляция между намагниченностью и электронной плотностью.

Из рис. 6 следует, что наблюдается нелинейная зависимость магнитного момента на атом Fe (μ_B/Fe) от x_{Fe} в НП ZnO–Zn–Fe. Максимальный магнитный

момент ($0.272 \mu_B/\text{Fe}$) установлен в НП при промежуточной концентрации $x_{\text{Fe}} = 0.569 \text{ wt.}\%$, что подтверждает отсутствие прямой корреляции между намагниченностью и концентрацией магнитных ионов железа в порошках и согласуется с выводами [7]. В частности, в работе [7] сделан вывод о том, что ферромагнетизм в ZnO вызывают не вводимые ионы переходных металлов, а магнитные моменты, располагающиеся в кристаллографических несовершенствах — вакансиях решетки, концентрирующихся на границах зерен. Поэтому введение ионов Fe, вероятно, лишь способствует возникновению (усилению) ферромагнетизма в НП ZnO–Zn–Fe благодаря появлению неспаренных спинов Fe^{2+} (Fe^{3+}), увеличению разупорядоченности и дефектности структуры НП при допировании. Дальнейшее увеличение концентрации x_{Fe} в НП ZnO–Zn–Fe с 0.569 до 0.614 wt.% приводило к снижению магнитного отклика. Уменьшение намагниченности показывает, что намагниченность НП не связана с возможным образованием вторичных фаз типа кластеров Fe, Fe_3O_4 или $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Если бы чистое железо или его оксиды были ответственны за ферромагнитное поведение НП, то увеличение концентрации x_{Fe} в образцах приводило бы к увеличению объемной доли этих фаз в образцах и связанного с ними магнитного отклика.

Кривые намагниченности образцов с $x_{\text{Fe}} = 0.569$ и 0.614 wt.% не достигали насыщения в магнитном поле до 12 kOe, что указывает на усиление парамагнитного вклада в намагниченность. Усиление антиферромагнитного взаимодействия между соседними ионами Fe–Fe подавляет ферромагнетизм при высоких концентрациях Fe. В частности, подобное поведение прослеживалось

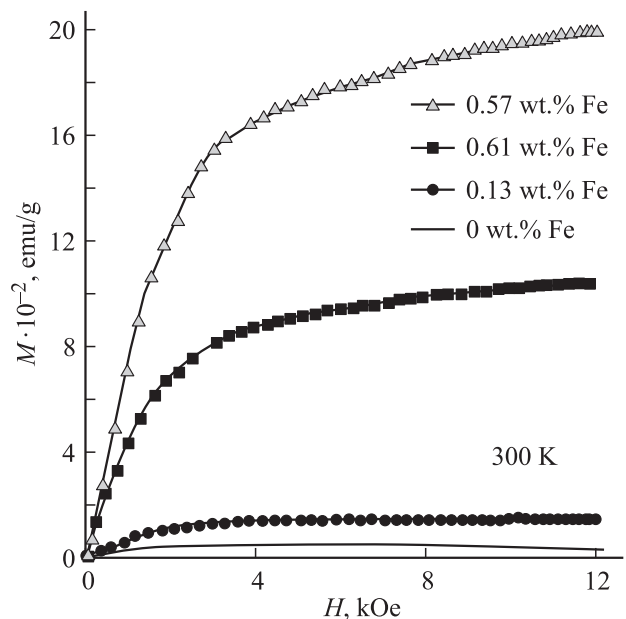


Рис. 6. Кривые намагничивания неотожженных НП ZnO–Zn–Fe (300 К) в зависимости от концентрации Fe. Кривая намагниченности мишени отвечает нулевой концентрации железа.

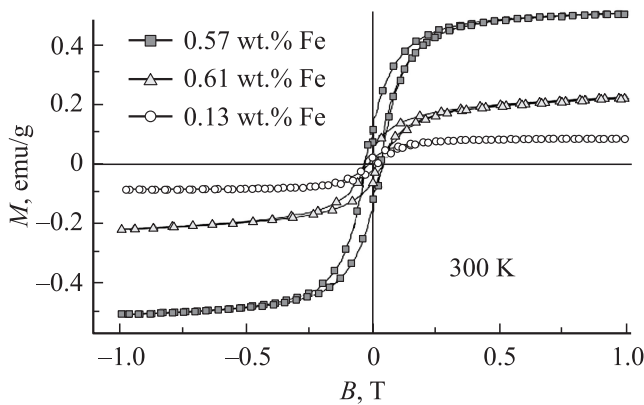


Рис. 7. Кривые намагниченности отожженных при температуре 773 К НП ZnO–Fe в зависимости от концентрации Fe. $T = 300$ К.

