

## Исследование однородности микрокристаллов смешанного состава ZnO–MgO–FeO, полученных золь-гель-методом

© М.Е. Компан, Ю.П. Степанов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: kompan@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 ноября 2013 г.)

Оптическим и рентгенодифракционным методами исследована однородность (концентрационная граница выпадения фазы MgO) в смешанных микрокристаллах ZnO–MgO–FeO, полученных золь-гель-методом. Показано, что более чувствительным методом в данном случае является оптическая спектроскопия. В качестве свидетельства выпадения фазы MgO использовалась линия люминесценции глубокого центра 700 nm, впервые обнаруженная в данной работе. Граница выпадения фазы MgO на основании экспериментальных данных оценена в 4–10%, что является хорошим совпадением с имеющейся теоретической оценкой.

### 1. Введение

Оксид цинка (ZnO) — известный полупроводниковый материал, используемый во многих приложениях [1]. В последнее десятилетие оксид цинка привлек внимание исследователей, как основа для создания полумангнитных полупроводниковых материалов предназначенных для реализации различных устройств спинтроники. Появление магнитных свойств было зафиксировано при легировании основного материала различными переходными металлами — Fe, Mn [2–6]. Для создания полупроводниковых устройств часто требуется управление и другими свойствами материала, в частности, возможность изменения ширины запрещенной зоны. Идеология управления этим параметром развита достаточно давно, при исследовании и создании гетеропереходов: ширина запрещенной зоны изменяется в кристаллах смешанного состава, в твердых растворах. В случае оксида цинка наиболее подходящим компонентом для изменения запрещенной зоны представляется оксид магния (MgO) — также оксид двухвалентного металла с близкими, слабощелочными свойствами. Ширина запрещенной зоны MgO (7.7 eV), существенно выше запрещенной зоны ZnO (3.36 eV), и следует ожидать, что материалы смешанного состава будут обладать большей, чем ZnO, шириной запрещенной зоны. Однако для оценки возможности данного способа необходимо знать предельную растворимость оксида магния в ZnO.

### 2. Исследуемые материалы и экспериментальная техника

В работе использовался золь-гель метод получения образцов исходного и легированного материалов. Выбор метода обуславливался достигаемой уже на промежуточных этапах высокой однородностью материала. Микрокристаллы ZnO были выращены золь-гель-методом [7], с использованием нитратной соли  $Zn(NO_3)_2$

высокой чистоты в качестве стартового материала. В постоянно перемешиваемую смесь лимонной кислоты и исходной соли покапельно добавлялся этилендиамид до достижения  $pH = 5$ . Затем нагревом до  $80^\circ$  продукт переводился в гелеобразное состояние. Дальнейшая сушка и отжиг продукта проводились при медленном нагреве до  $550^\circ$ . Последующий отжиг полученного продукта проводил к росту микрокристаллов. Для получения легированных материалов (Mg, Fe) соответствующие нитратные соли добавлялись в состав исходной смеси. Изучавшаяся серия образцов содержала до 26% магния (здесь и везде далее — концентрация указана в атомных процентах по металлу). Содержание Fe выбиралось относительно низким — единицы процентов, в каждом случае эта величина указана отдельно.

Полученные материалы были исследованы двумя методами — рентгеновской дифракцией и люминесценцией.

Для структурных исследований использовался дифрактометр Rigaku Ultima с излучением  $CuK\alpha$ .

Фотолюминесценция исследовалась с использованием двух техник.

Межзонная люминесценция возбуждалась светом импульсного азотного лазера с длиной волны 337 nm. Спектры регистрировались на спектрометре СДЛ1 с ФЭУ 79 в качестве фотоприемника.

