

УДК 538.955

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ
TiO₂ С ДОБАВКАМИ Co И Mn****Уймин М.А., Минин А.С., Ермаков А.Е., Привалова Д.В., Новиков С.И.***Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: uimin@imp.uran.ru*

Оксиды титана с добавками 3d элементов являются объектом многочисленных исследований, целью которых является установление условий перехода их в ферромагнитное состояние. Нанопорошки TiO₂ с добавками Mn и Co были синтезированы золь-гель методом. Согласно рентгеноструктурным данным порошки имели кристаллическую структуру анатаза, которая сохранялась при термообработках. Изучено изменение их магнитных свойств при термообработках. Вакуумный отжиг при 500 °С не изменяет фазовый состав порошков, но приводит к изменению характера кривых намагничивания. Эти новые особенности трактуются как результат появления магнитоупорядоченных областей. Анализ показывает, что магнитные моменты атомов марганца или кобальта в этих областях, скорее всего, ориентированы неколлинеарно. Показано влияние условий термообработки на формирование нового магнитного состояния.

Ключевые слова: нанопорошки, оксид титана, синтез, ферромагнетизм, парамагнетизм, кобальт, марганец, отжиг

**SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES
OF Co AND Mn DOPED TiO₂ NANOPOWDERS****Uymin M.A., Minin A.S., Ermakov A.E., Privalova D.V., Novikov S.I.***M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg,
e-mail: uimin@imp.uran.ru*

Titanium oxides with additions of 3d elements are the subject of numerous studies, the purpose of which is to establish the conditions for their transition to the ferromagnetic state. Nanopowders TiO₂ with additives Mn and Co were synthesized by the sol-gel method. According to X-ray diffraction data, the powders had a crystal structure of anatase, which was preserved during heat treatment. Vacuum annealing at 500 °C does not change the phase composition of the powders, but leads to a change in the character of the magnetization curves. These new features are interpreted as the result of the appearance of magnetically ordered regions. The analysis shows that the magnetic moments of the manganese or cobalt atoms in these regions are most likely noncollinear oriented. The influence of heat treatment conditions on the formation of a new magnetic state is shown.

Keywords: nanopowders, titanium oxide, synthesis, ferromagnetism, paramagnetism, cobalt, manganese, annealing

Оксиды титана с различными добавками продолжают широко исследоваться как возможный материал для спинтроники. Целью исследований является получение в этом полупроводнике ферромагнитного состояния при температурах выше комнатной. Основной проблемой остается доказательство того, что полученный тем или иным способом ферромагнетизм носит не примесную природу, а присущ самому материалу. Например, при синтезе пленок в бедной по кислороду атмосфере или при восстановительных обработках (отжиг в вакууме или водороде) можно ожидать появления выделений 3d металла, что в случае использования в качестве добавок железа, никеля или кобальта автоматически приведет к появлению всех признаков ферромагнитного состояния исследуемых образцов. В этом отношении использование в качестве добавки такого элемента, как марганец, упрощает ситуацию, так как ни металлический марганец, ни какие-либо известные его бинарные соединения с титаном не являются ферро-

магнетиками при температурах вблизи комнатной. Однако к настоящему времени опубликовано не так много работ, касающихся получения ферромагнитного состояния оксидов титана с марганцем. В работе [1] обнаружен ферромагнетизм пленок оксида титана, содержащих до 15% Mn. Ферромагнитное упорядочение авторы [1] трактуют с использованием широко распространенной модели связанных поляронов. Средняя величина магнитного момента на атом марганца составила (0,02–0,03) магнетона Бора. Это на 2 порядка меньше, чем можно ожидать, исходя из спинового состояния ионов Mn²⁺ и Mn³⁺ (5 и 4 магнетона Бора соответственно), а в соответствии с XPS данными именно в таких состояниях находятся ионы марганца в исследуемых пленках. Примерно такой же уровень магнитного момента, приходящийся в среднем на атом Mn, приводится в работе [2]. Таким образом, если принять в расчетах высокий магнитный момент всех ионов марганца, менее 1% атомов марганца из содержащихся в об-

разце, испытывают ферромагнитное упорядочение, а остальные, по-видимому, остаются в парамагнитном состоянии. Наличие подложки, практически неизбежное для пленочных образцов, делает невозможным более или менее точное измерение парамагнитной восприимчивости объекта, поэтому информация об эволюции парамагнитной составляющей допантов остается недоступной. При использовании порошковых образцов магнитные измерения можно анализировать более полно. Кроме того, можно также проводить магнитные измерения при повышенных температурах, что представляет интерес с точки зрения идентификации природы ферромагнетизма. В данной работе были синтезированы 2 нанопорошка на основе TiO_2 : с добавкой 1,6 ат. % марганца и с добавкой 0,1 ат. % кобальта. Выбор низкой концентрации кобальта во втором порошке связан с тем, что при уменьшении концентрации менее вероятным становится образование кластеров металлического кобальта при восстановительных обработках. Проведены различные термообработки этих образцов, аттестован фазовый состав и изучены магнитные свойства. Оба эти порошка обнаружили признаки ферромагнетизма при комнатной температуре после некоторых термообработок.

