

# ZnCoO 稀磁半导体的室温磁性<sup>\*</sup>

王 漪<sup>†</sup> 孙 雷 韩德栋 刘力锋 康晋锋 刘晓彦 张 兴 韩汝琦

(北京大学微电子学研究所, 北京 100871)

(2006 年 3 月 14 日收到, 2006 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用固相反应法, 将 ZnO 和 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末按不同的成分比混合, 制备了稀磁半导体 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O ( $x = 0.02, 0.06, 0.10$ ) 材料, 并使用 H<sub>2</sub> 气氛退火技术对样品进行了处理, 得到了具有室温铁磁性的掺 Co 氧化锌稀磁半导体. 利用全自动 X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪、高分辨透射电子显微镜和超导量子干涉器件磁强计对样品的结构、晶粒的尺寸、微观形貌以及磁性等进行了测量和标度.

关键词: 稀磁半导体, 氧化锌, 掺杂, 固相反应法

PACC: 7550P, 7280E, 7630F

## 1. 引 言

随着现代微电子技术的不断发展, 自旋电子学在微电子技术领域将具有广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 在自旋电子学与电子自旋相关的器件研究中, 磁性半导体被认为是利用电子自旋自由度制备微电子器件的主要材料, 其中氧化物稀磁半导体(oxide-diluted magnetic semiconductor)备受瞩目. 根据 Dietl 等<sup>[4-6]</sup>的理论预测, 在具有宽禁带的氧化物半导体中(如 ZnO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> 及 GaN 等)掺入磁性离子后, 有可能制备出具有室温磁性的稀磁半导体. 目前, 氧化物稀磁半导体研究主要集中在 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 等系统. 不同的研究小组利用不同的实验方法, 如分子束外延、脉冲激光淀积、反应溅射(reaction sputtering)以及溶胶-凝胶(sol-gel)等, 在 ZnO 和 TiO<sub>2</sub> 中掺入过渡族磁性离子 Co, Mn 等, 制备出了具有室温以上磁性的氧化物稀磁半导体薄膜<sup>[7-11]</sup>. 这些研究工作主要针对薄膜的制备和磁性薄膜中磁性的起因等问题<sup>[12, 13]</sup>. 对于氧化物稀磁半导体 ZnCoO 三维体材料室温磁性的研究报道较少. 因此, 研究三维体材料的室温磁性, 对于今后制备高质量的二维氧化物稀磁半导体薄膜以及探讨稀磁半导体的磁性起源都具有重要的意义.

本文使用固相反应法制备了 ZnO 掺 Co 磁性体

材料(块材), 通过 X 射线衍射(XRD)仪、X 射线光电子能谱(XPS)分析仪、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和超导量子干涉器件(SQUID)磁强计等, 对所制备的稀磁半导体材料进行了表征和分析. 研究了气氛退火对稀磁半导体材料磁性的影响, 并发现 H<sub>2</sub> 气氛退火可使所制备的稀磁半导体材料具有室温磁性.

## 2. 实 验

实验样品采用化学分析纯 ZnO 和 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 按照 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O 分子式的等价摩尔配比计算出 Co 含量  $x$  分别为 0.02, 0.06, 0.1 的配比. 称料后, 使用 QM-1SP2 型行星式球磨机在玛瑙罐中混料球磨 90 h, 球磨料经烘干、研磨, 并在 600 和 1000 °C 设反应烧结点保温处理 10 h, 再研磨压制成 20 mm × 10 mm × 2.0 mm 的长方形样品, 然后经相同的反应烧结点固化烧结保温处理 5 h, 随炉自然冷却至室温备用. 在 Ar 和 H<sub>2</sub> 的混合气体中 600 °C 温度下, 对  $x = 0.06$  的样品分别进行 1, 3 h 的退火处理. Ar 和 H<sub>2</sub> 均为高纯度, H<sub>2</sub> 分压比  $R = 0.1$  ( $R = P_{H_2} / (P_{H_2} + P_{Ar})$ ).

