

Cu 对 $Zn_{1-x}Fe_xO$ 稀磁半导体磁性的影响^{*}

韦志仁[†] 李 军 刘 超 林 琳 郑一博 葛世艳 张华伟 董国义 窦军红

(河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2005 年 10 月 20 日收到, 2006 年 2 月 3 日收到修改稿)

采用水热法, 在温度 430 °C, 填充度 35%, 矿化剂为 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH, 前驱物为添加适量的 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, 反应时间 24h, 合成了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}:\text{Cu}$ 稀磁半导体晶体. 当在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 中添加一定量的 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱物, 水热反应产物为掺杂 Fe 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 多种形态晶体混合物, 其个体较大的晶体中的 Fe 原子百分比含量为 0.49%—0.52%. 采用超导量子干涉磁强计测量了材料的磁性, 晶体的磁化强度随温度下降而减小. 在前驱物中同时加入适量比例的 Cu 化合物, 合成了共掺杂 Cu 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}:\text{Cu}$ 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 相比, 其室温下的磁化强度有明显的提高, 且在室温下具有铁磁性.

关键词: 氧化锌, 水热, 稀磁半导体, 晶体

PACC: 7550P, 7280E

1. 引 言

通过最近几年的深入研究工作, 人们愈来愈坚定的认为稀磁半导体在未来的自旋晶体管、激光半导体器件、非易失存储器、自旋量子位计算机、光隔离器、超快光开关等有巨大的应用前景, 并掀起国际性研究热潮^[1-17]. 其中过渡族金属离子掺杂 ZnO 从理论上被推断为少数几种可实现室温下铁磁性半导体材料之一. 一些实验结果也发现 Mn, Co 掺杂的 ZnO 存在室温下的铁磁性^[18-22], 但对掺杂 Fe 的 ZnO 材料的报道较少, 文献 [23] 采用 VPI(汽相输运法) 制备了 ZnO:Fe 纳米带, 确定纳米带中含有 Fe 离子, 并测量了室温下的磁滞回线. 文献 [24] 采用固相法合成了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}:\text{Cu}$, 经检测其居里温度达到了 550 K. Jeong 等人^[25] 采用和文献 [19] 相近的方法合成了掺杂 Cu 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, 却发现材料中的铁磁性起因只要来自于 ZnFe_2O_4 . Tsuomu 等人^[26] 也认为铁磁性起源于纳米铁酸锌. 这些争议产生的原因在于 Fe 在 ZnO 中较低的固溶度. 一般的掺杂方法不易合成匀相晶体. 水热法的优点在于自发的晶体生长过程中, 过渡金属离子自发进入晶格位置, 和其他方法相比可以获得掺杂均匀的晶体, 真实反映晶体的磁

性特征. 人们希望获得性能更好的稀磁半导体材料, 共掺杂 Cu 是常用的方法之一, 如 Co, Cu 共掺杂 $\text{ZnO}^{[27]}$ 和 Mn, Cu 共掺杂的 $\text{ZnO}^{[28]}$, 其原理是利用 Cu 掺杂改变 ZnO 的半导体性质, 如使 N 型转变成 P 型. 本文采用水热法合成了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 和共掺杂 Cu 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 晶体.

2. 实验过程

本实验采用微型超高压反应釜, 釜内高 10.5 cm, 直径 1.0 cm, 容积 8.2 mL, 内装银内衬. 在市售的高纯度的硫酸锌中加入高纯去离子水, 配成一定浓度的溶液. 按一定比例加入 KOH 溶液后制成胶体, 反复离心过滤, 清洗出 K^+ 和 SO_4^{2-} , 制成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 胶体, 烘干后掺入一定量的市售分析纯 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 CuSO_4 用作前驱物. 按一定比例在高纯水中加入所需的前驱物和矿化剂, 混合均匀后放入釜体, 密封放入高温炉内加热, 3 h 后升温到 430 °C 反应温度, 保持 24 h 恒温. 然后关断电源, 自然冷却到室温后, 取出高压釜打开, 用高纯水反复冲洗样品, 烘干后用于测量.

采用 JSM-5400(JEOL)电镜测量晶体形貌; JXA-8800R(JEOL)进行电子探针测量; 磁性测量采用

^{*} 国家自然科学基金(批准号 50472037)和河北省自然科学基金(批准号 E2004000117, F2004000130)资助的课题.

