

12,13,05

## Твердофазный синтез нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: структурные и магнитные свойства

© Л.Е. Быкова<sup>1</sup>, В.Г. Мягков<sup>1</sup>, И.А. Тамбасов<sup>1</sup>, О.А. Баюков<sup>1</sup>, В.С. Жигалов<sup>1</sup>, К.П. Полякова<sup>1</sup>, Г.Н. Бондаренко<sup>2</sup>, И.В. Немцев<sup>1</sup>, В.В. Поляков<sup>1</sup>, Г.С. Патрин<sup>1,3</sup>, Д.А. Великанов<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: lebyk@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 21 июля 2014 г.)

Представлены результаты исследования структурных и магнитных свойств нанокompозитов ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученных с помощью твердофазной реакции  $Zn + 3Fe_2O_3 \rightarrow ZnO + 2Fe_3O_4$  путем отжига пленок Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 450°C в вакууме. Синтезированы ферромагнитные нанокластеры Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со средним размером зерна 40 nm и намагниченностью  $\sim 430$  emu/cm<sup>3</sup> при комнатной температуре, окруженные слоем ZnO с большой площадью контакта. Приведены магнитные характеристики нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в области температур 10–300 K.

### 1. Введение

Среди гибридных структур, содержащих ферромагнетик (ферритмагнетик) с высокой спиновой поляризацией и полупроводник, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO гетероструктуры и нанокompозиты привлекают внимание в связи с их возможным использованием в устройствах оптоэлектроники, спинтроники [1–12], микроволнового поглощения [13], в фотокатализе [8], иммунотерапии рака [14] и для детоксикации воды [15]. Основными требованиями к таким устройствам являются высокая температура Кюри и высокая спиновая поляризация Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а также хороший контакт между Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO. Оксид железа Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является полуметаллом [16,17], при комнатной температуре обладает высокими значениями спиновой поляризации, которая определяет величину магнитосопротивления — основную характеристику магнитных туннельных переходов [18], и имеет высокую температуру Кюри ( $T_C = 858^\circ\text{C}$ ) [19]. Оксид цинка ZnO — широкозонный ( $E_g = 3.37$  eV) полупроводниковый материал с энергией связи экситона 60 meV и электронной проводимостью  $n$ -типа, обладающий уникальными оптическими и электрическими свойствами [20].

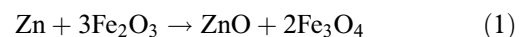
Для изготовления магнитных нанокompозитов ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> используются различные химические методы [3–11]. Импульсно-лазерное осаждение и молекулярно-лучевая эпитаксия являются основными методами эпитаксиального выращивания Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на подложках ZnO (001) при формировании гетероструктур Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO [8–14]. Однако новые недорогие и простые методы получения, увеличивающие функциональные возможности магнитных нанокompозитов ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, крайне востребованы для практического применения.

В настоящей работе проведено исследование структурных и магнитных свойств пленочного нанокompозита

ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученного путем отжига двухслойной пленочной системы Zn/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2. Методика экспериментов и приготовление образцов

Синтез нанокompозитных пленок ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> был проведен с помощью твердофазной реакции



и состоял из двух этапов.

1. Получение двухслойных пленок Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое включало:

а) термическое осаждение пленок Fe толщиной  $\sim 100$  nm в вакууме  $10^{-6}$  Торр на стеклянные подложки толщиной 0.18 mm;

б) образование пленок  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в результате окисления на воздухе слоев Fe при температуре 350°C в течение 10 min;

с) термическое осаждение слоя Zn толщиной  $\sim 25$  nm в вакууме  $10^{-6}$  Торр на поверхность пленки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для предотвращения неконтролируемой реакции между слоями Zn и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осаждение Zn производилось при комнатной температуре.

2. Отжиг полученных образцов Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в вакууме  $10^{-6}$  Торр в температурном интервале от 50 до 450°C с шагом 50°C и выдержкой при каждой температуре в течение 30 min.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ был использован для определения толщин слоев Zn и Fe. Измерение намагниченности производилось на вращательном магнитометре после отжига пленки в вакууме  $10^{-6}$  Торр по методике, приведенной в работе [21].