使用 D/max2000 型全自动 XRD 仪确定样品的结构和晶粒的尺寸, 使用 MK II 型 XPS 仪和 H-9000NAR 型 HRTEM 分析观测样品的成分和微观形貌等, 使用 MPMS-XL7 型 SQUID 磁强计对样品进行

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10234010, 60506009)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wangyi@ime.pku.edu.cn

磁特性的测量和标度.

### 3. 结果及讨论

图 1 为不同 Co 含量 ( $x \leq 0.02, 0.06, 0.1$ ) 的  $Zn_{1-x}Co_xO$  材料 ( $H_2$  气氛退火前) 与纯 ZnO 的 XRD 谱. 从图 1 中可以明显地看到样品的结构与未掺杂 ZnO 纤锌矿结构相同, 这说明 Co 掺入 ZnO 中并没有破坏氧化锌的晶体结构. Co 的掺杂浓度分别为 0.02, 0.06, 0.1 时, 根据 Scherrer 公式

$$L = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta}$$

和  $2d\sin\theta = \lambda$ , 由特征峰位 (002) 得到的相关数据, 计算出沿  $c$  轴方向的晶粒平均直径  $d$  分别为 44, 46 和 47 nm, 晶格长度分别为 0.2613, 0.2601 和 0.2609 nm. 这里  $\lambda = 0.1542$  nm,  $\beta$  为衍射峰的半高宽 (FWHM),  $\theta$  为衍射角.

从上述结果可以看出, 随掺杂浓度的增大, 晶粒的尺寸也增大, 而晶格长度并没有变化, 这是由于 Co 离子的半径 (0.072 nm) 与 Zn 离子的半径 (0.074 nm) 大小相差不大, 离子替代后不会引起晶格长度的明显变化. 样品的制备是经长时间球磨混料和二次成型法制得<sup>[14]</sup>, 所以纳米晶粒的大小与材料密度较为均匀. 图 2 为 Co 掺杂浓度  $x = 0.06$  样品 ( $H_2$  气氛退火前) 的透射电子显微镜 (TEM) 和 HRTEM 照片, 图中显示出样品的纳米晶粒大小与材料的掺杂较为均匀.

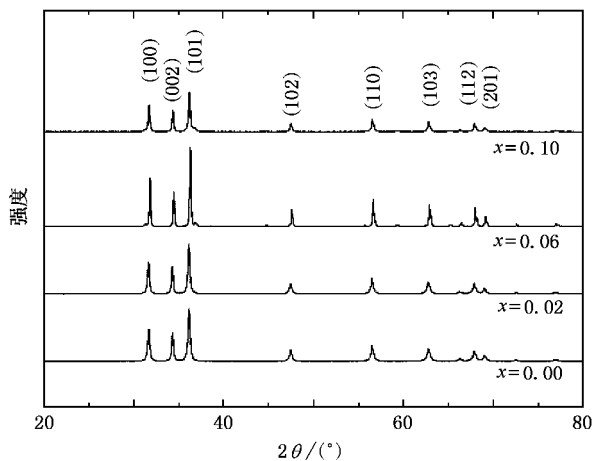


图 1 稀磁半导体  $Zn_{1-x}Co_xO$  材料的 XRD 谱

磁性能测量的样品 Co 掺杂浓度  $x = 0.06$ . 样品首先经过  $600^\circ\text{C}$  烧结, 再在  $H_2$  气氛中分别退火 1 和

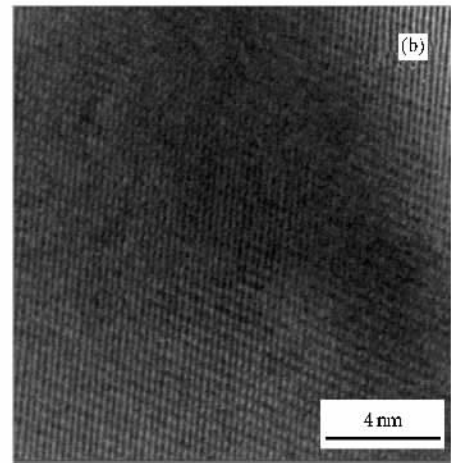
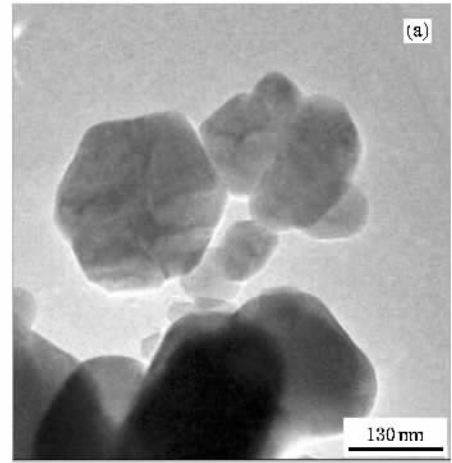