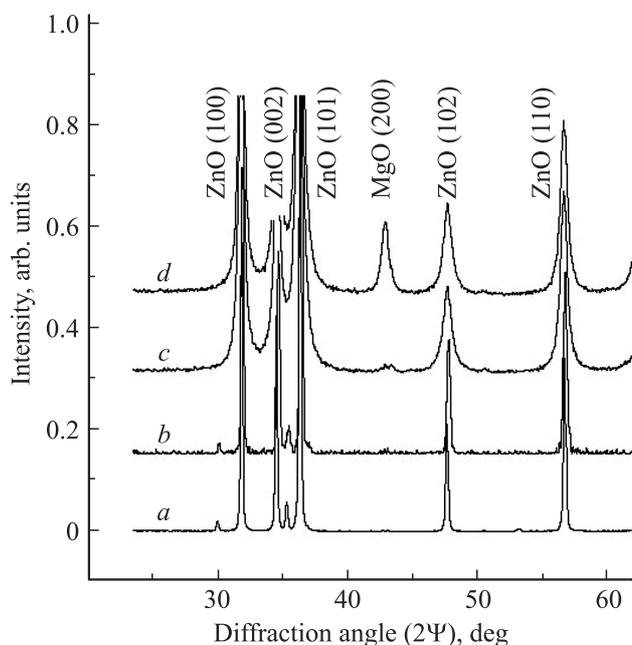
Люминесценция локальных центров эффективно возбуждалась гелий — неоновым лазером с длиной волны 632.8 nm, использовавшимся также для возбуждения спектров рамановского рассеяния. Спектры этой люминесценции регистрировались вместе с линиями неупругого рассеяния в ходе экспериментов по рассеянию света. Критерием для отделения линий люминесценции от линий рассеяния было их постоянное место в спектре (в nm), не зависящее от длины волны света возбуждения. Для обеспечения возможности такого сравнения спектр в необходимой области снимался и с возбуждением аргоновым лазером (488 nm).

Спектры рамановского рассеяния регистрировались с помощью Рамановского микроспектрометра Horiba JY MRS 320 с He–Ne лазером в качестве источника света. Спектральное положение линий корректировалось по линиям свечения газообразного неона. Спектральное разрешение при измерениях составляло  $0.4 \text{ cm}^{-1}$ ; опыты по рассеянию света проводились при комнатной температуре. В спектрах рассеяния регистрировался спектр гексагональной фазы ZnO.

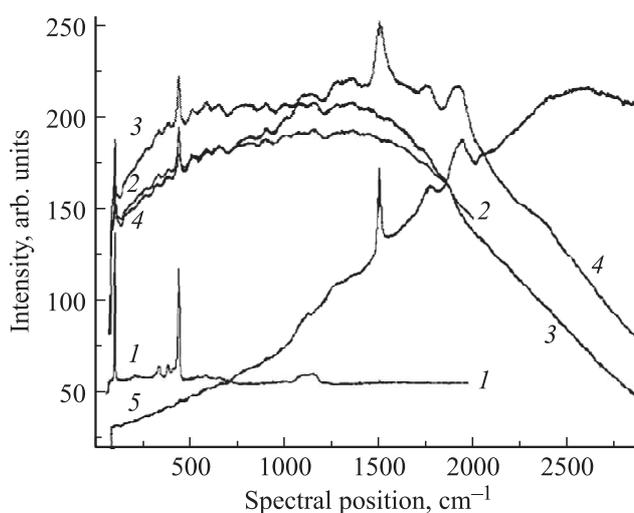
### 3. Результаты экспериментов

Свидетельства выпадения в смешанных микрокристаллах фазы оксида магния были зафиксированы в рентгенодифракционных экспериментах и в спектрах люминесценции локальных центров.

Во всех исследованных случаях дифракционные спектры содержали характерные линии (рефлексы) гексагональной модификации оксида цинка (см. рис. 1). Появление фазы MgO, как и в работе [8], наиболее отчетливо выражалось в появлении рефлекса от плоскости (200) этого кристалла. На рис. 1 отчетливо видно, что в области углов  $42.8^\circ$  в образце с концентрацией 26% является рефлекс MgO {200}, сильный, сравнимый по интенсивности с рефлексами основного материала (ZnO). На спектре образца с 10% MgO соответствующий рефлекс слабый, однако несомненно различим. Наконец, в спектре не легированного материала подобный рефлекс отсутствует.



**Рис. 1.** Спектры дифракции смешанных микрокристаллов ZnO : FeO : MgO с различным содержанием магния в атомных процентах по металлу: *a* — 0%; *b, c* — 10%; *d* — 26%. Содержание железа во всех образцах 4%. *b* — спектр прекурсора (порошка), полученного золь-гель-методом. *c* — спектр прессованного образца, прошедшего отжиг при  $700^\circ\text{C}$ , 10 h.



