Fe离子注入 ZnO 生成超顺磁纳米颗粒*

潘 峰1)2) 丁斌峰1)3) 法 涛1) 成枫锋1) 周生强1) 姚淑德1)†

(北京大学核物理与核技术国家重点实验室,北京 100871)
 2)(陕西理工学院物理系,汉中 723001)
 3)(廊坊师范学院物理与电子信息学院,廊坊 065000)
 (2011年3月21日收到;2011年5月3日收到修改稿)

过渡族元素掺杂 ZnO 生成稀磁半导体,成为近期国际材料科学研究的热点.在本文中,研究 Fe 离子注入 ZnO 单晶的结构和磁性变化,目标是建立磁性和结构的对应关系,澄清铁磁性的来源.采用卢瑟福背散射/沟道技术(RBS/Channelling)、同步辐射 X 射线衍射(SR-XRD)和超导量子干涉仪(SQUID),研究注入温度和退火对样品的晶格损伤、结构及磁性的影响.研究表明:样品注入区损伤随注入温度升高而降低;低温 253 K 注入样品中,SR-XRD 未检测到新相,Fe 离子分布于 Zn 位,ZnO(0002)峰右侧肩峰可能属于 Zn_{1-x}Fe_xO,5 K 下测试样品不具有铁磁性;623 K 注入和 823 K 真空退火(253 K 注入)样品中形成 α 和 γ 相金属 Fe,5 K 下样品具有明显的剩磁和矫顽力,零场冷却和场冷却(ZFC/FC)曲线和 300 K 下的磁滞回线显示纳米 Fe 颗粒具有超顺磁性.Fe 离子注入ZnO 的磁性源于第二相 α-Fe 和 γ-Fe.

关键词:离子注入,ZnO,同步辐射X射线衍射,超顺磁性 PACS: 85.40.Ry, 61.72.uj, 61.46.Df, 75.60.Ej

1. 引 言

以 ZnO 为基础的稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMS),理论计算表明具有超过室 温的居里温度,在电子自旋方面具有非常广泛的应 用前景^[1].近来,许多研究组报道 3d 过渡族金属 掺杂 ZnO 显示铁磁性^[2-7],另外一些研究组观察到 了反铁磁性^[8,9]、自旋玻璃态^[10,11]、顺磁性^[12,13]等 状态.关于过渡族金属掺杂是否存在铁磁性及铁磁 性来源一直存在争议,主要是因为许多过渡族金属 离子在 ZnO 中固溶度较低,容易析出形成铁磁性的 第二相,而且这些第二相具有纳米尺度,普通实验 室 X 射线衍射仪有可能探测不到这些相^[14],这必 然会丢失重要的信息,影响实验结果的解释.近来,关于过渡族金属注入 ZnO 形成纳米团簇的磁性 已有报道^[15-18].

实现磁性离子掺杂 ZnO 的有效方法之一是离 子注入. 作为一种远离平衡态的实验手段,离子注 入具有许多优点,可以选择入射离子的能量和剂 量,精确控制掺杂的浓度和分布,掺杂剂量不受离 子在靶材料中的溶解度限制,因此离子注入方法被 广泛应用于 ZnO 材料的改性研究^[19-21].为了研究 Fe 离子注入单晶 ZnO 后,样品的损伤、相结构变化 及磁性来源,本文采用卢瑟福背散射/沟道技术、同 步辐射 X 射线衍射和超导量子干涉仪对样品进行 详细的表征.我们观察到金属 Fe 的形成,样品呈 现超顺磁性.

2. 实 验

选用水热法生长的 ZnO 单晶作为衬底样品,注入 Fe 离子的能量为 80 keV,剂量为 2 × 10¹⁶ cm⁻². 采用 TRIM 软件模拟计算 Fe 离子注入浓度为 5%, 平均注入深度为 32 nm^[22].注入在冷却 (253 K)和 加热 (623 K)两种模式下进行,将 253 K 下注入的 样品分割出一部分,在 823 K 下进行真空退火处 理,退火时间为 30 min.