Температурная зависимость удельного сопротивления пленки Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была измерена четырехзондовым методом с прижимными контактами в вакууме 10<sup>-6</sup> Torr со скоростью нагрева ~ 5 градусов в минуту. Фазовый состав исследовался методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием излучения CuK $\alpha$  (длина волны 0.15418 nm). Мессбауэровский спектр синтезированного нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> был измерен при комнатной температуре на спектрометре MS-1104Em с источником Co<sup>57</sup>(Cr) в режиме постоянных ускорений. В области температур от 4 до 300 K измерение температурной зависимости намагниченности  $M_S$  пленок нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводилось на SQUID-магнитометре MPMS-XL в поле 500 Oe, приложенном в плоскости пленки, а измерение кривых перемагничивания — с помощью магнитооптического магнитометра Nano MOKE 2 в магнитном поле до 1 kOe.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходные образцы Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляли собой двухслойную пленочную систему, что подтверждалось рентгеновским спектром, который содержал только отражения от фаз Zn и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (в работе не приведен).

На рис. 1 представлена зависимость намагниченности насыщения  $M_S$  пленочного образца Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от температуры отжига. Исходные образцы Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладали низкой намагниченностью ~ 2 emu/cm<sup>3</sup>, близкой к намагниченности насыщения фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22]. При отжиге до температуры 200°C значение  $M_S$  не менялось, что указывает на отсутствие перемешивания и формирования соединений на интерфейсе Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При температурах отжига выше 250°C намагниченность  $M_S$  резко возрастала и при 400°C принимала максимальное значение, которое не изменялось до 450°C (рис. 1). Возрастание намагниченности  $M_S$  выше 200°C однозначно указывает на начало твердофазной реакции (1) между слоями Zn и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и формирование магнитных соединений. При температуре отжига 450°C реакция заканчивается полностью.

Результаты измерения удельного электрического сопротивления  $\rho$  от температуры отжига образца Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены на рис. 2 и согласуются с температурными измерениями намагниченности насыщения  $M_S$  этих образцов (рис. 1). Из рис. 2 (вставка) следует, что до ~ 200°C сопротивление пленки Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> носит металлический характер, который определяется верхним слоем цинка. После ~ 200°C сопротивление пленки резко возрастает, что указывает на быструю взаимную миграцию атомов Zn и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и начало реакции (1). Медленное возрастание с небольшими колебаниями сопротивления до температуры ~ 300°C отражает неустойчивый и неравновесный режим формирования композита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ниспадающий участок температурной зависимости сопротивления до ~ 450°C,

вероятно, связан с постреакционными релаксационными процессами, такими как рост размеров и кристаллического совершенства зерен композита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При охлаждении зависимость удельного сопротивления

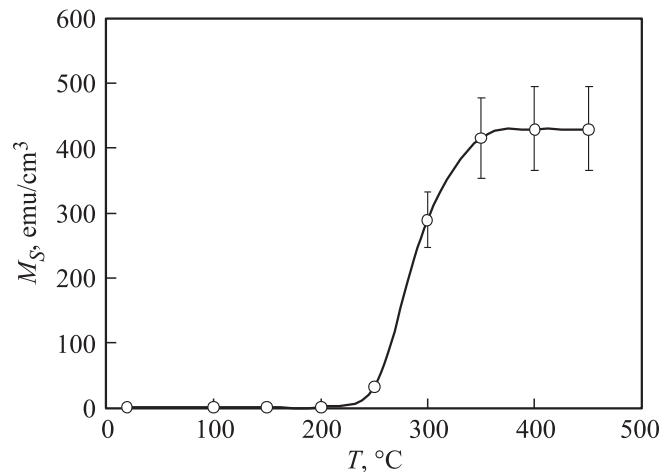


Рис. 1. Намагниченность  $M_S$  пленки Zn/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от температуры отжига.

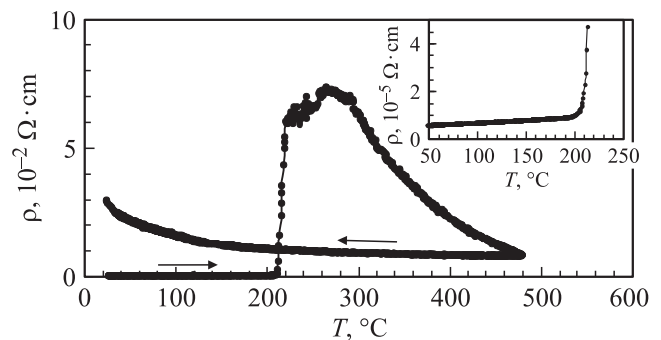


Рис. 2. Удельное сопротивление пленки Zn/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от температуры отжига.

