

Co掺杂SnO₂纳米粉的微结构和磁学性质

刘春明¹, 方丽梅¹, 祖小涛¹, W.L.Zhou²

(1. 电子科技大学物理电子学院 成都 610054; 2. Advanced Materials Research Institute, Univ. of New Orleans, New Orleans LA 70148)

【摘要】采用湿化学方法制备了Co掺杂的二氧化锡纳米粉(Sn_{1-x}Co_xO₂), 经研究发现, Co以离子形式存在, 而不是以单质形式存在, 样品中除了金红石型的SnO₂相之外, 没有发现其他杂质的相, 随着Co掺杂含量的增加, 晶粒尺寸减小, 光吸收谱红移, 禁带宽度线性下降。钴离子磁矩随掺杂含量的增加而减小, 这可能是由于占据晶格上近邻阳离子位置的磁性离子数目增加使磁性离子成反铁磁性排列的结果。

关键词 SnO₂; 微结构; 磁学性质; 光吸收谱
中图分类号 TB383; O472+5 文献标识码 A

Microstructure and Magnetic Properties of Cobalt-Doped SnO₂ Nano-Powders

LIU Chun-ming¹, FANG Li-mei¹, ZU Xiao-tao¹, W. L. Zhou²

(1. School of Physical Electronics, Univ. of Elec. Sci. & Tech. of China Chengdu 610054;
2. Advanced Materials Research Institute, Univ. of New Orleans, New Orleans LA 70148)

Abstract Cobalt-doped SnO₂ nano-powders (Sn_{1-x}Co_xO₂) are fabricated by wet chemical method. It is found that cobalt exists as an ionic state instead of pure metal state. There is no other impurity phase in the samples except for rutile type SnO₂. With the increase of cobalt concentration, the crystalline size decreases, the optical absorption spectra red-shifts, and the band gap decreases linearly. The decrease of magnetic moment per cobalt atom with the increase of cobalt concentration could be attributed to the increased number of cobalt atoms occupying adjacent cation lattice positions that result in antiferromagnetic alignment.

Key words SnO₂; microstructure; magnetic properties; optical absorption spectra

金红石型二氧化锡(SnO₂)具有诱人的光学和电学特性, 被广泛应用于气敏传感体、透明电极等领域^[1-3]。近来, 由于在Co掺杂的透明SnO₂薄膜中发现了巨磁矩和室温铁磁性^[4], 有关通过过渡金属离子掺杂SnO₂而获得稀磁半导体(Diluted Magnetic Semiconductor, DMS)的研究引起了人们极大的兴趣^[5-8]。

然而, 不同研究组所得结果并不一致, 虽然文献[4]中发现钴离子磁矩高达 $7.5 \pm 0.5 \mu_B/\text{Co}$, 但其他研究组均未发现此现象^[5-8], 文献[6]发现钴离子磁矩仅有 $0.133 \mu_B/\text{Co}$, 此外, 有关铁磁性的起源还不清楚, 尤其是采用真空沉积技术制备的样品, 由于可能分凝形成过渡金属颗粒、团簇或富含过渡金属的区域^[6,9], 其铁磁性来源存在很大争议。因此需要做更多的工作去阐明这些系统中的磁学机制。湿化学方法与传统方法相比, 具有许多优点。如反应温度低、掺杂含量易控制、可制备大面积薄膜、产物的化学均匀性和纯度高, 还可实现共掺杂等。因此这种化学方法被用来制备DMS纳米粉体, 以消除形成磁性金属颗粒的可能性^[6]。本文采用这种方法制备了一系列Co掺杂的SnO₂纳米粉样品, 系统地研究了其微结构和磁学性质, 并对磁性机理进行了初步探讨。

1 实验

将分析纯氯化锡(SnCl₄·5H₂O(A.R.))和氯化钴(CoCl₂·6H₂O(A.R.))按一定的化学配比溶解于蒸馏水中(为

收稿日期: 2005-09-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10376006); 新世纪优秀人才支持计划资助项目; 四川省青年科学基金资助项目(03ZQ026-059)

作者简介: 刘春明(1976-), 男, 博士, 讲师, 主要从事纳米功能材料方面的研究。

防止水解,加入柠檬酸调节蒸馏水的PH值1~2之间),将氨水逐滴滴入上述溶液中,得到沉淀,离心洗涤除氯离子,在100℃干燥数小时,再于350℃烧结,得到Co掺杂的SnO₂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 Interference Device, SQUID)测量。