卢瑟福背散射/沟道技术(RBS/Channelling) 测量了样品的晶格损伤.实验条件:入射 He⁺离子

^{*}国家重点基础研究发展计划(批准号: 2010CB832904)和国家自然科学基金(批准号: 10875007,11005005)资助的课题.

[†]通讯联系人. E-mail:sdyao@pku.edu.cn

^{©2011} 中国物理学会 Chinese Physical Society

的能量为1.7 MeV,经过准直,束流垂直于靶面入 射,Au-Si 面垒探测器位于与入射离子束成170°方 向上,即探测散射角为10°的粒子,能量分辨率为 13 keV,样品固定在可以三维转动的靶架上,转动 精度为0.01°.实验测量了He⁺离子沿ZnO〈0001〉 轴的背散射随机谱和沟道谱,并计算了样品的结晶 品质.

同步辐射 X 射线衍射 (SR-XRD) 技术是一种 无损的研究材料结构的方法,适合研究单晶或外延 膜等晶体取向很好的材料,同时也非常适合研究离 子注入形成第二相的材料. 样品测试是在合肥国家 同步辐射实验室 X 射线衍射与散射线站上进行的, 在垂直样品表面方向,对样品 (0002) 衍射面进行 θ—2θ 扫描, X 射线波长为 0. 153981 nm.

样品的磁性由超导量子干涉仪(SQUID, Quantum Design MPMS)测量.未注入的ZnO单晶具 有抗磁性(见图4(a)插图,磁化率为-2.65× 10⁻⁷ emu/Oeg)(1Oe=79.5775A/m),磁性测量 数据中已扣除此背景值.为了研究材料磁化强度随 温度变化的规律,测量了样品的零场冷却和场冷却 (ZFC/FC)磁化曲线.样品首先在零场条件下,由 室温冷却到5K,然后施加50Oe磁场,温度由5K 升高到300K(或350K),测量ZFC曲线;在同样 大小磁场下,温度由300K(或350K)降低至5K, 测量FC曲线.

3. 结果与讨论

RBS/Channelling 分析方法简便、可靠,不需要 依赖于标准样品就能得到定量的分析结果,不必用 剥层破环样品宏观结构就能获得深度分布信息.图 1 是不同注入温度下样品沿 $\langle 0001 \rangle$ 轴的随机谱和沟 道谱,背散射测量时探测束几何关系示意图也插入 其中.横坐标为道址,对应从样品散射回的 He 离 子能量,纵坐标为背散射产额.图中标 Zn 的箭头 所指位置是与 ZnO 表面 Zn 元素发生背散射后所对 应的能量位置.在近表面(一般选表面峰后)小区 域内,沿 $\langle 0001 \rangle$ 轴入射的散射产额与随机入射的散 射产额之比定义为 χ_{min} ,用百分数表示,单晶材料 的 χ_{min} 在 5%以下范围内就表示晶体具有完美的结 晶品质, χ_{min} 越大就说明结晶品质差.为了定量表征 离子注入造成的损伤,一般选择损伤峰值附近的 χ_{min} 在 253 和 623 K 注入样品 χ_{min} 分别为 41.9% 和 37.8%.一般情况下,注入温度升高可抑制半导体 材料中的晶格损伤.由计算所得χ_{min}值可看出,注 入损伤随注入温度升高降低明显.



