

03,05

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

© В.Н. Красильников<sup>1</sup>, Т.В. Дьячкова<sup>1</sup>, А.П. Тютюнник<sup>1</sup>, В.В. Марченков<sup>2,3</sup>, О.И. Гырдасова<sup>1</sup>, И.В. Бакланова<sup>1</sup>, М.В. Кузнецов<sup>1</sup>, Н.В. Weber<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup> 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

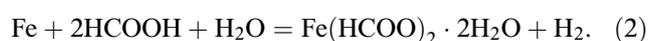
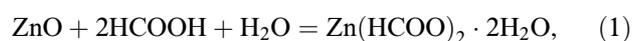
для спиновой электроники, открывающих перспективу создания ячеек магниторезистивной памяти, спиновых светодиодов и полевых транзисторов, сенсоров магнитного поля, элементов квантовых компьютеров [4,6–8]. Несмотря на то что такие материалы, как твердые растворы  $Zn_{1-x}M_xO$ , содержат лишь несколько 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].

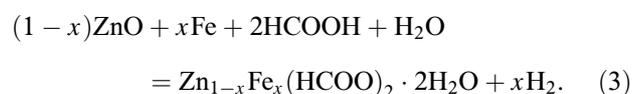
Кроме перечисленных выше подходов задача получения наноструктур допированного оксида цинка с высокой степенью дисперсности и собственной дефектности может быть решена на базе прекурсорного метода синтеза, важнейшее преимущество которого заключается в возможности дозированного замещения цинка магнитным 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  $10^{-8}\text{ Pa}$ , в качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалось излучение  $\text{MgK}\alpha$  с энергией  $1256.3\text{ eV}$ . Шаг сканирования по энергии составлял  $0.1\text{ eV}$ , калибровка спектрометра осуществлялась по линии  $\text{Au}4f^{7/2}$  ( $84\text{ eV}$ ), зарядка образца оценивалась по спектрам углерода  $\text{C}1s$  ( $284.5\text{ eV}$ ) 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  $\text{ZnO}$  хорошо известно и равно  $1021.7\text{ eV}$  (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  $0.5\text{ eV}$  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  $90^\circ$  и  $20^\circ$ , при которых достигались соответственно максимальная и минимальная глубина РФЭС-анализа: примерно  $3\text{--}4\text{ nm}$  поверхностного слоя в случае анализа при  $90^\circ$  и  $1\text{--}2\text{ nm}$  для угла  $20^\circ$ . 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  $-30\text{ eV}$ .

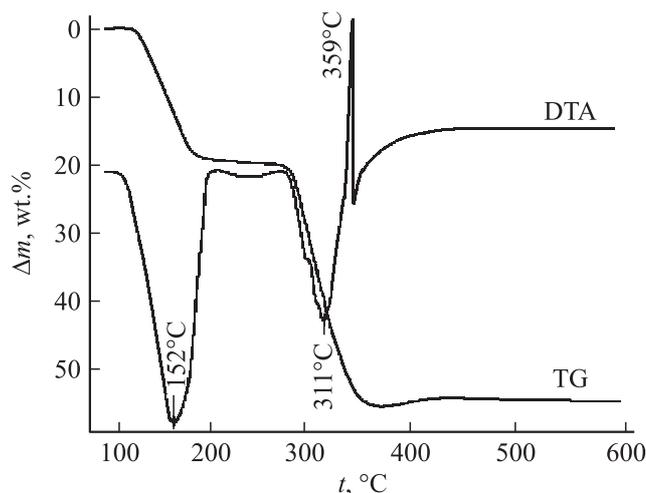
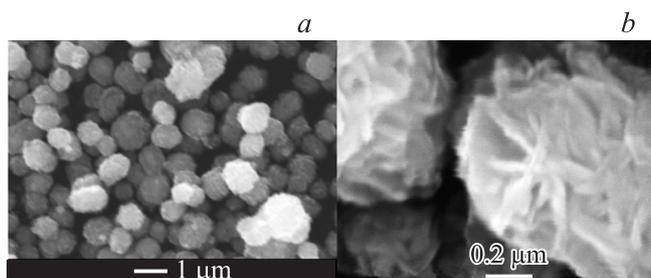


Рис. 1. Кривые TG и DTA  $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.05$ ).

