

# ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ПОРОШКАХ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

*Р. М. Рахматуллин\*, В. В. Павлов, В. В. Семашко, С. Л. Кораблева*

*Институт физики, Казанский федеральный университет  
420008, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 29 января 2015 г.

Ферромагнетизм при комнатной температуре обнаружен в порошке  $\text{CeO}_2$  с размером зерен приблизительно 35 нм и с небольшим ( $< 0.1$  ат. %) содержанием марганца и железа. Установлено, что в образце  $\text{CeO}_2$  с субмикронным размером кристаллитов, содержащих такую же концентрацию примеси марганца и железа, обнаруженный ферромагнетизм на порядок слабее, чем в случае нанокристаллического образца. Помимо ферромагнетизма, в обоих образцах наблюдаются спектры ЭПР от локализованных парамагнитных центров, концентрация которых меньше 0.01 ат. %. Сравнительный анализ результатов исследованных образцов показывает, что механизм обменно-взаимодействующих F-центров (FCE) не может быть причиной возникновения ферромагнетизма. Этот вывод согласуется с недавно предложенной моделью ферромагнетизма, обусловленного переносом заряда.

DOI: 10.7868/S0044451015080155

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время диоксид церия ( $\text{CeO}_2$ ) является объектом интенсивных исследований различными методами. Это обусловлено перспективностью материалов, синтезируемых на основе  $\text{CeO}_2$ , для применения в качестве катализаторов и твердопливных элементов в энергетике [1–3], модулей солнечных батарей [4], а также для биомедицинских целей [5, 6]. Все многообразие применений основано на уникальных свойствах  $\text{CeO}_2$  поглощать или выделять кислород в зависимости от внешних условий. В чистом  $\text{CeO}_2$  этот процесс связан с изменением степени окисления иона церия между  $\text{Ce}^{4+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  и образованием кислородной вакансии в кристаллической решетке с потерей кислорода или/и его электронов [1].

Недавно открытый ферромагнетизм при комнатной температуре в нанокристаллах и пленках на основе диоксида церия [7] стимулировал новое направление исследований, связанное с возможным применением этих материалов в спинтронике. Природа ферромагнетизма в нанокристаллах  $\text{CeO}_2$  до настоящего времени неясна, в экспериментальных

и теоретических работах приводятся противоречивые результаты. Авторы работы [7] предположили, что ферромагнетизм в нанокристаллах  $\text{CeO}_2$  объясняется обменным взаимодействием неспаренных электронов, захваченных кислородными вакансиями (F<sup>+</sup>-центры). Авторы работы [8] на основании экспериментальных и теоретических исследований предположили, что ферромагнетизм обусловлен взаимодействием точечных дефектов (вакансий церия и кислорода). В работе [9] возникновение ферромагнетизма связывают с повышенной концентрацией ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на поверхностях наночастиц. Теоретические работы на основе расчета функционалов плотности (DFT), например [8–10], также приходят к противоречивым выводам. Общепринятая модель обменно-взаимодействующих F-центров (FCE) является разновидностью модели взаимодействующих магнитных поляронов (ВМП) [11], которая согласно некоторым публикациям [12, 13] не может приводить к ферромагнетизму без привлечения механизмов прямого обменного взаимодействия между ионами. Недавно в работах [14, 15] предложен новый механизм образования ферромагнетизма, основанный на модели переноса заряда (CTF — charge-transfer ferromagnetism), для подтверждения которого необходимы дополнительные эксперименты.

Прогресс в понимании природы ферромагнетизма в нанокристаллах  $\text{CeO}_2$  может быть достигнут

\*E-mail: rrahmat@kpfu.ru

применением комплексных методов исследования, среди которых выделяется метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Этот метод особенно подходит для исследования роли F-центров в формировании ферромагнетизма. В применении к исследованию ферромагнетизма метод ЭПР чаще называют методом электронного магнитного резонанса, который успешно применяется для исследования магнитных наночастиц [16–18]. Недавно методом ЭПР исследован ферромагнетизм в нанокристаллах  $\text{CeO}_2$  с примесью ионов Ni (содержание Ni более 1 %) и Co (содержание Co 5 %) [19, 20]. Ферромагнетизм в чистых или содержащих неконтролируемую примесь парамагнитных ионов порошках  $\text{CeO}_2$  методом ЭПР не исследовался.