[†] E-mail: weizhiren-1@163.com

SQUID(超导量子干涉磁强计),测量条件在每张图中, $M-T$ 曲线测量的磁场强度为 79577.5 A/m .

3. 结果和讨论

如图 1,采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}(\text{OH})_2 = 5\%$ (摩尔比)为前驱物合成的产物,由多种形态的晶体组成,中等大小的晶体约 $30\text{--}50 \mu\text{m}$,六角柱形.其中最大的晶体长度超过 $100 \mu\text{m}$,表面附有很多几微米的小晶体.采用电子探针分别对个体较大的晶体进行了测量,Fe 原子百分比含量分别为 $C_1: 0.49 \text{ at}\%$, $C_2: 0.52 \text{ at}\%$)远低于实际的掺杂量,说明 Fe 离子在 ZnO 中的固溶度较低,不易掺入.

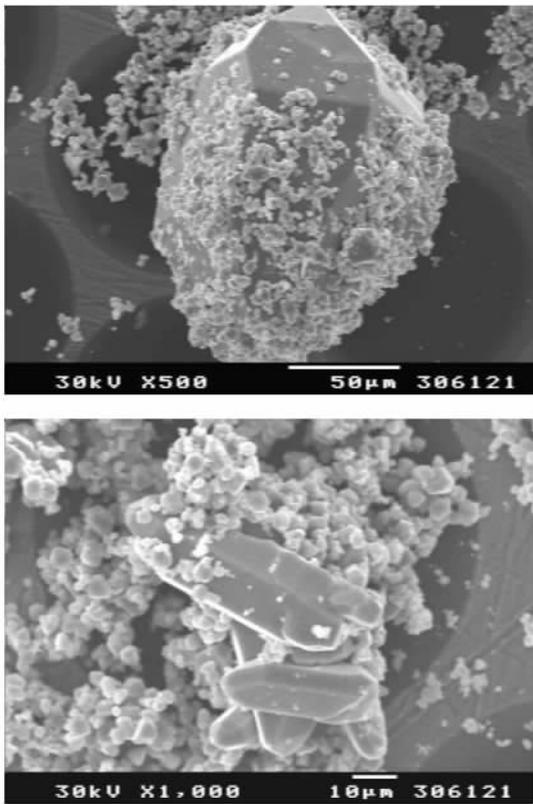


图 1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ SEM 图像 (前驱物 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{Zn}(\text{OH})_2$ 摩尔比为 5% ,电子探针测量结果为 $C_1: 0.49 \text{ at}\%$, $C_2: 0.52 \text{ at}\%$)

通过超声波清洗筛选,去除出较小的晶体颗粒(几微米),选择颗粒较大的晶体进行磁性测量,得到如图 2 的磁化强度和温度的关系曲线.磁化强度随温度上升而下降.如图 3,其磁滞回线表明在室温下的具有顺磁性,铁磁性特征不明显.

在前驱物中 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 添加 $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,同时添加一定量的 Cu 化合物,如 $\text{CuSO}_4:\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{ZnO}$

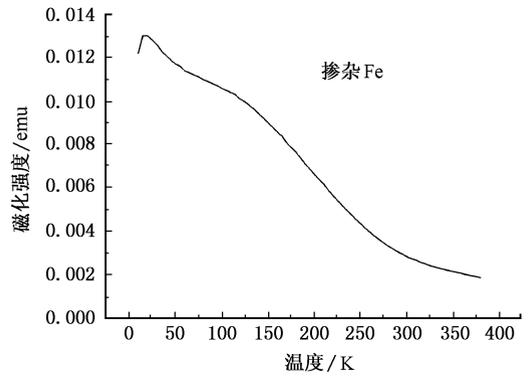


图 2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 晶体磁化强度随温度的变化

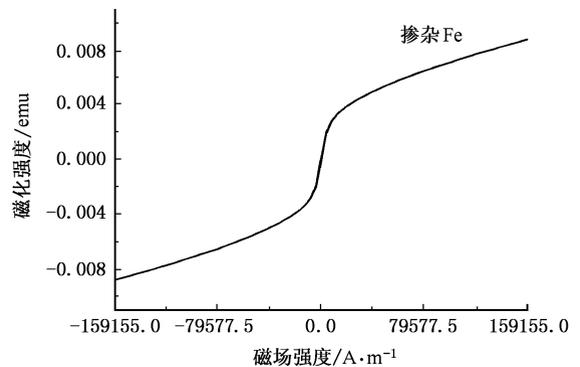


图 3 300 K 时 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ 晶体的磁致回线

$= 2:6:100$ 摩尔百分比,制备出 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}:\text{Cu}$ 稀磁半导体晶体.其晶体形貌如图 4.选择两个较大晶体进行电子探针测量,其中测得 Fe 含量分别为 $0.45 \text{ at}\%$ 和 $0.27 \text{ at}\%$,没有检测到 Cu 含量.

