

03,05

Наблюдение ферромагнетизма при комнатной температуре в поликристаллических твердых растворах $Zn_{1-x}Fe_xO$, синтезированных прекурсорным способом

© В.Н. Красильников¹, Т.В. Дьячкова¹, А.П. Тютюнник¹, В.В. Марченков^{2,3}, О.И. Гырдасова¹, И.В. Бакланова¹, М.В. Кузнецов¹, Н.В. Weber⁴

¹ Институт химии твердого тела УрО, Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

⁴ Atominstitut, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

E-mail: kras@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2014 г.)

Прекурсорным способом с использованием смешанного формиата $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ в качестве прекурсора синтезированы поликристаллические твердые растворы $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0 \leq x \leq 0.075$) со структурой вюртцита, относящиеся к классу разбавленных магнитных полупроводников. Установлено, что концентрация железа в твердых растворах $Zn_{1-x}Fe_xO$, обладающих ферромагнитными свойствами с высокой степенью намагниченности при комнатной температуре, определяется двумя факторами: степенью замещения цинка железом в структуре формиата $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, а следовательно и в структуре оксида цинка ZnO; условиями термообработки прекурсора. На примере образцов с $x = 0.025$ и 0.05 показано, что намагниченность твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$ закономерно повышается с ростом концентрации железа. На основании результатов исследования порошков $Zn_{1-x}Fe_xO$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высказано мнение о повышенном содержании железа в поверхностном слое частиц и степени его окисления (3+).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02908) и проекта Президиума УрО РАН № 15-9-3-31.

1. Введение

Синтез функциональных наноструктурированных материалов привлекает внимание в связи с непрерывным расширением возможностей их практического применения. Прежде всего это относится к широкозонным полупроводниковым оксидам, обладающим экстраординарными физическими свойствами, ввиду потенциальной возможности использования их для создания разнообразных электронных и фотонных устройств. В этом отношении оксид цинка является наиболее привлекательным, так как обладает высокой химической, термической и радиационной стойкостью, оптической прозрачностью, пьезоэлектрическими и фотолюминесцентными свойствами и, что весьма важно, низкой стоимостью. Круг потенциального применения ZnO обширен и включает фотокатализаторы окисления, газовые сенсоры, плоские полевые дисплеи, сверхтонкие гибкие экраны, светодиоды, люминофоры, сверхбыстрые сцинтилляторы, варисторы, подложки для получения тонких пленок нитрида галлия и пр. [1–5]. Повышенный интерес к оксиду цинка, допированному катионами ферромагнитных металлов, таких как марганец, железо, кобальт и никель, обусловлен необходимостью поиска новых магнитных материалов

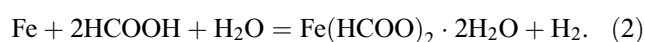
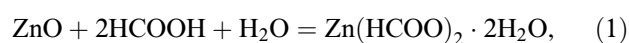
для спиновой электроники, открывающих перспективу создания ячеек магниторезистивной памяти, спиновых светодиодов и полевых транзисторов, сенсоров магнитного поля, элементов квантовых компьютеров [4,6–8]. Несмотря на то что такие материалы, как твердые растворы $Zn_{1-x}M_xO$, содержат лишь несколько атомных процентов магнитных примесей с пренебрежимо малым обменным взаимодействием между ними, в них может возникать ферромагнетизм даже при комнатной температуре [9–11]. Вопрос о возникновении и природе магнитоупорядоченного состояния в немагнитной матрице ZnO в настоящее время остается открытым, однако существующие теоретические и экспериментальные исследования указывают на то, что обменные взаимодействия в данном оксиде реализуются с участием подвижных носителей заряда и в значительной степени определяются наличием собственных дефектов (вакансий и межузельных ионов) [12–15]. Магнитоупорядоченное состояние, наблюдаемое для низкоразмерных форм оксида цинка (например, нанопорошков и тонких пленок), заключается не только в большей степени дефектности таких структур по сравнению с массивными объектами, но и в возникновении квантово-размерных эффектов, проявляющихся при переходе вещества в

наноразмерное состояние [16]. Уникальное сочетание полупроводниковых и ферромагнитных свойств твердых растворов $Zn_{1-x}M_xO$ делает их перспективными для практического использования при создании устройств, основанных на эффекте спин-зависимого транспорта. Поэтому разработка новых методов синтеза, позволяющих не только регулировать степень дисперсности нанопорошков, но и получать образцы заданного состава и дефектности, а следовательно, образцы с заданным комплексом магнитных характеристик, остается актуальной в настоящее время. На данный момент можно выделить следующие наиболее распространенные подходы к синтезу $Zn_{1-x}M_xO$: 1) твердофазный синтез [15]; 2) высокотемпературный самораспространяющийся синтез [17]; 3) сольвотермальный (гидротермальный) синтез [18,19]; 4) золь-гель синтез [20]; 5) синтез осаждением из раствора в виде гидроксида или непосредственно в виде $Zn_{1-x}M_xO$ [8,21]; 6) синтез при микроволновом воздействии [14,21]; 7) механохимический синтез [22].

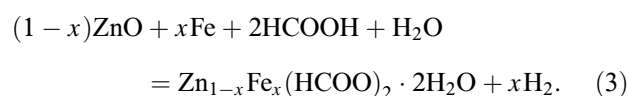
Кроме перечисленных выше подходов задача получения наноструктур допированного оксида цинка с высокой степенью дисперсности и собственной дефектности может быть решена на базе прекурсорного метода синтеза, важнейшее преимущество которого заключается в возможности дозированного замещения цинка магнитным металлом в матрице прекурсора — индивидуального химического соединения с установленными размерными и морфологическими характеристиками. Термообработка прекурсора в подобранных условиях позволяет получать оксид заданного состава с ожидаемыми морфологическими и размерными параметрами его агрегатов. Варьируя состав, условия синтеза и термообработки прекурсора можно влиять не только на морфологию и микроструктуру агрегатов синтезируемого материала, но и на его дефектную структуру [23–28]. В общем случае в качестве прекурсора могут быть взяты любые соединения, способные при нагревании трансформироваться в оксид. Например, ферромагнитные твердые растворы состава $Zn_{1-x}Fe_xO$ были синтезированы путем термолиза прекурсоров, полученных термообработкой смеси ацетилацетоната цинка $Zn(C_5H_7O_2)_2$ и ацетилацетоната железа $Fe(C_5H_7O_2)_2$ в гексадециламин $C_{16}H_{33}NH_2$ [29] и осаждением из водных растворов нитратов $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ при добавлении лимонной кислоты [30]. Наноструктурированные твердые растворы $Zn_{1-x}Fe_xO$ с трубчатой формой частиц были получены термолизом формиатогликолята состава $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ [24,27]. В настоящей работе с целью получения твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$, обладающих ферромагнитными свойствами при комнатной температуре, разработан прекурсорный метод синтеза с использованием в качестве прекурсора смешанного формиата состава $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, представляющего собой продукт изоморфного замещения части цинка железом в структуре $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$.