**Рис. 2.** Комплексные спектры комбинационного рассеяния и флуоресценции, при возбуждении светом с длиной волны  $632.8 \text{ nm}$ . *1* — спектр от не легированных микрокристаллов ZnO. *2* — спектр от микрокристаллов состава  $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}$ . *3* — спектр микрокристаллов состава  $\text{Zn}_{0.97}\text{Fe}_{0.01}\text{Mg}_{0.02}\text{O}$ . *4* — спектр микрокристаллов состава  $\text{Zn}_{0.86}\text{Fe}_{0.04}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ . *5* — для сравнения — спектр образца MgO. Видно сходство групп линий на спектрах *4* и *5* в области  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .

Как упоминалось, свидетельства появления фазы MgO были получены и в оптических экспериментах в спектрах люминесценции локальных центров. Эти спектры были получены в ходе регистрации спектров комбинационного рассеяния легированных микрокристаллов. В качестве индикатора появления MgO мы рассматриваем относительно узкую линию в области  $700 \text{ nm}$  ( $1500 \text{ cm}^{-1}$  при отсчете энергии от линии He–Ne лазера). Группа линий вблизи  $1500 \text{ cm}^{-1}$  была отнесена к люминесценции на основании независимости ее положения от длины волны возбуждения спектра. Эта группа линий наблюдалась в том же абсолютном положении (в nm) и при возбуждении линией  $488 \text{ nm}$  аргонового лазера. Это позволяет идентифицировать эту линию, как линию люминесценции, а не как линию неупругого рассеяния.

Указанная линия  $700 \text{ nm}$  не наблюдалась (или не была различима за люминесцентным фоном широких полос) при возбуждении импульсным ультрафиолетовым лазером с длиной волны  $337 \text{ nm}$ .

Мы приписываем линию  $700 \text{ nm}$  оксиду магния на следующих основаниях: линия отсутствовала в спектрах не легированных или слабо легированных оксидом магния и оксидом железа (4% и менее) исследованных микрокристаллах ZnO (рис. 2, *1, 2*). Эта линия отчетливо проявляется в спектре материала, легированного 10% MgO (рис. 2, *3*) и также хорошо видна в спектре люминесценции материала с высокой концентрацией легирования (26%) и в чистых образцах оксида магния различного происхождения (рис. 2, кривые *4, 5*).

**Таблица 1.** Положения основных компонент группы линий в области  $1000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$  (верхняя строка — положения компонент (обозначения компонент на рис. 3) отсчитаны от линии возбуждения  $632.8\text{ nm}$  (в  $\text{cm}^{-1}$ )), нижняя — отсчитаны от основной линии группы

$D'$	$C'$	$B'$	$A'$	0	A	B	C	D
965.7	1097.3	1252.9	—	1498.3	1609.0	1764.6	1932.2	2033.9
−523.6	−392.0	−236.4	—	0	119.7	275.3	442.9	544.6

В условиях нашего эксперимента линия  $700\text{ nm}$  с минимальными отличиями наблюдалась в микрокристаллическом препарате MgO фирмы Aldrich; в препарате MgO „Союзреактив“ марки ХЧ (химически чистый); в монокристаллических пластинках MgO, как на поверхности, так и на свежем сколе.

Подобная проверка возможности наблюдать линию в отличающихся образцах MgO в нашем случае была необходима, потому что спектральное положение линии  $700\text{ nm}$  далеко от края поглощения MgO, и отдельное наблюдение такой линии само по себе не может служить доказательством присутствия оксида магния. Несколько дальше мы остановимся на анализе природы этой линии.

По совокупности наблюдений мы считаем, что линия  $700\text{ nm}$  может служить индикатором наличия MgO в исследованной группе материалов, и появление этой линии в спектре можно считать доказательством выпадения этого оксида из легированного материала ZnO : MgO : Fe или ZnO : MgO. На основе экспериментальных наблюдений мы можем констатировать, что порог выпадения MgO из легированного ZnO находится в области  $4\text{--}10\%$ , что близко к теоретически рассчитанному пределу  $4\%$  [9]. Влияния дополнительного

