

Эффект магнитной „памяти“ в монокристаллах ZnO

© Е.А. Петржик, Е.В. Даринская, Л.Н. Демьянец

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

E-mail: petrzhik@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2007 г.)

Обнаружено упрочнение монокристаллов ZnO после их выдержки в постоянном магнитном поле ($B = 1-2$ Т). Максимальное увеличение микротвердости наблюдается через 3–4 h после магнитной обработки. Далее происходит постепенное уменьшение эффекта и возврат микротвердости к исходному значению через 2–3 суток. Обнаружен пороговый характер чувствительности микротвердости к магнитному воздействию: эффект возникает при величине магнитной индукции выше некоторой критической, быстро нарастает в узком интервале ΔB (~ 0.3 Т) и далее выходит на насыщение. Показано, что величина эффекта зависит от ориентации магнитного поля по отношению к полярной оси симметрии кристалла и не зависит от кристаллографической ориентации плоскости измерения. Наибольшее увеличение микротвердости ($\sim 20\%$) найдено на всех исследованных гранях (0001), (11 $\bar{2}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 0) при $\mathbf{B} \parallel [10\bar{1}0]$. В то же время при направлении $\mathbf{B} \parallel [0001]$ не происходит изменения микротвердости. Предложена физическая модель, связанная со спин-зависимыми изменениями в примесной подсистеме кристалла в магнитном поле.

PACS: 62.20.-x, 62.20.Qp, 81.05.Dz, 75.60.Lr

Магнитопластический эффект впервые был обнаружен [1] как перемещение дислокаций в магнитном поле без внешней нагрузки. В результате систематических исследований [2–5] выяснилось, что магнитное поле вызывает эволюцию спинов в системе „дислокация + парамагнитный центр“, завершающуюся снятием запрета на определенные элеткронные переходы. Это приводит к значительному понижению барьеров для движения дислокаций. Само же движение происходит под действием поля внутренних напряжений кристалла. К настоящему времени обнаружены различные проявления магнитопластичности на материалах разных классов.

Существует два типа магнитных эффектов: 1) *in situ*, когда изменение свойств материалов происходит непосредственно в магнитном поле в системе дислокация–точечный дефект; 2) эффекты „памяти“, когда изменение свойств материалов происходит после магнитной обработки вследствие магнитного воздействия на примесную систему материала, которая сохраняет свое новое состояние в течение определенного времени (от нескольких секунд до нескольких суток).

Эффекты „памяти“ могут проявляться как изменение микротвердости кристаллов после их магнитной обработки [6–10]. В полупроводниковых кристаллах впервые такое изменение было обнаружено в кристаллах ZnS после воздействия импульсного магнитного поля [8]. Изменение микротвердости после обработки постоянным магнитным полем наблюдалось также на монокристаллах InSb, CdTe, CdS [9] и на кремнии [10].

Настоящая работа посвящена изучению изменения микротвердости полупроводниковых монокристаллов ZnO в результате их предварительной обработки постоянным магнитным полем. Наличие в этих кристаллах выделенной оси симметрии (гексагональная сингония, класс *bmm*) представляет интерес в связи с изучением ориентационных зависимостей эффекта.

1. Методика эксперимента

Исследования проводились на монокристаллах ZnO, выращенных методом гидротермального синтеза [11,12]. Образцы вырезались в виде пластин размером $\sim 8 \times 8 \times 2$ мм с рабочими плоскостями (0001), (000 $\bar{1}$), (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 1), которые механически полировались. Измерения микротвердости осуществлялись методом Виккерса на оптическом микроскопе Neophot-21 со специальной приставкой. Среднее значение микротвердости образца определялось по 20–25 индентированиям, отклонение составляло $\sim 2\%$. После определения начального значения микротвердости образцы помещались в электромагнит и выдерживались в течение 2–40 min в поле 1–2 Т при комнатной температуре. Величина микротвердости измерялась сразу после магнитной обработки и в течение последующих нескольких суток.

2. Результаты и их обсуждение

Обнаружено увеличение микротвердости после магнитной обработки монокристаллов ZnO (рис. 1). Максимальное увеличение достигается через несколько часов после выдержки образцов в магнитном поле. Далее наблюдается постепенная релаксация и возврат к исходному значению через несколько суток.