2. Методика эксперимента

Согласно литературным данным [31–34], формиаты цинка и железа состава $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ изоструктурны и кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2_1/c$). Это дало основание предположить возможность образования в системе $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ – $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ промежуточных твердых растворов состава $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ с высокой степенью замещения цинка железом и явилось предпосылкой для использования их в качестве прекурсора при получении оксидных твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$. Необходимые для получения $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ формиаты цинка и железа были синтезированы согласно следующим реакциям:



В эксперименте были использованы аналитически чистые реактивы: ZnO (99.999%), Fe (99.99%), $HCOOH$ (99.5%) и дистиллированная вода. Кристаллизация формиата железа из-за возможного окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} кислородом воздуха [32] проводилась путем упаривания раствора в атмосфере азота. Образовавшиеся кристаллы $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ отделялись от маточного раствора вакуумной фильтрацией и просушивались в атмосфере азота при температуре $50^\circ C$ в течение двух часов. Для получения смешанного формиата $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ с разным содержанием железа готовились водные растворы взятых в стехиометрических количествах заранее приготовленных формиатов $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ и $Fe(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, которые упаривались до сухого остатка в воздушной среде. В качестве альтернативного использовался вариант синтеза, основанный на совместном проведении реакций (1) и (2):



Отжиг прекурсоров с целью их превращения в $Zn_{1-x}Fe_xO$ проводился в воздушной среде при температурах 400 – $900^\circ C$ поэтапно с шагом $50^\circ C$, пробы отбирались после каждого этапа отжига в течение двух часов.

Фазовый анализ прекурсоров и продуктов их термолиза осуществлялся с помощью поляризационного микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете (показатели преломления определялись иммерсионным методом) и рентгеновского порошкового автодифрактометра STADI-P (STOE, Германия) в $CuK_{\alpha 1}$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных PDF-2 (Release 2009). Термогравиметрический анализ проводился на термоанализаторе SETSYS

EVOLUTION (SETARAM, Франция) при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{min}$ на воздухе. Спектры поглощения были записаны на спектрометре UV-2401 PC ($\lambda = 310\text{ nm}$) в диапазоне $190\text{--}700\text{ nm}$ с использованием сульфата бария в качестве стандарта. Форма и размер частиц определялись методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM JEOL 6390LA. Элементный анализ на содержание цинка и железа выполнялся методом атомной адсорбционной спектроскопии в пламени ацетилен–воздух на приборе Perkin–Elmer и методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивной плазмой JY-48. Измерения магнитных свойств выполнялись в Атоминституте Венского технологического университета на СКВИД-магнитометре MPMS XL7 фирмы Quantum Design при комнатной температуре в интервале магнитных полей $\pm 20\text{ kOe}$. Измерения рентгеновских фотоэлектронных (РФЭ) спектров порошков, позволяющие судить о химических состояниях элементов и оценивать их концентрационные соотношения, проведены на электронном спектрометре VG ESCALAB МК II. Вакуум в камере анализатора спектрометра во время измерений поддерживался на уровне 10^{-8} Pa , в качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалось излучение $\text{MgK}\alpha$ с энергией 1256.3 eV . Шаг сканирования по энергии составлял 0.1 eV , калибровка спектрометра осуществлялась по линии $\text{Au}4f^{7/2}$ (84 eV), зарядка образца оценивалась по спектрам углерода $\text{C}1s$ (284.5 eV) от естественных углеводородных загрязнений на поверхности. Также в качестве линии для калибровки использовались спектры цинка $\text{Zn}2p^{3/2}$, энергетическое положение которых для химического соединения ZnO хорошо известно и равно 1021.7 eV (предполагается, что внедрение в структуру оксида цинка атомов железа не приводит к изменению положения отмеченных уровней по энергетической шкале). Обзорные спектры порошков записывались в диапазоне $0\text{--}1000\text{ eV}$ с шагом 0.5 eV для качественной оценки элементного состава минералов. Для проведения эксперимента по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) порошки наносились на двухсторонний графитовый скотч, который крепился на держателе из никеля. Образцы помещались в вакуумную камеру спектрометра ESCALAB МК II на прецизионный манипулятор. Исследования проводились при углах между поверхностью образца и осью анализатора, равных 90° и 20° , при которых достигались соответственно максимальная и минимальная глубина РФЭС-анализа: примерно $3\text{--}4\text{ nm}$ поверхностного слоя в случае анализа при 90° и $1\text{--}2\text{ nm}$ для угла 20° . РФЭС-анализ включал запись обзорных спектров поверхности порошков и спектров внутренних электронных уровней основных элементов: $\text{Zn}2p$, $\text{O}1s$ и $\text{Fe}2p$. Также были записаны спектры валентной полосы, отражающие электронную структуру соединений в области от уровня Ферми до -30 eV .

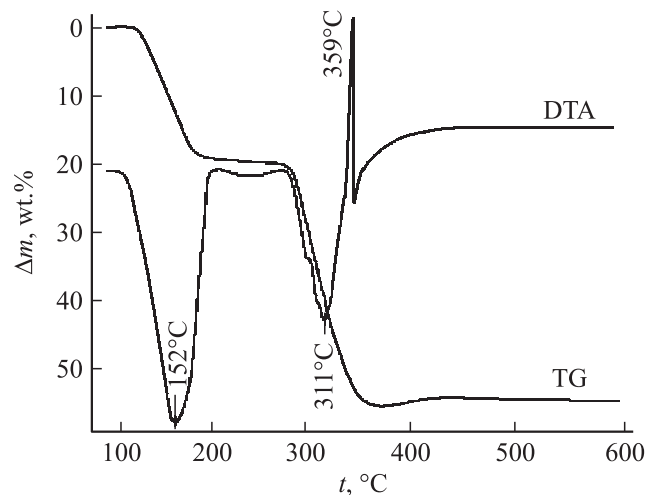


Рис. 1. Кривые TG и DTA $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.05$).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Были синтезированы однофазные образцы формиатов цинка и железа, а также смешанного формиата $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с $0 \leq x \leq 0.15$ в виде практически бесцветных порошков, представляющих собой промежуточные твердые растворы между компонентами системы $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Порошок выделенного из раствора формиата цинка $\text{Zn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ бесцветен, форма кристаллов преимущественно пластинчатая, показатели преломления $N_g = 1.546$, $N_m = 1.519$, $N_p = 1.506$. Порошок $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет слабую зеленоватую окраску, форма кристаллов также пластинчатая, показатели преломления несколько выше, чем у формиата цинка: $N_g = 1.563$, $N_m = 1.536$, $N_p = 1.524$. Форма кристаллов смешанного формиата $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также пластинчатая, показатели преломления для состава с $x = 0.15$ незначительно отличаются от таковых для чистого формиата цинка: $N_g = 1.550$, $N_m = 1.524$, $N_p = 1.509$.