В данной работе мы представляем результаты исследования двух номинально чистых порошков  $\text{CeO}_2$ , различающихся размером зерен порошка — нанометровым и субмикронным. В образце с нанометровым размером зерен ( $\approx 35$  нм) обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре, который сравним по величине намагниченности с опубликованными ранее результатами для образцов диоксида церия [7–10]. Цель нашей работы — прояснить природу ферромагнетизма в диоксиде церия с помощью комплексных исследований, включающих в себя методы ЭПР и оптической спектроскопии.

## 2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В предлагаемой работе исследовались промышленные образцы порошков диоксида церия с чистотой 99.9 %. Образцы несколько различались по цвету, образец S1 был светло-серого цвета, образец S2 — белого цвета с желтым оттенком. Содержание примесей редкоземельных металлов и металлов группы железа составляло менее 0.1 wt %. В качестве референтного образца при исследовании спектрально-люминесцентных характеристик использовался монокристалл  $\text{CeO}_2$  с примесью  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  (образец S3).

Структурные характеристики образцов и оценка их размеров были исследованы с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Bruker D8 Advance с применением медного  $K_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) в геометрии Брэгга–Брентано. Скорость сканирования составляла  $0.15^\circ$  в минуту в диапазоне углов  $2\Theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ . Шаг измерений составлял  $0.015^\circ$ .

Элементный анализ образцов проводился с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра «Спектроскан» (Санкт-Петербург).

Намагниченность измерялась при комнатной температуре с помощью вибрационного магнитометра, входящего в состав многофункциональной системы измерения физических свойств веществ PPMS-9 в центре коллективного пользования Казанского университета.

Спектры ЭПР измерялись на спектрометре фирмы Bruker ESP 300, работающем в X-диапазоне частот (9–10 ГГц). Для получения низких температур использовалась система гелиевой продувки Oxford Instrument. При записи спектров применялась стандартная модуляция с частотой 100 КГц.

При регистрации спектров люминесценции в качестве источника излучения возбуждения использовалась четвертая гармоника ( $\lambda_{exc} = 266$  нм) лазера YAG:Nd. Длительность импульса и частота повторения возбуждающего излучения составляли соответственно 15 нс и 10 Гц. Регистрация спектров осуществлялась с помощью спектрометра StellarNet со спектральным разрешением 0.5 нм.

## 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы, представленные на рис. 1, показали, что все образцы имеют кубическую кристаллическую структуру флюорита (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ). Параметр элементарной ячейки  $a$  соответствует макроскопическим кристаллам и составляет  $a = 5.41(1) \text{ \AA}$ . Наличие других фаз не обнаружено. Размеры частиц в порошках определялись согласно уравнению Шеррера

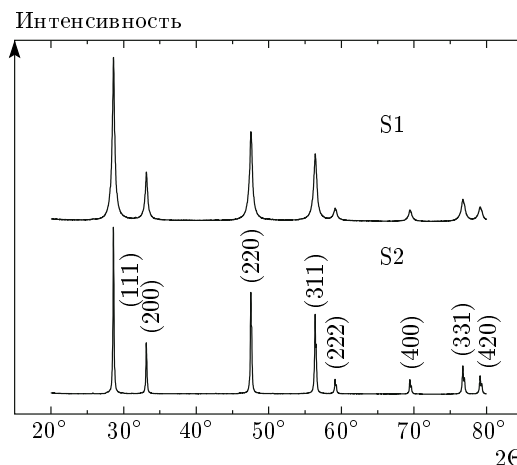


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы исследуемых образцов S1 и S2