Обнаружен пороговый характер влияния магнитного поля на микротвердость монокристаллов ZnO. На рис. 2, а представлена зависимость относительного изменения микротвердости $\Delta H = (H^B - H^0)/H^0$ (где H^0 — исходное значение микротвердости, H^B — максимальное значение микротвердости через несколько часов после магнитной обработки) от величины магнитной индукции. Время выдержки образцов в магнитном поле составляло 40 min. В этом эксперименте использовались образцы с рабочими плоскостями, соответствующими

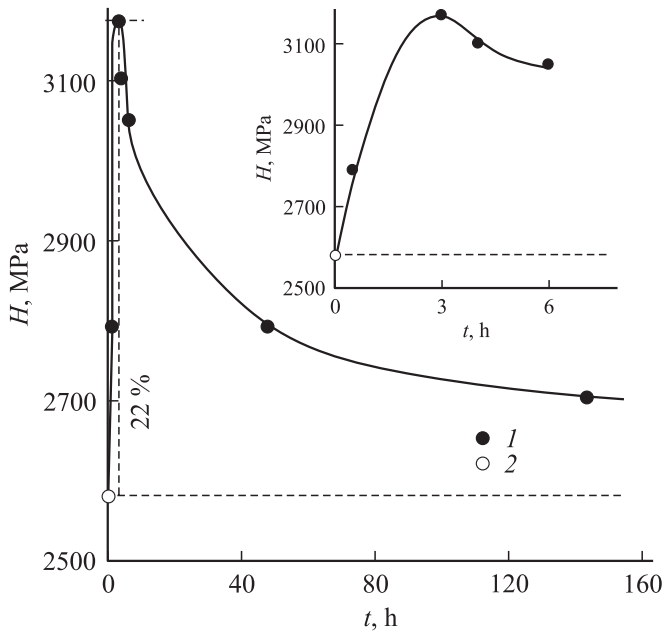


Рис. 1. Зависимость величины микротвердости H от времени t , прошедшего после магнитной обработки кристаллов ZnO при $B = 2$ Т в течение 40 мин. 1 — после магнитной обработки, 2 — до магнитной обработки. Рабочая плоскость $(10\bar{1}0)$, $\mathbf{B} \parallel [10\bar{1}0]$. На вставке — начальный участок зависимости.

призме первого рода $(10\bar{1}0)$. Магнитное поле было направлено перпендикулярно плоскости $(10\bar{1}0)$. Видно, что изменение микротвердости под действием магнитного поля наблюдается только при полях выше некоторого критического значения $B_C \approx 1.2$ Т. При $B > B_C$ магнито-чувствительное изменение микротвердости ΔH быстро увеличивается в довольно узком диапазоне магнитной индукции (от 1.2 до 1.5 Т) и выходит на насыщение.

Аналогичная пороговая зависимость изменения микротвердости от времени магнитной обработки (при $B = 2$ Т) показана на рис. 2, *b*. Кривые 1 и 2 соответствуют двум разным образцам. Каждый образец подвергали магнитной обработке несколько раз, варьируя время магнитной обработки t_{mag} (1–40 мин). Между испытаниями образцы выдерживались 2–3 недели, чтобы прошла их полная релаксация. Измерялись зависимости микротвердости от времени, прошедшего после обработки. На рис. 2, *b* отложены максимальные значения изменения микротвердости ΔH (например, для кривой 2 — это изменения через 3 h после намагничивания (рис. 1)). Отметим, что на рис. 2, *a* показаны усредненные по трем образцам значения максимального изменения микротвердости. Хотя величина эффекта в разных образцах различается (полочки на кривых 1, 2 на рис. 2, *b*), характер зависимостей и пороговые значения магнитного поля и времени обработки совпадают в пределах ошибки эксперимента. Различие в величине эффекта может быть связано с локальным содержанием примесей в образцах, хотя они и были вырезаны из одной були.

Обнаружена зависимость величины эффекта от ориентации магнитного поля по отношению к кристаллографической ориентации образцов. Максимальное увеличение микротвердости после магнитной обработки на 15–20% (рис. 1) наблюдается, когда вектор магнитной индукции направлен вдоль $[10\bar{1}0]$. Если вектор магнитной индукции направлен вдоль главной оси симметрии кристалла, т.е. $\mathbf{B} \parallel [0001]$, то никаких изменений микротвердости не наблюдается (рис. 3). Такая ориентационная зависимость замечена на всех исследованных рабочих плоскостях: (0001) , $(000\bar{1})$, $(10\bar{1}0)$ и $(11\bar{2}0)$. На рис. 3 показаны результаты измерений, проводившихся на плоскостях базиса (положительного (0001) — данные 1, 2 на рис. 3, *a* — и отрицательного $(000\bar{1})$ — данные 3 на рис. 3, *a*), а также на плоскости призмы второго рода $(11\bar{2}0)$ (рис. 3, *b*). Видно, что если вектор магнитной индукции направлен вдоль $[10\bar{1}0]$ (кривая 1 на рис. 3, *a*) или $[11\bar{2}0]$ (кривая 1 на рис. 3, *b*), то наблюдается заметное увеличение микротвердости после выдержки образцов в поле 2 Т в течение 40 мин. В экспериментах, когда вектор магнитной индукции был направлен вдоль главной оси симметрии $[0001]$ (зависимости 2, 3 на рис. 3, *a*; зависимость 2 на рис. 3, *b*), микротвердость не менялась в пределах ошибки измерений.