Согласно данным термогравиметрического (TG) анализа (рис. 1), разложение $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает в два основных этапа. Эндотермический эффект с минимумом на кривой дифференциального термического анализа (DTA) образца состава $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 152°C обусловлен удалением воды с образованием $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}(\text{HCOO})_2$. Оцененная по кривой TG убыль массы образца составляет 19.05 mass\% , что соответствует отщеплению двух молекул воды. Разложению безводного формиата с образованием оксида $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ отвечают эндотермический эффект с минимумом на кривой DTA при 311°C и очень узкий пик экзотермического эффекта с максимумом при 359°C . Убыль массы ($\Delta m_{\text{exp}} = 42.33\text{ mass\%}$), оцененная по кривой TG, со-

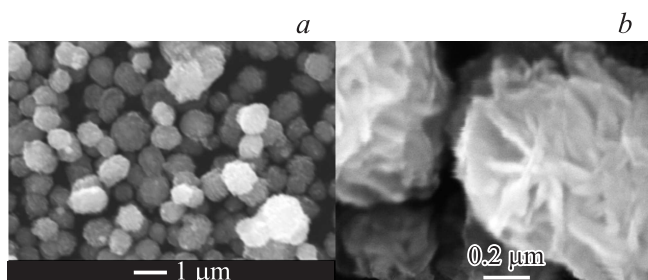


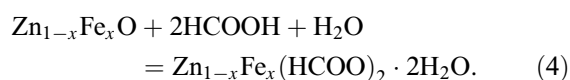
Рис. 2. СЭМ-изображения морфологии агрегатов $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.05$) при увеличении в 13 000 (a) и в 90 000 раз (b).

ответствует расчетным данным ($\Delta m_{calc} = 42.38 \text{ mass}\%$) при условии образования оксида номинального состава $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$. Небольшое увеличение массы образца (рис. 1) в температурном интервале $\sim 380\text{--}430^\circ\text{C}$, вероятно, связано с частичным окислением железа.

СЭМ-изображения, представленные на рис. 2, демонстрируют морфологию агрегатов образца состава $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.05$), полученного в результате термолиза $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и отжига продукта при температуре 500°C на воздухе в течение двух часов. Как правило, термолиз прекурсоров протекает псевдоморфно, т.е. с передачей агрегатам продукта формы кристаллов прекурсора, что является основой известных прекурсорных методов, направленных на синтез оксидов с заданной морфологией агрегатов. Микроскопический анализ продуктов термолиза $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показал, что пластинчатая форма кристаллов прекурсора наследуется продуктом его дегидратации. Однако в результате дальнейшего повышения температуры пластинчатые кристаллы $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2$ превращаются в микроразмерные агрегаты округлой формы, построенные из протяженных частиц нанометрового размера (рис. 2). Наблюдаемое изменение морфологии вызвано тем, что при нагревании до $300\text{--}320^\circ\text{C}$ кристаллы $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ размягчаются (возможно, подплавляются) и в связи с этим теряют свою исходную форму.

Рентгенофазовый анализ продуктов термолиза $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и их отжига при разных температурах на воздухе показал, что однофазные твердые растворы $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0 \leq x \leq 0.075$) со структурой вюртцита образуются в температурном интервале $400\text{--}750^\circ\text{C}$, при нагревании выше 750°C происходит их распад с образованием фазы состава $ZnFe_2O_4$ со структурой кубической шпинели. Дифрактограммы, представленные на рис. 3, показывают, что нагревание изначально однофазного образца твердого раствора состава $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ при 800 и 900°C приводит не только к появлению в нем примесной фазы, но и к увеличению ее концентрации с ростом температуры. На рис. 4 представлена дифрактограмма примесной фазы, которая была выделена из образца $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, выдержанного на воздухе при 900°C в течение двух часов, действием разбавленной муравьиной кислоты.

Растворимая часть образца перешла в раствор в виде формиата, а нерастворимая была изолирована в виде красновато-бурого осадка и идентифицирована как $ZnFe_2O_4$. Важно отметить, что образцы твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$, не содержащие примеси $ZnFe_2O_4$, растворялись в муравьиной кислоте без остатка. Упаривание образовавшегося раствора приводит к кристаллизации исходного формиата



Способность $Zn_{1-x}Fe_xO$ растворяться в муравьиной кислоте при нагревании позволяет использовать реакцию (4) в качестве индикаторной для определения присутствия в продуктах термолиза $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ даже следовых количеств нерастворимого в слабых кислотах феррита $ZnFe_2O_4$. Таким образом, вследствие нагревания на воздухе выше

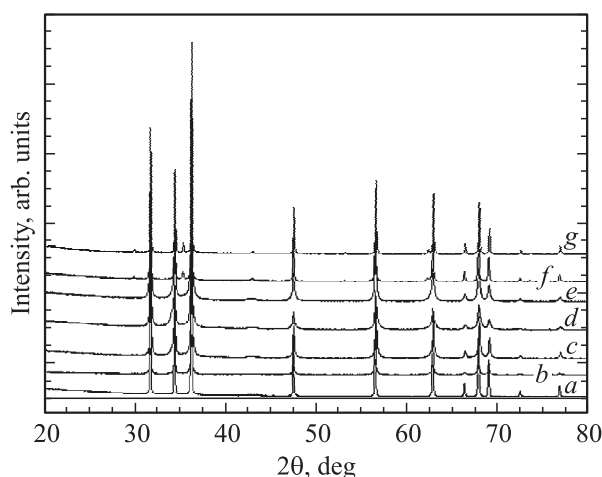


Рис. 3. Дифрактограммы ZnO , полученного термолизом $Zn(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 700°C (a), и продуктов термолиза $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.05$) и отжига на воздухе при температурах 400 (b), 500 (c), 600 (d), 700 (e), 800 (f), 900°C (g). Время отжига всех образцов составляло 2 h.

