

МАГНЕТИЗМ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ Cu_2O И TiO_2

*В. И. Соколов**, *А. Е. Ермаков*, *М. А. Уймин*, *А. А. Мысик*, *В. Б. Выходец*,
Т. Е. Куренных, *В. С. Гавико*, *Н. Н. Щеголева*, *Н. Б. Груздев*

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия*

Оптические спектры нанопорошков TiO_2 , Cu_2O , дающие информацию о дефектах в этих материалах, представляют интерес для поиска оптимальных режимов получения ферромагнитных нанокристаллов с температурой Кюри выше комнатной.

PACS: 71.35.Cc, 73.21.-b, 75.75.+a

Полупроводники III–V и II–VI групп, легированные переходными $3d$ -металлами, очень интенсивно исследуются в последние десять лет с целью создания ферромагнитных материалов с температурой Кюри T_C выше комнатной. Наиболее перспективны широкозонные полупроводники GaN:Mn, GaAs:Mn [1]. Для установления ферромагнитного порядка необходимы свободные носители. В последнее время обнаружено, что оксидные полупроводники типа ZnO, TiO_2 , Cu_2O , SnO_2 , легированные $3d$ -элементами, тоже могут быть ферромагнетиками с температурой T_C заметно выше комнатной при концентрации магнитных ионов, значительно меньшей порога перколяции [2–5]. Но свободных носителей в широкозонных оксидных соединениях либо очень мало, либо нет совсем. Как правило, такие соединения получают в виде наноразмерных образований существенно неравновесными методами с большим количеством дефектов, например, вакансий по катионной или анионной (кислородной) подрешетке, а также поверхностных дефектов. Нанокристаллы интересны еще и тем, что в них происходит изменение физических свойств за счет эффекта пространственного квантования. Анализ экспериментальных результатов показывает, что вакансии по кислороду могут играть ключевую роль в формировании магнитного упорядочения в оксидных полупроводниках, легированных $3d$ -элементами. Более того, в нанокристаллах Cu_2O ферромагнитное упорядочение наблюдалось даже без легирования

$3d$ -примесями [6]. Поэтому представляется очень важным исследование дефектов в нанопорошках $\text{Cu}_2\text{O}_{1+x}$ и TiO_{2-x} , имеющих преднамеренно созданные вакансии по кислородной (анионной) подрешетке. В данной работе сделана попытка наблюдения экситонных состояний в оксидах, как дополнительный способ косвенного контроля уровня дефектности. Для этой цели мы предприняли поиск экситонных состояний в нанокристаллах $\text{Cu}_2\text{O}_{1+x}$, полученных существенно неравновесным методом. Монокристаллический Cu_2O имеет развитую систему экситонных состояний, весьма чувствительных к дефектам кристалла [7].

Нанопорошки $\text{Cu}_2\text{O}_{1+x}$ и TiO_{2-x} были получены газофазным методом, при котором расплавленная капля металла (Cu, Ti) обдувается смесью инертного газа и кислорода. Наночастицы оксида металла формируются вблизи испарителя и осаждаются на фильтре без контакта с окружающей средой. Концентрация кислорода контролируется путем ввода необходимого объема кислорода в буферный газ (например, Ar). Толщина осаждаемого слоя зависит от времени осаждения. Размер нанокристаллитов зависит от скорости обдувания и давления газа. Исследовались нанопорошки $\text{Cu}_2\text{O}_{1+x}$ с размером нанокристаллов 90 нм и 15 нм, имеющие соответственно желтый и зеленый цвет. Размеры нанокристаллов определялись непосредственно с помощью электронной микроскопии и по ширине дифракционных пиков. Дефектность оценивалась по данным о составе образцов. Магнитные измерения нанопорошков $\text{Cu}_2\text{O}_{1+x}$ проводились с использованием магнитной