图 1 不同注入温度下样品 RBS/Channelling 沿(0001)轴的沟道 谱及随机谱

图 2 是未注入 ZnO 和在不同注入温度和退火 的 Fe 离子注入 ZnO 的 SR-XRD 谱线.为了清楚显 示 Fe 峰,将 SR-XRD 图分为两部分,图 2(a)为 ZnO (0002)峰,图 2(b)为 bcc-Fe(110)和 fcc-Fe (111)峰.在 253 K 下注入的样品中只有(0002) 峰,注入温度提高到 623 K,α-Fe(110)峰出现.对 253 K 注入的样品进行 823 K 真空退火处理,样品 除保留α-Fe(110)峰外,还显示出γ-Fe(111)峰. 所有样品中未探测到其他相(例如 Fe₂O₃, Fe₃O₄, ZnFe₂O₄等)的存在.由布拉格公式

 $2d\sin\theta = \lambda$, 及立方晶体倒空间公式

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2},\tag{2}$$

(1)

计算所得 Fe 晶格常数 a 见表 1. α -Fe 具有体心立 方结构, 而 γ -Fe 具有面心立方结构, 由于面心比 体心排列紧密, γ -Fe 晶格常数大于 α -Fe 晶格常 数. 根据(110)衍射峰的 FWHM 值 (扣除测试仪器 的影响),利用 Scherrer 公式^[23],

$$D = 0.9\lambda/(\beta \cos\theta)$$
, (3)
估算出 623 K 下注入和 253 K 注入 (823 K 下真空
退火), Fe (α相)的平均晶粒尺寸分为 5.7 和
7.8 nm. 在较早 180 keV Fe 离子注入 ZnO
研究中 (实验条件和本文中样品类似)^[24],通过
高分辨透射电子显微镜观察到尺寸为 6—12 nm
的 Fe 颗粒,和 XRD 的测量结果一致.因此可以推
论,在我们的样品中形成了纳米尺度的金属 Fe

颗粒.



图 2 Fe 注入 ZnO 的同步辐射 X 射线衍射扫描图

表1	625 K 注入和 253 K 注入 ((823 K 退火)	样品中 Fe 晶格常数	、平均晶粒尺寸	、截止温度	、剩磁和矫顽力数据
----	----------------------	------------	-------------	---------	-------	-----------

计人泪度乃泪力	a 轴晶格	晶粒尺寸	$T_{\rm B}$	晶粒尺寸	剩磁(µ _B ∕Fe)		矫顽力/Oe	
往八仙庋汉赵大	常数/nm	(Eq. 3)/nm	(ZFC)/K	(Eq.4)/nm	5 K	300 K	5 K	300 K
625 K 注入	0. 2891	5.7	80	4.9	0. 49	0	250	0
253 K 注入 (823 K 退火)	0.3545(γ-Fe)	7.8(α-Fe)	280	7.4	0. 28	0.04	350	16.4

图 2 中 ZnO (0002) 峰显示出不对称性,右侧 出现了肩峰,肩峰随着注入温度升高而变弱.在离 子注入 GaN 研究中^[25],发现注入导致 GaN 部分晶 格膨胀,从而使肩峰出现在左侧. Geurts 等^[26]研究 Co 注入 ZnO 单晶,发现 Co²⁺ 替换 Zn²⁺,形成 Zn_{1-x} Co_xO,肩峰出现在 ZnO (0002) 右侧.在我们的实 验中,由于 Fe 离子半径小于 Zn 离子半径,低温 253 K 注入时, Fe²⁺ 替换部分 Zn²⁺ 后,形成 Zn_{1-x} Fe_xO,其 *c* 轴晶格常数变小,衍射角度变大,肩峰 出现在右侧.随着注入温度升高,出现 α -Fe(110) 峰,形成纳米 Fe 颗粒 (α 相),晶格中的 Zn²⁺ 被 Fe²⁺ 替换概率减小,ZnO (0002) 的肩峰减弱.对 253 K 注入的样品在 823 K 下做真空退火处理, Fe²⁺ 转变为 α -Fe 和 γ -Fe,ZnO (0002) 肩峰消失, 恢复对称性,峰位未发生移动.