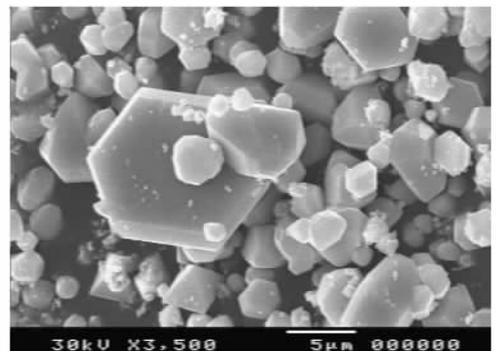
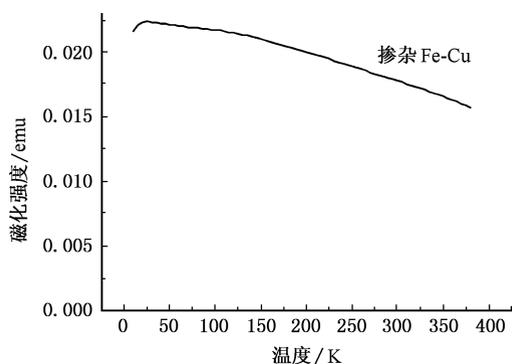


图 4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}:\text{Cu}$ SEM 图像 (前驱物 $\text{CuSO}_4:\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{ZnO} = 2:6:100$ (摩尔百分比),电子探针测量结果为 Fe 含量 $C_1: 0.45 \text{ at}\%$, $C_2: 0.27 \text{ at}\%$)

图 5 是 $\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}:\text{Cu}$ 晶体磁化强度随温度的变化曲线,虽然晶体中没有检测到 Cu,但和

图 5 $Zn_{1-x}Fe_xO$:Cu 晶体磁化强度随温度的变化

$Zn_{1-x}Fe_xO$ 相比磁化强度随温度的下降变慢, 在室温下仍有较强的磁化, 有可能是 Cu 作用的结果. 如

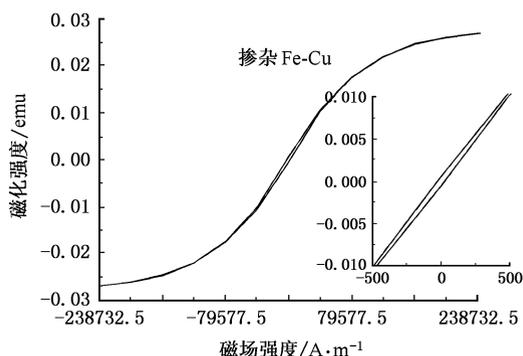
图 6 300K 时 $Zn_{1-x}Fe_xO$:Cu 晶体的磁致回线

图 6 的磁滞回线说明在室温下材料具有铁磁性.

由于电子探针测量精度的限制, 虽然在 $Zn_{1-x}Fe_xO$:Cu 晶体中没有监测到 Cu 含量, 但 Cu 对晶体磁性的影响是十分明显的. 由于以前的文献报道均采用非平衡的掺杂方法, ZnO 中的 Fe 含量较高, 一般远大于 1% 的掺杂量^[18-20], 水热合成的最大特点是 ZnO 中的 Fe 掺杂量较小, 反映了 Fe 离子在 ZnO 较小的固溶度. 较少量的掺杂能够保持晶体原来的结构, 达到均匀掺杂的目的, 真实的反映出实际的铁磁性.

4. 结 论

(1) 采用水热法可以合成出 $Zn_{1-x}Fe_xO$ 和共掺杂 Cu 的 $Zn_{1-x}Fe_xO$:Cu 晶体, 其中晶体中 Fe, Cu 的实际掺入量远小于反应过程中的添加量. 显示 Fe, Cu 在 ZnO 中只有较低的固溶度.

(2) 水热合成的 $Zn_{1-x}Fe_xO$ 晶体磁化强度随温度升高而下降, 室温下 $M-H$ 曲线表明, 没有磁饱和现象和磁滞回线, 不具备室温铁磁性.