*E-mail: visokolov@imp.uran.ru

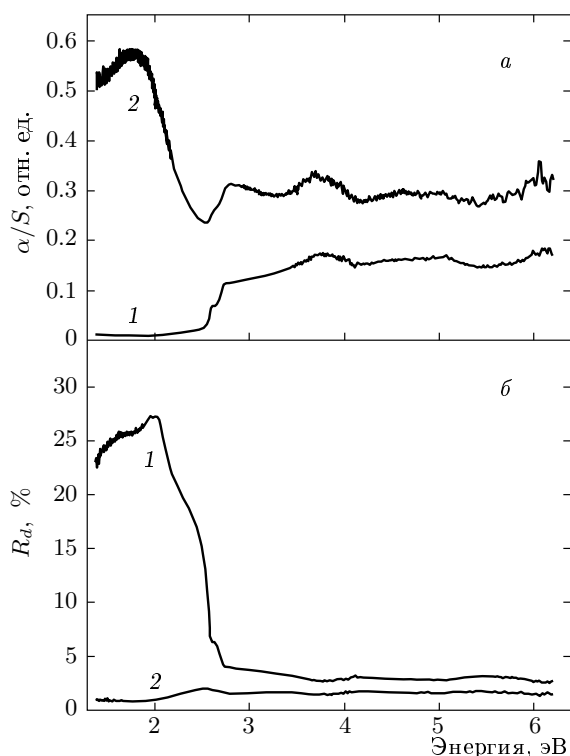


Рис. 1. Спектры поглощательной способности (а) и диффузионного отражения (б) для нанокристаллов Cu_2O размерами 90 нм (1), 15 нм (2)

системы Oxford Instruments. Нанокристаллиты TiO_2 имели размер 15 нм.

Оптические измерения диффузного отражения проводились при комнатной температуре на двойном спектрофотометре Shimadzu UV-2100 в диапазоне 1–6 эВ, спектр пропускания регистрировался на оптической установке с использованием однолучевого спектрометра МДР-3 в диапазоне 1.7–3 эВ при температурах 300 К и 77.3 К.

Измерялись магнитные свойства нелегированных нанопорошков Cu_2O . При низких температурах в ряде случаев наблюдается петля гистерезиса, свидетельствующая о ферромагнитном упорядочении. Предполагается, что оно обусловлено ионами Cu^{2+} (d^9), появившимися в результате дефектов по кислородной подрешетке. В кристалле $\text{TiO}_2:\text{Cu}$ со структурой рутила проявляется ферромагнетизм с точкой Кюри, заметно большей комнатной. Ключевую роль в формировании ферромагнетизма играют вакансии кислорода. Согласно последним теоретическим результатам [5], $3d$ -примеси и вакансии по кислороду образуют комплексы, между которыми и реализуется ферромагнитное взаимодействие.

Из оптических методов исследования нанопорошков наиболее простым и достаточно информатив-

ным является диффузное отражение света. Коэффициент диффузного отражения порошкообразного материала достаточно высок, если поглощение объемного материала слабо и наоборот. Поэтому диффузное отражение дает надежные результаты в спектральных областях слабого поглощения, например, примесного поглощения или начала краевого поглощения. На рис. 1 представлены спектры диффузного отражения и поглощательной способности. Спектр поглощения можно получить из спектра диффузного отражения R_d по формуле Кубелки–Мунка:

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}, \quad (1)$$

где α — поглощение, S — параметр, характеризующий рассеяние света порошком. В спектре диффузного отражения нанопорошка с размером кристаллитов 90 нм в области энергий квантов света, равных 2 эВ, присутствует заметное уменьшение, что соответствует краю основного поглощения монокристалла Cu_2O , видному на рис. 1а. В области междозонных переходов при энергиях квантов света $\hbar\omega$, больших ширины запрещенной зоны E_g , видны широкие пики, соответствующие пикам комбинированной плотности междозонных состояний. Для нанопорошка с размером кристаллитов 15 нм в области энергий, меньших энергии края основного поглощения, величина диффузного отражения мала и характерное уменьшение в области края выражено значительно слабее. Но величина поглощения при энергиях, меньших энергии E_g , очень велика по сравнению с поглощением для нанопорошка 90 нм. Это поглощение имеет примесную природу и мы полагаем, что оно связано с наличием вакансий по кислородной подрешетке.