### 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  $152^\circ\text{C}$  обусловлен удалением воды с образованием  $\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}(\text{HCOO})_2$ . Оцененная по кривой TG убыль массы образца составляет  $19.05\text{ mass\%}$ , 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  $311^\circ\text{C}$  и очень узкий пик экзотермического эффекта с максимумом при  $359^\circ\text{C}$ . Убыль массы ( $\Delta m_{\text{exp}} = 42.33\text{ mass\%}$ ), оцененная по кривой TG, со-



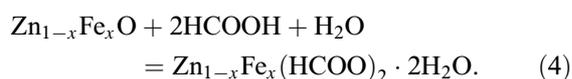
**Рис. 2.** СЭМ-изображения морфологии агрегатов  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x = 0.05$ ) при увеличении в 13 000 (a) и в 90 000 раз (b).

ответствует расчетным данным ( $\Delta m_{\text{calc}} = 42.38 \text{ mass}\%$ ) 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.

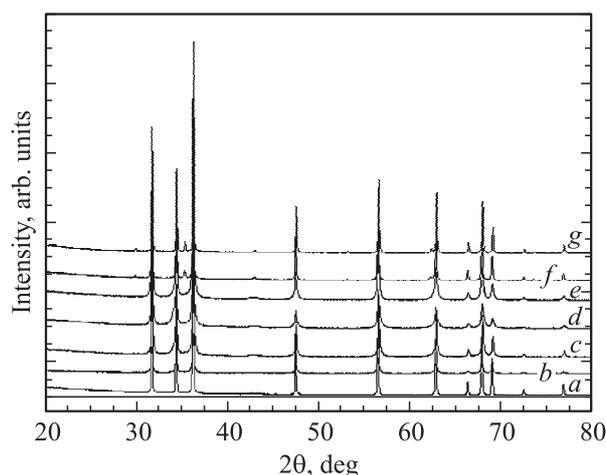
СЭМ-изображения, представленные на рис. 2, демонстрируют морфологию агрегатов образца состава  $Zn_{1-x}Fe_xO$  ( $x = 0.05$ ), полученного в результате термолиза  $Zn_{1-x}Fe_x(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и отжига продукта при температуре  $500^\circ\text{C}$  на воздухе в течение двух 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  $750^\circ\text{C}$  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  $900^\circ\text{C}$  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  $900^\circ\text{C}$  в течение двух часов, действием разбавленной муравьиной кислоты.

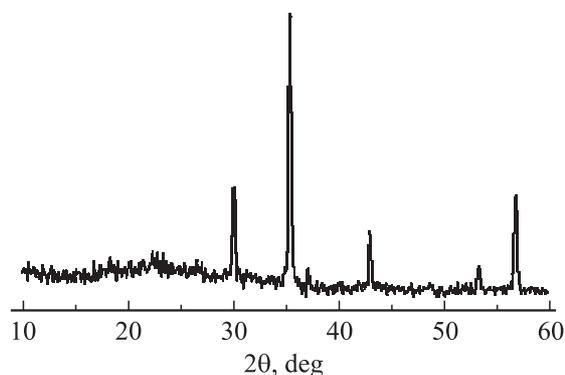
Растворимая часть образца перешла в раствор в виде формиата, а нерастворимая была изолирована в виде красновато-бурого осадка и идентифицирована как  $ZnFe_2O_4$ . Важно отметить, что образцы твердых растворов  $Zn_{1-x}Fe_xO$ , не содержащие примеси  $ZnFe_2O_4$ , растворялись в муравьиной кислоте без 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  $700^\circ\text{C}$  (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),  $900^\circ\text{C}$  (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  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 h.

**Таблица 1.** Параметры решетки ZnO, Zn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O и Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O

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

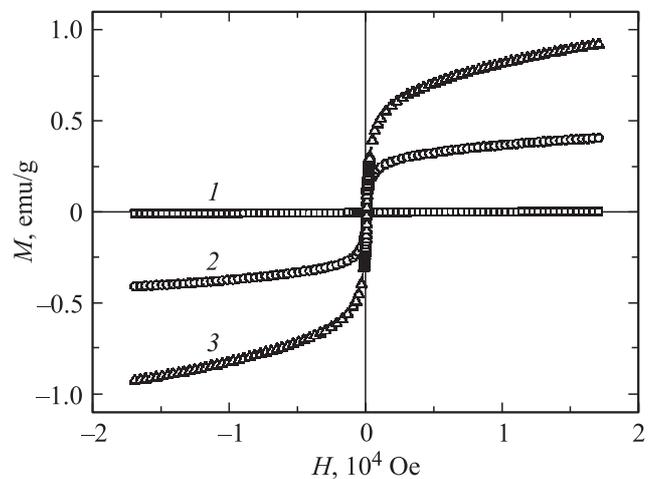
**Таблица 2.** Намагниченность насыщения *M<sub>S</sub>*, магнитный момент *M* и коэрцитивная сила *H<sub>C</sub>* Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (*x* = 0, 0.025, 0.05)

