

## СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$

М.А. Мелкозерова<sup>1</sup>, О.И. Гырдасова<sup>1</sup>, В.В. Банников<sup>1</sup>, Т.В. Дьячкова<sup>1</sup>,  
А.П. Тютюнник<sup>1</sup>, В.В. Марченков<sup>2,3</sup>, Ю.А. Перевозчикова<sup>2</sup>, Е.В. Заболоцкая<sup>1</sup>,  
В.Н. Красильников<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,  
г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91;

<sup>2</sup>ФГБУН Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН,  
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18;

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;  
E-mail: melkozerova@yandex.ru

## SYNTHESIS AND MAGNETIC PROPERTIES OF $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ SOLID SOLUTIONS

M.A. Melkozerova<sup>1</sup>, O.I. Gyrdasova<sup>1</sup>, V.V. Bannikov<sup>1</sup>, T.V. Dyachkova<sup>1</sup>,  
A.P. Tyutyunnik<sup>1</sup>, V.V. Marchenkov<sup>2,3</sup>, Yu.A. Perevozchikova<sup>2</sup>, E.V. Zabolotskaya<sup>1</sup>,  
V.N. Krasil'nikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal State Budget-funded Institution of Science “Institute of Solid State Chemistry of UB of RAS”,  
91 Pervomayskaya str., Ekaterinburg, Russia;

<sup>2</sup> Federal State Budget-funded Institution of Science  
“Institute of Metal Physics n.a. M.N. Mikheev of UB of RAS”,  
18 S. Kovalevskoy str., Ekaterinburg, Russia;

<sup>3</sup> Ural Federal University,  
19 Mira str., Ekaterinburg, Russia;  
E-mail: melkozerova@yandex.ru

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и намагнитченности исследованы обменные взаимодействия в допированном железом ZnO, полученном прекурсорными способами в виде поликристаллов различной морфологии. Показано, что  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  проявляют ферромагнитные свойства при  $T = 300$  К. Данные ЭПР и намагнитченности интерпретированы в предположении наличия обменных кластеров из ионов  $Fe^{3+}$ , образование которых обусловлено присутствием собственных дефектов. Установлена корреляция между количеством кислородных вакансий и степенью ферромагнитного упорядочения.

The exchange interactions in Fe-doped ZnO obtained via precursor techniques in form of various morphology polycrystals have been investigated using electron paramagnetic resonance (EPR) and magnetization methods. It has been shown that  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  compounds demonstrate ferromagnetic properties at  $T=300$ K. The EPR and magnetization data have been interpreted under the assumption of  $Fe^{3+}$  exchange clusters occurrence, forming of which is due to the intrinsic defect presence. The correlation between the amount of oxygen vacancies and the degree of ferromagnetic ordering has been established.

Оксид цинка со структурой вюртцита относится к группе многофункциональных широкозонных полупроводников. Обладая уникальным комплексом физических свойств, он находит широкое применение в самых разнообразных областях современной техники, в частности, используется для производства компонентов высокомоощных полупроводниковых приборов, светодиодов, люминофоров, элементов солнечных батарей, фотокатализаторов окисления и прочее. В настоящее время большой интерес вызывает необычное магнитное поведение этого соединения. При введении в его структуру малых количеств (~1 – 2 моль. %) примесей 3d-элементов наблюдается ферромагнитное упорядочение, проявляющееся при

температурах близких к комнатной. Работы по исследованию магнитных свойств допированного ZnO находятся в русле такого активно развивающегося направления современного материаловедения, как создание разбавленных магнитных полупроводников (РМП) – материалов на основе исходно немагнитных полупроводниковых структур, способных при легировании проявлять спонтанную намагниченность. Данные объекты представляют интерес как с точки зрения фундаментальных аспектов физики магнетизма, так и возможных практических приложений в устройствах спинтроники.

Впервые на возможность реализации магнитоупорядоченного состояния в ZnO *p*-типа было указано в работе [1]. С тех пор накоплен обширный экспериментальный материал [2, 3], который показывает, что обменные взаимодействия в допированном ZnO, равно как и в других РМП, реализуются с участием электронов проводимости (механизмы типа РККИ и двойного обмена) и в значительной степени зависят от наличия собственных дефектов. Однако, несмотря на большое количество работ, в той или иной степени указывающих на это, уточнению дефектной структуры при рассмотрении магнитного поведения ZnO уделяется крайне мало внимания. В связи с этим актуальными задачами представляются разработка методов получения РМП на основе допированного ZnO с различной степенью дефектности и систематическое исследование зависимости их магнитных свойств от концентрации и типа дефектов. Решение этих задач создаст предпосылки для развития микроскопической модели обменных взаимодействий в подобных системах, а также позволит предложить методики направленного синтеза РМП с требуемым набором функциональных свойств.