в НЧ ZnO–Fe [59], где с ростом x_{Fe} до 20 at.% происходило нарастание парамагнитного вклада. Отметим, что намагниченность НЧ в [59] при сопоставимых размерах частиц на порядок меньше, чем в нашем случае, что можно объяснить меньшим количеством дефектов, образующихся при использовании химического метода.

Известно [60], что для создания эффективного обменного взаимодействия между магнитными ионами в РМП требуется достаточно высокая концентрация допанта (обычно единицы процентов) за редким исключением [6,61]. В исследованных нами НП концентрация допанта на порядок ниже пороговой. Это напрямую указывает, что механизм наблюдаемого ферромагнетизма определяется не короткодействующим обменным взаимодействием между магнитными ионами допанта, маловероятным из-за больших расстояний между ионами, а в большей степени связан с дефектами различного типа, образующимися при неравновесной кристаллизации НП с высокой температурой на холодной стеклянной подложке. Решение вопроса о происхождении ферромагнетизма в гетерофазной системе ZnO–Zn–Fe осложняется наличием аморфной компоненты в НП, установленной из XRD-анализа. Не исключено влияние на намагниченность размерного фактора от мелкокристаллических фаз ZnO и Zn.

Нами были получены образцы НП ZnO–Fe с помощью последовательного изотермического отжига при температурах 300, 400, 500°C на воздухе (время отжига 1 h при каждой изотермической выдержке) из соответствующих образцов ZnO–Zn–Fe. Отметим, что отожженные образцы стали люминесцировать под действием электронного пучка только после отжига при температуре 500°C.

В диэлектрических НП плотность электрических носителей низка, что исключает возможное объяснение ферромагнетизма в отожженных НП ZnO–Fe с помощью обменного механизма посредством носителей заряда.

На рис. 7 приведены кривые намагниченности при комнатной температуре для НП ZnO–Fe ($x_{\text{Fe}} = 0.128$,

0.569, 0.619 wt.%), полученные на вибрационном магнитометре в магнитных полях ± 12 kOe.

Отметим значительное усиление намагниченности образцов ZnO–Fe по сравнению с намагниченностью неотожженных НП ZnO–Zn–Fe. Намагниченность образцов с концентрацией $x_{\text{Fe}} = 0.128$, 0.569, 0.619 wt.% выросла ~ 4 , 2.5, 2 раза соответственно. Усиление намагниченности недопированного образца ZnO–Zn после отжига (рис. 5) было значительно меньше (35%), что можно объяснить более низкой температурой (300°C) и малым временем (30 min) отжига.

Общий характер изменения намагниченности образцов ZnO–Fe с концентрацией Fe остался таким же, как у неотожженных образцов ZnO–Zn–Fe. Все образцы ZnO–Fe показали ФМКТ и имели хорошо определенный гистерезис с коэрцитивной силой в диапазоне от 160 до 380 Oe. При этом образец с $x_{\text{Fe}} = 0.128$ wt.% полностью насыщался в магнитном поле ± 1 T, хотя кривые намагничивания образцов с $x_{\text{Fe}} = 0.569$ и 0.619 wt.% продолжали расти с увеличением магнитного поля и не выходили на насыщение. Подобное изменение кривых намагниченности с ростом концентрации допанта довольно часто наблюдали в системе ZnO–Fe ранее [62–64]. Отметим, что петля гистерезиса образца ZnO–0.128 wt.% Fe более тонкая, чем две другие петли.

Уширение петель гистерезиса вызвано тем, что с ростом концентрации допанта среднее расстояние между ионами Fe уменьшается, антиферромагнитная обменная энергия ионов Fe становится меньше, чем ферромагнитная обменная энергия, поэтому магнитные моменты ионов Fe упорядочиваются антиферромагнитно, что и уменьшает магнетизм образцов [65].