Обратимся к краю основного поглощения нанопорошка 90 нм, рис. 1а. При $\hbar\omega \approx E_g$ поглощение мало и медленно растет с увеличением $\hbar\omega$. Его заметный рост начинается с величины $\hbar\omega = 2.5$ эВ. В этой области видны две слабые особенности в виде плечей на кривой поглощения. Энергетическое положение плечей и расстояние между ними приблизительно соответствуют экситонным линиям. Они настолько интенсивны, что их очень трудно зарегистрировать в монокристаллических объемных материалах по спектрам поглощения. Поэтому ранее их регистрировали только по спектрам отражения или электроотражения монокристалла Cu_2O [7–9].

Получение наноматериалов открыло новую возможность для наблюдения этих интенсивных экситонных линий, поскольку нанопорошок можно осадить на подложку в виде тонкого слоя толщиной

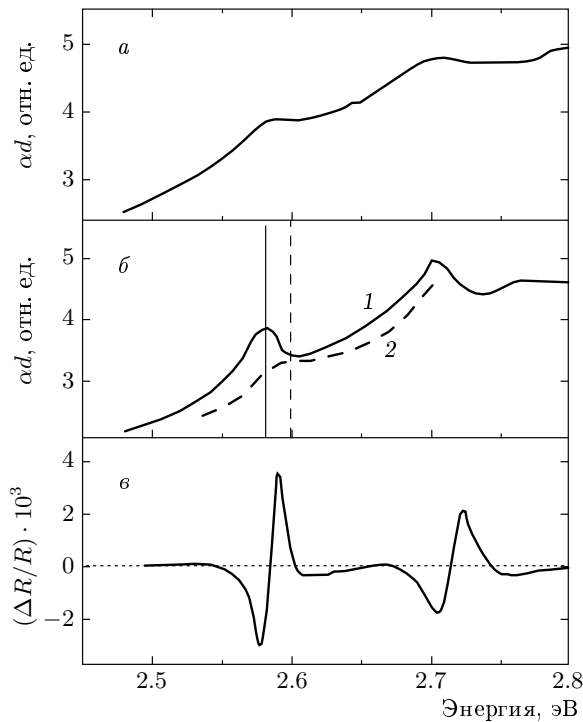


Рис. 2. Спектры поглощения нанокристаллитов Cu_2O : *a* — $T = 300$ К, размер — 90 нм, *б* — $T = 77$ К, размер — 90 нм (1), 15 нм (2). Вертикальные линии показывают положение пика голубой экситонной серии для образцов 1 (сплошная линия) и 2 (штриховая). *в* — спектр электроотражения монокристалла Cu_2O , $T = 85$ К [9]

несколько сотен нанометров. Мы провели измерение спектров поглощения тонких нанопорошковых слоев Cu_2O при комнатной и азотной температурах. Величину поглощения получали по стандартной формуле пропускания света без учета многократных отражений. Результаты представлены на рис. 2. В спектрах оптического поглощения нанокристаллического порошка Cu_2O со средним размером кристаллитов 90 нм наблюдаются хорошо выраженные плечи при комнатной температуре, превращающиеся при 77.3 К в пики поглощения в области энергий 2.581 эВ и 2.701 эВ. Для нанопорошка 15 нм наблюдается только плечо в области первой линии при температуре 77.3 К.