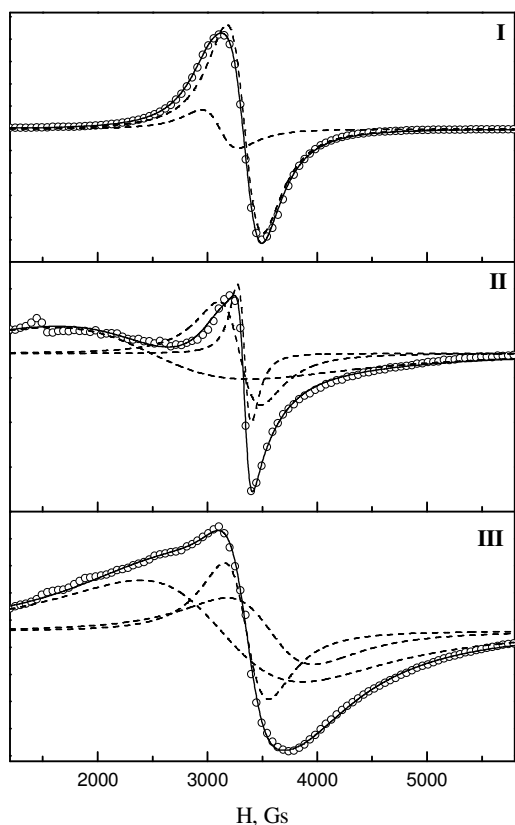
В настоящей работе представлены результаты исследования методами ЭПР и намагниченности допированного железом ZnO, полученного в виде нанодисперсных поликристаллов различной морфологии. Образцы состава  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  получали прекурсорными способами, используя в качестве прекурсоров смешанные комплексные соединения железа и цинка с органическими лигандами: формиат  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$  (способ I), этиленгликолят  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2CH_2O)$  (способ II) и глицеролат  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2OCH_2O)$  (способ III). Прекурсоры подвергали термолизу на воздухе при 400 °С в течение 3 ч. Согласно результатам рентгенофазового анализа (STADI-P, STOE), продуктом отжига всех трех прекурсоров является оксид цинка со структурой вюртцита. Линии примесных фаз на рентгенограммах отсутствуют.

Методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6390 LA, JEOL) показано, что

продукт термолиза формиата представляет собой неструктурированный поликристалл с частицами размером 100 – 200 нм. Частицы образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , полученных из этиленгликолята и глицеролята, представляют собой микронные образования правильной октаэдрической и сферической формы соответственно. Данные образования имеют рыхлую структуру и состоят из более мелких частиц.

Спектры ЭПР регистрировали на стандартном ЭПР – спектрометре CMS-8400 (ADANY) на частоте 9.4 ГГц при комнатной температуре. Количество парамагнитных центров в  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  определяли по интегральной интенсивности линии поглощения. В качестве эталона использовали  $CrCl_3$  (ос.ч.). Измерения магнитных свойств выполняли на СКВИД-магнитометре MPMS XL7 (QUANTUM DESIGN) при комнатной температуре.

В спектрах ЭПР образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , синтезированных из разных прекурсоров, наблюдаются интенсивные линии с максимумом поглощения, соответствующим эффективному значению *g*-фактора, близкому по величине к 2.0 (рис. 1). Это свидетельствует о том, что железо в структуре



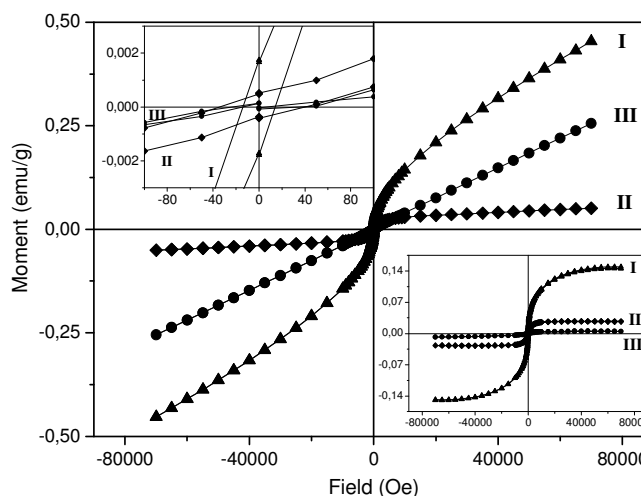
**Рис. 1** - Спектры ЭПР  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ : кружки – экспериментальные спектры, сплошные линии – теоретические спектры, пунктирные линии – отдельные компоненты