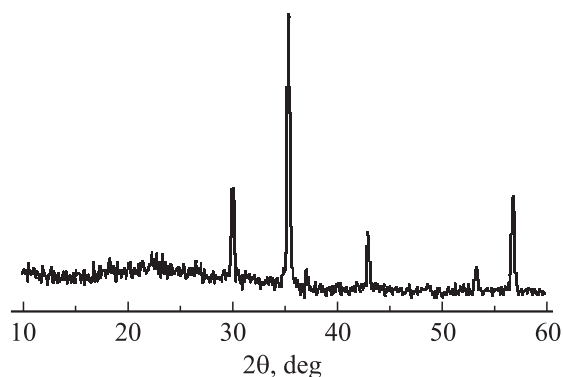


Рис. 4. Дифрактограмма примесной фазы, выделенной действием разбавленной муравьиной кислоты на образец $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, выдержанный на воздухе при 900°C в течение 2 h.

Таблица 1. Параметры решетки ZnO, Zn_{0.975}Fe_{0.025}O и Zn_{0.95}Fe_{0.05}O

Состав оксида	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	Температура отжига, °C	Цвет порошка
ZnO	3.2529	5.2109	800	Бесцветный
Zn _{0.975} Fe _{0.025} O	3.2519	5.2094	700	Светло-оранжевый
Zn _{0.95} Fe _{0.05} O	3.2524	5.2083	700	Оранжевый

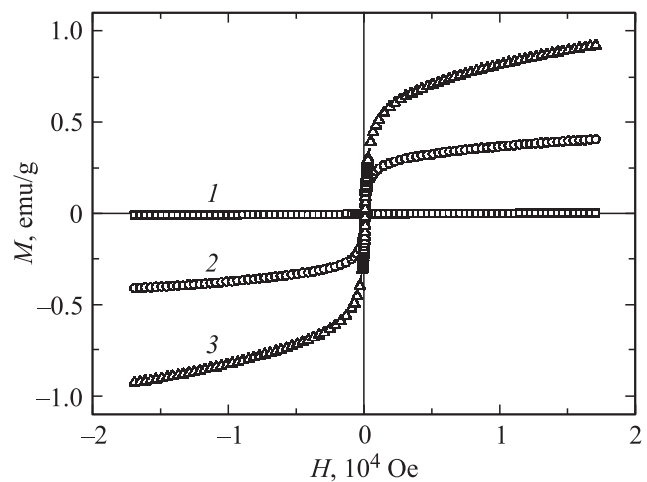
Таблица 2. Намагниченность насыщения *M_S*, магнитный момент *M* и коэрцитивная сила *H_C* Zn_{1-x}Fe_xO (*x* = 0, 0.025, 0.05)

Материал	<i>M_S</i> , emu/g	<i>M</i> , μВ/f.u.	<i>M</i> , μВ/atom Fe	<i>H_C</i> , Oe
ZnO	0.006	0.0001	—	64
Zn _{0.975} Fe _{0.025} O	0.41	0.006	0.35	3.7
Zn _{0.95} Fe _{0.05} O	0.92	0.013	0.39	4.4

750°C исходные твердые растворы I-Zn_{1-x}Fe_xO необратимо распадаются на твердые растворы II-Zn_{1-x}Fe_xO с меньшим содержанием железа и ZnFe₂O₄, что, вероятно, связано с частичным окислением железа(II) кислородом воздуха до железа(III), интенсивность которого, как и концентрация примесной фазы феррита, судя по данным рентгенофазового анализа (рис. 3), растет с температурой. В результате исследования фазового состава продуктов термолитического смешанного формата Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)₂·2H₂O для величин *x* > 0.075 установлено, что примесная фаза ZnFe₂O₄ присутствует в них независимо от температуры отжига. С учетом этого магнитные свойства были исследованы как для однофазных образцов твердых растворов состава Zn_{1-x}Fe_xO с *x* = 0.025 и 0.05, так и для чистого оксида ZnO, синтез которых проводился путем термолитического Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)₂·2H₂O и Zn(HCOO)₂·2H₂O при нагревании со скоростью 10°C/min на воздухе до 500°C с последующим отжигом продуктов распада прекурсоров при температуре 700°C в течение двух часов. Структурные характеристики исследованных образцов ZnO и Zn_{1-x}Fe_xO представлены в табл. 1.

Измерения намагниченности твердых растворов Zn_{1-x}Fe_xO, проведенные при комнатной температуре, показали, что данные твердые растворы являются ферромагнетиками, величина намагниченности которых повышается с ростом концентрации железа (рис. 5). Магнитные свойства были исследованы для однофазных образцов Zn_{1-x}Fe_xO с *x* = 0, 0.025, 0.05, имеющих структуру типа вюртцита. На рис. 5 представлены кривые намагничивания при комнатной температуре синтезированных по разработанной методике образцов Zn_{1-x}Fe_xO (*x* = 0, 0.025, 0.05). Видно, что все составы ZnO, Zn_{0.975}Fe_{0.025}O и Zn_{0.95}Fe_{0.05}O являются ферромагнетиками с намагниченностью насыщения *M_S* = 0.006 emu/g, 0.41 emu/g (или 0.35 μВ/atom Fe) и 0.92 emu/g (или 0.39 μВ/atom Fe) соответственно, значение которой возрастает с увеличением содержания железа (табл. 2). От имеющихся в научной литературе данных, например [9,13,30,35], наши

результаты отличаются относительно большими значениями намагниченности, причем они получены без применения специальных обработок водородом и аргоном (как в [9,13]) или высоким давлением (как в [36]). Так, согласно [13], синтезированный авторами чистый оксид цинка проявляет диамагнитные свойства, а Zn_{0.98}Fe_{0.02}O и Zn_{0.95}Fe_{0.05}O являются парамагнетиками. Лишь дополнительный отжиг Zn_{0.95}Fe_{0.05}O в атмосфере водорода приводит к появлению ферромагнетизма при комнатной температуре с намагниченностью насыщения 1.4 emu/g, а нагрев образца до 600°C и его отжиг на воздухе в течение шести часов вновь приводит к возврату в парамагнитное состояние. Это означает, что магнитные характеристики таких материалов являются нестабильными во времени, т.е. зависящими от наличия в них водорода. В работе [36] был синтезирован оксид состава Zn_{0.99}Fe_{0.01}O, в котором при комнатной температуре наблюдается ферромагнетизм с магнитным моментом 0.18 μВ на атом Fe для образца, отожженного при атмосферном давлении. Обработка образцов под давлением 2 и 5 GPa вызывает рост магнитного момента до 0.41 и 0.44 μВ/atom Fe соответственно. В синтезированных цитратным способом [30] материалах Zn_{1-x}Fe_xO наблюдается ферромагнетизм при комнатной температуре, причем магнитный момент уменьшается по мере увеличения концентрации атомов железа от 0.17 μВ/atom Fe для *x* = 0.03 до 0.13 и 0.065 μВ/atom Fe для *x* = 0.05 и 0.08 соответственно. Полученные в работе [30] результаты существенно отличаются от наших данных как

Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности твердых растворов Zn_{1-x}Fe_xO при комнатной температуре. *x*: 1 — 0, 2 — 0.025, 3 — 0.05.