Наночастицы оксида титана синтезировались золь-гель методом на основе методики описанной в работе [3]. Изопропилоксид титана растворялся в изопропиловом спирте, после чего к нему добавлялся подкисленный соляной кислотой до pH 1 раствор соли необходимого допанта. Полученный гель выдерживался на водяной бане при температуре 80°C в течение двух часов, после чего осаждался на центрифуге и далее промывался изопропиловым спиртом и водой до нейтральной реакции, после чего высушивался.

После синтеза порошки отжигались на воздухе при 400°C 2 часа для удаления остатков органики и воды. Вакуумные отжиги проводились по двум схемам. В схеме В1 порошок в количестве около 50 мг размещался в кварцевой трубе и после откачки до 10^{-4} Торр проводился отжиг при 500°C 0,5 часа. В схеме В2 порошки заливались водой (5 мл воды на 50 мг порошка), проводилась ультразвуковая обработка суспензии и отделение порошка на центрифуге. Затем порошок заливался этиловым спиртом и сушился в аргоновой атмосфере несколько часов. После высыхания порошок размещался в кварцевой трубе, труба вакуумировалась до 10^{-4} Торр и порошок отжигался при 500°C 0,5 часа, как и в схеме В1. Все манипуляции с порошком после заливки

спиртом проводились в перчаточном боксе в атмосфере аргона с содержанием кислорода и воды менее 0,5 ppm. Выбор такой сложной схемы отжига был обусловлен тем, что согласно данным работы [4] при сорбции на поверхности оксида титана молекула воды диссоциирует, образуя OH-группу и протон, который, связываясь с мостиковым кислородом, образует ещё один гидроксил. Эти данные были так же подтверждены в работе [5]. При термообработке оба этих гидроксила отрываются от TiO_2 , и на этих сайтах возникают 2 вакансии [6]. Таким образом, предварительное увлажнение позволяет увеличить количество кислородных вакансий при последующем отжиге. Сушка и манипуляции в аргоне проводились для того, чтобы исключить неконтролируемое влияние атмосферной влаги.

Фазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku Dmax-2200 в излучении Cu K_α . Удельная поверхность измерялась с помощью прибора SORBI. Магнитные измерения проводились с помощью весов Фарадея.

Результаты исследования и их обсуждение

Все порошки после воздушного отжига (кальцинации) содержали единственную фазу – анатаз. Для примера на рис. 1 приведена дифрактограмма порошка TiO_2 -0,1 % Со. Все дифракционные максимумы принадлежат анатазу. Фазовый анализ после вакуумного отжига по схеме В1 показал, что фазовый состав не изменился, сохранилась структура анатаза. После термообработки по схеме В2 в порошках TiO_2 -1,6 % Mn наблюдались следовые количества фазы Mn_2TiO_4 . Эта фаза является низкотемпературным антиферромагнетиком, поэтому при низких концентрациях не может оказать значимого влияния на магнитные свойства всего образца и в дальнейшем учитываться не будет. Удельная поверхность всех порошков после кальцинации составила около $150 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует размеру частиц порядка 10 нм. После отжига как по режиму В1, так и по режиму В2 удельная поверхность не изменилась, свидетельствуя о сохранении среднего размера частиц.

Кривые намагничивания порошков TiO_2 -1,6 % Mn в состоянии после кальцинации и вакуумных обработок В1 и В2 приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, добавка 1,6 ат. % Mn приводит к появлению заметной парамагнитной восприимчивости образца – $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ в состоянии после кальцинации (парамагнитная восприимчивость оксида титана составляет порядка $10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$). Такая восприимчивость близка к расчетной для

зарядового состояния Mn^{3+} ($S = 2$). После отжига по схеме В1 величина восприимчивости, определенная из наклона кривой намагничивания в полях больше 4 кЭ становится близка к расчетной для состояния Mn^{2+} . Следует отметить нелинейный характер кривой намагничивания в малых полях. Это может быть признаком появления магнитоупорядоченных областей, магнитный момент которых заметно превышает

магнитный момент одиночных ионов Mn^{2+} или Mn^{3+} . Выпуклый вид кривой намагничивания еще ярче проявляется после отжига по режиму В2. Ферромагнитные кластеры при комнатной температуре, скорее всего, должны находиться в суперпарамагнитном состоянии. Разложение кривой намагничивания с использованием функций Ланжевена дает оценку размера таких кластеров в единицах магнитного момента (рис. 3).

