

钴掺杂二氧化锡纳米粉的光致发光和磁学性质^{*}

刘春明[†] 方丽梅 祖小涛

(电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

(2008 年 5 月 25 日收到, 2008 年 7 月 3 日收到修改稿)

研究了钴掺杂对二氧化锡纳米粉的光致发光性质和磁学性质的影响, 发现钴掺杂对发光带的位置影响很小, 但紫外发光带与蓝色发光带的强度之比随掺杂含量的增加而下降. 当钴掺杂含量达到 0.02 时, 样品中的铁磁性被完全破坏. 讨论了样品中的磁相互作用的机理, 认为掺杂离子的不均匀分布、自旋极化子与掺杂离子之间的耦合都可能导致反铁磁性的相互作用, 这种反铁磁性的作用破坏了铁磁性.

关键词: 钴掺杂二氧化锡, 光致发光, 磁学性质

PACC: 4225, 7550P

1. 引 言

金红石型二氧化锡(SnO_2)是一种宽带隙(3.6 eV)的半导体材料, 通过掺杂改性^[1-4], 可以应用于许多技术领域, 如气敏传感器^[5], 透明电极^[6]等. 不久以前, 由于在钴掺杂的透明 SnO_2 薄膜中发现了居里温度高于室温的铁磁性^[7], 有关过渡金属离子掺杂 SnO_2 中磁学性质的研究引起了人们的广泛关注^[8-13], 得到了许多有意义的结果. 目前, 相当多的研究者认为, 样品中的缺陷对磁性起着重要的作用(但也有少数研究者认为缺陷对铁磁性没有什么作用^[14]), 并由此而提出了相关的模型, 如 F 心交换作用模型^[10], 以试图揭示内在的物理机理, 但对磁性金属杂质的作用还存在争议. 如 Coey 等^[12]认为磁性金属杂质可以使缺陷产生自旋极化, 而 Nguyen 等^[15, 16]认为 Mn 掺杂对 TiO_2 和 SnO_2 薄膜中的铁磁性没有什么贡献. 此外, 由于 SnO_2 化学稳定性好、生长温度较低、激子束缚能(exciton binding energy, 130 meV)高, 是一种很有前途的短波长发光材料^[17]. 因此, 有关 SnO_2 材料的光致发光性质受到了人们的普遍重视^[18-25]. 由于光致发光通常与样品中的缺陷密切相关, 所以通过光致发光和磁学性质的研究, 有可能对磁性杂质和缺陷在磁性中扮演的角色更加清楚, 对其中的物理机理获得更深入的认识.

2. 实 验

将分析纯氯化锡($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)和氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)按一定的化学配比溶解于蒸馏水中(为防止水解, 加入柠檬酸调节蒸馏水的 pH 值在 1—2 之间), 将氨水逐滴滴入上述溶液中, 得到沉淀, 离心洗涤除去氯离子, 在 100°C 干燥数小时, 再于 350°C 烧结, 得到 Co 掺杂的 SnO_2 纳米粉体.

样品的物相采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测量, 特征形貌图由 H-600 型透射电镜(transmission electron microscopy, TEM)测量, 元素的价态和含量由 KRATOS X SAM 800 型 X 光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)来测量, 光吸收谱采用 Shimadzu UV-2500 型紫外可见光分光光度计测量, 光致发光谱采用 Shimadzu RF-5301PC 型荧光分光光度计测量. 磁性用 Lakeshore 7400 型振动样品磁强计(vibrating sample magnetometer, VSM)和超导量子干涉磁强计(superconducting quantum interface device, SQUID)测量.

3. 结果和讨论

通过初步研究, 发现样品晶体结构为金红石型

^{*} 新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-04-0899)和电子科技大学青年基金(批准号: L08010401JX0624)资助的课题.