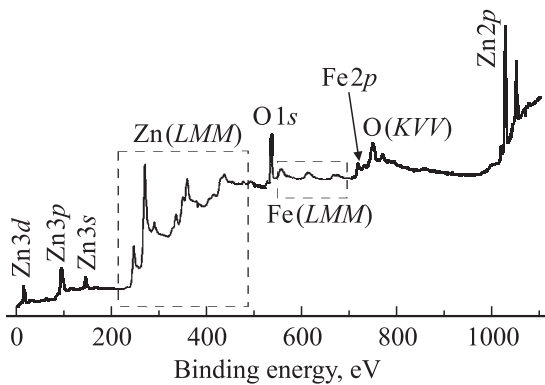


Рис. 6. Обзорный РФЭ-спектр порошка $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.025$). Прямоугольниками выделены группы линий в спектре, соответствующие Оже-переходам.

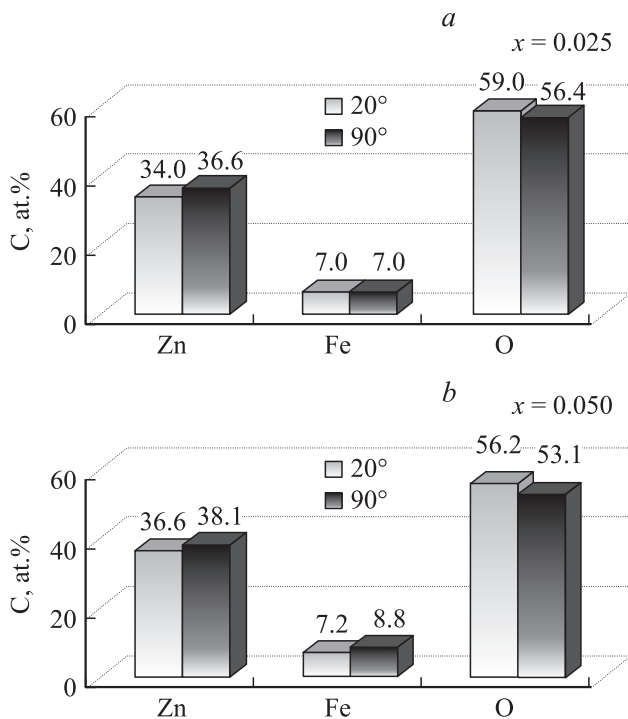


Рис. 7. Оценка атомных концентраций основных элементов на поверхности порошков $Zn_{1-x}Fe_xO$. a — $x = 0.025$, b — $x = 0.05$.

значительно меньшей величиной намагниченности, так и характером ее концентрационной зависимости.

На рис. 6 представлен обзорный РФЭ-спектр поверхности частиц порошка $Zn_{1-x}Fe_xO$ с заданным содержанием железа $x = 0.025$. В спектре выделены основные полосы электронных состояний цинка, кислорода и железа, а также Оже-переходы, характерные для данных элементов. Оценка содержания основных элементов (Zn, O, Fe) на поверхностях порошков $Zn_{1-x}Fe_xO$ представлена на рис. 7 в виде гистограмм для их суммарных атомных концентраций. Глубина анализа РФЭС-метода варьировалась от 1–2 nm (для 20°) до 3–4 nm (для 90°),

поэтому в принципе полученные результаты могут отражать состав как на поверхности частиц порошков, так и под поверхностью. Абсолютная точность полученных атомных концентраций невысока, однако относительные величины изменения концентраций при варьировании угла анализа и состава двух порошков определены достаточно точно. Как видно, разница между двумя порошками с различным содержанием железа невелика. В обоих случаях содержание данного элемента на поверхности и в поверхностных слоях оценивается приблизительно в 7–8 at.%, т.е. концентрация железа на поверхности частиц превышает заданные величины для $Zn_{1-x}Fe_xO$, равные 2.5 и 5 at.%. Оценка состава порошков, сделанная для двух углов, показывает небольшое увеличение концентрации цинка и уменьшение концентрации железа в случае угла 90°. Этот эффект можно объяснить присутствием на поверхности частиц $Zn_{1-x}Fe_xO$ кислородсодержащих соединений углерода и ОН-группировок, вследствие чего концентрация кислорода на поверхности несколько возрастает. Наличие таких группировок подтверждается спектрами O1s (показаны далее). Отличие стехиометрии (Zn + Fe)/O от единицы обусловлено следующими причинами: во-первых, содержание кислорода в образцах завышено за счет поверхностных загрязнений; во-вторых, точность определения состава требует введения дополнительного аппаратного фактора, который учитывает ряд параметров геометрии спектрометра, разность кинетических энергий электронов с уровнями O1s, Zn2p, Fe2p и т.д.