Природа ферромагнетизма в НП ZnO–Fe может быть объяснена с помощью модели связанных магнитных поляронов [66]. В низкодопированном образце (0.128 wt.% Fe) поляроны находятся на слишком больших расстояниях друг от друга для того, чтобы осуществилось сильное обменное взаимодействие. По-видимому, в образце с концентрацией допанта, равной 0.519 wt.%, расстояние между соседними поляронами уменьшается и становится оптимальным, поэтому обмен между двумя связанными магнитными поляронами усиливается. Возможно, что в более сильно допированном образце ($x_{\text{Fe}} = 0.619$ wt.%) магнитный момент быстро уменьшается благодаря усилению ассоциаций допант-допант, что приводит к прогрессивному уменьшению орбитального момента [67]. Уменьшение магнитного момента в НП ZnO–Fe с ростом концентрации допанта косвенно подтверждает отсутствие вторичных магнитных фаз Fe в образце и согласуется с данными XRD-анализа.

Аналогичная картина усиления намагниченности образцов после отжига наблюдалась нами ранее в системе ZnO–Zn–Cu (300°C, время отжига 30 min) [68]. Рост намагниченности в не допированных Fe НП ZnO–Zn и ZnO–Zn–Cu (содержание примесей Fe в указанных выше образцах по данным ИСП-анализа не превышало 10^{-3} – 10^{-2} wt.% Fe, что на 1–2 порядка меньше

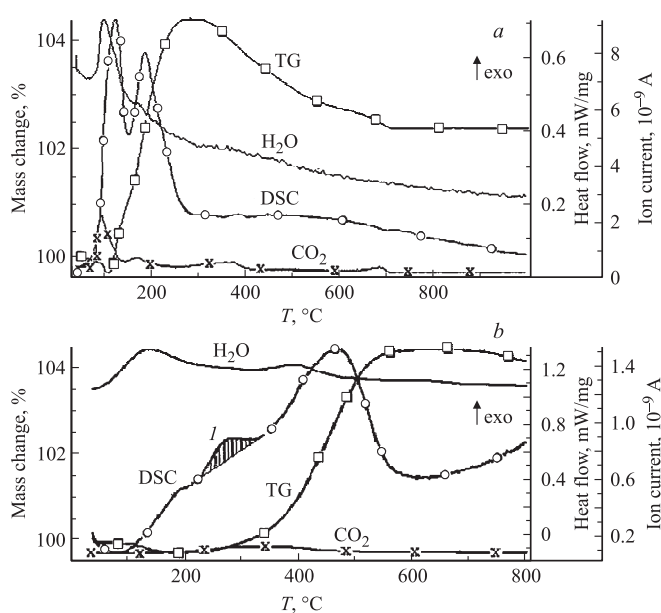


Рис. 8. ДСК–ТГ термограммы нанопорошков: (a) ZnO–Zn (34 wt.%Zn), (b) ZnO–Zn–Fe (0.619 wt.%Fe).

концентрации ионов Fe в НП ZnO–Fe (ZnO–Zn–Fe)) прямо указывает на то, что на ферромагнитный отклик слабо влияет концентрация магнитных ионов Fe. Наиболее вероятно, что при отжиге НП ZnO–Zn и ZnO–Zn–Cu в результате окисления наночастиц Zn до ZnO и последующей рекристаллизации НЧ ZnO, частичной кристаллизации аморфной фракции, образования ядро-оболочечных структур (ядро — Zn, оболочка — ZnO) концентрация различных дефектов (кислородные вакансии, катионные вакансии, межузельные атомы внедрения, дислокации и т.д.) в НП изменялась сложным образом, что и приводило к усилению намагниченности образцов.

Динамический нагрев образца ZnO–Zn–Fe в воздушной атмосфере с помощью метода ДСК–ТГ также показал (рис. 8, b, кривая TG), что полное окисление НЧ Zn заканчивается при температуре ~ 600°C, что подтверждает возможность сохранения ядро-оболочечных структур в порошке при кратковременном отжиге при температуре 500°C.

Окисление НЧ Zn в НП ZnO–Zn–Fe начинается при температуре ~ 200°C (экзотермический пик I и кривая TG на рис. 8, b), т.е. при более высокой температуре, чем происходит начало окисления в НП ZnO–Zn, где эта температура равна 110°C (рис. 8, a, кривая TG). Очевидно, что введение Fe в ZnO ингибирует температуру начала окисления НЧ Zn и снижает скорость реакции окисления НЧ Zn в допированном порошке. Окисление НЧ Zn завершается в НП ZnO–Zn (кривая TG, рис. 8, a) и ZnO–Zn–Fe (кривая TG, рис. 8, b) при температурах ~ 280 и 600°C соответственно.