对于超顺磁纳米颗粒,磁性质具备两个重要特征:一是在弱磁场下,ZFC/FC曲线具有不可逆性^[27];二是接近或高于截止温度(blocking temperature, T_B),矫顽力和剩磁都会迅速下降^[28].为了确定注入所形成的纳米Fe颗粒的磁性质,采用 SQUID 测量样品的零场冷却和场冷却曲线(ZFC/FC)及磁滞曲线(*M-H*).图3显示625K注入和253K注入(823K真空退火)样品的ZFC/FC曲线、图中所示ZFC/FC曲线表现出典型的纳米颗



图 3 外磁场为 50 Oe 时样品 ZFC/FC 磁化强度随温度变化 关系

粒的超顺磁特征,即在截止温度(数据见表1)以 上 ZFC 和 FC 过程磁化强度都一样,此时,纳米磁 性颗粒形成的单畴受温度影响,造成热运动,摆脱 磁各向异性的束缚;而在截止温度以下,由于冻结 方式不同,造成各磁单畴的排列方式不同,使 ZFC 和 FC 曲线出现不同.当温度高于截止温度,ZFC 与 FC 曲线仍然是分离的,这是因为最高点所对应 的温度实际上是不同尺寸纳米颗粒对应的截止温 度的平均值,这与通常的自旋玻璃态所表现的在截 止温度点 ZFC 与 FC 曲线就融合在一起的现象是不 一样的^[29].在弱磁场下,采用直流磁测量模式,截止温度可由下式得到^[28]:

$$T_{\rm B} = K_{\rm A} V/25k_{\rm B}, \qquad (4)$$

式中, K_A 为各向异性能量密度 ($K_A = 4.5 \times 10^6$ ergs/cm³), V是晶粒体积, k_B 为玻尔兹曼常数.由 ZFC/FC 曲线测量出 T_B , 通过 (4) 式可估算出晶粒 尺寸 (见表1). 计算结果与采用 XRD 所得数据比 较接近.

图 4(a)显示在 5 K 所测样品磁化强度随外磁 场的变化曲线.由图 4(a)可看出,253 K 下注入的 样品未显示铁磁性,而 623 K 注入和 253 K 注入 (823 K 下真空退火)样品具有明显的磁滞效应 (剩磁和矫顽力数据见表 1),样品具有铁磁性.结 合 SR-XRD 测量结果说明 253 K 下注入的样品没有 金属 Fe 出现,样品不具有铁磁性;而 623 K 下注入 和 253 K 注入(823 K 下真空退火)样品中形成了 α和γ相纳米 Fe,5 K 下测量具有铁磁性.这主要 是因为测量温度5 K 远小于它们的截止温度(80 和 280 K). 图 4(b) 显示在 300 K 下, 分别测量 623 K 下注入和253 K 注入(823 K 下真空退火)样品的 磁化强度随外磁场的变化曲线. 623 K 注入样品磁 滞回线的矫顽力和剩磁为零,显示出超顺磁性标准 的"S"形曲线,测量温度 300 K 远远超过了其截止 温度 80 K,这一点与超顺磁纳米颗粒特征是一致 的. 253 K 注入 (823 K 下真空退火) 样品的矫顽力 (16.4 Oe)和剩磁 (0.04µ_P/Fe)相对低温下所测数 据 (350 Oe,16.4 µ_B/Fe)迅速下降, 但未降至零. 这 是因为 253 K 注入 (823 K 下真空退火) 样品 ZFC 曲线顶端比较平缓, 最高点所对应的截止温度(280 K)是众多不同尺寸纳米颗粒对应的截止温度的平 均值,存在较大尺寸纳米颗粒对应的截止温度大于 此时的测量温度 300 K, 而这些纳米颗粒在 300 K 时显示铁磁性,由于数量较少,磁性不强.这些结 果更进一步说明高温 623 K 注入和低温 253 K 注入 (823 K 真空退火) 退火后样品中形成的纳米 α-Fe 和γ-Fe 颗粒室温下具有超顺磁性.



图 4 样品在 5 K(a)和 300 K(b)下磁化强度随外磁场的变化曲线(a 图插图显示未注入的 ZnO 单晶具有抗磁性)

4. 结 论

采用离子束注入方法,在253和623K下,将剂 量为2×10¹⁶ cm⁻²的80 keV Fe离子注入单晶ZnO, 并对253K注入的样品在真空823K下做退火处理, 通过测量样品的结构和磁性质,得到以下结论.