Поскольку с изменением угла анализа концентрация железа изменяется слабо (либо совсем не изменяется), можно отметить отсутствие сегрегации независимых наноразмерных фаз железа на поверхности частиц твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$. Тем не менее концентрация железа в исследованном поверхностном слое частиц может достигать 7–8 at.%, что соответствует максимально возможной величине его растворения в решетке оксида цинка, определенной по данным рентгенофазового анализа продуктов термической обработки $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Проявляется этот эффект на поверхности в равной степени для порошков с разным количеством железа в $Zn_{1-x}Fe_xO$. В то же время следует отметить, что нами проведен анализ поверхностных слоев с несколько иным составом, чем в объеме частиц порошков. Для более детального анализа были записаны индивидуальные спектры всех отмеченных элементов (рис. 8). На рис. 8, a приведен спектр цинка порошка $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.025$) для анализа под углом 90°. Спектр цинка Zn2p является симметричным и содержит два мультиплета $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, расположенные на расстоянии 23.1 eV с максимумом $2p_{3/2}$ при 1021.7 eV, что полностью отвечает состоянию цинка в ZnO. На рис. 8, b показаны спектры кислорода O1s порошка $Zn_{1-x}Fe_xO$ с $x = 0.025$. Со стороны высоких энергий связи в спектрах присутствует компонента, отвечающая поверхностным загрязнениям. В случае угла анализа 20° эта составляющая выше, поскольку при этом угле растет чувствительность к поверхности. Разложение спектра позволя-

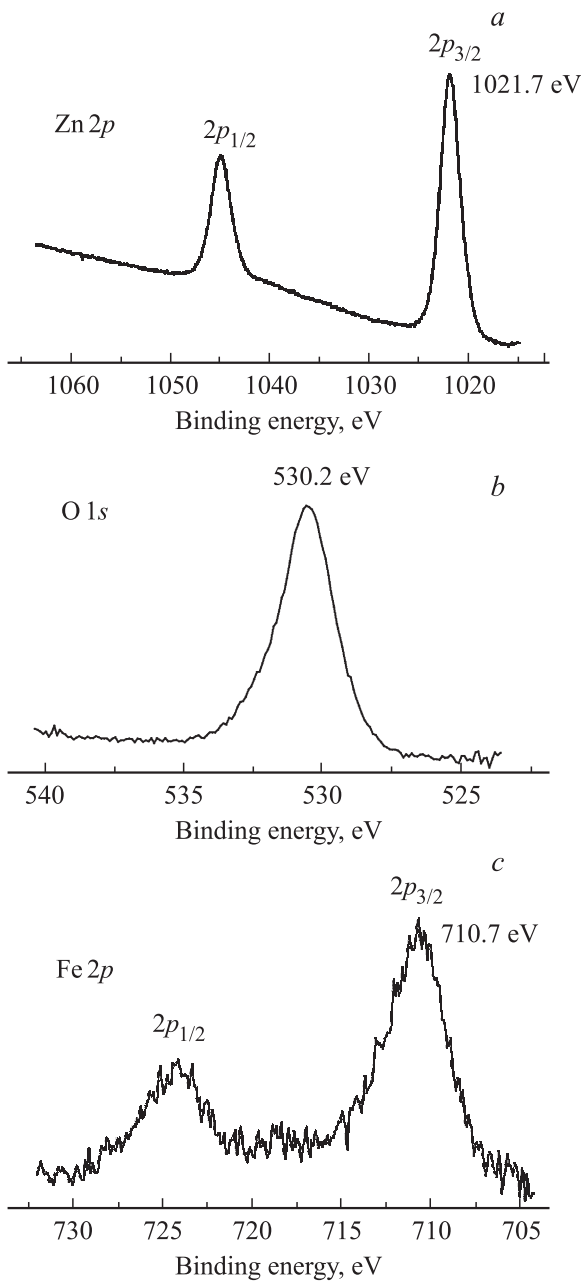


Рис. 8. РФЭ-спектры $Zn2p$ (a), $O1s$ (b) и $Fe2p$ (c) порошка $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.025$), записанные для угла 90° .

ет выделить объемную и поверхностную (загрязнения) составляющие и избавиться от последних при оценках состава. Информация о состоянии окисления железа в синтезированных ферромагнитных твердых растворах $Zn_{1-x}Fe_xO$ может быть получена из данных анализа спектров железа $Fe2p$.

На рис. 8, c приведены спектры $Fe2p$ порошка $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.025$), сопоставление которых с аналогами для различных оксидов железа [35] позволяет судить о состоянии окисления железа в поверхностном слое частиц исследуемых образцов. Энергия связи линии $Fe2p_{3/2}$, а также положение сателлита между двумя

линиями свидетельствуют в пользу степени окисления железа Fe^{3+} в составе поверхностного слоя частиц оксида $Zn_{1-x}Fe_xO$. На возможность присутствия в структуре твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$ со структурой вюртцита железа в виде катионов Fe^{3+} указывают также полученные разными авторами данные γ -резонансной спектроскопии [14,17,18] и электронного парамагнитного резонанса [8,14,29]. В ряде работ совместное присутствие ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} рассматривается как необходимое для возникновения ферромагнетизма у допированного железом оксида цинка [13–15,18,20,29,30,37]. Превращение Fe^{2+} в Fe^{3+} и Fe^{3+} в Fe^{2+} при формировании ферромагнитного оксида $Zn_{1-x}Fe_xO$ связывают с образованием дефектов как в металлической [17,30], так и в кислородной подрешетке [13,14]. Различие зарядов катионов Zn^{2+} и замещающих их в ZnO катионов Fe^{3+} приводит к образованию большого количества F -центров за счет захвата электронов дефектами структуры и росту концентрации магнитных поляронов, обуславливающих ферромагнитные свойства оксида [14]. Результаты РФЭС-исследования ферромагнитных тонких пленок $Zn_{1-x}Fe_xO$, нанесенных на подложку из Al_2O_3 (0001), показывают [38], что при допировании железом в пленках на месте ионов Zn^{2+} присутствуют ионы железа в степени окисления 2+ и 3+. Спектральные линии $Fe2p_{1/2}$ и $Fe2p_{3/2}$ имеют энергию, промежуточную между энергией аналогичных линий ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , что согласуется с расчетными данными для синтезированных прекурсорным способом наноструктурированных твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$ с трубчатой морфологией агрегатов [27].

С целью изучения влияния допирования железом на оптические свойства оксида цинка были зарегистрирова-

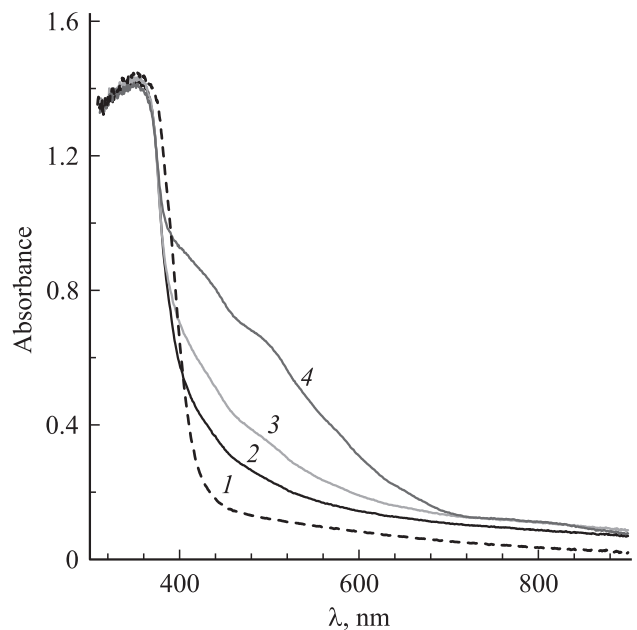


Рис. 9. Спектры поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах для ZnO (1) и $Zn_{1-x}Fe_xO$ при $x = 0.025$ (2), 0.05 (3), 0.15 (4).

