

Co 掺杂纳米 ZnO 微结构的正电子湮没研究*

祁宁 王元为 王栋 王丹丹 陈志权†

(武汉大学物理科学与技术学院核固体物理湖北省重点实验室, 武汉 430072)

(2010年11月29日收到;2011年1月4日收到修改稿)

利用正电子湮没技术研究了 10 at. % Co 掺杂的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 纳米复合物中退火对缺陷的影响. 利用 X 射线衍射 (XRD) 测量了 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 纳米复合物的结构和晶粒尺寸. 随着退火温度升高, Co_3O_4 相逐步消失, ZnO 晶粒尺寸也有显著增加. 经过 1000 °C 以上退火后, Co_3O_4 相完全消失, 并出现了 CoO 的岩盐结构. 正电子湮没寿命测量显示出 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 纳米复合物中存在大量的 Zn 空位和空位团. 这些空位缺陷可能存在于纳米复合物的界面区域. 当退火温度达到 700 °C 后 Zn 空位开始恢复, 空位团也开始收缩. 900 °C 以上退火后, 所有空位缺陷基本消失, 正电子寿命接近 ZnO 完整晶格中的体相寿命值. 符合多普勒展宽谱测量也显示 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ 纳米复合物经过 900 °C 以上退火后电子动量分布与单晶 ZnO 基本一致, 表明界面缺陷经过退火后得到消除.

关键词: ZnO, 界面缺陷, 正电子湮没

PACS: 78.70.Bj, 61.72.jd, 71.55.-i, 71.55.Gs

1. 引言

稀磁半导体材料由于同时具有电子的自旋和电荷属性并且有着优良的磁、磁电以及磁光性能, 能广泛应用于自旋电子器件的制作, 如自旋阀晶体管, 自旋发光二极管, 非易失性存储器, 逻辑器件, 气敏传感器, 光频隔离器以及超快光学开关等器件等^[1,2]. 2000年 Dietl^[3] 从理论上预言了掺杂 ZnO 具有室温铁磁性, 这使得过渡金属掺杂的 ZnO 成为目前最有应用前景的稀磁半导体候选材料之一.

虽然已经有很多研究小组通过不同的方法获得了具有室温铁磁性的 ZnO 基稀磁半导体^[4-7], 但还存在几个基本问题有待解决, 其中最重要的就是铁磁性的来源究竟是什么. 目前有大量研究表明 ZnO 中的点缺陷与其磁学性能有非常密切的关系, 可以增强过渡金属掺杂 ZnO 的铁磁性^[8-10], 甚至能够在未掺杂的 ZnO 中通过缺陷产生本征铁磁性^[11-13]. 因此系统研究 ZnO 基稀磁半导体的磁性与缺陷的关系有助于理解磁性来源的问题. 而解决这一问题的关键在于用合适的实验手段对材料的微观结构进行细致分析. 正电子湮没谱学是研究原子尺度缺陷的灵敏探针. 利用正电子湮没研究 ZnO

中的缺陷已有报道^[14-18]. 本文中我们选用了固相反应法来制备 Co 掺杂的 ZnO 纳米复合物, 并利用正电子湮没测量, 结合 XRD 实验, 对退火态的 Co 掺杂 ZnO 的微结构进行了研究.

2. 实验

采用固相反应法制备的 Co 掺杂的 ZnO 纳米复合物中 Co 的原子比为 10at. %. 所用 ZnO 纳米粉采购自南京海泰纳米材料有限公司, 纯度高于 99.7%, 颗粒直径大约 30 nm. 按相应比例称量 Co_3O_4 与 ZnO 纳米粉, 倒入研钵加入适量的无水乙醇混合手动研磨 2 h 后, 将混合粉末以恒定压强 6 MPa 压片. 所得样品直径约 15 mm, 厚 1—2 mm, 分别在真空管式炉温度 200, 400, 600, 700, 900, 1000 和 1200 °C 下退火 1 h. 整个退火过程在空气中进行.