| Материал                                  | <i>M<sub>S</sub></i> , emu/g | <i>M</i> , μВ/f.u. | <i>M</i> , μВ/atom Fe | <i>H<sub>C</sub></i> , Oe |
|---|------------------------------|--------------------|-----------------------|---------------------------|
| ZnO                                       | 0.006                        | 0.0001             | —                     | 64                        |
| Zn <sub>0.975</sub> Fe <sub>0.025</sub> O | 0.41                         | 0.006              | 0.35                  | 3.7                       |
| Zn <sub>0.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> O   | 0.92                         | 0.013              | 0.39                  | 4.4                       |

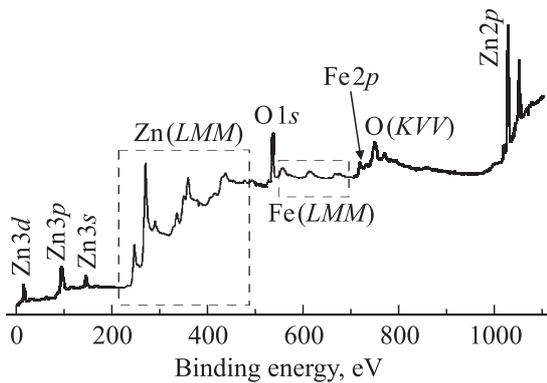
750°С исходные твердые растворы I-Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O необратимо распадаются на твердые растворы II-Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O с меньшим содержанием железа и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что, вероятно, связано с частичным окислением железа(II) кислородом воздуха до железа(III), интенсивность которого, как и концентрация примесной фазы феррита, судя по данным рентгенофазового анализа (рис. 3), растет с температурой. В результате исследования фазового состава продуктов термолитиза смешанного формиата Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>(HCOO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O для величин *x* > 0.075 установлено, что примесная фаза ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> присутствует в них независимо от температуры отжига. С учетом этого магнитные свойства были исследованы как для однофазных образцов твердых растворов состава Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O с *x* = 0.025 и 0.05, так и для чистого оксида ZnO, синтез которых проводился путем термолитиза Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>(HCOO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O и Zn(HCOO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O при нагревании со скоростью 10°С/min на воздухе до 500°С с последующим отжигом продуктов распада прекурсоров при температуре 700°С в течение двух часов. Структурные характеристики исследованных образцов ZnO и Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O представлены в табл. 1.

Измерения намагниченности твердых растворов Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O, 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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O 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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O (*x* = 0, 0.025, 0.05). Видно, что все составы ZnO, Zn<sub>0.975</sub>Fe<sub>0.025</sub>O и Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O являются ферромагнетиками с намагниченностью насыщения *M<sub>S</sub>* = 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