图 2 Co 掺杂浓度  $x = 0.06$  的样品 TEM (a) 和 HRTEM (b) 照片

3 h,  $H_2$  气氛退火温度为  $600^\circ\text{C}$ , Ar 和  $H_2$  的分压比均为  $R = 0.1$ , 其中样品 A 为经过  $600^\circ\text{C}$  烧结, 在  $H_2$  气氛中退火 3 h. 样品 B 经过  $1000^\circ\text{C}$  烧结, 然后在  $600^\circ\text{C}$  的  $H_2$  气氛中退火 1 h, Ar 和  $H_2$  的分压比为  $R = 0.1$ .  $H_2$  气氛退火后, 对片状样品的整体结构进行了分析, 发现样品中心部分与表面的颜色不同, 表面至中心  $2/3$  的部分颜色与表面是相同的, 这表明  $H_2$  气氛退火对样品的中心部分影响较小. 对样品 A 和样品 B 进行研磨得到粉体材料, 使用该粉体进行磁性测量得到的是平均值, 测量结果如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 样品 A 和样品 B 在室温下都呈现出完好的磁滞回线, 这说明样品均明显表现出铁磁性. 在室温下, 样品 A 的单个 Co 原子饱和磁化强度为  $0.056\mu_B$  ( $\mu_B$  为玻尔磁子), 矫顽力为  $2.467 \times 10^4$  A/m. 样品 B 的单个 Co 原子饱和磁化强度为  $0.0007\mu_B$ , 矫顽力为  $1.695 \times 10^4$  A/m. 样品 A 的零场和带场变温磁化强度随温度变化 ( $M-T$ ) 曲线如

图 4 所示,测量温度范围为 10—300 K.测量结果显示,在 300 K 时磁化强度不为零,所以样品的居里温度  $T_C$  高于室温,这也验证了图 3 所示样品 A 和样品 B 在室温下表现为铁磁性.而且从  $M-T$  曲线的形状初步判断,样品 A 的铁磁性并非来源于 Co 颗粒或 Co 的团簇,因为  $M-T$  曲线没有出现明显的阻断 (blocking) 现象<sup>[15]</sup>和自旋玻璃性 (spin-glass) 的“ $\lambda$ ”形状<sup>[16]</sup>.图 4 内插图 4 为样品 A 未经  $H_2$  气氛退火的  $M-T$  曲线,当温度由 10 K 升高至 300 K 时, $M-T$  曲线满足居里-外斯定律.图中的实线由下式表示:

$$\chi = C / (T + \theta_0),$$

式中,  $C = (2.11 \pm 0.03) \text{ m} \cdot \text{K}/\text{kg}$ ,  $\theta_0 = 13.7 \pm 0.5 \text{ K}$ .样品 A 在室温下测得的磁滞回线为直线,故样品 A 在  $H_2$  气氛处理前表现出顺磁性.