В настоящее время в теории ферромагнетизма РМП доминируют две модели, связанные с переносом заряда

и с образованием связанных магнитных поляронов [6]. На наш взгляд, для объяснения природы ферромагнетизма в системах ZnO–Zn, ZnO–Zn–Fe и ZnO–Zn–Cu наилучшим образом подходит новая модель ферромагнетизма в разбавленных магнитных оксидах (charge-transfer ferromagnetism model), предложенная в [69], которая основана на стонеровском типе ферромагнетизма, связанном с электронами в перколяционных дефектных структурах, таких как границы зерен. Эта модель успешно применялась для объяснения ферромагнитного взаимодействия в НЧ полупроводниковых оксидов, допированных ионами переходных металлов в смешанном валентном состоянии [6,69]. В частности, charge-transfer ferromagnetism model использовали для объяснения ФМКТ в близких к нашим НП объектах — пленках Zn_xZnO_{1-x} [70] и ядро-оболочечных структурах Zn/ZnO [71].

4. Заключение

С помощью импульсного электронного испарения в вакууме и кислороде низкого давления получены НП ZnO, ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe. Методом БЭТ измерена удельная поверхность НП, которая не превышала 45 m²/g. Структура НП исследована с использованием различных методов электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ, ПЭМ ВР), энергодисперсионного анализа, электронографии и РФА. Показано бимодальное распределение по размеру НЧ-фазы ZnO с вюрцитной структурой на мелкую и крупную фракции и образование аморфной компоненты во всех без исключения НП. Все НП обладали схожей морфологией и были агломерированы. Агломераты состояли из НЧ размером менее 20 nm с нерегулярной, близкой к сферической формой. ПЭМ ВР подтвердила наличие в порошках ядро-оболочечных структур с металлическим ядром Zn и аморфной оксидной оболочкой. Концентрация Fe в образцах была установлена методом ИСП и РЭДА. Содержание Fe в образцах не превышало 0.619 wt.%, что значительно ниже перколяционного порога. Элементное картирование показало гомогенное распределение атомов железа в решетке ZnO.

Допированные и не допированные железом НП на основе ZnO показали ФМКТ, который значительно возрос (пятикратный рост у образца ZnO–Zn–Fe с минимальной концентрацией допанта) после отжига НП в воздушной атмосфере. Рост намагниченности был вызван двумя факторами: фазовой трансформацией (окислением металлических НЧ Zn до ZnO) и образованием дополнительных структурных дефектов (в основном кислородных вакансий) при отжиге.

Показано отсутствие логической корреляции между намагниченностью насыщения и концентрацией магнитного допанта Fe в НП ZnO–Fe. Механизм возникновения ФМКТ в образцах, содержащих немагнитные металлические наночастицы Zn, может быть объяснен с

помощью новой модели зарядового переноса ферромагнетизма в разбавленных магнитных оксидах (charge-transfer ferromagnetism model) [69]. Для объяснения ФМКТ в отожженных образцах ZnO–Fe лучше подходит модель связанных магнитных поляронов [66].

Элементное картирование с помощью РЭДА образца ZnO–Zn–Fe (0.619 wt.% Fe) показало гомогенное распределение и отсутствие кластерообразования Fe в образце. Отжиг НП ZnO–Zn и ZnO–Zn–Fe при относительно низкой температуре (300 и 500°C соответственно) существенно изменил магнитные характеристики образцов. Намагниченность отожженных образцов усилилась значительно (в 5 раз в образце ZnO–Zn–Fe с минимальной концентрацией допанта 0.128 wt.%) по сравнению с неотожженными образцами.

С ростом концентрации допанта удельная намагниченность исходных и отожженных образцов НП изменялась немонотонно. Петли гистерезиса достигали насыщения только у образцов ZnO–Zn–Fe и ZnO–Fe с минимальной концентрацией допанта, равной 0.128 wt.% Fe, как до, так и после отжига.