[†] E-mail: cmliu@uestc.edu.cn, cmliu028@163.com

的二氧化锡, 没有发现其他的杂质相, 钴杂质以 Co^{2+} 的离子形式存在, 没有金属钴. 随掺杂含量的增加, 颗粒尺寸减小, 光吸收带边红移, 钴离子的平均磁矩随掺杂含量的增加而减小, 认为是由反铁磁性相互作用引起的^[26]. 图 1 是 350°C 下热处理 1 h 的样品在室温下的荧光光谱, 激发光波长为 350 nm. 所有样品都含有一个紫外 (UV) 发光带和一个宽化的蓝色发光带. 两发光带峰的位置分别位于 389 nm (3.188 eV) 和 470 nm (2.638 eV) 附近. 389 nm 附近的紫外发光带在许多文献中有报道^[20-24], 470 nm 附近的蓝色发光带在少数文献中也有报道^[24, 25]. Kim 等^[21]认为紫外发光带可能与氧空位、锡空位等缺陷有关, 但 Wang 等^[24]指出紫外发光带与氧空位无关, Chacko 等^[23]也认为紫外发光带是由近带边发射 (near band edge emission) 产生的. Luo 等^[25]发现只有在低温下 470 nm 附近的发光带才比较强, 在室温下, 该发光带强度非常弱, 并由此指出该发光带可能来自带隙中的浅能级发光中心. Chacko 等^[23]认为 470 nm 附近的发光带与缺陷有关, 且随衬底温度的升高而减弱. 从图 1 还可以看出, 钴掺杂含量对发光峰的位置没有明显影响, 这说明在 10% 的掺杂含量以下, 掺杂对发光的物理机理没有太大的影响, 但随着掺杂含量的增加, 紫外发光带的半高宽明显增大. 将紫外发光峰和蓝色发光峰的强度之比做比较, 发现当掺杂含量从 0 增加到 10% 时, 紫外发光峰的强度相对于蓝色发光峰的强度比下降, 从 3.8 降低到 3.5, 说明掺杂对紫外发光带和蓝色发光带的作用有差异. 一般来说, 掺杂对发光强度的影响是正反两方面的: 一方面, 由于掺杂在晶格中引入了新的点缺陷、位错或边界, 降低了晶格的完整性, 从而使非辐射复合过程增强^[23, 27], 发光强度下降; 另一方面, 掺杂可以引入更多的发光中心 (氧空位等), 这会使与缺陷有关的发光带强度增加^[28]. 对于我们的纳米粉体样品, 其中含有大量的氧空位、锡空位等缺陷, 而且表面原子所占的比例非常大, 因此很难明确发光带的来源, 其中的物理机理现在还不清楚.

对掺杂含量为 10% 的样品, 研究了热处理温度对光发射谱的影响. 如图 2 所示, 当热处理温度从 350°C 升高到 650°C 时, 光发射谱发光峰的位置没有明显改变, 但紫外发光带的半高宽发生了变化, 在 500°C 热处理的样品半高宽明显减小. 紫外发光带与蓝色发光带的强度之比也在 500°C 处理的样品上最大. 相对于紫外发光带, 蓝色发光带随热处理温度的

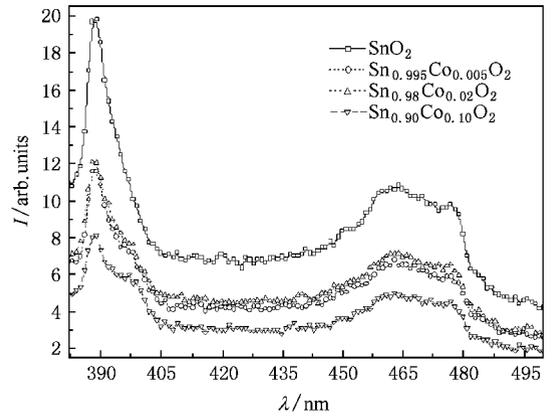


图 1 350°C 下热处理 1 h 的样品在室温下的荧光光谱, 激发波长为 350 nm

变化并不明显. 一般而言, 在高的热处理温度下, 样品中的氧空位和其他缺陷将减少, 如果某一发光带纯粹是由氧空位或其他缺陷引起的, 那么发光带的强度将随热处理温度的升高而减弱. 对近带边发光, 热处理温度的影响是正反两方面的^[23, 29]: 一方面, 随热处理温度的升高, 晶体中的非辐射复合过程减弱, 使得近带边发光强度增强; 另一方面, 热处理温度升高会形成辐射缺陷 (radiative defects), 使近带边辐射减弱.