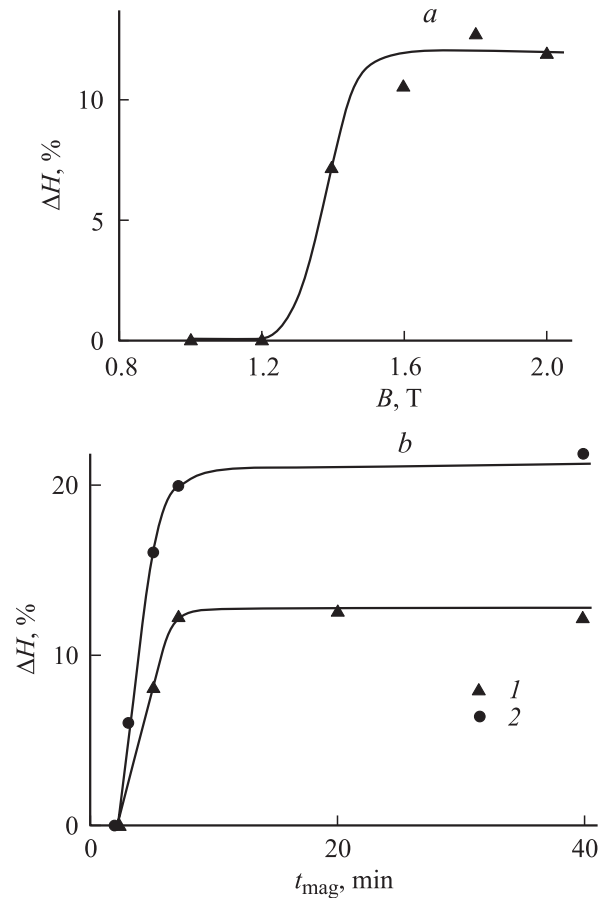


Рис. 2. Зависимость изменения микротвердости ΔH от величины магнитной индукции B ($t_{\text{mag}} = 40$ мин) (*a*) и времени магнитной обработки t_{mag} ($B = 2$ Т) (*b*). 1, 2 — данные для двух разных образцов. Рабочая плоскость $(10\bar{1}0)$, $\mathbf{B} \parallel [10\bar{1}0]$.

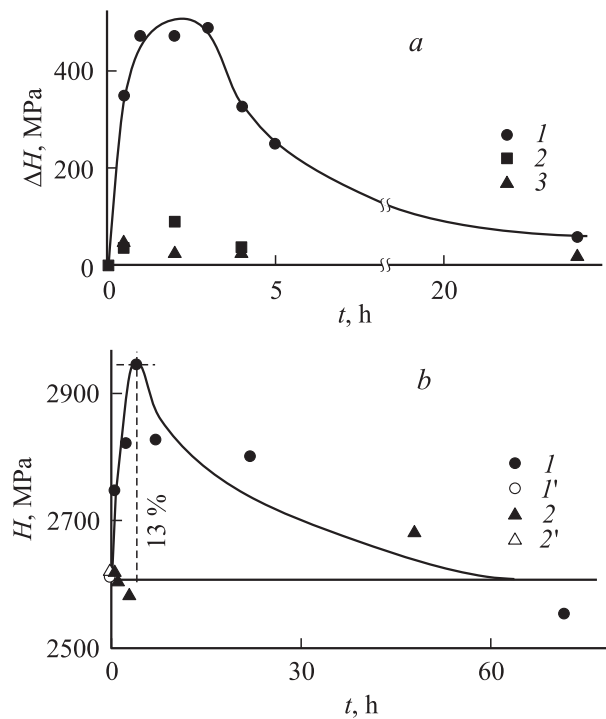


Рис. 3. Зависимость величины микротвердости H от времени t , прошедшего после магнитной обработки кристаллов ZnO при $B = 2\text{ T}$ в течение 40 min. *a)* 1, 2 — рабочая плоскость (0001), 3 — рабочая плоскость (000 $\bar{1}$); 1 — $\mathbf{B} \parallel [10\bar{1}0]$, 2, 3 — $\mathbf{B} \parallel [0001]$. *b)* Рабочая плоскость (11 $\bar{2}0$); 1, 1' — $\mathbf{B} \parallel [11\bar{2}0]$, 2, 2' — $\mathbf{B} \parallel [0001]$; 1, 2 — после магнитной обработки, 1', 2' — до магнитной обработки.