(3) 和 $Zn_{1-x}Fe_xO$ 相比较, 水热法合成 $Zn_{1-x}Fe_xO$:Cu 晶体磁化强度随温度降低的速度明显变缓, 说明 Cu 掺杂后的晶体磁性增强, 在室温下仍有较强的磁性, $M-H$ 曲线显示在室温下具有磁饱和性和磁滞回线, 说明具有室温铁磁性.

- [1] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T *et al* 2001 *Science* **291** 854
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al* 2000 *Science* **287** 1019
- [3] Shanna P, Gupta A, Rao K V *et al* 2003 *Nature Materials* **2**(10) 673
- [4] Dietl T 2003 *Nature Materials* **2**(10) 646
- [5] Chiba D, Yamanouchi M, Matsukura F *et al* 2003 *Science* **301** 943
- [6] Park Y D, Hanbicki A T, Erwin S C *et al* 2002 *Science* **295** 651
- [7] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [8] Guo X G, Chen X G, Sun Y L *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1516 (in Chinese) [郭旭光、陈效双、孙沿林等 2004 物理学报 **53** 1516]
- [9] Zeng Y Z, Huang M C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1749 (in Chinese) [曾永志、黄美纯 2005 物理学报 **54** 1749]
- [10] Kuang A L, Liu X C, Lu Z L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2834 (in Chinese) [匡安龙、刘兴、路志林等 2005 物理学报 **54** 2934]
- [11] Chang Y Q, Luo X H, Xu X Y *et al* 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 2058
- [12] Bi H, Chen Q W, You F Y *et al* 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1907
- [13] Song Y L, Ji Z G, Liu K *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 312 (in Chinese) [宋永梁、季振国、刘坤等 2004 物理学报 **53** 312]
- [14] Wang H B, Zhang J W, Yang X D *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2893 (in Chinese) [王洪波、张景文、杨晓东等 2005 物理学报 **54** 2893]
- [15] Liu X B, Zhang S Y, Shen B G 2004 *Chin. Phys.* **13** 397
- [16] Zhang L L, Guo C X, Chen J G *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 586
- [17] Zhou X, Wang S Q, Lian G J *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [18] Yin Z G, Chen N F, Chai C L *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5093
- [19] Wu J J, Liu S C, Yang M H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 1027
- [20] Lin H T, Chin T S, Shih J C *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 621
- [21] Yan L, Ong C K, Rao X R *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 508
- [22] Prellier W, Fouchet A, Mercey B *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3490
- [23] Han S J, Song J W, Yang S H *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4212

- [24] Shim J H , Hwang T , Lee S *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 82503
- [25] Shinagawa T , Izaki M , Inui H *et al* 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** G736
- [26] Hong N H , Brizé V , Sakaiet J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 8250
- [27] Buchholz D B , Chang R P H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082504
- [28] Xu C X , Sun X W , Dong Z L *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 173110

Effect of Cu on the magnetism of $Zn_{1-x}Fe_xO$ DMS^{*}

Wei Zhi-Ren[†] Li Jun Liu Chao Lin Lin Zheng Yi-Bo Ge Shi-Yan Zhang Hua-Wei Dong Guo-Yi Dou Jun-Hong

(*Physics Science and Technology College , Hebei University , Baoding 071002 , China*)

(Received 20 October 2005 ; revised manuscript received 3 February 2006)

Abstract

Diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Fe_xO$ and $Zn_{1-x}Fe_xO$:Cu crystals were synthesized by hydrothermal method with 3molL^{-1} KOH as mineralizer , with 35% fill factor , under the reaction temperature of 430°C for 24h. When $Zn(OH)_2$ doped with $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ was used as precursor , different shapes of Fe doped ZnO crystals were synthesized , of which the atomic percentage of Fe in the bigger crystals were 0.49%—0.52% . The magnetization of the crystals lowered with increasing temperature , a superconducting quantum interference device (SQUID) was used for measuring magnetism. Compared with $Zn_{1-x}Fe_xO$ crystals the magnetization of $Zn_{1-x}Fe_xO$:Cu crystals doped with Cu increased obviously in the high temperature region , and at room temperature they were ferromagnetic .

Keywords : ZnO , hydrothermal synthesis , diluted magnetic semiconductor , crystals

PACC : 7550P , 7280E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472037) and the Natural Science Foundation of Hobei Province , China (Grant Nos. E2004000117 , F2004000130).

[†] E-mail : weizhiren-1@163.com