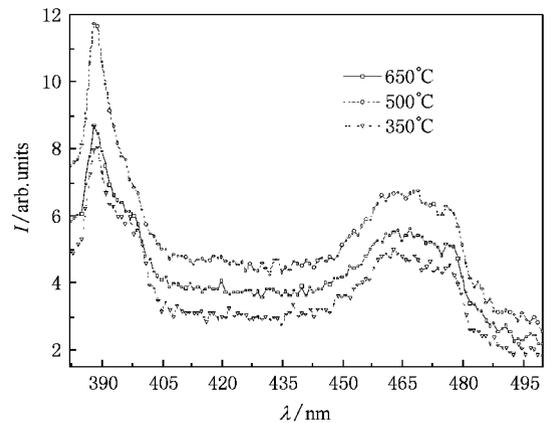


图 2 不同热处理温度下得到的掺杂含量为 10% 的样品的荧光光谱, 激发波长为 350 nm

图 3(a) 是纯 SnO_2 纳米粉的室温磁滞回线. 为了看清楚磁滞现象, 图中只给出了低磁场下的部分. 测量中的最大磁场为 796000 A/m , 其矫顽场约为 9552 A/m 左右. 磁化强度的大小和最近报道过的实验结果接近^[30]. 图 3(b) 给出了不同钴掺杂含量样品的室温磁滞回线. 图 4 是纯 SnO_2 纳米粉样品的 XPS

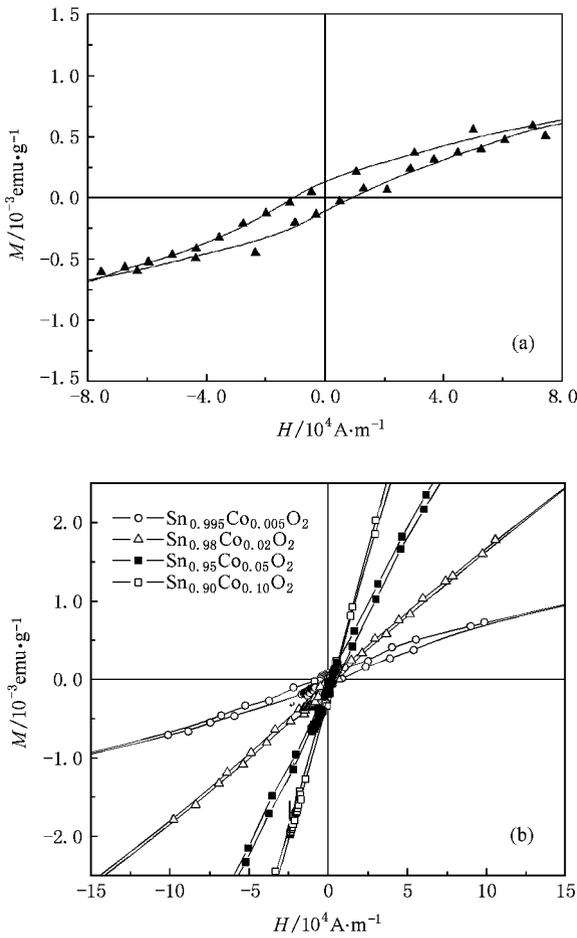


图 3 纯 SnO₂ 纳米粉的室温磁滞回线 (a) 和不同钴含量样品的室温磁滞回线 (b)

图谱. 由于 XPS 测量没有发现来自磁性过渡金属元素的信号, 纯 SnO₂ 纳米粉样品中的磁性可能来源于纳米颗粒表面的氧空位^[30], 在氧空位上的未成对电子提供了极化磁矩, 自旋磁矩间的交换作用产生了铁磁性. 这种与界面相关的磁性在 Ni 掺杂 SnO₂ 薄膜中也得到了证实^[31]. 然而, 纯 ZnO 薄膜^[32] 中的磁滞现象却不是由氧空位引起的, 而是由锌空位引起的. 纯 SnO₂ 纳米粉中的铁磁性表明磁性元素掺杂并不是获得磁性半导体的必须条件, 不用磁性过渡金属杂质去激活, 纳米粉体本身已含有自旋极化的磁矩. 假设样品的磁性由铁磁性和顺磁性构成, 则在较高的磁场下, 铁磁性部分饱和, 而顺磁性随磁场线性增加. 我们可以计算出较高磁场下磁矩随磁场增加的斜率, 从而得到顺磁性的磁矩. 从总磁矩中减去顺磁性的磁矩, 即为铁磁性耦合的磁矩. 对于纯 SnO₂ 纳米粉样品, 当磁场从 318400 A/m 增加到 796000 A/m 时, 磁矩随磁场线性增加, 其斜率约为 $1.682 \times$