利用 Bruker 公司的 X 射线衍射仪 (D8 Advance) 测试了上述实验样品, 选取的 2θ 扫描范围为 30° — 70° , 使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 分析所用到的 X 射线为 $\text{CuK}\alpha_1$ 射线, 其波长 $\lambda = 0.1540598$ nm. 衍射仪管压管流分别为 40 kV 和 40 mA, 步长为 0.01° , 扫描速度 $6^\circ/\text{min}$.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10875088, 11075120) 和国家自然科学基金国家基础科学人才培养基金 (批准号: J0830310) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: chenzzq@whu.edu.cn

正电子寿命通过快-快符合寿命谱仪进行测量. 正电子源是由液态²²NaCl 沉积在厚约 3 μm 的 Ni 膜形成,源强约 50 μCi. 正电子寿命谱仪的时间分辨率约为 280 ps,每个寿命谱的总计数 10⁶,计数率约为 220 s⁻¹,用 PATFIT 程序包对寿命谱进行多指数拟合. 符合多普勒展宽谱采用两个高纯度锗探测器进行测量,它们在 1.33 MeV 的能量分辨率分别为 1.7 keV 和 1.64 keV. 探头与样品置于同一条直线,两探头相距 20 cm. *S* 和 *W* 参数是描述湮没光子能谱谱形的参数. 定义 511 keV 能峰附近中心区域的计数与全能峰总计数的比值为 *S* 参数,反映的是材料中低动量电子的信息;定义位于谱的两翼部分计数与全能峰总计数的比值为 *W* 参数,其可以给出材料中高动量电子的信息. 符合多普勒展宽谱总计数不低于 10⁶,计数率约 65 s⁻¹.

3. 结果讨论

3.1. XRD 测量及分析

图 1 为 10at. % Co 掺杂的 Co₃O₄/ZnO 纳米复合物在 100,400,700 °C 以及 1000 °C 退火后的 X 射线衍射谱图. 图中各衍射峰对应的物相已用不同符号标出. 对于 100 °C 下退火后的样品,观察到了 ZnO 六角纤锌矿结构(JCPDS Card No. 36-1451) 以及 Co₃O₄ 尖晶石结构(JCPDS Card No. 42-1467) 的衍射峰. 退火温度升至 400,700 °C 后,没有观察到其他衍射峰. 但由于 ZnCo₂O₄ 与 Co₃O₄ 有着非常类似的尖晶石结构,我们很难从 XRD 谱图断定是否有新的尖晶石形成^[19]. 当退火温度到达 1000 °C 后,观察到 CoO 岩盐结构(JCPDS Card No. 43-1004) 的衍射峰,而 Co₃O₄ 尖晶石结构的衍射峰消失. 这表明 Co 已经在高温处理后部分占据 ZnO 晶格,并在 ZnO 中的溶解度达到饱和,剩余的 Co 形成了 CoO^[19].

此外,随着退火温度的升高,ZnO 六角纤锌矿相的衍射峰强度增加半高宽减小,说明了晶粒尺寸在发生变化. 通过德拜-谢乐(Debye-Scherrer)公式可以估算出 ZnO 平均晶粒尺寸随退火温度变化的关系,如表 1 所示. 不断升高的退火温度使得样品内的晶粒增大. 从表中可以看出,在退火温度超过 400 °C 后,晶粒开始明显生长;当退火温度达到 700 °C 后,晶粒生长迅速. 对于退火温度不超过 400 °C 的样品,其晶粒尺寸保持在 25 nm 左右. 随着退火温

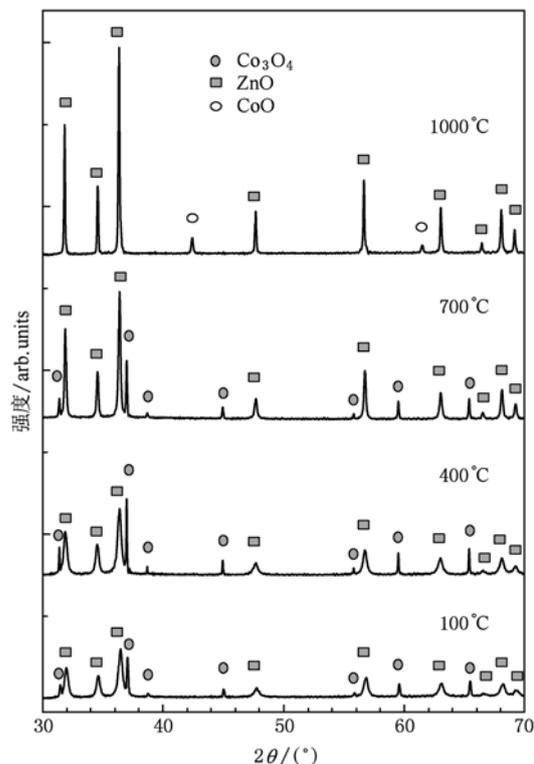


图 1 不同退火温度下样品的 XRD 谱图

度升高到 1000 °C,晶粒尺寸增大到 165 nm.