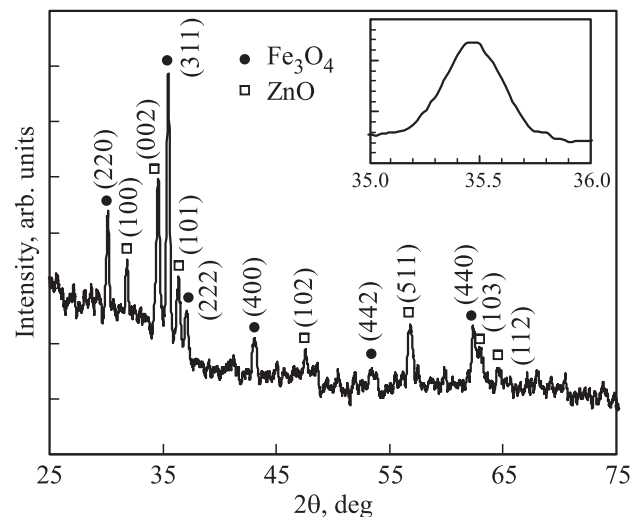


Рис. 3. Дифрактограмма пленки нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Мессбауэровские параметры пленок нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, измеренные при комнатной температуре

IS, mm/s (±0.005)	H, kOe (±5)	QS, mm/s (±0.02)	W, mm/s (±0.02)	S, % (±0.33)	Позиция
0.26	488	–0.03	0.27	0.33	Fe <sup>3+</sup> (A)
0.61	454	–0.04	0.36–0.57	0.67	Fe <sup>2.5+</sup> (B)

Примечание. IS — изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe, H — сверхтонкое поле, QS — квадрупольное расщепление, W — ширина линий, S — заселенность позиции.

пленки имеет полупроводниковый ход. Из зависимостей намагниченности (рис. 1) и удельного электросопротивления (рис. 2) от температуры отжига следует, что температура иницирования твердофазной реакции (1) равна  $\sim 200^\circ\text{C}$ .

После отжига при  $450^\circ\text{C}$  дифракционные отражения содержали только пики от поликристаллических фаз ZnO и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рис. 3). Размер зерен Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> оценивался по уширению рефлексов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (311) (рис. 3, вставка) с помощью формулы Шерера  $d = k\lambda/\beta \cos \theta$ , где  $d$  — средний размер кристаллического зерна,  $\beta$  — ширина дифракционного максимума на половине высоты,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения (0.15418 nm),  $\theta$  — дифракционный угол, отвечающий максимуму пика,  $k = 0.9$ . Полученное расчетное значение размера кристаллических зерен Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> составило  $38 \pm 2$  nm, что хорошо согласуется с данными, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S5500 (рис. 4). Из результатов электронно-микроскопических исследований (рис. 4) следует, что зерна Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> композита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> окружены ZnO-оболочкой.

Мессбауэровские исследования подтвердили формирование магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в пленках Zn/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после отжига при  $450^\circ\text{C}$  (рис. 5). Мессбауэровский спектр содержал два секстета (см. таблицу). Первый секстет имеет изомерный химический сдвиг относительно  $\alpha$ -Fe IS = 0.26 mm/s, квадрупольное расщепление QS = –0.03 mm/s и сверхтонкое поле  $H = 488$  kOe, что соответствует тетраэдрическим позициям (A) магнетита. Второй секстет имеет IS = 0.61 mm/s, QS = –0.04 mm/s,  $H = 454$  kOe, что соответствует железу смешанной валентности — октаэдрическим позициям (B) магнетита. Известно, что для стехиометрического магнетита отношение тетраэдрических и октаэдрических позиций равно 1:2. Из таблицы следует, что синтезированный композит ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имеет состав, близкий к стехиометрическому. Никакие другие фазы на основе Fe, кроме фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в продуктах реакции не обнаружены.

Следует отметить, что представленный выше способ синтеза был успешно использован для создания композитных пленок Fe–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23], где вместо цинка использовался индий.