2 结果及讨论

Sn_{1-x}Co_xO₂ (x = 0.005, 0.02, 0.10)的XRD图如图1所示,图中标出了衍射峰的晶面指数。从图1中可看出,

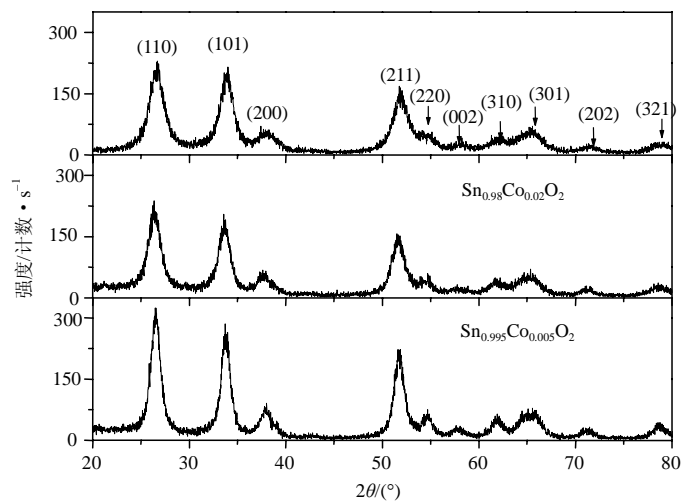


图1 Sn_{1-x}Co_xO₂的XRD图

所有衍射峰都对应于纯金红石型SnO₂相,掺杂并未改变SnO₂的晶体结构,也没有其他杂质相的衍射峰出现。表1所示列出不同掺杂含量样品的XRD(110)面衍射峰的位置、强度和半高宽,随着Co含量增加,衍射峰的位置没有变化,但其强度降低,峰形宽化,这可能是由于晶粒尺寸或应力的变化引起的,与文献[6]的报道相同。应用Scherrer公式可估算出晶粒的大小,x=0.005, 0.02和0.10的(110)面衍射峰对应的晶粒尺寸分别是6 nm, 4.9 nm和4.5 nm,可见随着掺杂含量的增加,晶粒尺寸减小,这种变化规律通过TEM的测量进一步得到了证实,对x=0.005和0.10的两样品,TEM得到的颗粒尺寸分别为10 nm和5 nm。

表1 不同掺杂含量样品的XRD(110)面衍射峰的位置、强度和半高宽

x	峰位置2θ(°)	强度/计数s ⁻¹	半高宽/(°)
0.005	26.6	310	1.347
0.020	26.6	208	1.649
0.100	26.6	190	1.796

图2所示显示了Sn_{0.90}Co_{0.10}O₂的TEM的明场像和相应的选区电子衍射(Selected Area Electron Diffraction, ED)图样。从ED图可以看出,衍射环对应于纯金红石型SnO₂,

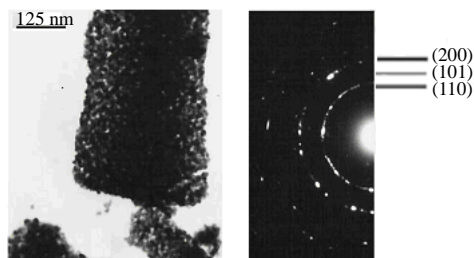


图2 Sn_{0.90}Co_{0.10}O₂的明场像和相应的选区电子衍射图样

没有其他杂质相的衍射环。由TEM的明场像可明显看到纳米颗粒有严重的团聚现象。这种团聚现象对纳米晶稀磁半导体的铁磁性很重要^[10],它可以增大畴区体积,也可以产生晶格缺陷,进而使载流子浓度增加,颗粒之间的耦合增强,从而使铁磁性更加稳定,因此样品中严重的团聚现象对获得室温铁磁性是有益的。颗粒大小可以从个别没有团聚的颗粒测出,其尺寸约为5 nm,这要比从XRD计算得到的晶粒尺寸稍大一些。图3所示是Sn_{0.90}Co_{0.10}O₂样品的XPS图,图中结合能用C1s的结合能定标,从图3中得到的Sn3d5/2, O1s的结合能分别为

486.6 eV和530.4 eV,与纯SnO₂中各元素的结合能基本相同,图3中Co2p3/2的结合能为781.3 eV,这与Co₂SiO₄中Co2p3/2的结合能相同,而金属钴中Co2p3/2的结合能为778.2 eV,这表明样品中Co是以离子形式存在的,

而不是以单质形式存在, Co 替代了 SnO₂ 中的 Sn 原子。

为确定禁带宽度, 对紫外-可见光吸收数据进行处理^[11]:

$$(ah\nu)^2 \propto (\hbar\nu - E_g) \quad (1)$$

式中 $\hbar\omega$ 为光子能量; a 为吸收系数; E_g 为禁带宽度, 如图4所示。 E_g 是通过把图4中的线性部分外延到零吸收而得到的。可以看出, 随掺杂含量的增加, 吸收带边红移, 禁带宽度减小, 这可能是由 sp-d 交换作用引起的^[12]。插图是禁带宽度与 Co 含量的函数关系, E_g 随 Co 含量的增加而线性减小, 这与 Mn 掺杂的 ZnSe 稀磁半导体的报道相似^[12]。同时注意到, Co 掺杂和 Fe 掺杂同样使 SnO₂ 薄膜带隙减小^[4,8]。然而, 这些结果与 Mn 掺杂 SnO₂ 薄膜的报道不同^[7]。因此可推测, 不同的磁性离子对带隙的影响可能不同^[12]。图4中插图显示的是 E_g 与 Co 含量的关系。图中实线是线性拟合的结果。