表 1 不同退火温度下样品的晶粒尺寸

退火温度/°C	100	400	700	1000
晶粒尺寸/nm	22.7	26.1	59.4	165.0

3.2. 正电子寿命测量及分析

我们测量了 10at. % Co 掺杂的 Co₃O₄/ZnO 纳米复合物在不同温度退火后的正电子寿命谱,同时还测量了水热法生长的 ZnO 单晶标准样品作为参考. PATFIT 程序多指数拟合的寿命结果显示,ZnO 单晶标准样品只有一个寿命分量,约为 183 ps. 这与以前我们测量的水热法生长的 ZnO 单晶中正电子体寿命基本一致^[14]. 对于常温 Co₃O₄/ZnO 纳米复合物,正电子寿命谱经过解析后可以得到两个寿命分量,其中短寿命分量 τ_1 约为 201 ps;长寿命分量 τ_2 约为 370 ps. τ_1 明显大于正电子在 ZnO 中的体寿命,表明短寿命分量对应着一部分正电子在完整晶格湮没,还有部分在空位型缺陷处湮没. 由于 ZnO 中的 O 空位对于正电子而言不是有效的俘获中心^[14-16]. 因此正电子可能主要被 Zn 空位(V_{Zn})俘获. 这些 V_{Zn} 可能存在于 ZnO 晶粒内部或者晶粒

间的界面区域. 正电子在 V_{zn} 的湮没寿命约为 230 ps^[15]. 因此推测 τ_1 为正电子在自由态及 V_{zn} 俘获态湮没的平均寿命值. 对于较长寿命分量 τ_2 , 其明显要长于 ZnO 中 V_{zn} 的寿命值. 由于正电子在 ZnO 中的体寿命 $\tau_b = 181$ ps^[14], 依据正电子在半导体湮没的一般规律, 因为 $\tau_2/\tau_b \approx 2.1$, 所以 τ_2 对应的是正电子在 ZnO 中空位团的寿命值. 根据文献中理论计算的结果^[17] 可知空位团尺寸为 $V_8(4-V_{zn}V_0)$. 这些空位团应该位于样品的表面界面区域. 在以往的研究中我们曾在 ZnO 纳米晶中观察到长达 50 ns 的长寿命成分^[20], 对应正电子素在大孔洞中的湮没寿命, 且主要是 3γ 形式的自湮没. 但在本文中并没有观察到此寿命分量. 这可能是因为本工作中采用了较强的正电子放射源, 因此寿命谱仪的能量窗口选取比较窄, 忽略了长寿命的正电子素 3γ 湮没.

图 2 示出的是经过不同退火温度后 Co_3O_4/ZnO 纳米复合物中正电子寿命 τ_1, τ_2 和其对应的强度 I_1, I_2 的变化. 如图 2(a) 所示, 在 200 到 600 °C 退火后 τ_1 基本不变, 稳定在 201 ps 左右, 随着退火温度继续升高, τ_1 开始减少, 到 900 °C 时降至约 185 ps, 其后退火温度再升高, τ_1 保持稳定. 由此可以推断 V_{zn} 在退火温度达到 700 °C 后才开始恢复, 直到 900 °C 至 1000 °C 时 V_{zn} 才基本消失.

对于第二寿命分量 τ_2 , 在 100 到 700 °C 退火后, 随退火温度升高逐渐降低, 但降低的幅度不大, 这说明空位团的平均尺寸开始缩小, 大的空位团开始塌缩. 与此对应的强度 I_2 如图 2(b) 所示, 同样在 600 °C 左右迅速降低, 进一步证明了空位团正在恢复. 当退火温度达到 900 °C 时, τ_2 迅速减少至 185 ps, 且此时从寿命谱中只能分解出单寿命分量, 并且随着退火温度进一步升高不再发生变化, 充分说明了样品中的空位团已经被退火消除了.