Край основного поглощения Cu_2O формируется запрещенными переходами между валентными подзонами Γ_7^+ , Γ_8^+ и подзоной проводимости Γ_6^+ в области энергий квантов света 2.0–2.3 эВ. Возле этих двух краев поглощения наблюдаются желтая и зеленая экситонные серии при низких температурах $T < 70$ К. При комнатной температуре экситонные пики размываются. В области более высо-

ких энергий наблюдаются еще два края поглощения за счет переходов между валентными подзонами Γ_7^+ , Γ_8^+ и подзоной проводимости Γ_8^- . Эти переходы разрешены, так как они происходят между подзонами с различной четностью. Вблизи начала переходов между этими подзонами возникают голубая и синяя экситонные серии. Пики поглощения этих серий очень интенсивны и проявляются достаточно четко при температуре жидкого азота 77.3 К при энергиях, определяемых соответственно соотношениями $E_n = (2.633 - 0.046/n^2)$ эВ и $E_n = (2.765 - 0.052/n^2)$ эВ [7]. Положение этих пиков хорошо совпадает с экситонными линиями монокристалла Cu_2O , соответствующими голубой и синей экситонным сериям с квантовыми числами $n = 1$ (переходы $\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_8^-$ и $\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_8^-$), наблюдаемыми в спектрах отражения [8] и электроотражения [9]. Энергия связи экситонов составляет 46 мэВ (голубая серия) и 52 мэВ (синяя серия). Поэтому они проявляются при комнатной температуре в виде плечей на спектре поглощения. Энергетическое расстояние между пиками поглощения, равное 120 мэВ, хорошо коррелирует с расстоянием между основными линиями в спектре отражения монокристалла Cu_2O , равным 126 мэВ. Ширина наших линий 18 мэВ и 30 мэВ превышает ширины линий 8 мэВ и 21 мэВ соответственно для голубой и синей серий. Таким образом, у нас есть очень убедительные доводы считать наблюдаемые пики в спектре поглощения нанопорошков с размером кристаллитов 90 нм экситонными линиями. С уменьшением размеров нанокристаллитов Cu_2O до 15 нм пики в спектре изменяются. Пик голубой серии при температуре 77.3 К наблюдается в виде плеча, смещенного приблизительно на 20 мэВ в сторону больших энергий. Прямое наблюдение в нанокристаллических порошках экситонных линий, свойственных монокристаллам, позволяет считать, что кристаллическая структура нанопорошков Cu_2O с размерами приблизительно 90–15 нм достаточно совершенна, как и структура монокристаллов Cu_2O . Сдвиг экситонных линий в сторону высоких энергий на 20 мэВ в нанокристаллах 90 нм значительно меньше сообщаемого сдвига на 500 мэВ [10, 11]. Следовательно эффективный сдвиг края поглощения за счет пространственного квантования в кристаллах с размером 15 нм невелик, что хорошо соответствует общепринятой теоретической формуле, описывающей эффективный сдвиг края поглощения в сторону высоких энергий за счет пространственного квантования для наночастицы с размером a ,

$$E = E_g + n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2\mu a^2,$$

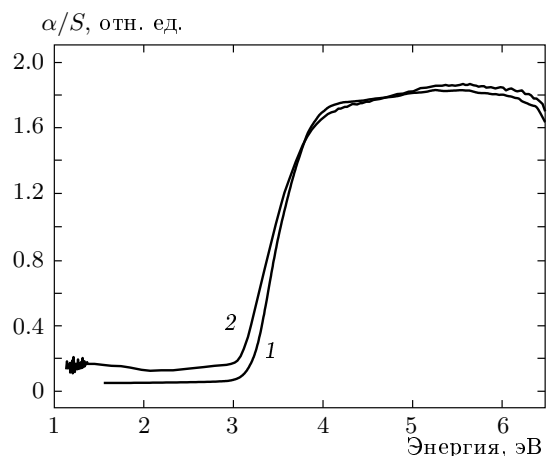


Рис. 3. Спектры поглощательной способности для нанопорошков TiO_2 , размер кристаллитов 15 нм, 1 — образец ST-01, 2 — газофазный образец 1201205

где $\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$ — приведенная эффективная масса. Расчет сдвига по этой формуле с использованием параметров для Cu_2O показывает, что сдвиг края поглощения, а следовательно, и экситонной линии для частицы размером 15 нм очень мал [10]. Заметное уширение экситонных линий в кристаллитах размером 15 нм свидетельствует о возрастании дефектности этих кристаллитов по сравнению с нанокристаллами 90 нм, что коррелирует с ростом примесного поглощения в нанопорошке с размером кристаллитов 15 нм.