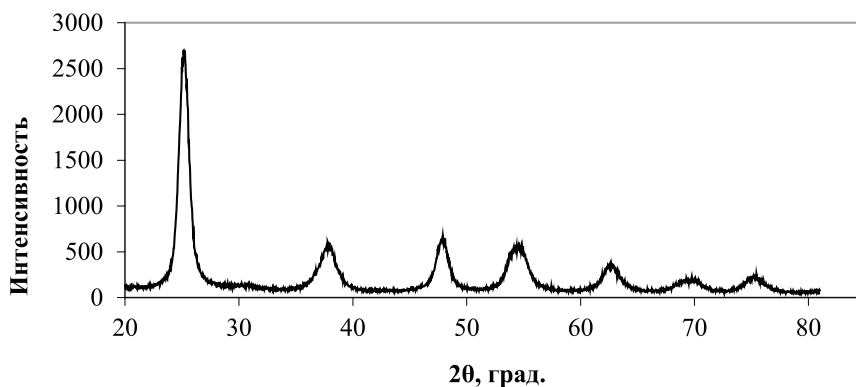


Рис. 1. Дифрактограмма порошка $TiO_2-0,1\% Co$ после кальцинации

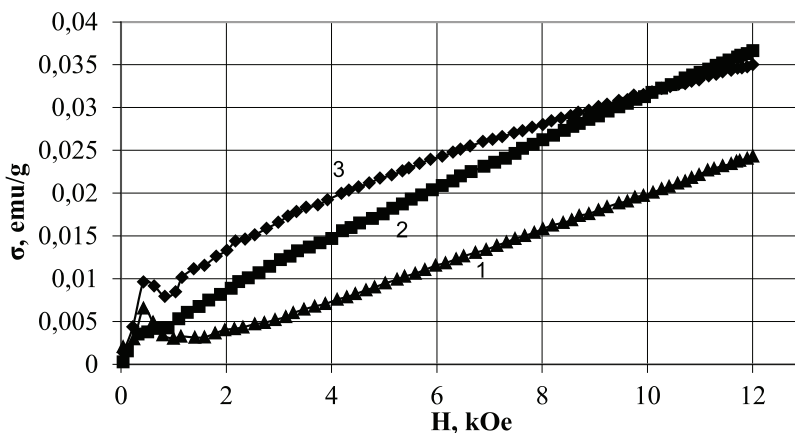


Рис. 2. Кривые намагничивания порошка $TiO_2-1,6\% Mn$ после кальцинации (1), отжига по режиму В1 (2) и отжига по режиму В2 (3)

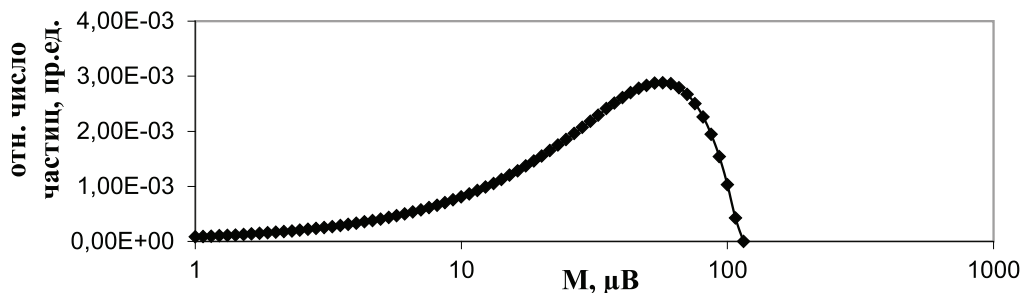


Рис. 3. Распределение размеров упорядоченных областей по величине магнитного момента для образца $TiO_2-1,6\% Mn$ после отжига по схеме В2