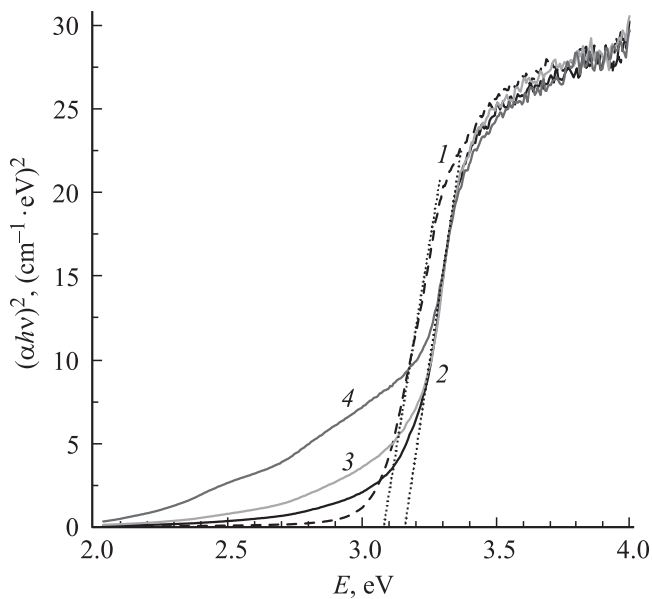


Рис. 10. Зависимость $(\alpha hv)^2 = f(hv)$ для ZnO (1) и $Zn_{1-x}Fe_xO$ при $x = 0.025$ (2), 0.05 (3), 0.15 (4).

ны спектры поглощения образцов номинального состава $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.15$) в ультрафиолетовом и видимом диапазонах (рис. 9). Легко заметить, что допированные железом образцы проявляют небольшое смещение края полосы поглощения в ультрафиолетовую область относительно спектра недопированного ZnO . Этот эффект можно связать с высокой степенью дефектности оксида со структурой вюртцита, образующегося при термоллизе формиата $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$. Допирование железом (Fe^{2+} и Fe^{3+}) приводит к повышению дефектности структуры оксида цинка и, как следствие, к росту концентрации свободных носителей заряда и возникновению оптического поглощения на них. При этом уровень Ферми сдвигается в глубь зоны проводимости, т. е. оптическая ширина запрещенной зоны увеличивается. На спектрах поглощения образцов $Zn_{1-x}Fe_xO$ с увеличением концентрации допанта проявляются дополнительные полосы поглощения в области длин волн 450–700 nm, характерные для $ZnFe_2O_4$. Зависимость коэффициента поглощения оксида цинка как прямозонного полупроводника от частоты вблизи края поглощения описывается следующим уравнением: $\alpha(\nu) = [A(h\nu - E_g)^{1/2}]/h\nu$, где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотона, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, A — не зависящая от частоты ν постоянная [39]. Для определения эффективной ширины запрещенной зоны образцов допированного железом оксида цинка их спектры поглощения были приведены к виду $(\alpha hv)^2 = f(hv)$. Значения ширины запрещенной зоны определялись экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра (рис. 10). Полученные данные показали, что ширина запрещенной зоны $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.025, 0.05, 0.15$) не зависит от

концентрации допанта и составляет для всех образцов 3.18 eV, что выше величины E_g для недопированного ZnO , составляющей 3.09 eV. Указанная закономерность согласуется с результатами РФЭС-исследования по оценке концентрации железа в поверхностном слое частиц $Zn_{1-x}Fe_xO$, которая практически не зависит от его заданных концентраций $x = 0.025$ и 0.05 и составляет приблизительно в 7–8 at.% (рис. 7). Смещение края полосы поглощения в ультрафиолетовую область в спектрах $Zn_{1-x}Fe_xO$ наблюдали авторы [21], однако этот эффект имел место при $x \leq 0.05$, дальнейшее увеличение концентрации железа вызывало смещение полосы поглощения в красную зону, что связано с присутствием примесной фазы $ZnFe_2O_4$. Красное смещение края полос поглощения характерно для нанотрубчатых твердых растворов $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($x = 0.025, 0.05$) [26], которые при комнатной температуре являются парамагнетиками. Ферромагнитные свойства возникают в них лишь после термобарической обработки при температуре 600°C и давлении 5 GPa, однако при этом нанотрубки разрушаются и превращаются в агрегаты округлой формы [40].

4. Заключение

Таким образом, использование смешанного формиата $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ в качестве прекурсора позволяет получать стабильные во времени ферромагнитные твердые растворы состава $Zn_{1-x}Fe_xO$ со структурой вюртцита, величина намагниченности которых при комнатной температуре существенно выше таковой для синтезированных ранее образцов тех же составов и растет с увеличением концентрации железа. Преимущество разработанного прекурсорного метода синтеза $Zn_{1-x}Fe_xO$ заключается в возможности очень точно задавать элементный состав как прекурсора, так и продукта его термоллиза. Полнота смешения Zn и Fe в структуре $Zn_{1-x}Fe_xO$ достигается путем приготовления прекурсора в виде кристаллических твердых растворов состава $Zn_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ с последующим нагреванием его на воздухе для удаления воды и органической составляющей. Степень замещения цинка железом в структуре формиата $Zn(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ превышает 15 at.%, что позволяет получать не только твердые растворы $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0 \leq x \leq 0.075$), но и композиты номинального состава $Zn_{1-x}Fe_xO + nZnFe_2O_4$. Совокупным результатом РФЭС-исследования $Zn_{1-x}Fe_xO$ являются данные, указывающие на отсутствие в порошках независимых наноразмерных фаз, а также на повышенное содержание в поверхностном слое частиц железа в степени окисления +3. Зафиксированное методом РФЭС накопление Fe^{3+} в поверхностном слое частиц $Zn_{1-x}Fe_xO$, по-видимому, предшествует возникновению примесной фазы феррита $ZnFe_2O_4$, присутствие которой в образцах, отожженных на воздухе при 800 и 900°C, подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3 и 4).