На рис. 6 приведена температурная зависимость намагниченности  $M_S$  пленок нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в

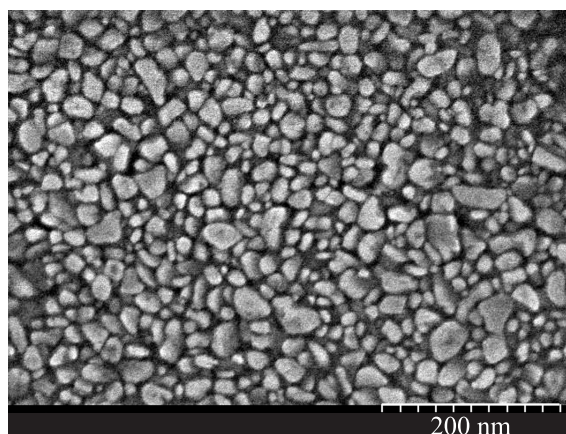


Рис. 4. Снимок поверхности пленки нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа.

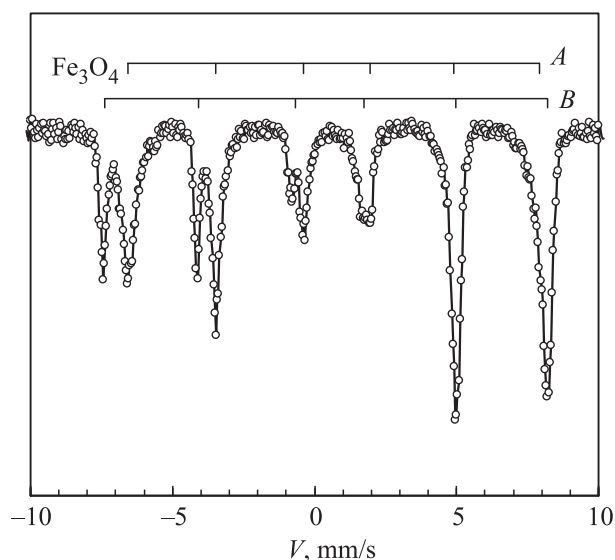


Рис. 5. Мессбауэровский спектр пленки нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

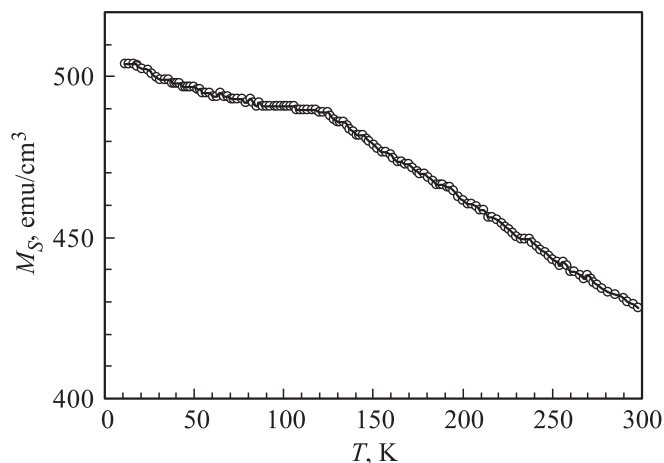
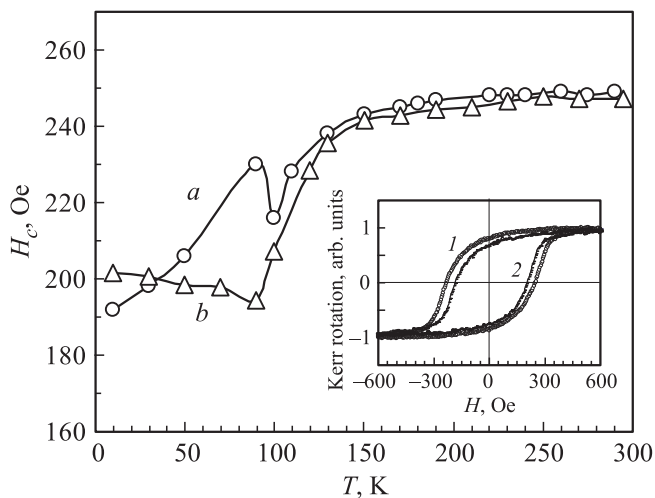


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности  $M_S$  пленок нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Рис. 7.** Кривые перемагничивания пленок нанокompозита ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при температурах 290 (1) и 90 К (2), полученные в режиме ZFC (на вставке), и температурные зависимости коэрцитивной силы, полученные в режимах охлаждения FC (кривая *a*) и ZFC (кривая *b*).