ZnO находится в зарядовом состоянии  $Fe^{3+}$  (электронная конфигурация  $d^5$ ,  $S=5/2$ ) [4].

В спектре ЭПР образца  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I), полученного при термоллизе формиата, присутствует одиночная асимметричная линия, состоящая из двух компонент лоренцевой формы с g-факторами 2.01 и 2.16 (рис. 1). При экспериментальной ширине линии  $\Delta H_{pp} = 378$  Гс содержание парамагнитных центров в этом образце, определенное по интегральной интенсивности линии поглощения, составляет  $1 \times 10^{21}$  ат./г, что существенно превосходит стехиометрически заданное количество железа ( $3.7 \times 10^{20}$  ат./г). В отличие от  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I) линии ЭПР образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II, III), синтезированных из этиленгликолята и глицеролята имеют более сложную форму. Характерной особенностью спектров этих образцов является уширенное низкополевое крыло. Спектры  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II, III) представляют собой суперпозицию нескольких перекрывающихся линий, ширины которых изменяются в пределах 130 – 1790 Гс. Интервал резонансных полей, в котором наблюдаются сигналы, отвечает значениям  $g_{max} \sim 2.7$  и  $g_{min} \sim 1.9$ . Кроме широких линий от  $Fe^{3+}$ , в спектрах этих образцов присутствует узкая ( $\Delta H_{pp} = 7$  Гс) симметричная линия с  $g = 2.00$ , отнесенная ранее к однозарядным кислородным вакансиям  $V_o^+$  [5].

Сложные по форме сигналы ЭПР, подобные полученным нами в  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , как правило, наблюдают в соединениях с обменными кластерами [6 – 8]. Появление сложных линий в спектрах таких соединений обусловлено многоуровневым характером основного терма и специфической структурой зеемановских уровней [7]. Вследствие сильных обменных взаимодействий между парамагнитными атомами, приводящих к образованию единой системы уровней, магнитное поведение таких соединений определяется не спином S, характерным для индивидуального иона, а эффективным спиновым числом  $S'$ , максимальное значение и возможные составляющие которого можно найти по правилам сложения моментов. Поскольку состояния, принадлежащие разным  $S'$ , в таких системах обычно разделены на интервалы не превышающие  $kT$ , то в формировании спектра участвуют электроны, заселяющие уровни с различными полными спинами и расщеплением в нулевом поле [8]. Другим примером систем, в которых возможно наблюдение сложных спектров ЭПР, являются суперпарамагнетики. Так, в работе [9] методами компьютерного моделирования проанализировано влияние на структуру спектра формы и размера однодоменных ферромагнитных частиц, в частности, показано, что с увеличением размеров доменов спектры усложняются и приобретают протяженную форму с характерным уширением низкополевого крыла. В свете этих данных можно предположить, что происхождение сложных по форме линий в спектрах полученных нами  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  обусловлено ферромагнитными кластерами из ионов  $Fe^{3+}$ . В пользу этого предположения говорит завышенная по сравнению со стехиометрическим содержанием железа концентрация парамагнитных центров в образце (I), определенная по интегральной интенсивности линии поглощения. Поскольку спектры всех синтезированных образцов отличаются друг от друга по форме, то можно утверждать, что размеры кластеров и степень магнитного упорядочения во всех образцах различны.