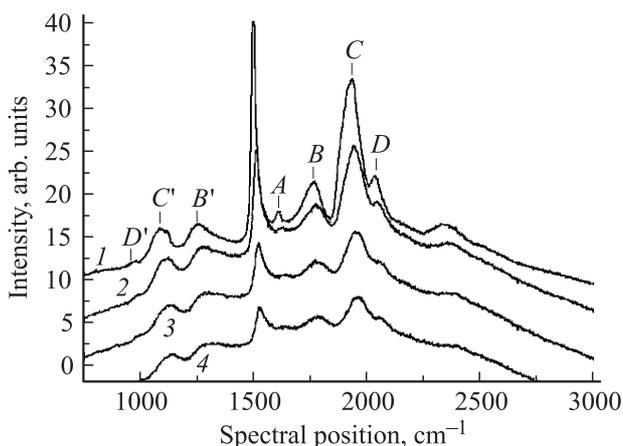
легирования оксидом двухвалентного железа в низких концентрациях (до  $4\%$ ) на порог однородности по MgO обнаружено не было.

Нами не было найдено сообщений о наблюдении линии  $700\text{ nm}$  в спектрах MgO или других материалов. Однако ее спектральное положение и форма линии позволяют сделать определенные выводы о ее природе.

Линия  $700\text{ nm}$  лежит на  $5\text{ eV}$  ниже края поглощения в оксиде магния. Уже одно это позволяет интерпретировать ее как линию одного из локальных центров, характерных для этого материала. Подчеркнем — линию не собственно оксида магния, как можно было бы считать в случае обнаружения краевого излучения с энергией, соответствующей ширине запрещенной зоны, но линия излучения типичного для MgO глубокого центра. Наблюдение этой линии в спектрах различных типов отличающихся образцов MgO позволяет считать, что центр характерен для MgO.

Линия  $700\text{ nm}$  очень узкая, сравнимая по ширине с линиями комбинационного рассеяния. Наиболее вероятная природа такой линии — переход между основным и возбужденным состоянием одного и того же центра, т.е. так называемый внутрицентральный переход. Некоторые детали наблюдаемых спектров находятся в согласии с таким предположением. Например, из спектров видно, что линия  $700\text{ nm}$  в монокристалле MgO существенно уже, чем линия в легированных магнием кристаллах ZnO. Также эта линия изменяет свое положение с температурой (см. рис. 4), смещаясь в длинноволновую сторону при нагреве материала, что типично для линий люминесценции в полупроводниковых материалах.

Очень интересен профиль этой линии. Во всех случаях линия  $700\text{ nm}$  наблюдается не изолированно, а в окружении нескольких более широких полос — спутников. Примечательно, что полосы расположены симметрично в стоксовой и антистоксовой областях относительно центральной линии. Симметричное расположение полос позволяет предположить, что это, возможно, фоновые повторения центральной линии группы ( $700\text{ nm}$ ). Однако более детальное рассмотрение обнаруживает, что строгой симметрии в линиях-спутниках нет. Например, в спектре нет полосы, симметричной с антистоксовой стороны к линии  $705\text{ nm}$ . Более того, несмотря на кажущуюся симметрию стоксовых и антистоксовых полос (например, пара полос с характерными срезанными вершинами в  $680$  и  $720\text{ nm}$ ) строгая симметрия в их положениях отсутствует. В табл. 1 представлены положения



**Рис. 3.** Спектры люминесценции микрокристаллов состава  $\text{Zn}_{0.86}\text{Fe}_{0.04}\text{Mg}_{0.10}$  в области  $700\text{ nm}$ : группа линий глубокого центра для различных температур образца. 1 —  $18^\circ\text{C}$ , 2 —  $80^\circ\text{C}$ , 3 —  $125^\circ\text{C}$ , 4 —  $155^\circ\text{C}$ . Спектральное положение полос отсчитано от линии возбуждающего лазера  $632.8\text{ nm}$ . Буквами на спектрах обозначены предполагаемые парные компоненты дублетов.

**Таблица 2.** Параметры дублетов компонент в группе линий 1000–2500  $\text{cm}^{-1}$  (положения отсчитаны от основной линии группы,  $\text{cm}^{-1}$ )

	$A-A'$	$B-B'$	$C-C'$	$D-D'$
Центр дублета	Парная линия	38.9	50.9	21.0
Расщепление дублета	в спектре отсутствует	255.85	417.45	534.1

компонент (при комнатной температуре), отсчитанные в обратных сантиметрах. В первой строке таблицы — положения полос отсчитаны от энергии возбуждающего He–Ne лазера, во второй строке — от центральной полосы группы.