正电子寿命 τ_1 及 τ_2 随退火温度的变化也有可能晶粒增大的结果. 考虑到正电子在 ZnO 晶体中扩散长度大约为 50 nm^[21,22]. 在低温退火时, ZnO 样品中晶粒直径小于 50 nm, 因此绝大部分正电子都在晶粒的边界和界面处湮没. 当退火温度达到 700 °C 时, 晶粒直径增加到 60 nm, 比正电子扩散长度要大, 会导致正电子主要在晶体内部发生自由湮没, 减少了正电子被缺陷俘获的概率. 但值得注意的是, 即使经过 1000 °C 高温退火后, ZnO 的粒径增大至 165 nm 左右, 此时界面成分比例仍比较大, 考虑到正电子有达 50 nm 的扩散长度, 只要界面存在

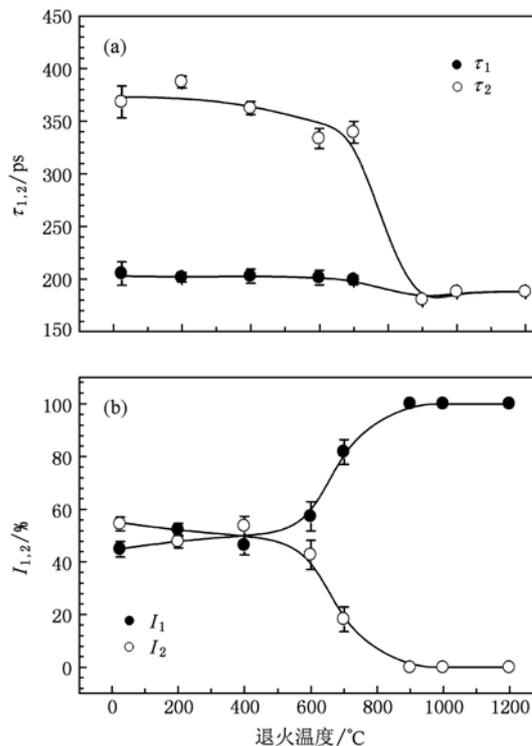


图 2 不同退火温度下样品的 e^+ 寿命参数 (a) τ_1, τ_2 随退火温度变化; (b) I_1, I_2 随退火温度变化

缺陷, 就会有大量正电子扩散至界面并被界面缺陷俘获. 因此, τ_1 及 τ_2 的降低应主要归因于缺陷的恢复.

3.3. 多普勒展宽测量及分析

图 3 给出了不同温度下退火后样品的多普勒展宽 S 参数及 W 参数变化. 从图中可以看出, 在 400 °C 退火温度以前, 样品 S, W 参数基本不变, 说明在这一阶段缺陷保持稳定, 正电子被缺陷所俘获, 与低动量电子湮没的概率没有明显变化. 当退火温度处于 400 到 900 °C 间时, 可以看到随着退火温度逐渐升高, S 参数逐渐减小, W 参数逐渐增大, 结合寿命谱分析, 这是由于 Zn 空位开始恢复, 空位团逐渐收缩直至消失, 从而导致正电子与低动量电子发生湮没的概率降低所造成的. 当退火温度高于 900 °C, S 参数、 W 参数保持不变也说明了此时样品中空位型缺陷已经基本被清除.

图 4 给出了不同退火温度后的 S 参数与 W 参数对应的变化曲线 ($S-W$ 图). 可以明显看出, 所有数据点基本分布在一条直线上, 这说明在退火过程中缺陷的种类没有发生改变, 仅是缺陷浓度发生了