поле 500 Oe, приложенном в плоскости пленки. Магнитная структура магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> хорошо изучена [24,25]. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> является ферримагнетиком при температурах ниже температуры  $T_C = 858$  К и в результате изменения кристаллической структуры испытывает переход Вервея (переход металл–изолятор) при температуре  $T_V \approx 123$  К. На кривой температурной зависимости намагниченности (рис. 6) в области температуры  $\sim 120$  К существует аномалия, которая соответствует переходу Вервея, что также подтверждает наличие магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в синтезированных образцах.

При комнатной температуре синтезированный композит ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> имеет намагниченность насыщения  $\sim 430$  emu/cm<sup>3</sup> (рис. 1). Это значение выше намагниченности насыщения композитов ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, приготовленных химическими методами [5–11]. Однако оно ниже намагниченности насыщения массивных образцов ( $\sim 480$  emu/cm<sup>3</sup>), что связано с неколлинеарностью спинов на интерфейсе Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO [6].

Измерение кривых перемагничивания в плоскости пленки в области температур от 4 до 300 К проводилось с помощью магнитооптического магнитометра Nano MOKE 2 в магнитном поле до 1 kOe (рис. 7). Охлаждение образцов осуществлялось в двух режимах: в отсутствие внешнего магнитного поля (ZFC) и в постоянном магнитном поле (FC) 1 kOe, приложенном в плоскости пленки. На рис. 7 (вставка) представлены ZFC-кривые перемагничивания пленок при температурах 290 К (кривая 1) и 90 К (кривая 2). Из кривых перемагничивания были получены значения коэрцитивной силы при различных температурах измерения. На рис. 7 показаны зависимости коэрцитивной силы от температуры для режимов охлаждения FC (кривая *a*) и ZFC (кривая *b*). Как видно, различие в характере

температурных зависимостей наблюдается в области температур 10–130 К. При этом коэрцитивная сила уменьшается с понижением температуры в обоих случаях. Температура 130 К близка к температуре перехода Вервея в магнетите ( $T_V \approx 123$  К). Влияние магнитной предыстории на магнитные свойства магнетита известно и связано с изменением кристаллической симметрии и магнитной анизотропии в области перехода Вервея. Направление оси одноосной магнитокристаллической анизотропии при охлаждении ниже температуры Вервея в монокристалле задается магнитным полем, приложенным в направлении одного из ребер кубического кристалла [26]. В связи с этим можно предполагать влияние магнитного поля на характер температурной зависимости коэрцитивной силы в композитных пленках ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. При комнатной температуре полученные пленки являются в магнитном отношении изотропными. При охлаждении в магнитном поле через точку Вервея легкой осью магнитной анизотропии одноосной симметрии в поликристалле может быть любое из выбранных направлений, совпадающих с направлением приложенного поля. При охлаждении без магнитного поля можно ожидать отсутствие выделенного направления магнитной одноосной анизотропии. Следует отметить, что знак изменения коэрцитивной силы с понижением температуры в обоих режимах охлаждения в наших пленках является противоположным знаку изменения коэрцитивной силы для большинства магнитных материалов, в том числе и для эпитаксиальных гетероструктур Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO [27].

Необычное поведение коэрцитивной силы, а именно ее уменьшение с понижением температуры, в полученных пленочных композитах ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> может быть связано с аномалиями температурной зависимости магнитной кристаллографической анизотропии [6] и влиянием композитной структуры полученных пленок.

## 4. Заключение

Отметим основные результаты проведенных исследований. Получены ферримагнитные композитные пленки ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при использовании твердофазной реакции (1) в слоистой структуре Zn/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определена температура инициирования реакции ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ). Комплекс проведенных структурных исследований однозначно указывает на образование в продуктах реакции магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ZnO. На температурных зависимостях намагниченности насыщения и коэрцитивной силы синтезированных композитных пленок ZnO–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> обнаружены особенности поведения вблизи температуры Вервея. Твердофазный метод может быть расширен путем получения других композитных пленок, содержащих ферримагнитные кластеры Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, помещенные в металлические или более сложные оксиды.