$10^{-9} \text{ emu}(\text{g} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1})$. 图 5 表示出样品中铁磁性耦合磁矩在总磁矩的比例与掺杂含量的关系, 随掺杂含量从 0 增加到 0.02, 铁磁性所占的比例急剧减小到零, 当掺杂含量的从 0.02 进一步增加时, 铁磁性所占的比例保持为零. 这说明当掺杂含量达到 0.02 时, 样品中的铁磁性耦合被完全破坏. 该变化规律可能是由于钴离子的掺入使得更多的磁矩成为近邻, 而近邻磁矩之间存在反铁磁性相互作用的结果.

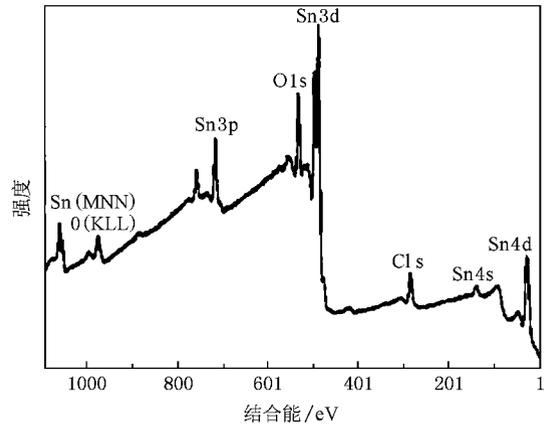


图 4 纯 SnO₂ 纳米粉样品的 XPS 图谱

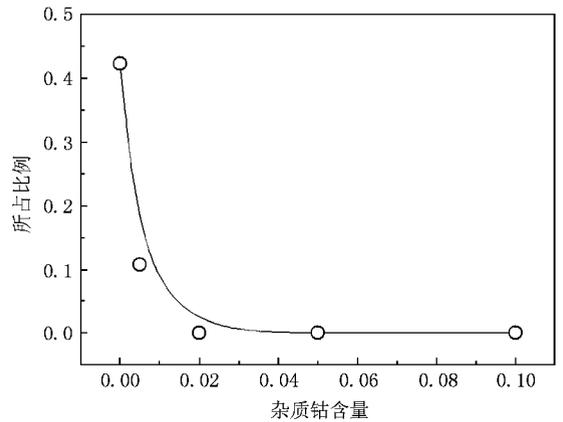


图 5 铁磁性耦合磁矩在总磁矩的比例与掺杂含量的关系

样品中的反铁磁相互作用不可能来自偶极-偶极相互作用^[33], 因为这种相互作用只有在极低的温度下才有效 (mK 量级), 而 RKKY 相互作用在载流子浓度很低时也不会有很大的贡献 (钴掺杂使二氧化锡薄膜的电导率减小^[7], 而镍、铁掺杂使二氧化锡薄膜变为绝缘体^[34]), 那么最有可能的是来自超交换作用^[33]. 在 Co, Mn 掺杂的 ZnO 中^[35, 36], 由超交换作用产生的反铁磁性耦合起主导作用, 并且观测到自旋玻璃的行为. 但 Fitzgerald 等^[34] 指出, 如果掺杂离