Диоксид титана TiO_2 является полиморфным кристаллом и может иметь структуру рутила, анатаза или брукита. Наиболее изучены монокристаллы TiO_2 со структурой рутила. Они имеют ширину запрещенной зоны 3 эВ, и край фундаментального поглощения формируется прямыми запрещенными переходами [12]. В глубине полосы поглощения при энергии 3.8 эВ наблюдается еще один край, обусловленный разрешенными переходами [13]. Принимая это во внимание, можно ожидать, что спектр диффузного отражения TiO_2 (рутила) будет похож в общих чертах на спектр для Cu_2O , т.е. будет иметь плавное уменьшение в области края основного поглощения. Такой спектр наблюдается для коммерческого порошка TiO_2 со средним размером частиц 150 нм [14]. Газофазным методом получается порошок с размером кристаллитов 15 нм в виде смеси рутила и анатаза. Спектр диффузного отражения зависит от выбора параметров выращивания и последующей обработки порошка, например, отжига. На рис. 3 представлена поглощательная способность коммерческого нанопорошка TiO_2 и нанопорошка,

полученного газофазным методом. Видно, что для газофазного нанопорошка TiO_2 при $\hbar\omega < E_g$ поглощение несколько больше по сравнению с коммерческим порошком TiO_2 . Можно думать, что такое различие связано с дефектами. Экситоны мы не обнаружили, но их нет и в монокристалле TiO_2 [12]. Таким образом, диффузное отражение при $\hbar\omega < E_g$ дает информацию о поглощении за счет дефектов в нанопорошке, что, на наш взгляд очень важно. Всесторонний анализ степени совершенства нанопорошка TiO_2 очень труден и поэтому простой и экспрессный метод диффузного отражения в TiO_2 является очень полезной частью дальнейшей работы по поиску наиболее оптимального технологического режима для получения нанопорошков $\text{TiO}_2:\text{Co}$ с T_C выше комнатной.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 07-02-00910-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Pearton, C. R. Abernathy, G. T. Thaler, R. Frazier, F. Ren, A. F. Hebard, Y. D. Park, D. P. Norton, W. Tang, M. Stavola, J. M. Zavada, and R. G. Wilson, *Physica B* **340–342**, 39 (2003).
2. R. Janisch, P. Gopal, and N. Spaldin, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, R657 (2005).
3. J. M. D. Coey, M. Venkatesan, and C. B. Fitzgerald, *Nature Mater.* **4**, 173 (2005).
4. K. R. Kittilsved, V. K. Liu, and D. R. Gamelin, *Nature Mater.* **5**, 291 (2006).
5. K. Kikoin and V. Fleurov, E-print archives, cond-mat/0605242.
6. A. Ye. Yermakov, M. A. Uimin, A. A. Mysik, V. K. Vykhodets, T. E. Kurennykh, V. I. Sokolov, V. S. Gaviko, N. N. Schegoleva, and N. B. Gruzdev, *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2102 (2007).
7. Р. П. Сейсян, *Спектроскопия диамагнитных экситонов*, Наука, Москва (1984), с. 272.
8. Е. Ф. Гросс, *УФН* **76**, 433 (1962).
9. J. L. Deiss and A. Dounois, *Surf. Sci.* **37**, 804 (1973).
10. K. Borgohain, N. Murase, and S. Mahamuni, *J. Appl. Phys.* **92**, 1292 (2002).
11. S. Banerjee and D. Chakravorty, *Europhys. Lett.* **52**, 468 (2000).
12. В. Т. Агемян, А. Ю. Степанов, *ФТТ* **17**, 3676 (1975).
13. M. Cardona and G. Harbeke, *Phys. Rev.* **137**, 1477 (1965).
14. М. М. Михайлов, *Ж. прикл. спектр.* **73**, 73 (2006).