1. 样品注入损伤随注入温度升高而降低.

2. 低温 253 K 注入(未退火)样品中, SR-XRD 没有检测到新相. Fe²⁺ 替换 Zn²⁺, 形成 Zn_{1-*} Fe_xO, 在5K下测试不具有铁磁性.

3.623 K 下注入和 253 K 注入 (823 K 下真空 退火)样品中形成 α-Fe 和 γ-Fe 纳米颗粒, 5 K 下 SQUID 测量显示样品具有铁磁性, ZFC/FC 曲线和 300 K 下的 *M-H* 曲线表明 α-Fe 和 γ-Fe 纳米颗粒 具有超顺磁性.

本文 XRD 实验得到了合肥国家同步辐射实验室开放课题的资助,及 U7B 光束实验站潘国强等老师的帮助,在此向他们表示衷心感谢.

- Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 Science 287 1019
- [2] Liu S H, Hsu H S, Venkataiah G, Qi X, Lin C R, Lee J F, Liang K S, Huang J C A 2010 Appl. Phys. Lett. 96 262504
- [3] Lu Z L, Zou W Q, Xu M X, Zhang F M 2010 Chin. Phys. B 19 056101
- [4] Cheng X W, Li X, Gao Y L, Yu Z, Long X, Liu Y 2009 Acta Phys. Sin. 58 2018 (in Chinese) [程兴旺、李 祥、高院玲、 于 宙、龙 雪、刘 颖 2009 物理学报 58 2018]
- [5] Wang D, Chen Z Q, Zhou F, Lu W, Maekawa M, Kawasuso A 2009 Applied Surface Science 255 9371
- [6] Li M, Zou C W, Wang G F, Wang H J, Yin M L, Liu C S,
 Guo L P, Fu D J, Kang T W 2010 J. Appl. Phys. 107 104117
- [7] Liu X J, Zhu X Y, Song C, Zeng F, Pan F 2009 J. Phys. D: Appl. Phys. 42 035004
- [8] Yin S, Xu M X, Yang L, Liu J F, Rosner H, Hahn H, Gleiter H, Schild D, Doyle S, Liu T, Hu T D, Takayama-Muromachi E, Jiang J Z 2006 Phys. Rev. B 73 224408
- [9] Sati P, Deparis C, Morhain C, Schafer S, Stepanov A 2007 Phys. Rev. Lett. 98 137204
- [10] Fukumura M, Jin Z W, Kawasaki M, Shono T, Hasegawa T, Koshihara S, Koinuma H, 2001 Appl. Phys. Lett. 78 958
- [11] Jin Z W, Fukumura T, Kawasaki M, Ando K, Saito H, Sekiguchi T, Yoo Y Z, Murakami M, Matsumoto Y, Hasegawa T, Koinuma H 2001 Appl. Phys. Lett. 78 3824
- [12] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang H W, Chen Z Z 2006 Acta Phys. Sin. 55 2557 (in Chinese) [刘学超、施尔畏、宋力昕、 张华伟、陈之战 2006 物理学报 55 2557]
- [13] Xu Q Y, Zheng X H, Gong Y P 2010 Chin. Phys. B 19 077501
- [14] Zhou S Q, Potzger K, Xu Q Y, Talut G, Lorenz M, Skorupa W, Helm M, Fassbender J, Grundmann M, Schmidt H 2009 Vacuum 83 S13
- [15] Wang Y Q, Su L, Liu L, Tian Z M, Chang T Q, Wang Z, Yin S Y, Yuan S L 2010 Phys. Status Solidi A 207 2553
- [16] Zhou S, Potzger K, Zhang G F, Eichhorn F, Skorupa W, Helm