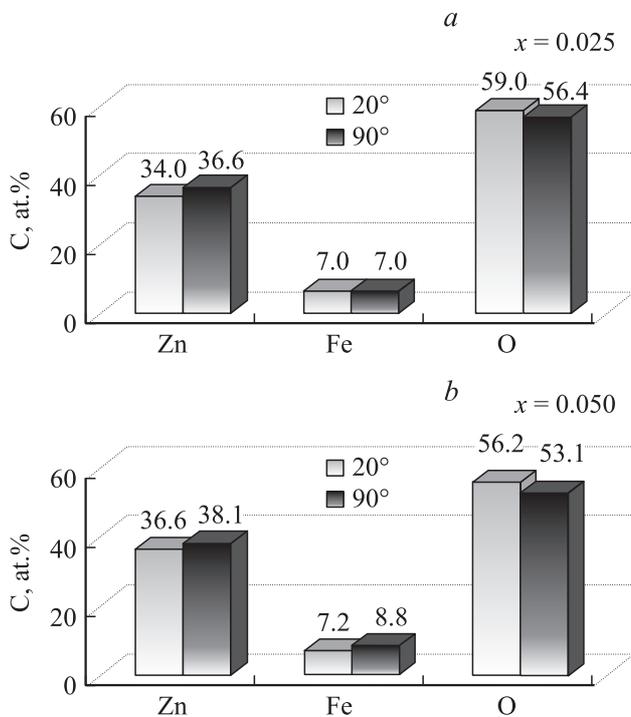
результаты отличаются относительно большими значениями намагниченности, причем они получены без применения специальных обработок водородом и аргоном (как в [9,13]) или высоким давлением (как в [36]). Так, согласно [13], синтезированный авторами чистый оксид цинка проявляет диамагнитные свойства, а Zn<sub>0.98</sub>Fe<sub>0.02</sub>O и Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O являются парамагнетиками. Лишь дополнительный отжиг Zn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O в атмосфере водорода приводит к появлению ферромагнетизма при комнатной температуре с намагниченностью насыщения 1.4 emu/g, а нагрев образца до 600°С 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<sub>0.99</sub>Fe<sub>0.01</sub>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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O 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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O 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.



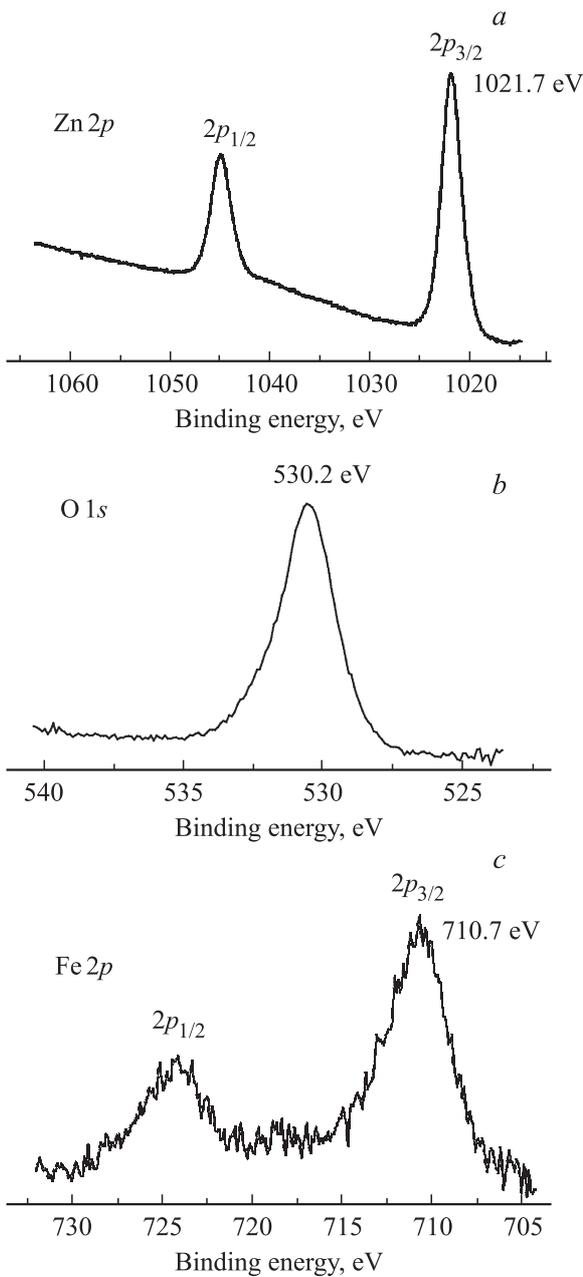
**Рис. 7.** Оценка атомных концентраций основных элементов на поверхности порошков  $Zn_{1-x}Fe_xO$ . *a* —  $x = 0.025$ , *b* —  $x = 0.05$ .