Таким образом, нами показано, что магнетизм слабодопированных ($x_{\text{Fe}} \leq 0.619$ wt.%) и не допированных Fe НП на основе ZnO, является их внутренним свойством. Доминирующий вклад в ферромагнетизм образцов вносят различные структурные дефекты (кислородные вакансии, межузельные атомы внедрения, аморфная компонента), а не носители заряда. Максимальный магнитный момент в образцах ZnO–Zn–Fe и ZnO–Fe наблюдался при одинаковой концентрации магнитного допанта, равной 0.519 wt.%, которая значительно ниже порога перколяции. Полученные результаты согласуются с выводами обзоров Пана [6] и Страумала [35,36] о том, что максимальный магнитный момент в системах ZnO–(Cu, Cr, Ni) и ZnO–(Mn, Co, Fe) наблюдается при низкой концентрации допанта, равной ~ 1 at.%.

Необходима дальнейшая работа по изучению ферромагнетизма в оксиде цинка, легированном Fe, направленная на установление однозначной корреляции между дефектностью структуры и магнетизмом.

Авторы признательны сотруднику ИФМ УРО РАН М.А. Уймину и сотруднику ИМЕТ УРО РАН С.А. Упорову за обсуждение и измерение магнитных характеристик, сотруднику ЦКП „Урал“ ИМЕТ УРО РАН С.В. Пряничникову и сотруднику ИЭФ УРО РАН А.И. Медведеву за рентгенофазовый анализ, сотрудникам ИЭФ УРО РАН А.М. Мурзакаеву и О.Р. Тимошенковой за микроскопические исследования, Т.М. Деминой за измерение удельной поверхности и ДСК-ТГ-анализ.

Список литературы

- [1] T. Dietl. *Nature Mater.* **9**, 965 (2010).
- [2] H. Ohno. *Nature Mater.* **9**, 952 (2010).
- [3] Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев. *ФТТ* **51**, 1873 (2009).
- [4] S.J. Pearton, D.P. Norton, M.P. Ivill, A.F. Hebard, J.M. Zavada, W.M. Chen, I.A. Buyanova. *J. Electron. Mater.* **36**, 462 (2007).
- [5] C. Liu, F. Yun, H. Morkoc. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **16**, 555 (2005).
- [6] F. Pan, C. Song, X.J. Liu, Y.C. Yang, F. Zeng. *Mater. Sci.* **R 62**, 1 (2008).
- [7] B.B. Straumal, F.F. Mazilkin, S.G. Protasova, A.A. Myatiev, P.B. Straumal, G. Schutz, P.A. van Aken, E. Goering, B. Baretzky. *Phys. Rev. B* **79**, 205 206 (2009).
- [8] T. Tietze, M. Gacic, G. Schutz, G. Jakob, S. Bruck, E. Goering. *New J. Phys.* **10**, 055 009 (2008).
- [9] L.I. Burova, N.S. Perov, A.S. Semisalova, V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, V.V. Roddatis, A.L. Vasiliev, A.R. Kaul. *Thin Solid Films* **520**, 4580 (2012).
- [10] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, А.И. Сюрдо, И.И. Мильман, М.И. Власов. *ПНТ* **8**, 46 (2013).