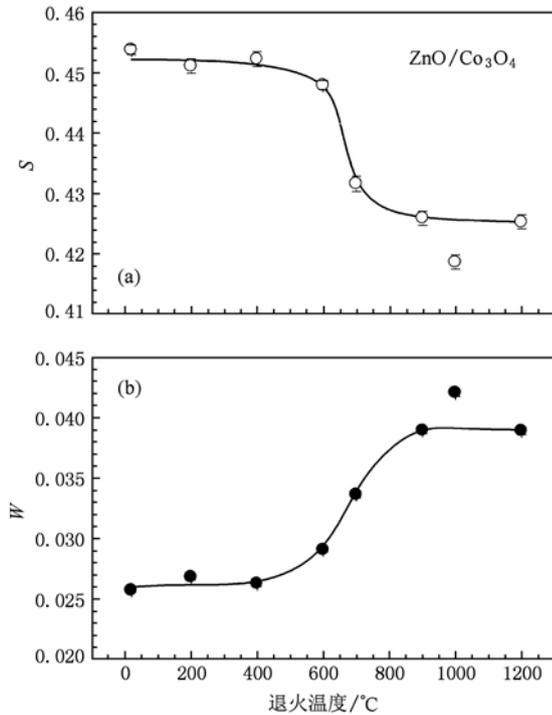


图3 样品的S参数和W参数随退火温度的变化

变化,即随着退火温度升高缺陷数目逐步减少直至消失.

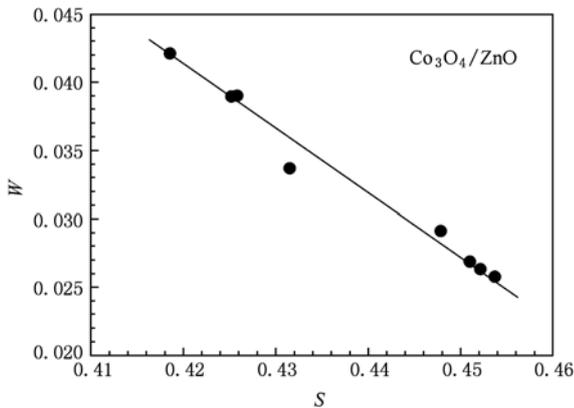


图4 样品在不同温度退火后的S,W参数

3.4. 符合多普勒展宽测量及分析

图5为10at.% Co掺杂的Co₃O₄/ZnO纳米复合物在200,400,600,700,900 °C退火后的符合多普勒展宽商谱曲线,参照样品为水热法生长的ZnO单

晶. 图中低温退火后(200,400,600,700 °C)的样品多普勒展宽商谱曲线和高温退火(900 °C)后存在明显差异. 低温退火样品的商谱曲线高动量部分都在y=1直线以下,这是由于样品中存在缺陷,使得正电子被缺陷俘获,使之与核芯电子湮没的概率减小所造成的. 900 °C退火后,样品的符合多普勒展宽商谱曲线的高动量部分逐渐地上升,靠近常数1,说明在该温度下退火后几乎没有正电子被空位型缺陷所俘获. 这与之前的正电子寿命谱的结果是一致的. 我们还测量了退火温度为1000,1200 °C的样品CDB商谱,它们与退火温度为900 °C的曲线基本重合在一起,曲线在高动量部分在y=1直线上下波动,平均来看商值等于1,在此不予讨论.

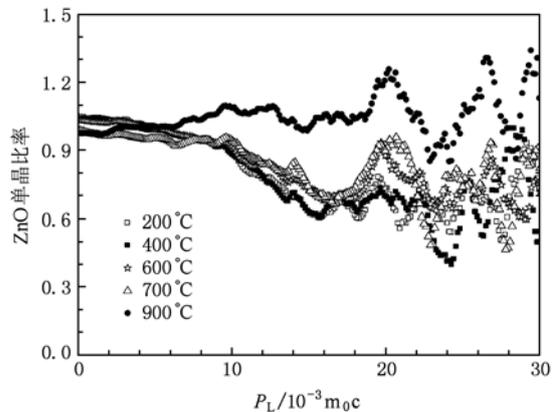


图5 样品在不同温度退火后的符合多普勒展宽商谱,样品为水热法生长的ZnO单晶

4. 结 论

本文主要对10at.% Co掺杂的Co₃O₄/ZnO纳米复合物的微结构进行了研究. 随着退火温度升高,利用X射线衍射(XRD)测得晶粒尺寸显著增加,Co₃O₄相逐步消失,经过1000 °C以上退火后,Co₃O₄相完全消失,出现了CoO的岩盐结构. 对相应的正电子湮没数据进行了分析讨论,发现退火对样品中的空位型缺陷影响较大. 退火可以清除样品中Zn空位和空位团,退火温度到达700 °C后,缺陷恢复速度最快,在退火温度在900 °C以上时,缺陷已经基本被清除.