Для проверки того, что наблюдаемый магнитопластический эффект не является чисто поверхностным, проводились эксперименты с образцами, прошедшими химическую обработку. Использовались два различных травителя: 20%-ный раствор HNO_3 (15 min) для поверхности (0001) и концентрированная HF (20 min) для (10 $\bar{1}0$). Предварительно было проверено, что такая обработка снимает 20–30 μm с обеих сторон образца. Исследования проводились сразу после травления на магнитообработанных образцах и на контрольном, не прошедшем магнитной обработки. В контрольных образцах не наблюдалось изменения микротвердости со временем, прошедшим после травления. В образцах, подвергшихся действию магнитного поля 2 T, химическая обработка не изменяет характера зависимостей, а лишь несколько увеличивает или уменьшает начальный уровень микротвердости. Интересно, что разница в величине эффекта в образцах, приведенных на рис. 2, сохраняется и при их химической обработке.

Влияние предварительной магнитной обработки на изменение свойств ZnO, по-видимому, связано с изменением структурного состояния примесных комплексов под действием постоянного магнитного поля. При росте монокристаллов ZnO вводилась примесь Li. Литий может находиться в узлах, заменяя Zn (преимущественно в пирамиде роста положительного моноэдра) и образуя ак-

цепторные центры Li_{Zn} , или в междоузлиях (в пирамиде роста отрицательном моноэдра), образуя донорные центры Li_i . В результате введения Li в решетке ZnO формируются наноконтакты твердого раствора (ZnO-LiO). Когда атом Li замещает Zn и находится в позиции Zn, литий оказывается окруженным четырьмя ионами кислорода. При захвате дырки (удалении электрона) одним из ионов кислорода центр становится парамагнитным. По ЭПР отличают два типа центров, соответствующих захвату дырки лигандом, параллельным оси [0001], либо одним из лигандов, перпендикулярных [0001] оси [12]. Как правило, неспаренный электрон находится на ближайшем к Li аксиальном ионе O. При этом расстояние между Li^+ и O^- при захвате дырки превышает на 40% нормальную длину связи, т.е. наблюдается сильное локальное искажение кристаллической решетки [12].

Магнитное поле может приводить либо к разрыву химических связей в комплексе LiO^- (как это предполагалось для кремния в [10]), либо к изменению окружающего Li_{Zn} кислородного тетраэдра при захвате дырки. Тогда изменение микротвердости произойдет соответственно либо из-за замены твердого раствора (ZnO-LiO^-) на ZnO с междоузельными атомами Li, либо из-за сильных локальных искажений в решетке. Ориентационная зависимость эффекта определяется тем, что и комплекс LiO^- , и неспаренные электроны в кислородном тетраэдре лежат в плоскости, перпендикулярной направлению [0001]. В магнитоиндуцированных изменениях могут принимать участие вакансии кислорода V_0^+ (спин 1/2), которые в избытке находятся в кристалле. Переход электрона с иона кислорода на V_0^+ может быть стимулирован магнитным полем. В результате в центрах Li_{Zn} с кислородным окружением изменяется длина связи, а комплекс LiO^- распадается.

Авторы благодарят В.И. Альшица за обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 467 (1987).
- [2] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, М.В. Колдаева, Е.А. Петржик. Кристаллография **48**, 826 (2003).
- [3] Ю.И. Головин. ФТТ **46**, 769 (2004).
- [4] Р.Б. Моргунов. УФН **174**, 131 (2004).
- [5] А.А. Урусовская, В.И. Альшиц, А.Е. Смирнов, Н.Н. Беккауер. Кристаллография **48**, 855 (2003).
- [6] А.Е. Смирнов, А.А. Урусовская. ФТТ **29**, 852 (1987).
- [7] Yu.I. Golovin, R.B. Morgunov, D.V. Lopatin, A.A. Baskakov. Phys. Stat. Sol. (a) **160**, 3 (1997).
- [8] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, А.А. Баскаков, М.В. Бадывевич, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **69**, 114 (1999).
- [9] E.V. Darinskaya, E.A. Petrzhik, Yu.M. Ivanov, S.A. Erofeeva, M.R. Rauhman. Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 1873 (2006).
- [10] Ю.Л. Кольченко. Автореф. канд. дис. Киев (2006).
- [11] Л.Н. Демьянец, Н.Л. Сизова, Л.Е. Ли. Кристаллография **50**, 698 (2005).
- [12] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. Оксид цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. (1984). 166 с.