Величины магнитных моментов составили порядка 10–100 магнетонов Бора. Если учесть, что в каждой частице оксида титана размером 10 нм содержится порядка 17000 атомов Ti и, соответственно, порядка 270 атомов Mn, чисто номинально существование таких суперпарамагнитных кластеров можно допустить. Суммирование весовых множителей перед каждой функцией в разложении дает полную намагниченность всего образца. В данном случае эта величина составила 0,1 emu/g, что в 50 раз меньше, чем было бы, если бы все ионы марганца были упорядочены внутри частиц ферромагнитным образом, т.е. коллинеарно. Но это приводит к выводу, что в суперпарамагнитные кластеры должно входить (5–6) атомов марганца из содержащихся в каждой частице, что лишено физического смысла. Альтернативой является модель, представляющая собой сумму парамагнетика и ферромагнетика. Действительно, высокополевую часть кривой намагничивания после отжига можно аппроксимировать линейной функцией, близкой к парамагнитной функции $M(H)$ в состоянии после кальцинации. После вычитания парамагнитного вклада мы получим ферромагнитный вклад, составляющий порядка 0,013 emu/g. Такая намагниченность может быть обеспечена всего 0,004% Mn в состоянии Mn^{2+} . Как уже указывалось, в частице размером 10 нм содержится около 270 атомов Mn. Доля атомов марганца, вовлеченных в предполагаемую ферромагнитную фазу, соответствующая 0,004%, составляет менее 1 атома Mn на частицу, что снова лишено смысла. Итак, экспериментально полученная низкая величина ферромагнитного вклада выявляет неадекватность и смешанной модели (ферромагнетик + парамагнетик). Такого рода проблемы характерны не только для наших образцов, но и для многих других, в частности для образцов в цитированной выше работе [1] (как уже указывалось выше, средний момент на атом Mn в этой работе на 2 порядка меньше табличного). Возможным выходом из ситуации была бы модель, в которой атомные моменты марганца упорядочены неколлинеарно (скошенные магнитные структуры). Тогда в упорядоченном состоянии могла бы оказаться гораздо большая доля атомов марганца, но их суммарный магнитный векторный момент может оставаться небольшим. В пользу этого предположения говорит и существенное (на 1/3) снижение парамагнитной восприимчивости после отжига по режиму B2 – именно такая

часть атомов марганца, вероятно, перешла из парамагнитного состояния в магнитоупорядоченное.

Кривые намагничивания порошков $TiO_2-0,1\% Co$ в состоянии после вакуумных обработок B1 и B2 приведены на рис. 4.

Парамагнитная восприимчивость порошков $TiO_2-0,1\% Co$, обусловленная ионами кобальта в состоянии после кальцинации должна была бы составить $8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{г}$. Этот вклад не может быть зафиксирован в наших экспериментах из-за недостаточной чувствительности весов Фарадея, кроме того, он может быть частично скомпенсирован диамагнетизмом воды, сорбирующейся на поверхности частиц при работе в атмосфере воздуха. Поэтому на рис. 4 приведены только кривые намагничивания после вакуумных отжигов по схемам B1 и B2. Как видно из рис. 4, обе эти кривые обнаруживают ферромагнитный вклад, особенно большой после отжига по схеме B2. Величина ферромагнитного вклада для схемы B2 (0,02 emu/g) соответствует 0,01 ат. % ионов Co^{2+} ($S = 3/2$, т.е. $3 \mu_B/\text{ат. Co}$) или 0,017 ат. % Co в металлическом состоянии ($1,7 \mu_B/\text{ат. Co}$). При построении модели магнитной структуры частиц TiO_2-Co в данном случае возникают те же проблемы, что частично обсуждались выше, а именно: а) в каждой частице слишком мало атомов 3d металла для формирования ферромагнитных кластеров в модели прямого обмена и б) величина суммарного магнитного момента на частицу, следующая из результатов измерений существенно (на 1–2 порядка) меньше, чем сумма атомных моментов кобальта частицы TiO_2-Co при данной концентрации. Первую проблему обходят обычно с помощью предположения, что магнитоактивные атомы (в данном случае атомы марганца или кобальта) взаимодействуют через кислородные вакансии, для появления которых и требуется восстановительный отжиг. Вторая проблема (низкий суммарный момент) может быть снята в модели неколлинеарного упорядочения магнитных моментов. Это предположение выглядит достаточно естественным, если учесть, что в неупорядоченной сетке вакансионных узлов и узлов решетки, занятых ионами кобальта или марганца, вполне вероятно возникновение конкурирующих взаимодействий разного знака, что, например, в спиновых стеклах приводит к неколлинеарной ориентации магнитных моментов. Эта же идея изложена в работе [7] при обсуждении природы ферромагнетизма оксида титана со следовыми количествами ферромагнитных элементов.