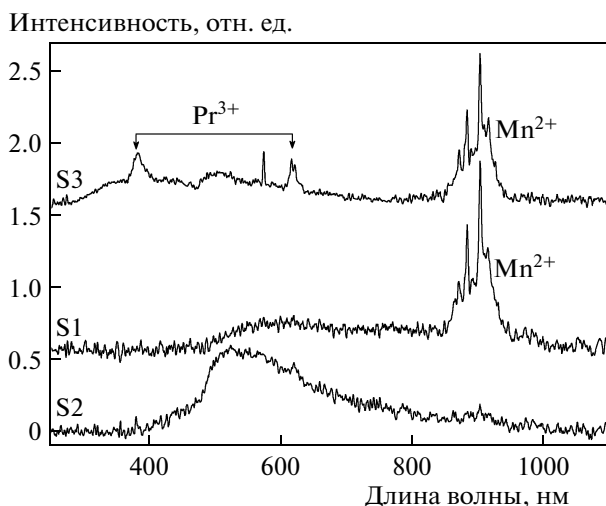


Рис. 2. Спектры люминесценции исследуемых образцов S1, S2 и референтного образца S3;  $T = 300$  К,  $\lambda_{exc} = 266$  нм

$$d = \frac{0.941\lambda}{B \cos \theta_B},$$

где  $d$  — средний размер частицы,  $B$  — ширина на полувысоте дифракционного пика,  $\lambda$  — длина волны  $K_{\alpha}$ -излучения,  $\theta_B$  — угол дифракции рентгеновских лучей. Было установлено, что размер кристаллитов образца S1  $d \approx 35$  нм, образца S2 —  $d \geq 200$  нм.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) образцов показал, что в обоих образцах имеется примесь марганца примерно равной концентрации ( $< 0.1$  wt %). Кроме того, в обоих образцах имеется примесь железа, концентрация которого существенно меньше концентрации марганца, причем в образце S1 его концентрация несколько меньше, чем в образце S2.

На рис. 2 представлены спектры люминесценции образцов S1 и S2 и монокристалла  $\text{CeO}_2$  с примесью ионов  $\text{Mn}^{2+}$  (0.01 ат. %),  $\text{Pr}^{3+}$  (1 ат. %) (образец S3) при возбуждении излучением с длиной волны  $\lambda_{exc} = 266$  нм. Ширина оптической запрещенной зоны для кристалла  $\text{CeO}_2$  составляет около 3.15 эВ [21], поэтому возбуждение на длине волны 266 нм приводит к переходам между валентной зоной, образованной  $2p$ -состояниями  $\text{O}^{2-}$ , и зоной проводимости, сформированной  $4f$ - и  $5d$ -состояниями  $\text{Ce}^{4+}$ .

В результате удается наблюдать люминесценцию, обусловленную рекомбинационными процессами,  $5d$ – $4f$ -люминесценцию ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , а также получается достаточно эффективно возбуждать люминесценцию подавляющего большинства примесных ионов в образцах. Полученный результат хорошо со-

гласуется с результатами исследований люминесценции в нанопорошках и тонких пленках  $\text{CeO}_2$  [22–24]. Как видно из рис. 2, в образцах S1 и S3 обнаруживается интенсивная люминесценция в ближней ИК-области спектра ( $\approx 900$  нм), которая обусловлена оптическими переходами ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . В образце S2 люминесценция ионов  $\text{Mn}^{2+}$  примерно на два порядка меньше по интенсивности. Учитывая, что содержание марганца по данным РФА в образцах S1 и S2 примерно одинаково, различие в спектрах люминесценции, вероятно, обусловлено тем, что в образце S2 марганец преимущественно находится в трехвалентном состоянии. Возможность наличия марганца с разной валентностью в  $\text{CeO}_2$  показана, например, в работе [25].