M, Fassbender J 2006 J. Appl. Phys. 100 114304

- [17] Yan G Q, Xie K X, Mo Z R, Lu Z L, Zou W Q, Wang S, Yue F J, Wu D, Zhang F M, Du Y W 2009 Acta Phys. Sin. 58 1237 (in Chinese) [严国清、谢凯旋、莫仲荣、路忠林、邹文琴、王 申、岳凤娟、吴 镝、张凤鸣、都有为 2009 物理学报 58 1237]
- [18] Peng X D, Zhu T, Wang F W 2009 Acta Phys. Sin. 58 3274 (in Chinese)[彭先德、朱 涛、王芳卫 2009 物理学报 58 3274]
- [19] Li T J, Li G P, Gao X X, Chen J S 2010 Chin. Phys. Lett. 27 087501
- [20] Wang Y, Zou J, Li Y J, Zhang B, Lu W 2009 Acta Materialia 57 2291
- [21] Wang D, Chen Z Q, Zhou F, Lu W, Maekawa M, Kawasuso A 2009 Applied Surface Science 255 9371
- [22] Ziegler J, Biersack J, Littmark U 1985 The Stopping and Range of Ions in Matter (New York: Pergamon)
- [23] Cullity B D 1978 Elements of X-ray Diffractions (MA: Addison-Wesley Reading) p102
- [24] Potzger K, Zhou S Q, Reuther H, Mücklich A, Eichhorn F, Schell N, Skorupa W, Helm M, Fassbender J, Herrmannsdörfer T, Papageorgiou T P 2006 Appl. Phys. Lett. 88 052508
- [25] Abdul Majid, Rehana Sharif, Husnain G, Akbar Ali 2009 J. Phys D: Appl. Phys. 42 135401
- [26] Geurts J, Schumm M, Koerdel M, Ziereis C, Müller S, Ronning C, Dynowska E, Gołacki Z, Szuszkiewicz W 2010 Physica Status Solidi B 247 1469
- [27] Respaud M, Broto J M, Rakoto H, Fert A R, Thomas L, Barbara B, Verelst M, Snoeck E, Lecante P 1998 Phys. Rev. B 57 2925
- [28] Shinde S R, Ogale S B, Higgins J S, Zheng H, Millis A J, Kulkarni V N, Ramesh R, Greene R L, Venkatesan T 2004 Phys. Rev. Lett. 92 166601
- [29] Sun Y, Salamon M B, Garnier K, Averback R S 2003 Phys. Rev. Lett. 91 167206

Superparamagnetic nanoparticles formed in Fe-implanted ZnO*

Pan Feng¹⁾²⁾ Ding Bin-Feng¹⁾³⁾ Fa Tao¹⁾ Cheng Feng-Feng¹⁾ Zhou Sheng-Qiang¹⁾ Yao Shu-De^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Department of Physics, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China)

3) (Department of Physics and Electronic Information, Langfang Teachers College, Langfang 065000, China)

(Received 21 March 2011; revised manuscript received 3 May 2011)

Abstract

Due to its potential application to diluted magnetic oxides, transition metal doped ZnO has been under intensive investigation. We present a correlation between the structural and the magnetic properties of Fe implanted ZnO bulk crystals. Crystalline damage recovery, structural and magnetic properties are studied by Rutherford backscattering spectrometry and channelling (RBS/C), synchrotron radiation X-ray diffraction (SR-XRD), and superconducting quantum interference device magnetometer (SQUID), respectively. The 623 K Fe ion implantation and the high vacuum annealing at 823 K lead to the formation of secondary phase α -Fe and γ -Fe nanoparticles. The discrepancy between the zero-field cooling and the field cooling curves further indicates that Fe-implanted ZnO is superparamagnetic and the observed ferromagnetism originates from the Fe nanoparticles.

Keywords: ion implantation, ZnO, SR-XRD, superparamagnetism **PACS**: 85.40. Ry, 61.72. uj, 61.46. Df, 75.60. Ej

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2010CB832904), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10875007, 11005005).

[†] Corresponding author. E-mail: sdyao@pku.edu.cn