子分布均匀, 则由于掺杂离子的含量远低于逾渗阈值(对二氧化锡, 逾渗阈值为 0.25), 所以不可能发生超交换作用. 例如, 对 0.5% Mn 掺杂的样品, Mn 离子之间的平均距离为 1.2 nm, 而最近邻阳离子之间的距离仅为 0.37 nm. 对此, 可能的一种解释是, 掺杂离子的分布不均匀(已有实验结果指出^[10, 37], 只有部分掺杂离子是铁磁性耦合的, 这表明掺杂离子的分布不是均匀的), 则部分掺杂离子间的距离较近, 最近邻的磁性离子之间存在超交换作用; 另外, 由于纯样品中已存在自旋极化的缺陷或空位(自旋极化子), 其与掺杂 Co 离子作用时, 由于 Co 离子的 3d 壳层电子数已半满或超过半满, 自旋极化子的电子只能占据少子带, 从而使得掺杂离子的磁矩与极化子的磁矩成反平行排列^[12], 这样, Co 离子掺杂就会使样品中的铁磁性减弱. 当然, 目前对此还没有一个清楚的认识. Lee 等^[38]的计算结果表明, 在 Co 掺杂 ZnO 中, 由于反铁磁作用, 表现出自旋玻璃的特征,

我们将在以后的工作中研究这方面的性质.

4. 总 结

研究了钴掺杂二氧化锡纳米粉的光致发光性质和磁学性质. 光致发光谱由一个位于 389 nm 附近的紫外发光带和一个位于 470 nm 附近的蓝色发光带组成. 光发射峰的位置基本不受 Co 掺杂含量的影响, 但紫外发光峰与蓝色发光峰的强度之比随着掺杂含量的升高而下降. 紫外发光峰的半高宽随掺杂含量的增加而增大. 不需要磁性过渡金属杂质去激活. 纯二氧化锡纳米粉在室温下已存在铁磁性耦合的磁矩. Co 离子掺杂使得铁磁性耦合的磁矩在总磁矩中所占的比例减小, 当掺杂含量高于 0.02 时, 铁磁性消失. 这可能与反铁磁性作用有关. 讨论了反铁磁作用可能的物理机理, 可能与磁性离子的不均匀分布、自旋极化子和杂质离子的相互作用有关.

- [1] Ji Z G, He Z J, Song Y L 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 4330 (in Chinese) [季振国、何振杰、宋永梁 2004 物理学报 **53** 4300]
- [2] Tesfamichael T, Will G, Colella M, Bell J 2003 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **201** 581
- [3] Chopra K L, Major S, Pandya D K 1983 *Thin Solid Films* **102** 1
- [4] Qu Y, Zhang X, Chen H, Gao J Y, Zhou D F 2005 *Chin. Phys.* **14** 1428
- [5] Nayral C, Viala E, Colliere V, Fau P, Senocq F, Maisonnat A, Chaudret B 2000 *Appl. Surf. Sci.* **164** 219
- [6] Wang C, Appleby A J, Little F E 2002 *Solid State Ionics* **147** 13
- [7] Ogale S B, Choudhary R J, Buban J P, Lofland S E, Shinde S R, Kale S N, Kulkarni V N, Higgins J, Lanci C, Simpson J R, Browning N D, Das Sarma S, Drew H D, Greene R L, Venkatesan T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 077205
- [8] Kuang A L, Liu X C, Lu Z L, Ren S K, Liu C Y, Zhang F M, Du Y W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934 (in Chinese) [匡安龙、刘兴、路忠林、任尚坤、刘存业、张凤鸣、都有为 2005 物理学报 **54** 2934]
- [9] Punnoose A, Hays J, Gopal V, Shutthanandan V 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1559
- [10] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, Venkatesan M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1332
- [11] Zhang J, Skomski R, Yue L P 2007 *J. Phys.: Condens. Mat.* **19** 256204
- [12] Coey J M D 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10D313
- [13] Sun Y, Liu X F, Yu R H 2008 *J. Inorg. Mater.* **23** 346 (in Chinese) [孙 扬、刘晓芳、于荣海 2008 无机材料学报 **23** 346]
- [14] Liu Y L, Zainovia L, Azizan A, Judith M D 2008 *J. Phys.: Condens. Mat.* **20** 165201
- [15] Nguyen H H, Joe S, Antoine R, Virginie B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252504
- [16] Nguyen H H, Nathalie P, Joe S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033205
- [17] Ma J, Wang Y H, Ji F, Yu X H, Ma H L 2005 *Mater. Lett.* **59** 2142
- [18] Wang Y H, Ma J, Ji F, Yu X H, Ma H L 2005 *J. Lumin.* **114** 71
- [19] Yu B L, Zhu C S, Gan F X 1997 *Opt. Mater.* **7** 15
- [20] Gu F, Wang S F, Song C F, Lu M K, Qi Y X, Zhou G J, Xu D, Yuan D R 2003 *Chem. Phys. Lett.* **372** 451
- [21] Kim T W, Lee D U, Yoon Y S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3759
- [22] Jin J, Seong P C, Cha I C, Dong C S, Jin S P 2003 *Solid State Commun.* **127** 595
- [23] Chacko S, Junaid B M, Vaidyan V K 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 4540
- [24] Wang Y H, Ma J, Ji F, Yu X H, Zhang X J, Ma H L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1731 (in Chinese) [王玉恒、马 瑾、计 峰、余旭浒、张锡健、马洪磊 2005 物理学报 **54** 1731]
- [25] Luo S H, Fan J Y, Liu W L, Zhang M, Song Z, Lin C L, Wu X L, Chu P K 2006 *Nanotechnology* **17** 1695
- [26] Liu C M, Zu X T, Zhou W L 2006 *J. Phys.: Condens. Mat.* **18** 6001
- [27] Roy V A L, Djuricic A B, H L, Zhang X X, Leung Y H, Xie M H, Gao J, Liu H F, Srurya C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 756
- [28] Gu F, Wang S F, Lu M K, Zhou G J, Xu D, Yuan D R 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 8119
- [29] Wang Y G, Lau S P, Lee H W, Yu S F, Tay B K, Zhang X H, Hng H H 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 354