Результаты измерения намагниченности в зависимости от величины магнитного поля  $B$  для образцов S1 и S2 показаны на рис. 3. В образце S1 (рис. 3а) наблюдается петля гистерезиса. Величина остаточной намагниченности порядка 10 мТл. Таким образом, в этом образце имеется ферромагнетизм, сравнимый по величине с опубликованными данными для образцов  $\text{CeO}_2$  со значительно меньшими размерами зерен порошка [7, 9, 10].

В образце S2 ферромагнетизм на порядок слабее (рис. 3б). В зависимости намагниченности от поля в обоих образцах имеется существенный парамагнитный вклад.

ЭПР-измерения показали наличие парамагнитных примесей в обоих исследуемых образцах. Спектр ЭПР образца S1, зарегистрированный при 80 К, представлен на рис. 4. Интенсивные линии, наблюдаемые в спектре ЭПР, характерны для ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Спектры ЭПР ионов марганца в кристаллах и порошках  $\text{CeO}_2$  исследовались ранее в работах [25–27]. Так, в работе [26] в кристаллах  $\text{CeO}_2$  было обнаружено два типа кубических центров  $\text{Mn}^{2+}$ , которые после отжига образцов в водороде трансформировались в тригональные. Анализ спектра наших образцов выявил, по крайней мере, два типа центров ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Центры обоих типов имеют аксиальную симметрию, кубические центры не обнаруживаются. Параметр сверхтонкой структуры  $A = 262$  МГц. Оценка концентрации парамагнитных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  проведена относительно калибровочного образца с известной концентрацией ионов по методу, описанному в работе [28], и дает  $c \approx 0.01$  ат. %. Таким образом, большая часть ионов марганца не наблюдается в ЭПР, что может быть обусловлено другой валентностью ионов. Наиболее вероятно наличие  $\text{Mn}^{3+}$ , который может иметь в основном состоянии синглет [29]. Это предположе-

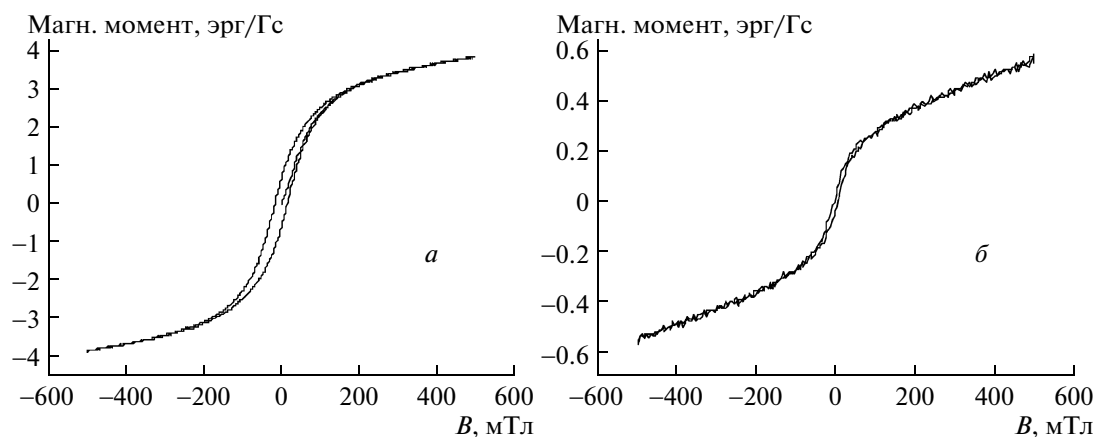


Рис. 3. Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для образцов S1 (а) и S2 (б) с размером зерен порошка соответственно  $d \approx 35$  нм и  $d \geq 200$  нм