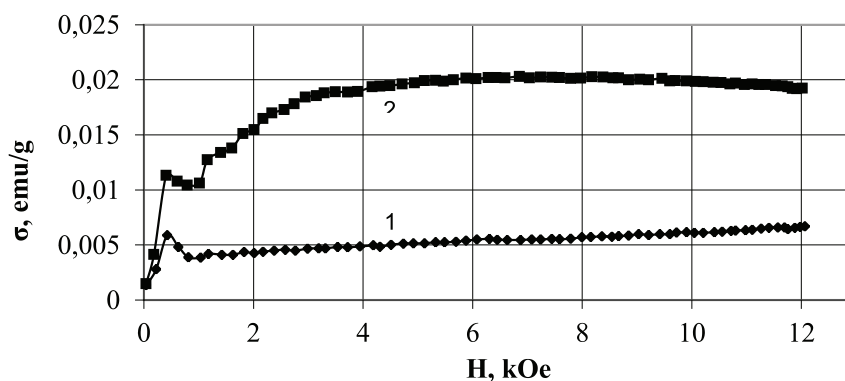


Рис. 4. Кривые намагничивания порошка $TiO_2-0,1\% Co$ после отжига по режиму В1 (1) и отжига по режиму В2 (2)

Отдельно стоит остановиться на различиях в магнитных свойствах порошков после отжигов по схемам В1 и В2. Предварительная сорбция воды, как уже отмечалось выше, может увеличить количество кислородных вакансий при последующем отжиге, а это, в свою очередь, может обеспечить обменное взаимодействие большего числа магнитных допантов – марганца или кобальта – и привести к наблюдаемому увеличению намагниченности образцов после отжига по схеме В2 по сравнению с отжигом по схеме В1.

Выводы

Магнитное поведение порошков TiO_2 , содержащих 1,6% Mn после кальцинации хорошо описывается в модели твердого раствора Mn в TiO_2 при зарядовом состоянии Mn^{3+} ($S = 2$). Отжиг в вакууме приводит к увеличению восприимчивости, которая начинает соответствовать зарядовому состоянию Mn^{2+} ($S = 5/2$). Альтернативным объяснением повышения восприимчивости является предположение о появлении ферромагнитных (суперпарамагнитных) кластеров.

1. В результате предварительного смачивания порошков водой уровень намагниченности после вакуумного отжига повышается, что может быть связано с увеличением количества кислородных вакансий. Этот же факт имеет место и для оксида титана, легированного кобальтом.

2. Низкий уровень намагниченности по сравнению с максимально возможным может быть связан с неколлинеарной ориентацией магнитных моментов в магнитоупорядоченных областях.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Магнит», № 01201463328).

Список литературы

1. Sharma S, Chaudhary S., Kashyap S.C., Sharma S.K. Room temperature ferromagnetism in Mn doped TiO_2 thin films: Electronic structure and Raman investigations // *J. Appl. Phys.* – 2011. – vol. 109. – no. 8.
2. Bhattacharyya S., Pucci A., Zitoun D., Gedanken A. One-pot fabrication and magnetic studies of Mn-doped TiO_2 nanocrystals with an encapsulating carbon layer // *Nanotechnology.* – 2008. – vol. 19, 495711 (8 p).
3. Zhang J., Zhao Z., Wang X., Yu T., Guan J. Increasing the Oxygen Vacancy Density on the TiO_2 Surface by La-Doping for Dye-Sensitized Solar Cells // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – vol. 114, no 43. – P. 18396–18400.
4. Ketteler G., Yamamoto S., Bluhm H., Andersson K., Starr D.E., Ogletree D.F. The Nature of Water Nucleation Sites on TiO_2 (110) Surfaces Revealed by Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – vol. 2, no 110. – P. 8278–8282.
5. Walle L.E., Borg A., Johansson E.M.J., Plogmaker S., Rensmo H., Uvdal P., Sandell A. Mixed dissociative and molecular water adsorption on anatase TiO_2 (101) // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – vol. 115, no 19. – P. 9545–9550.
6. Brookes I.M., Muryn C.A., Thornton G. Imaging Water Dissociation on $TiO_2(110)$ // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – vol. 87, no 26. – P. 266103.
7. Аномальный магнетизм поверхности нанокристаллических оксидов TiO_2 / А.Е. Ермаков [и др.] // *Физика твердого тела.* – 2017. – Т. 59, № 3. – С. 458–471.