Список литературы

- [1] H. Cheng, J. Cheng, Y. Zhang, Q.-M. Wang. *J. Cryst. Growth* **299**, 34 (2007).
- [2] A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Rep. Progr. Phys.* **72**, 126 501 (2009).
- [3] K. Hou, Z. Gao, M. Da, Z. Li, H. Sun, J. Li, Y. Xie, T. Kang, A. Mijit. *Mater. Res. Bull.* **47**, 1010 (2012).
- [4] R. Singh. *J. Magn. Magn. Mater.* **346**, 58 (2013).
- [5] C. Yilmaz, U. Unal. *Electrochim. Acta* **123**, 405 (2014).
- [6] S.J. Pearton, D.P. Norton, M.P. Ivill, A.F. Hebard, J.M. Zavada, W.M. Chen, I.A. Buyanova. *IEEE Trans. Electron Dev.* **54**, 1040 (2007).
- [7] G. Murugadoss. *J. Mater. Sci. Technol.* **28**, 587 (2012).
- [8] J.A. Wibowo, N.F. Djaja, R. Saleh. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **3**, 48 (2013).
- [9] G.Y. Ahn, S.-I. Park, C.S. Kim. *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, e329 (2006).
- [10] M.L. Denisha, H.S. Jayanna, S. Ashoka, G.T. Chndrappa. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **11**, 964 (2009).
- [11] J. Xiao, A. Kuc, S. Pokhrel, M. Schowalter, S. Parlappalli, A. Rosenauer, T. Frauenheim, L. Madler, L.G.M. Pettersson, T. Heine. *Small* **7**, 2879 (2011).
- [12] D. Karmakar, I. Dasgupta, G.P. Das, Y. Kawazoe. *Mater. Trans.* **48**, 2119 (2007).
- [13] A. Samariya, R.K. Sighal, S. Kumar, Y.T. Xing, M. Alzamora, S.N. Dolia, U.P. Deshpande, T. Shripathi, E.B. Saitovich. *Mater. Chem. Phys.* **123**, 678 (2010).
- [14] M.V. Limaye, S.B. Sng, R. Das, P. Poddar, S.K. Kulkarni. *J. Solid State Chem.* **184**, 391 (2011).
- [15] F. Wang, W.-W. Huang, S.-Y. Li, A.-Q. Lian, X.-T. Zhang, W. Cao. *J. Magn. Magn. Mater.* **340**, 5 (2013).
- [16] G.S. Wu, T. Xie, X.Y. Yuan, Y. Li, L. Yang, Y.H. Xiao, L.D. Zhang. *Solid State Commun.* **134**, 485 (2005).
- [17] D. Pooja, S.K. Sharma, M. Knobel, R. Rani, M. Singh. *Res. J. Recent Sci.* **1**, 48 (2012).
- [18] R.N. Lokesh, L. Balakrishnan, K. Jeganathan, S. Layek, H.C. Verma, N. Gopalakrishnan. *Mater. Sci. Eng. B* **183**, 39 (2013).
- [19] A.K. Behera, N. Mohapatra, S. Chatterjee. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **14**, 3667 (2014).
- [20] H. Liu, J. Yang, Y. Zhang, Y. Wang, M. Wei. *Mater. Chem. Phys.* **112**, 1021 (2008).
- [21] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M.S. Anwar, B.H. Koo. *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 4016 (2012).
- [22] R. Elilarrasi, G. Chandrasekaran. *Optoelectron. Lett.* **8**, 0109 (2012).
- [23] В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. *ЖНХ* **56**, 179 (2011).
- [24] В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. *ДАН* **437**, 496 (2011).
- [25] О.И. Гырдасова, В.Н. Красильников, Е.В. Шалаева, М.В. Кузнецов, А.П. Тютюнник. *ЖНХ* **57**, 78 (2012).
- [26] В.П. Жуков, В.Н. Красильников, И.В. Бакланова, Л.А. Перелева, Р.И. Шеин. *ФТТ* **55**, 2331 (2013).
- [27] М.А. Мелкозерова, В.Н. Красильников, О.И. Гырдасова, И.В. Бакланова, Е.В. Шалаева, Л.Ю. Булдакова, М.Ю. Янченко. *ФТТ* **55**, 2340 (2013).
- [28] O.I. Gyrdasova, V.N. Krasil'nikov, E.V. Shalaeva, I.V. Baklanova, M.A. Melkozerova, L.Y. Buldakova, M.Y. Yanchenko. *Mendelev Commun.* **24**, 143 (2014).
- [29] A. Singhal, S.N. Achary, A.K. Tyagi, P.K. Manna, S.M. Yusuf. *Mater. Sci. Eng. B* **153**, 47 (2008).
- [30] X. Yu, D. Meng, C. Liu, K. Xu, J. Chen, Y. Wang. *Solid State Sci.* **13**, 388 (2011).
- [31] G. Weber. *Acta Cryst. B* **36**, 3107 (1980).
- [32] R.D. Pierce, S.A. Friedberg. *Phys. Rev. B* **3**, 934 (1971).
- [33] J.-Y. Guo, T.-L. Zhang, J.-G. Zhang. *Chin. J. Chem.* **24**, 745 (2006).
- [34] M.R.V. Jorgensen, S. Cenedese, H.F. Clausen, J. Overgaard, Y.-S. Chen, C. Gatti, B.B. Iversen. *Inorgan. Chem.* **52**, 297 (2013).
- [35] M. Descostes, F. Mercier, N. Thromat, C. Beaucaire, M. Gautier-Soyer. *Appl. Surf. Sci.* **165**, 288 (2000).
- [36] Y.Q. Wang, X.R. Cheng, L. Su, Z. Wang, T.Q. Chang, J.H. Hao, S.L. Yuan. *Solid State Commun.* **152**, 581 (2012).
- [37] J. Xiao, A. Kuc, S. Pokhrel, L. Madler, R. Pottgen, F. Winter, T. Frauenheim, T. Heine. *Chem. Eur. J.* **19**, 3287 (2013).
- [38] W. Cheng, X. Ma. *J. Phys.: Conf. Ser.* **152**, 012039 (2009).
- [39] R. Mariappan, V. Ponnuswamy, A.C. Bose, A. Chithambararaj, R. Suresh, M. Ragavendar. *Superlatt. Microstruct.* **65**, 184 (2014).
- [40] T.V. Dyachkova, V.N. Krasil'nikov, O.I. Gyrdasova, E.V. Shalaeva, A.P. Tyutyunnik, V.V. Marchenkov, Y.G. Zaynulin, H.W. Weber. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics* **5**, 564 (2014).