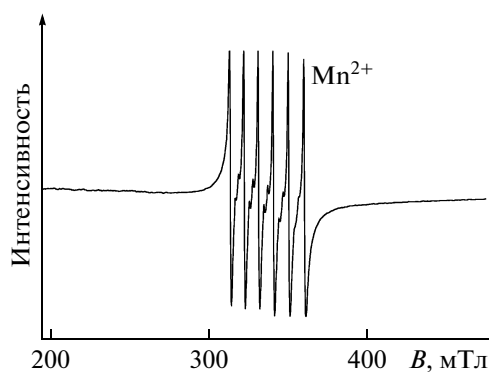


Рис. 4. Спектр ЭПР образца S1 (размер зерен порошка  $d \approx 35$  нм), зарегистрированный при 80 К

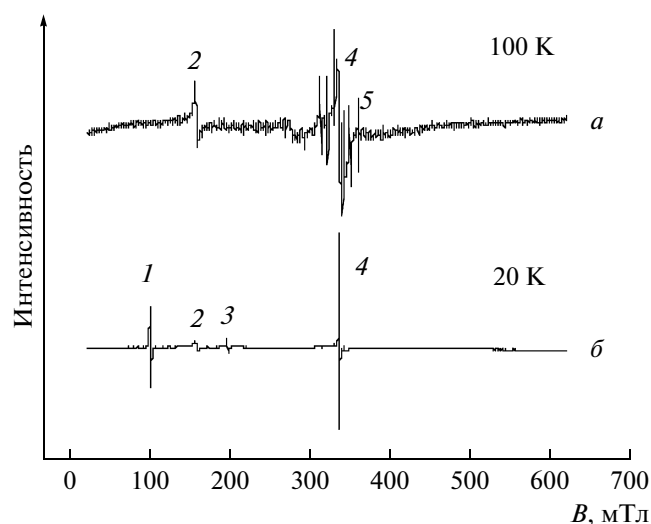


Рис. 5. Спектр ЭПР образца S2 (размер зерен порошка  $d \geq 200$  нм) при температурах 100 К (а) и 20 К (б). 1 —  $g = 6.76$ , кубические центры  $\text{Er}^{3+}$ ; 2 — линия с  $g = 4.28$ ; 3 —  $g = 3.427$ , кубические центры  $\text{Yb}^{3+}$ ; 4 — линия с  $g = 2.003$ ; 5 — линии сверхтонкой структуры  $\text{Mn}^{2+}$

ние согласуется с нашими результатами измерения спектров люминесценции.

Спектр ЭПР образца S2 сложнее, вид спектра существенно меняется при понижении температуры от 300 К до 10 К. Примеры спектров ЭПР при температурах 100 К и 20 К приведены на рис. 5.

Линия 2 спектра на рис. 5а с  $g = 4.28$  может быть приписана ионам  $\text{Fe}^{3+}$ , так как линии с таким  $g$ -фактором часто наблюдаются в стеклах с примесью железа [30]. Эта интерпретация, однако, не согласуется с опубликованными ранее результатами [26, 31]. В порошках  $\text{CeO}_2$  с примесью железа либо спектры ЭПР не наблюдались [31], либо в них были обнаружены только линии с  $g \approx 2$ , имеющие тонкую структуру ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [26]. Поэтому для точной идентификации, необходимы дальнейшие эксперименты. Линия 4 с  $g = 2.003$ , по-видимому, обязана

электронам, локализованным в вакансиях, поскольку эта величина близка к  $g$ -фактору свободного электрона. С повышением температуры эта линия уширяется и не наблюдается при комнатной температуре. Шесть линий 5 характерны для ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . В соответствии с нашей оценкой, концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в образце S2 на два порядка меньше, чем в образце S1. Такая оценка согласуется с данными спектрально-люминесцентных исследований.