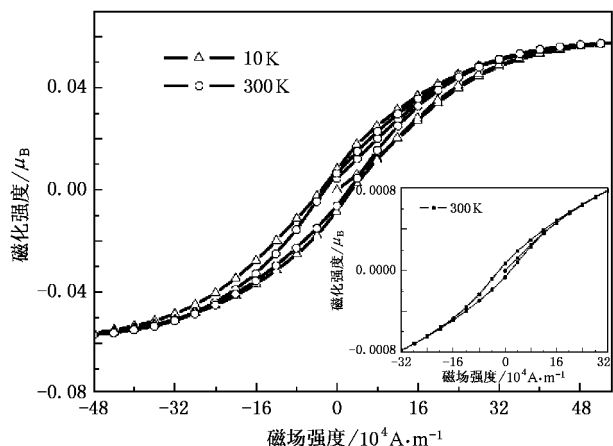


图 3 样品 A 在 10 和 300 K 时测得的磁滞回线 内插图 4 为样品 B 在 300 K 时测得的磁滞回线

为了进一步探讨样品中磁性的来源以及是否存在 Co 颗粒或 Co 的团簇,我们对样品 A 进行了 XPS 测试.分析了  $H_2$  气氛退火前后样品的成分及化合价态,结果如图 5 所示.图 5 中的曲线 a 为样品经  $H_2$  气氛退火 3 h 后,曲线 b 为  $H_2$  气氛退火前 Co 的高分辨 XPS 谱.由 XPS 谱可知, $H_2$  气氛退火前后 Co 的  $2p_{1/2}$  和  $2p_{2/3}$  两个峰位没有发生明显的变化.以样品 A 为例,Co 的  $2p_{1/2}$  和  $2p_{2/3}$  的位置分别位于 779.78 和 795.18 eV,两能级之间的差为  $15.40 \pm 0.15 \text{ eV}$ .因此,排除了存在 Co 颗粒或 Co 团簇的可能性.因为若存在 Co 颗粒或 Co 团簇,其 Co 的  $2p_{1/2}$  和  $2p_{2/3}$  峰位之间的能级差应为  $15.05 \text{ eV}$ <sup>[15]</sup>.此外,如果  $\text{Co}^{2+}$  均匀地被四面体 O 包围,Co 的  $2p_{1/2}$  和  $2p_{2/3}$  峰位之间的能级差为  $15.5 \text{ eV}$ <sup>[15]</sup>.对于样品 B, XPS 测试也得出相

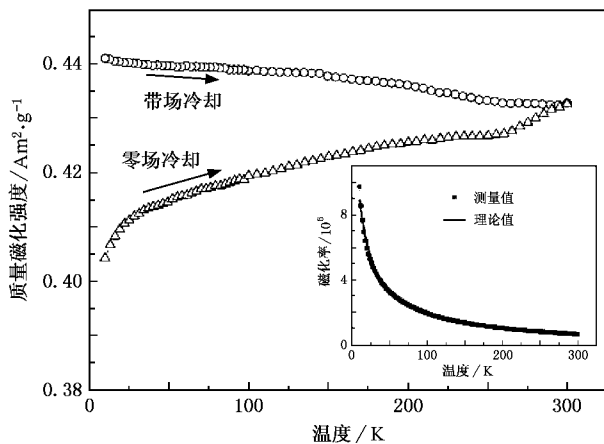


图 4 样品 A 的零场和带场变温  $M-T$  曲线 内插图 4 为样品 A 在  $H_2$  气氛退火前的磁化率随温度变化曲线,实线为居里-外斯定律的计算结果

同的结果,没有表现出 Co 颗粒或 Co 团簇.因此,我们可以排除 Co 颗粒或 Co 团簇存在的可能性.由 XRD (图 1) 和  $M-T$  (图 4) 以及 XPS (图 5) 的结果分析表明, XRD 显示在制备的样品中 Co 部分替换了 2 价的 Zn,得到了掺杂均匀的 ZnCoO 样品;而  $M-T$  中在低温段没有发现曲线的跳变现象,在 XPS 中也没有发现 Co 的  $2p_{1/2}$  和  $2p_{2/3}$  峰位之间的能级差,所以我们认为样品中 Co 主要以 +2 价的形式存在<sup>[17]</sup>.