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 OH-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-



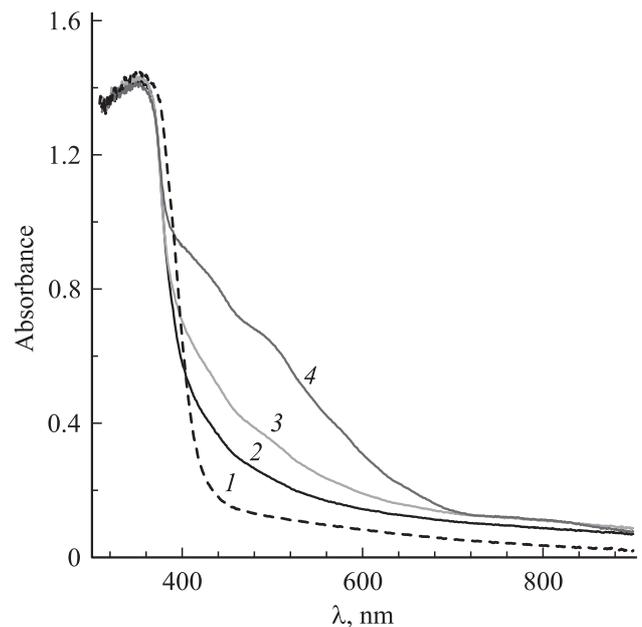
**Рис. 8.** РФЭ-спектры Zn2p (a), O1s (b) и Fe2p (c) порошка Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O ( $x = 0.025$ ), записанные для угла 90°.

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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O может быть получена из данных анализа спектров железа Fe2p.

На рис. 8,с приведены спектры Fe2p порошка Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O ( $x = 0.025$ ), 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<sub>3/2</sub>, а также положение сателлита между двумя

линиями свидетельствуют в пользу степени окисления железа Fe<sup>3+</sup> в составе поверхностного слоя частиц оксида Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O. На возможность присутствия в структуре твердых растворов Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O со структурой вюртцита железа в виде катионов Fe<sup>3+</sup> указывают также полученные разными авторами данные  $\gamma$ -резонансной спектроскопии [14,17,18] и электронного парамагнитного резонанса [8,14,29]. В ряде работ совместное присутствие ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> рассматривается как необходимое для возникновения ферромагнетизма у допированного железом оксида цинка [13–15,18,20,29,30,37]. Превращение Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в Fe<sup>2+</sup> при формировании ферромагнитного оксида Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O связывают с образованием дефектов как в металлической [17,30], так и в кислородной подрешетке [13,14]. Различие зарядов катионов Zn<sup>2+</sup> и замещающих их в ZnO катионов Fe<sup>3+</sup> 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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O, нанесенных на подложку из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001), показывают [38], что при допировании железом в пленках на месте ионов Zn<sup>2+</sup> присутствуют ионы железа в степени окисления 2+ и 3+. Спектральные линии Fe2p<sub>1/2</sub> и Fe2p<sub>3/2</sub> имеют энергию, промежуточную между энергией аналогичных линий ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>, что согласуется с расчетными данными для синтезированных прекурсорным способом наноструктурированных твердых растворов Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O 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<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O при  $x = 0.025$  (2), 0.05 (3), 0.15 (4).

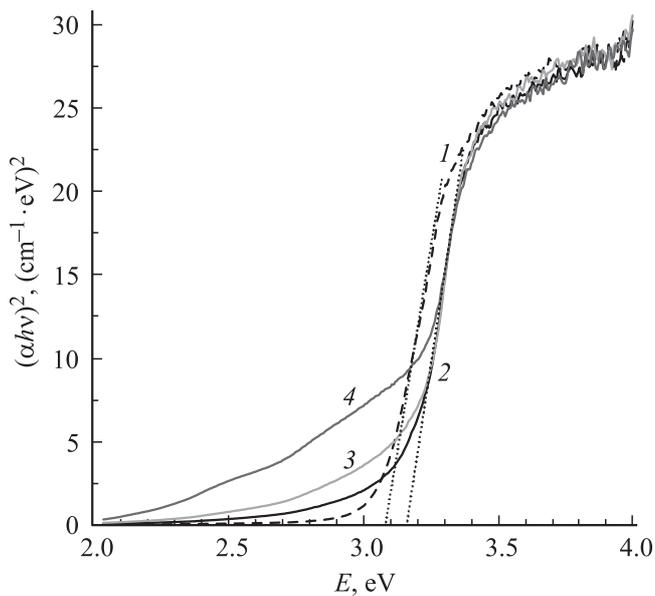


Рис. 10. Зависимость  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  для  $ZnO$  (1) и  $Zn_{1-x}Fe_xO$  при  $x = 0.025$  (2), 0.05 (3), 0.15 (4).

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  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $h\nu$  — энергия фотона,  $E_g$  — оптическая ширина запрещенной зоны,  $A$  — не зависящая от частоты  $\nu$  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, V.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. Шейн. *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).