При понижении температуры до 20 К дополнительно к линиям 2 и 4 появляются линии 1 от кубических центров  $\text{Er}^{3+}$  ( $g = 6.76$ ) с характерной сверхтонкой структурой от нечетного изотопа  $\text{Er}^{167}$  [32], линия 3 от кубических центров  $\text{Yb}^{3+}$  ( $g = 3.427$ ) [33]. Концентрация редкоземельных ионов  $\text{Er}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  согласно нашим оценкам составляет не более  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Таким образом, результаты ЭПР-исследований показывают существенное различие в содержании  $\text{Mn}^{2+}$  в наноразмерном и субмикронном образцах при равном содержании марганца в обоих образцах. Поскольку величина концентрации  $\text{Mn}^{2+}$  в образце S1 довольно мала, эти ионы не могут быть причиной образования ферромагнетизма.

Этот вывод согласуется с результатами работы [34], в которой исследовались порошки диоксида церия со сравнимой с рассматриваемой нами концентрацией парамагнитной примеси. Однако примесь, включая немагнитную, может приводить к дополнительным дефектам в структуре в виде вакансий [35, 36], при этом больше вакансий возникает на поверхности частиц [36, 37]. В случае захвата электронов вакансиями возникают  $\text{F}^+$ -центры, взаимодействие между которыми согласно модели FCE [11] может приводить к ферромагнетизму. ЭПР локализованных электронов в вакансиях исследован во многих системах и обычно представляет собой линию поглощения с  $g \approx 2$ . В спектре ЭПР образца S1 доминируют линии от  $\text{Mn}^{2+}$ , однако в центре спектра при низких температурах можно обнаружить слабую линию с  $g \approx 2.003$ , которая не наблюдается при комнатной температуре. В образце S2 также наблюдается линия с таким  $g$ -фактором, но значительно более интенсивная. Мы предполагаем, что эти линии относятся к центрам одного типа, а именно к  $\text{F}^+$ -центрам. Уширение этих линий с повышением температуры, по-видимому, связано с локализацией центров вблизи ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Поскольку концентрация  $\text{F}^+$ -центров в образце S1 меньше, чем в образце S2, их влияние на формирование ферромагнетизма не описывается моделью FCE. Наиболее подходящей моделью для объяснения наших результатов является теория, приведенная в работах [14, 15]. В этой модели существенным условием является наличие ионов с переменной валентностью, в качестве которых в  $\text{CeO}_2$  могут быть ионы церия. Согласно теории STF, электроны ионов с переменной валентностью образуют зарядовый резервуар и обладают высокой подвижностью между состояниями, связанными с дефектами [14, 15]. В этом случае времена релаксации могут быть достаточно короткими, что

затрудняет наблюдение линий электронного магнитного резонанса, характерных для ферромагнитных наночастиц, экспериментально наблюдаемых и теоретически описанных, например, в работах [16, 17]. Таким образом, это обстоятельство является существенным аргументом в пользу модели STF.

Полученные результаты также согласуются с предположениями, выдвинутыми на основании расчетов DFT [10], что дефекты на поверхности наночастиц  $\text{CeO}_2$  имеют решающее значение в формировании ферромагнетизма.

#### 4. ВЫВОДЫ

Обнаружен ферромагнетизм при комнатной температуре в порошках диоксида церия с небольшим содержанием парамагнитных примесей. В порошке  $\text{CeO}_2$  с субмикронным размером зерен ( $\geq 200 \text{ нм}$ ) ферромагнетизм существенно слабее, чем в порошке с размером зерен около 35 нм. Наши результаты показывают, что парамагнитная примесь в небольшой концентрации ( $\sim 0.1 \text{ ат. \%}$ ) не оказывает прямого влияния на формирование ферромагнетизма. Существенную роль в ферромагнетизме играют дефекты на поверхности частиц. Из анализа спектров ЭПР сделан вывод, что механизм формирования ферромагнетизма STF, предложенный в работах [14, 15] больше согласуется с полученными результатами, чем модель FCE [11].

Авторы благодарны А. А. Родионову за помощь в ЭПР-измерениях, Н. Г. Ивойлову за рентгенофлуоресцентный анализ образцов, А. Киямову за измерение дифракционных спектров, И. Н. Куркину за полезные обсуждения. Работа выполнена на оборудовании Федерального центра коллективного пользования Казанского федерального университета и частично за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, и субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials*, Imperial College Press, London (2002).