Данные ЭПР спектроскопии хорошо согласуются с результатами измерения намагниченности  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ . На рис. 2 представлены кривые намагничивания при  $T = 300$  К. Видно, что вид кривых и величины намагниченности для всех образцов существенно различаются. В намагниченности всех образцов наблюдаются петли гистерезиса, что свидетельствует о наличии в них сильных ферромагнитных взаимодействий (вставка на рис. 2). Наряду с ферромагнитной составляющей в намагниченности всех образцов присутствует также и парамагнитная компонента. Для сравнения ферромагнитных характеристик исследованных



**Рис. 2** - Кривые намагничивания образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  при  $T = 300$  К. На вставках показаны наличие гистерезиса во всех образцах в малых полях и кривые намагничивания после вычета парамагнитной составляющей

$Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  мы вычли парамагнитную составляющую намагниченности из результирующих кривых. Для всех исследованных  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  определены значения намагниченности насыщения  $M_S$  и коэрцитивной силы  $H_C$  (табл. 1). Значения  $M_S$  приведены как в единицах  $emu/g$ , так и в единицах магнетона Бора на один атом железа ( $\mu_B/ат. Fe$ ), в предположении, что основной вклад в намагниченность дают именно атомы железа. Из таблицы 1 видно, что значения намагниченности насыщения  $M_S$  убывают в ряду  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (I) –  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (II) –  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  (III), что свидетельствует об уменьшении степени ферромагнитного упорядочения.

**Таблица 1:**

Значения намагниченности насыщения  $M_S$  и коэрцитивной силы  $H_C$  образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ .

Образец	$M_S, 10^{-3} emu/g$	$M_S, 10^{-3} \mu_B/ат. Fe$	$H_C, Oe$
I	140	59	15
II	27	11	35
III	5	2	50

Возникновение сильных обменных взаимодействий между примесными атомами в диамагнитной матрице полупроводника, с одной стороны, может быть связано с неоднородностью их распределения в решетке, с другой – с наличием свободных носителей заряда. Обменное взаимодействие между магнитными моментами электронов проводимости и моментами атомов примеси, статистически распределенными в узлах решетки, может приводить к спиновой поляризации отдельных центров и возникновению локальных магнитоупорядоченных областей. Очевидно, что при таком механизме реализации обменных взаимодействий большое значение имеет присутствие собственных дефектов. Ранее методом ЭПР нами было показано, что недопированный ZnO, полученный в виде нанотрубок при термоллизе формиатогликолята  $Zn(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ , характеризуется высоким содержанием дефектов в кислородной подрешетке [5]. В спектре ЭПР этого образца присутствует узкая симметричная линия лоренцевой формы ( $\Delta H_{pp}=4$  Гс) с  $g = 2.00$ , отнесенная к однозарядным кислородным вакансиям  $V_o^+$ . Данный сигнал наблюдается также в спектрах образцов недопированного ZnO, полученных по методикам I – III. Наибольшим количеством вакансий  $V_o^+$  характеризуется образец ZnO (I), синтезированный из формиата. В ряду образцов ZnO (I) – ZnO (II) – ZnO (III) концентрация таких дефектов уменьшается. В этом же ряду железосодержащих образцов  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ , как показывает анализ структуры спектров ЭПР и результатов измерения намагниченности, отмечается понижение степени ферромагнитного упорядочения. Таким образом, выраженная зависимость между степенью упорядочения и содержанием кислородных вакансий  $V_o^+$  позволяет говорить о том, что формирование сильных обменных взаимодействий между ионами  $Fe^{3+}$  в полученных образцах  $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$  обусловлено именно собственными дефектами.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Спин», № 01201463330) при частичной поддержке проекта УрО РАН № 15-17-3-44, гранта РФФИ № 15-03-02908-а и Правительства Российской Федерации (постановление № 211, контракт № 02.A03.21.0006).

#### Список использованной литературы:

1. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. et al. Science. 2000. V. 287. P. 1019-1022.
2. Prellier W., Fouchet A., Mercey B. J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. R1583-R1601.
3. Pan F., Song C., Liu X.J. et al. Mat. Sci. and Eng. R. 2008. V. 62. P. 1-35.
4. Альтиулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.:Физматгиз, 1961. 368 с.
5. Мелкозерова М.А., Красильников В.Н. и др. Теорет. и эксп. химия. 2012. Т. 48. №3. С. 139-142.
6. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.:Наука, 1988. 181 с.
7. Цукерблат Б.С., Чобану М.П. ФТТ. 1976. Т. 18. №7. С. 2114-2116.
8. Яблоков Ю.В., Гапоненко В.А., Аблов А.В., Жихарев Т.Н. ФТТ. 1976. Т. 15. №2. С. 337-344.
9. Kliava J., Berger R.-H. J. Magn. Magn. Mat. 1999. V. 205. P. 328-342.