В табл. 2 приводятся величины положения центра визуально подобранного дублета и полурастояние в такой паре.

Величины в нижней строке второй таблице должны бы соответствовать энергиям колебаний, образующих фонные повторения. Диапазон величин соответствует типичным энергиям фононов, однако совпадения с энергиями фононов оксида магния не наблюдается. Это должно означать, что колебания решетки в окрестности центра отличаются от фононов исходной решетки, т.е. повторения соответствуют локальным колебаниям решетки вблизи люминесцирующего центра.

В целом, отличие наблюдаемых величин от соответствующих значений 0 простой модели свидетельствует о сложной природе центра и его взаимодействии с решеткой.

#### 4. Выводы

Таким образом, в работе исследована однородность микрокристаллов ZnO с добавками MgO и FeO, полученных золь-гель-методом. В ходе исследования обнаружена узкая линия люминесценции глубокого центра с длиной волны в окрестности 700 nm. Линия не описана в работах других исследователей, что, по-видимому, обусловлено ее малой интенсивностью и специфическими условиями возбуждения, которые были реализованы в наших экспериментах. Проверка показала наличие аналогичной линии в порошках и монокристаллах MgO различного качества и различных производителей. Благодаря малой ширине линия 700 nm хорошо заметна на фоне других полос в спектре, что делает ее хорошим диагностическим признаком на присутствие MgO. Наличие в спектре специфических линий — фонных повторений линии 700 nm, энергия которых не совпадает с характерными энергиями фононов ни в MgO, ни в ZnO, подтверждает интерпретацию линии 700 nm как линии глубокого центра, поскольку локальные колебания решетки в окрестности такого центра могут отличаться от колебаний решетки кристалла.

Использование линии 700 nm. в качестве диагностического признака позволило определить порог выпадения фазы MgO в микрокристаллах ZnO. По нашим данным концентрационный порог лежит в области 4–10%. Полученная величина порога хорошо совпадает с теоретической оценкой порога в 4%, полученной из термодинамических соображений [9]. Близкая величина порога была определена по проведенным рентгеноструктурным исследованиям, однако по наблюдавшемуся отношению сигнал/шум в спектрах можно сделать вывод, что использовавшийся оптический метод обеспечивает большую чувствительность. Также в экспериментах не было обнаружено влияния солегирования окисью железа в малых концентрациях на величину определявшегося порога выпадения фаз.

Авторы благодарны В.Ф. Сапеге за проведение измерений с возбуждением светом аргонового лазера, и И. Ойала (Университет г. Турку) — за проведение рентгеноструктурных измерений.

#### Список литературы

- [1] H. Morkoc, U. Usgur. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Willey-VCH verlag GMBH, Weinheim (2009) 555 p.
- [2] A. Che Mofor, A. El-Shaer, A. Bakin, A. Waag. App. Phys. Lett. **87**, 062 501 (2005).
- [3] P. Sharma, A. Gupta, F.J. Owens, A. Inoue, K.V. Rao. J. Magn. Mater. **28**, 115 (2004).
- [4] M. Izaki, A. Takino, A. Tasaka, Y. Matsumura. Trans.Mater. Res. Soc. Jpn **28**, 2, 369 (2003).
- [5] T. Shinagawa, M. Izaki, H. Inui, K. Murase, Y. Awakura. Chem. Mater. **18**, 763 (2006).
- [6] M. Romcevic, R. Kostic, M. Romcevic, B. Hadzic, I. Kurylczyn-Kudelska, W. Dobrovolski, U. Narkiewicz, D. Siebera. Acta Phys. Polonica A **114**, 5, 1323 (2008).
- [7] R. Laiho, D.S. Poloskin, Yu.P. Stepanov, M.P. Vlasenko, L.S.A. Vlasenko, V.S. Zakhvalinski. J. Appl. Phys. **106**, 013 712 (2009).
- [8] M. Caglar, J. Wu, K. Li, Ya. Caglar, S. Ilcan, D. Xue. Mater. Res. Bull. **45**, i.3, 284 (2010).
- [9] Физика соединений  $A^{II}B^{IV}$  / Под ред. А.Н. Георгобани, М.К. Шейнкмана. Наука, М. (1986). 320 с.