- [11] J.M.D. Coey. *Solid State Sci.* **7**, 660 (2005).
- [12] N.H. Hong, J. Sakai, V. Brize. *J. Phys.: Cond. Matter* **19**, 036 219 (2007).
- [13] K. Ackland, L.M.A. Monzon, M. Venkatesan, J.M.D. Coey. *IEEE Magn.* **47**, 3509 (2011).
- [14] Y.L. Zheng, C.M. Zhen, X.Q. Wang, L. Ma, X.L. Li, D.L. Hou. *Solid State Sci.* **13**, 1516 (2011).
- [15] В.Г. Кыгин, В.А. Кульбачинский, Д.С. Глебов, Л.И. Бурова, А.Р. Кауль, О.В. Реукова. *ФТП* **44**, 164 (2010).
- [16] S. Kolenisk, B. Dabrowski, J. Mais. *J. Appl. Phys.* **95**, 2582 (2004).
- [17] X.C. Wang, W.B. Mi, D.F. Kuang. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1930 (2010).
- [18] P. Dhiman, J. Chand, A. Kumar, R.K. Kotnala, K.M. Batoor, M. Singh. *J. Alloys Comp.* **578**, 235 (2013).
- [19] R. Saleh, N.F. Djaja, S.P. Prakoso. *J. Alloys Comp.* **546**, 48 (2013).
- [20] R. Hong, H. Wen, C. Liu, J. Chen, J. Liao. *J. Cryst. Growth* **314**, 30 (2011).
- [21] P. Dhiman, S.K. Sharma, M. Knobel, R. Ritu, M. Singh. *Research J. Rec. Sci.* **1**, 48 (2012).
- [22] R. Saleh, S.P. Prakoso, A. Fishli. *J. Magn. Magn. Mater.* **324** 665 (2012).
- [23] S. George, S. Pokhrel, T. Xia, B. Gilbert, Z. Ji, M. Schowalter, A. Rosenauer, R. Damoiseaux, K.A. Bradley, L. Madler, A.E. Nel. *ACS Nano* **4**, 15 (2010).
- [24] J. Anghel, A. Thurber, D.A. Tenne, C.B. Hanna, A. Punnoose. *J. Appl. Phys.* **107**, 09E314 (2010).
- [25] C. Xia, C. Hu, Y. Tian, P. Chen, B. Wan, J. Xu. *Solid State Sci.* **13**, 388e393 (2011).
- [26] A. Franco Jr., T.E.P. Alves. *Mater. Sci. Semicond. Proc.* **16**, 1804 (2013).
- [27] H. Liua, J. Yanga, Y. Zhanga, Y. Wanga, M. Wei. *Mater. Chem. Phys.* **112**, 1021 (2008).
- [28] Y. Lin, D. Jiang, F. Lin, W. Shi, X. Ma. *J. Alloys Comp.* **436**, 30 (2007).
- [29] H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei, X. Ding. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 145 803 (2009).
- [30] B. Panigrahy, M. Aslam, D. Bahadur. *Nanotechnology* **23**, 115 601 (2012).
- [31] D.Y. Inamdar, A.K. Pathak, I. Dubenko, N. Ali, S. Mahamuni. *J. Phys. Chem. C* **115**, 23 671 (2011).
- [32] M.V. Limaye, S.B. Singh, R. Das, P. Poddar, S.K. Kulkarni. *J. Solid State Chem.* **184**, 391 (2011).
- [33] B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.G. Protasova, P.B. Straumal, A.A. Myatiev, G. Schütz, E.J. Goering, T. Tietze, B. Baretzky. *Phil. Mag.* **1**, 13 (2012).