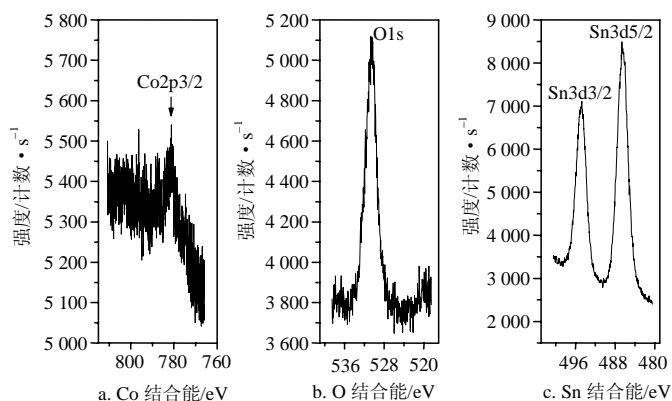


图3 Sn_{0.90}Co_{0.10}O₂ 样品的XPS图

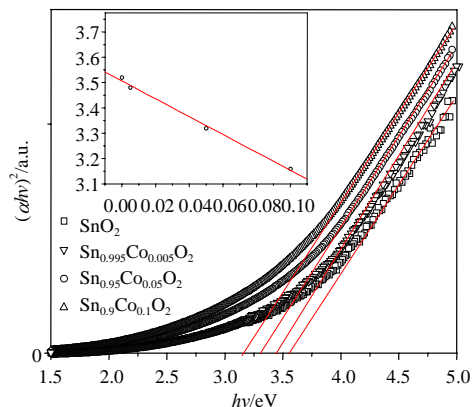


图4 $(ah\nu)^2$ 与 $(\hbar\nu - E_g)$ 关系曲线

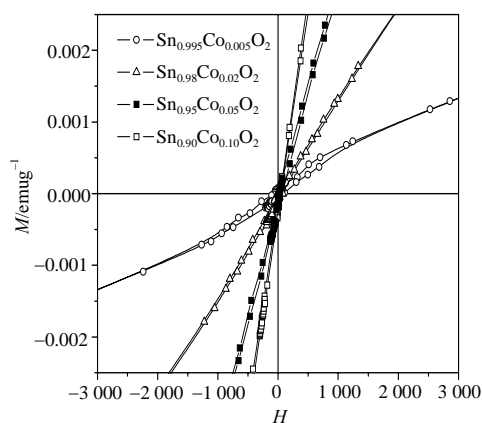


图5 4个典型样品 Sn_{1-x}Co_xO₂ 的室温磁滞回线

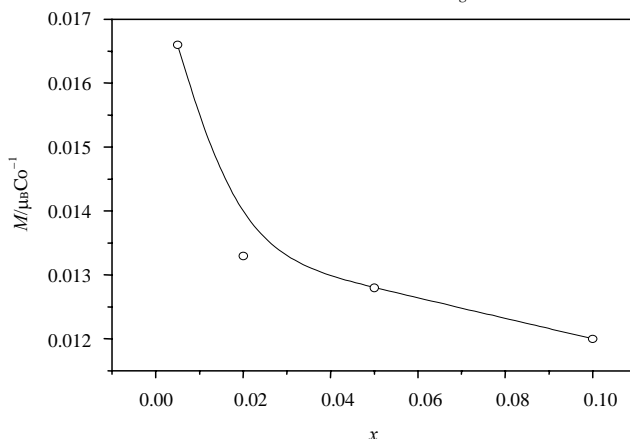


图6 钴离子磁矩与掺杂含量的函数关系

图5所示显示了4个典型样品 Sn_{1-x}Co_xO₂ ($x=0.005, 0.02, 0.05, 0.10$) 的室温磁滞回线, 测量时所加最大磁场为 10 000 Oe。为了清楚观察到磁滞现象, 图中只显示了低场区的图。除了 $x=0.005$ 的样品具有磁滞之外, 其他样品都无磁滞现象, 磁矩与磁场满足线形关系, 是明显的顺磁性。对 $x=0.005$ 的样品, 其矫顽力为 60 Oe, 具有明显的铁磁性, 但在高场区, 其磁矩随磁场的增加呈线性增加, 直到所加的最大磁场还没有饱和。