- [30] Sundaresan A ,Bhargavi R ,Rangarajan N ,Siddesh U ,Rao C N R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161306
- [31] Nguyen H H ,Antoine R ,W P ,Joe S ,Ngo T H 2005 *J. Phys. : Condens. Mat.* **17** 6533
- [32] Nguyen H H ,Joe S ,Virginie B 2007 *J. Phys. :Condens. Mat.* **19** 036219
- [33] Twardowski A 1990 *J. Appl. Phys.* **67** 5108
- [34] Fitzgerald C B ,Venkatesan M ,Doneles L S ,Gunning R ,Stamenov P , Coey J M D 2006 *Phys. Rev. B* **74** 115307
- [35] Fukumura T ,Jin Z W ,Kawasaki M ,Shono T ,Hasegawa T ,Koshihara S ,Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 958
- [36] Kim J H ,Kim H ,Kim D ,Yoon S G ,Choo W K 2004 *Solid State Commun.* **131** 677
- [37] Punnoose A ,Hays J ,Thurber A ,Engelhard M H ,Kukkadapu R K , Wang C ,Shutthanadan V ,Thevuthasan S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 054402
- [38] Lee E C ,Chang K J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085205

Photoluminescence and magnetic properties of cobalt doped SnO₂ nano-powder^{*}

Liu Chun-Ming[†] Fang Li-Mei Zu Xiao-Tao

(Department of Applied Physics ,University of Electronic Science and Technology of China ,Chengdu 610054 ,China)

(Received 25 May 2008 ; revised manuscript received 3 July 2008)

Abstract

The influence of cobalt dopant on the photoluminescence and magnetic properties of SnO₂ nano-powder is studied in detail. The cobalt dopant has little influence on the photoluminescence peaks' positions. However, the intensity ratio of ultra-violet to blue emission band is reduced with the increase of cobalt doping. The ferromagnetism is absolutely absent when the cobalt dopant level reaches 0.02. The magnetic interaction mechanism is discussed. Due to the non-uniform distribution of doping, and the coupling between the polarized spin on defects and the dopants, the anti-ferromagnetic interaction destroys the ferromagnetism.

Keywords : cobalt doped SnO₂ nano-powders , photoluminescence , magnetic properties

PACC : 4225 , 7550P

^{*} Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-04-0899) and the Youth Foundation of University of Electronic Science and Technology of China (Grant No. L08010401JX0624).

[†] E-mail : cmliu@uestc.edu.cn ; cmliu028@163.com