2. J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani, *Catalysis Today* **50**, 285 (1999).
3. E. P. Murray, T. Tsai, and S. A. Barnett, *Nature* **400**, 649 (1999).
4. A. Corma, P. Atienzar, H. Garcia et al., *Nature Mater.* **3**, 394 (2004).
5. M. Das, S. Patil, N. Bhargava et al., *Biomaterials* **28**, 1918 (2007).
6. R. W. Tarnuzzer, J. Colon, S. Patil et al., *Nano Lett.* **5**, 2573 (2005).
7. A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, et al., *Phys. Rev. B* **74**, 161306 (2006).
8. V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, P. Schio et al., *Phys. Rev. B* **80**, 035202 (2009).
9. S.-Y. Chen, C.-H. Tsai, M.-Z. Huang et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 8707 (2012).
10. M. Y. Ge, H. Wang, E. Z. Liu et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 062505 (2008).
11. J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nature Mater.* **4**, 173 (2005).
12. M. J. Calderón and S. Das Sarma, *Ann. Phys.* **322**, 2618 (2007).
13. H. Bednarski, *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 281 (2014).
14. J. M. D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 134012 (2008).
15. J. M. D. Coey, P. Stamenov, R. D. Gunning et al., *New J. Phys.* **12**, 053025 (2010).
16. M. M. Noginov, N. Noginova, O. Amponsah et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, 2228 (2008).
17. N. Noginova, T. Weaver, E. P. Giannelis et al., *Phys. Rev. B* **77**, 014403 (2008).
18. M. Fittipaldi, L. Sorace, A. L. Barra et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 6555 (2009).
19. K. Misra, S. I. Andronenko, M. H. Engelhard et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 07D122 (2008).
20. S. K. Misra, S. I. Andronenko, J. D. Harris et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 6798 (2013).
21. F. Zhang, Q. Jin, and S.-W. Chan, *J. Appl. Phys.* **95**, 4319 (2004).
22. A. H. Morshed, M. E. Moussa, S. M. Bedair et al., *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1647 (1997).
23. G. Fei, L. Guo-Hua, Z. Jian-Hui et al., *Chin. Phys. Lett.* **18**, 443 (2001).
24. A. Masalov, O. Viagin, P. Maksimchuk et al., *J. Lumin.* **145**, 61 (2014).
25. G. Qi and R. T. Yang, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15738 (2004).
26. J. Prohaska, M. Trömel, and H. Rager, *Appl. Magn. Res.* **5**, 387 (1993).
27. R. S. de Biasi and M. L. N. Grillo, *J. Phys. Chem. Sol.* **64**, 1365 (2003).
28. J. P. Wolfe and C. D. Jeffries, *Phys. Rev. B* **4**, 731 (1971).
29. A. Abragam and B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*, Clarendon, Oxford (1970).
30. Я. Г. Клява, *ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел*, Зинатне, Рига (1988), с. 216 [Ya. G. Klyava, *Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy of Disordered Solids*, Zinatne, Riga (1988), p. 216].
31. M. Figaj and K. D. Becker, *Sol. St. Ionics* **141**, 507 (2001).
32. R. M. Rakhmatullin, I. N. Kurkin, V. V. Pavlov et al., *Phys. Stat. Sol. B* **251**, 1545 (2014).
33. Y. Komet, W. Low, and R. C. Linares, *Phys. Lett.* **19**, 473 (1965).
34. Y. Liu, Z. Lockman, A. Aziz et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 165201 (2008).
35. M. D. Krcha and M. J. Janik, *Langmuir* **29**, 10120 (2013).
36. X. Chen, G. Li, Y. Su et al., *Nanotechnology* **20**, 115606 (2009).
37. D. G. Pintos, A. Juan, and B. Irigoyen, *J. Phys. Chem. C* **117**, 18063 (2013).