- [34] B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, A.A. Myatiev, P.B. Straumal, G. Schutz, E. Goering, B. Baretzky. *J. Appl. Phys.* **108**, 073 923 (2010).
- [35] B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, T. Tietze, E. Goering, G. Schutz, P.B. Straumal, B. Baretzky. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 361 (2013).
- [36] Б.Б. Страумал, С.Г. Протасова, А.А. Мазилкин, Г. Шютц, Э. Геринг, Б. Баретки, П.Б. Страумал. *Письма в ЖТФ* **97**, 415 (2013).
- [37] S. Akbar, S.K. Hasanain, M. Abbas, S. Ozcan, B. Ali, S.I. Shah. *Solid State Commun.* **151**, 17 (2011).
- [38] S. Zhou, Q. Xu, K. Potzger, G. Talut, R. Grötzschel, J. Fassbender, M. Vinnichenko, J. Grenzer, M. Helm, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, H. Schmidt. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 232 507 (2008).
- [39] P.K. Sharma, R.K. Dutta, A.C. Pandey. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 4001 (2009).
- [40] S.A. Ahmed. *Solid State Commun.* **150**, 2190 (2010).
- [41] S. Sambasivam, B.C. Choi, J.G. Lin. *J. Solid State Chem.* **184**, 199 (2011).
- [42] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес. Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов. УрО РАН, Екатеринбург (2012). 318 с.
- [43] S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves. *Ferroelectrics* **436**, 101 (2012).
- [44] В.Г. Ильвес, С.Ю. Соковнин. *ПНТ* **6**, 20 (2011).
- [45] D. Wang, Z.Q. Chen, D.D. Wang, J. Gong, C.Y. Cao, Z. Tang, L.R. Huang. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 3642 (2010).
- [46] B. Aleman, Y. Ortega, J.A. Garcia, P. Fernandez, J. Piqueras. *J. Appl. Phys.* **110**, 014 317 (2011).
- [47] P. Wu, G. Saraf, Y. Lu, D.H. Hill, R. Gateau, L. Wielunski, R.A. Bartynski, D.A. Arena, J. Dvorak, A. Moodenbaugh, T. Siegrist, J.A. Raley, Y.K. Yeo. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 012 508 (2006).
- [48] D. Karmakar, S.K. Mandal, R.M. Kadam, P.L. Paulose, A.K. Rajarajan, T.K. Nath, A.K. Das, I. Dasgupta, G.P. Das. *Phys. Rev. B* **75**, 144 404 (2007).
- [49] S. Banerjee, M. Mandal, N. Gayathri, M. Sardar. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 182 501 (2007).
- [50] A.J. Behan, A. Mokhtari, H.J. Blythe, D. Score, X.H. Xu, J.R. Neal, A.M. Fox, G.A. Gehring. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047 206 (2008).
- [51] N. Khare, M.J. Kappers, M. Wei, M.G. Blamire, J.L. Macmanus-Driscoll. *Adv. Mater.* **18**, 1449 (2006).
- [52] C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, X.B. Wang, Y.X. Shen, F. Pan, Y.N. Xie, T. Liu, H.T. Zhou, Z. Fan. *Phys. Rev. B* **73**, 024 405 (2006).
- [53] C. Song, F. Zeng, Y.X. Shen, K.W. Geng, Y.N. Xie, Z.Y. Wu, F. Pan. *Phys. Rev. B* **73**, 172 412 (2006).
- [54] C.N. Wu, T.S. Wu, S.Y. Huang, W.C. Lee, Y.H. Chang, Y.L. Soo, M. Hong, J. Kwo. *J. Appl. Phys.* **113**, 17C309 (2013).
- [55] C. Song, F. Pan. In: *Oxide Semiconductors V. 88* / Eds B.G. Svensson, S.J. Pearton, C. Jagadish. Elsevier Inc. (2013). P. 227.
- [56] A.J. Behan, A. Mokhtari, H.J. Blythe, D. Score, X.H. Xu, J.R. Neal, A.M. Fox, G.A. Gehring. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 047 206 (2008).
- [57] D. Chakraborti, S. Ramachandran, G. Trichy, J. Narayan, J.T. Prater. *J. Appl. Phys.* **101**, 053 918 (2007).
- [58] D. Chakraborti, G.R. Trichy, J.T. Prater, J. Narayan. *J. Phys. D* **40**, 7606 (2007).
- [59] P.K. Sharma, R.K. Dutta, A.C. Pandey, S. Layek, H.C. Verma. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 2587 (2009).
- [60] K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovsky, P.H. Dederichs, O. Eriksson, I. Turek, B. Sanyal, G. Bouzerar, H. Katayama-Yoshida, V.A. Dinh, T. Fukushima, H. Kizaki, R. Zeller. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1633 (2010).
- [61] X. Chen, Z. Zhou, K. Wang, X. Fan, S. Hu, Y. Wang, Yan Huang. *Mater. Res. Bull.* **44**, 799 (2009).
- [62] K. Kumar, M. Chitkara, I.S. Sandhu, D. Mehta, S. Kumar. *J. Alloys Comp.* **588**, 681 (2014).
- [63] C. Liu, D. Meng, H. Pang, X. Wu, J. Xie, X. Yu, L. Chen, X. Liu. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 3356 (2012).
- [64] Y.Q. Wang, S.L. Yuan, L. Liu, P. Li, X.X. Lan, Z.M. Tian, J.H. He, S.Y. Yin. *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 1423 (2008).
- [65] X.C. Wang, W.B. Mi, D.F. Kuang. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 1930 (2010).
- [66] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald. *Nature Mater.* **4**, 173 (2005).
- [67] X.X. Wei, C. Song, K.W. Geng, F. Zeng, B. He, F. Pan. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 7471 (2006).
- [68] С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес, А.И. Медведев, А.М. Мурзакаев. *Перспективные материалы* **4**, 21 (2013).
- [69] J.M.D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria, M. Venkatesan. *J. Phys. D* **41**, 134 012 (2008).
- [70] L.Y. Li, Y.H. Cheng, X.G. Luo, H. Liu, G.H. Wen, R.K. Zheng, S.P. Ringer. *Nanotechnology* **21**, 145 705 (2010).
- [71] X. Zhang, Y.H. Cheng, L.Y. Li, H. Liu, X. Zuo, G.H. Wen, L. Li, R.K. Zheng, S.P. Ringer. *Phys. Rev. B* **80**, 17 (2009).