这种很难磁化到饱和的原因可能在于纳米颗粒的尺寸效应和表面自旋无序效应^[13-14], 也可能像其他样品一样, 其中还含有顺磁性的成分。如文献[8]所述, 在 Co 离子之间既可能存在铁磁性的耦合, 也可能存在反铁磁性相互作用。图6中表示了图5中各样品在同样最大的外加磁场(10 000 Oe)下所得钴离子磁矩与掺杂含量的函数关系。从图6中可看出, 磁矩随掺杂量的增加而减小, 这可能是由于占据晶格上近邻阳离子位置的磁性离子数目增加使磁性离子成反铁磁性排列的结果, 同 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜类似^[15]。

(下转第432页)

代, 本文的研究对企业债务融资决策提供了新的思路与方法。

参 考 文 献

- [1] Brander J A, Lewis T R. Oligopoly and financial structure: the limited liability effect[J]. *American Economic Review*, 1986, 76(5): 956-970.
- [2] Showalter D M. Oligopoly and financial structure: comment[J]. *American Economic Review*, 1995, 85: 647-654.
- [3] Phillips G M. Increased debt and industry product markets: an empirical analysis[J]. *Journal of Financial Economics*, 1995, 37: 189-238.
- [4] Bulow J I, Geanakoplos J D, Klemperer P D. Multimarket oligopoly: strategic substitute and complements[J]. *Journal of Political Economy*, 1985, 93(3): 488-511.
- [5] 泰勒尔. 产业经济组织理论[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 1997.

编 辑 熊思亮

(上接第411页)

3 结 论

用湿化学方法成功制备出Co掺杂的金红石型SnO₂纳米粉体, 研究了掺杂含量对结构、光吸收谱及磁性的影响, 发现随着掺杂含量的增加, 颗粒尺寸减小, 光吸收谱出现红移, 禁带宽度线性下降, 磁矩减小, 这可能是由于掺杂含量增加使得占据近邻位置的磁性离子数目增加, 从而使磁矩成反铁磁性排列的结果。

参 考 文 献

- [1] Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, et al. Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(10): 1869-1871.
- [2] Tadeev A V, Delabouglise G, Labeau M. Sensor properties of Pt doped SnO₂ thin films for detecting CO[J]. *Thin Solid Films*, 1999, 337 (1-2): 163-165.
- [3] Subhash N, Sathiananda K. Laser-induced damage to transparent conducting SnO₂ films at 1062 nm[J]. *J Appl Phys*, 1983, 54 (1): 423-424.
- [4] Ogale S B, Choudhary R J, Buban J P, et al. High temperature ferromagnetism with a giant Curie magnetic moment in transparent Co-doped SnO₂- δ [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 077 205.
- [5] Fitzgerald C B, Venkatesan M, Douvalis A P, et al. SnO₂ doped with Mn, Fe or Co: room temperature dilute magnetic semiconductors[J]. *J Appl Phys*, 2004, 95 (11): 7 390-7 392.
- [6] Punnoose A, Hays J, Gopal V, et al. Room-temperature ferromagnetism in chemically synthesized Sn_{1-x}Co_xO₂ powders[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85 (9): 1 559-1 561.
- [7] Kimura H, Inaba T, Kawasaki M, et al. Rutile-type oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped SnO₂[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 80 (1): 94-96.
- [8] Coey J M D, Douvalis A P, Fitzgerald C B, et al. Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84 (8): 1 332-1 334.
- [9] Jaffe J E, Droubay T C, Chambers S A. Oxygen vacancies and ferromagnetism in Co_xTi_{1-x}O_{2-x-y}[J]. *J Appl Phys*, 2005, 97: 073 908.
- [10] Radovanovic P V, Gamelin D R. High-temperature ferromagnetism in Ni²⁺-Doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots [J]. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(15): 157 202.
- [11] Yu Baolong, Zhu Congshan, Gan Fuxi. Exciton spectra of SnO₂ nanocrystals with surficial dipole layer[J]. *Optical Materials*, 1997, 7 (1-2): 15-20.
- [12] Kim Y D, Cooper S L, Klein M V, et al. Spectroscopic ellipsometry study of the diluted magnetic semiconductor system Zn(Mn,Fe,Co)Se [J]. *Phys Rev B*, 1994, 49 (3): 1 732-1 742.
- [13] Poddar P, Sahoo Y, Srikanth H, et al. Ferromagnetic ordering in nanostructured Mn-doped InP[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 062-506.
- [14] Kodama R H, Berkowitz A E, McNiff E J, et al. Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles[J]. *Phys. Rev Lett*, 1996, 77 (2): 394-397.
- [15] Buchholz D B, Chang R P H, Song J H, et al. Room-temperature ferromagnetism in Cu-doped ZnO thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 082 504.

编 辑 孙晓丹