## Список литературы

- [1] A. Roychowdhury, A.K. Mishra, S.P. Pati, D. Das. *AIP Conf. Proc.* **1447**, 283 (2012).
- [2] R. Master, R.J. Choudhary, D.M. Phase. *J. Appl. Phys.* **108**, 103 909 (2010).
- [3] P. Zou, X. Hong, X. Chu, Y. Li, Y. Liu. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 1992 (2010).
- [4] A. Hasanpour, M. Niyafar, M. Asan, J. Amighian. *J. Magn. Magn. Mater.* **334**, 41 (2013).
- [5] H.L. Liua, J.H. Wub, J.H. Minb, X.Y. Zhanga, Y.K. Kimb. *Mater. Res. Bull.* **48**, 551 (2013).
- [6] A. Roychowdhury, S.P. Pati, A.K. Mishra, S. Kumar, D. Das. *J. Phys. Chem. Solids* **74**, 811 (2013).
- [7] M. Machovskya, I. Kuritkaa, Z. Kozakova. *Mater. Lett.* **86**, 136 (2012).
- [8] J. Xia, A. Wang, X. Liu, Z. Su. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 9724 (2011).
- [9] A. Kostopoulou, F. Tétiot, I. Tsiaoussis, M. Androulidaki, P.D. Cozzoli, A. Lappas. *Chem. Mater.* **24**, 2722 (2012).
- [10] J. Cao, W. Fu, H. Yang, Q. Yu, Y. Zhang, S. Wang, H. Zhao, Y. Sui, X. Zhou, W. Zhao, Y. Leng, H. Zhao, H. Chen, X. Qi. *Mater. Sci. Eng. B* **175**, 56 (2010).
- [11] J. Wan, H. Li, K. Chen. *Mater. Chem. Phys.* **114**, 30 (2009).
- [12] P. Li, B.L. Guo, H.L. Bai. *J. Appl. Phys.* **109**, 013 908 (2011).
- [13] Z. Wang, L. Wu, J. Zhou, B. Shen, Z. Jiang. *RSC Adv.* **3**, 3309 (2013).
- [14] N.-H. Cho, T.-C. Cheong, J.H. Min, J.H. Wu, S.J. Lee, D. Kim, J.-S. Yang, S. Kim, Y.K. Kim, S.-Y. Seong. *Nature. Nanotechnol.* **6**, 675 (2011).
- [15] S. Singh, K.C. Barick, D. Bahadur. *J. Mater. Chem. A* **1**, 3325 (2013).
- [16] Z. Zhang, S. Satpathy. *Phys. Rev. B* **44**, 13 319 (1991).
- [17] Y. Dedkov, U. Rudiger, G. Gutherodt. *Phys. Rev. B* **65**, 914 428 (2002).
- [18] M. Julliere. *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).
- [19] S. Parkin, X. Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, M. Samant. *Proc. IEEE* **91**, 661 (2003).
- [20] A.B. Djuricic, A.M.C. Ng, X.Y. Chen. *Progr. Quant. Electron.* **34**, 191 (2010).
- [21] S. Chikazumi. *J. Appl. Phys.* **32**, S81 (1961).
- [22] R. Skomski, J.M.D. Coey. *Permanent magnetism*. Institute of Physics, Bristol (1999). 404 p.
- [23] V.G. Myagkov, I.A. Tambasov, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, Yu.L. Mikhlin, M.N. Volochaev, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Comp.* **612**, 189 (2014).
- [24] C.G. Shull, E.O. Wollan, W.C. Koehler. *Phys. Rev.*, **84**, 912 (1951).
- [25] К.П. Белов. *УФН* **163**, 53 (1993).
- [26] Я. Смит, Х. Вейн. *Ферриты*. ИЛ, М. (1962). 505 с.
- [27] M. Paul, D. Kufer, A. Müller, S. Brück, E. Goering, M. Kamp, J. Verbeeck, H. Tian, G. Van Tendeloo, N.J.C. Ingle, M. Sing, R. Claessen. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 012 512 (2011).