- [1] Chambers S A 2002 *Mater. Today* **5** 34
- [2] Punnoose, Reddy K M, Hays J, Thurber A, Engelhard M H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 112509
- [3] Diel T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [4] Goodenough J B 1976 *Magnetism and the chemical bond* (New York-London: R E Krieger)
- [5] Kim K Y, Yoon M, Park I W, Park Y J, Lyou J H 2004 *Solid State Communications* **129** 175
- [6] Reynolds D C, Collins T C 1969 *Phys. Rev.* **185** 1099
- [7] Park Y S, Litton C W, Collins T C, Reynolds D C 1965 *Phys. Rev.* **143** 512
- [8] Xu Q Y, Schmidt H, Hartmann L, Hochmuth H, Lorenz M, Setzer A, Esquinazi P, Meinecke C, Grundmann M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092503
- [9] Fukuma Y, Odawara F, Asada H, Koyanagi T 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104417
- [10] Li X L, Xu X H, Quan Z Y, Guo Z F, Wu H S, Gehring G A 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 103914
- [11] Sundaresan A, Rao C N R 2009 *Nano Today* **4** 96
- [12] Kapilashrami M, Xu J, Ström V, Rao K V, Belova L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 033104
- [13] Mal S, Nori S, Jin C M, Narayan J, Nellutla S, Smirnov A I, Prater J T 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 073510
- [14] Chen Z Q, Yamamoto S, Maekawa M, Kawasuso A, Yuan X L, Sekiguchi T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 4807
- [15] Chen Z Q, Wang S J, Maekawa M, Kawasuso A, Naramoto H, Yuan X L, Sekiguchi T 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245206
- [16] Tuomisto F, Ranki V, Saarinen K, Look D C 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 205502
- [17] Chen Z Q, Maekawa M, Yamamoto S, Kawasuso A, Yuan X L, Sekiguchi T, Suzuki R, Ohdaira T 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035210.
- [18] Peng C X, Wang K F, Zhang Y, Guo F L, Weng H M, Ye B J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2072
- [19] Quesada A, Garcia M A, Andres M, Hernando, A, Fernandez J F, Caballero A C, Martin-Gonzalez M S, Briones F 2006 *Journal of Applied Physic* **100** 113909
- [20] Wang D, Chen Z Q, Wang D D, Qi N, Gong J, Cao C Y, Tang Z 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 023524
- [21] Uedono A, Koida T, Tsukazaki A, Kawasaki M, Chen Z Q, Chichibu C F, Koinuma H 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 2481
- [22] Zubiaga A, Tuomisto F, Plazaola F, Saarinen K, Garcia J A, Rommeluere J F, Zuniga-Perez J, Munoz-Sanjose V 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 042103

Positron annihilation study of the microstructure of Co doped ZnO nanocrystals^{*}

Qi Ning Wang Yuan-Wei Wang Dong Wang Dan-Dan Chen Zhi-Quan[†]

(Hubei Nuclear Solid Physics Key Laboratory, School of Physics, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

(Received 29 November 2010; revised manuscript received 4 January 2011)

Abstract

ZnO nanopowders are mechanically mixed with a certain quantity of Co_3O_4 nanopowders to obtain 10at. % Co doped $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ composites. The nanocomposites are annealed in argon atmosphere at different temperatures between 100 °C and 1200 °C. The structure and the grain size of the nanocomposite are investigated by X-ray diffraction 2θ scans. With annealing temperature increasing up to 700 °C, Co_3O_4 phase gradually disappears, and ZnO grain size begins to increase significantly. After annealing at above 1000 °C, Co_3O_4 phase completely disappears, and CoO phase (rock-salt crystal structure) appears. Positron annihilation lifetime measurements reveal a large number of Zn vacancies and vacancy clusters existing in the interface region of the $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanocomposites. These defects are gradually recovered after annealing at above 700 °C, and their number is under the detection limit after annealing at 900 °C. The same conclusion can be drawn from the coincidence Doppler broadening (CDB) measurements.

Keywords: ZnO, nanocomposites, interface defects, positron annihilation

PACS: 78.70.Bj, 61.72.jd, 71.55.-i, 71.55.Gs

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10875088, 11075120), and the Fund for Fostering Talents in Basic Science of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. J0830310).

[†] Corresponding author. E-mail: chenzq@whu.edu.cn