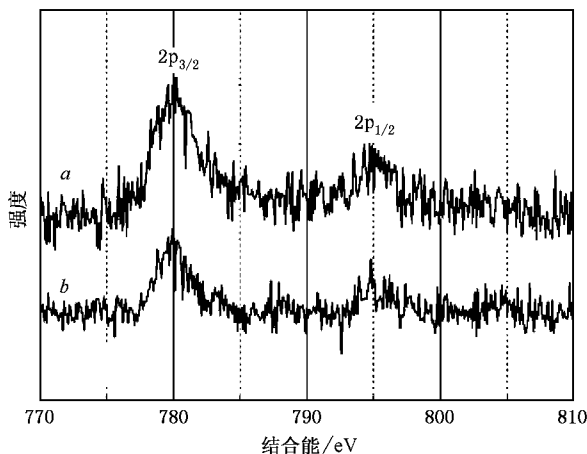


图 5 样品 A 在  $H_2$  气氛退火前后 Co 的 2p XPS 曲线 a 为样品经  $H_2$  气氛退火 3 h,曲线 b 为  $H_2$  气氛退火前

对于样品中所观察到的磁性起源,根据  $M-T$  和 XPS 测试结果分析,可以排除 Co 颗粒或 Co 团簇引起的铁磁性.我们利用 XRD 检测了 Co 掺杂浓度  $x = 0.06$ 、烧结温度为  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  的样品在  $H_2$  气氛退火前后的组分变化情况,结果如图 6 所示.在图 6 中,曲

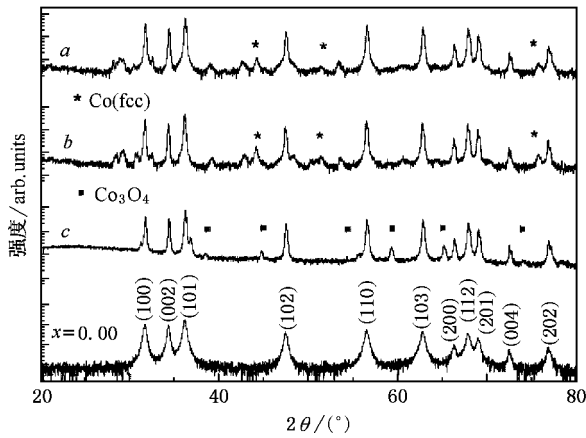


图 6  $\text{Co}$  掺杂浓度  $x=0.06$  样品经  $\text{H}_2$  气氛退火前后的 XRD 谱曲线  $a$  为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  烧结、 $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  气氛退火 3 h 的结果；曲线  $b$  为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  烧结、 $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  气氛退火 1 h 的结果；曲线  $c$  为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  烧结、未经  $\text{H}_2$  气氛退火的结果。最下方的曲线为纯  $\text{ZnO}$  谱

线  $a$  为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  烧结、 $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  气氛退火 3 h 的结果；曲线  $b$  为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  烧结、 $600\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{H}_2$  气氛退火 1 h 的结果；曲线  $c$  为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  烧结、未经  $\text{H}_2$  气氛退火的结果。对于未经  $\text{H}_2$  气氛退火的样品，XRD 检测出了极少量的  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ，该样品经  $\text{H}_2$  气氛退火后显示出了微弱的  $\text{Co}$  峰。综合以上  $M-T$ 、XRD 以及 XPS 实验结果的

分析得出，所制备的  $\text{ZnCoO}$  稀磁半导体材料中，没有  $\text{Co}$  颗粒或  $\text{Co}$  团簇的存在，磁性并非来源于  $\text{Co}$  颗粒或  $\text{Co}$  的团簇。有研究者认为，样品很有可能是纳米晶粒，而样品中  $\text{Co}$  掺杂在各个氧化物半导体纳米晶粒内，这种掺杂形式使得  $\text{Co}$  元素不容易析出形成  $\text{Co}$  颗粒<sup>[18]</sup>。

## 4. 结 论

采用固相反应法制备了掺杂配比不同的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  稀磁半导体材料。样品在空气中退火后为顺磁性，但经  $\text{H}_2$  气氛退火后，样品在室温下具有明显的铁磁性。零场和带场变温  $M-T$  曲线、XPS 分析以及 XRD 测试结果表明，样品中没有  $\text{Co}$  颗粒或  $\text{Co}$  团簇的存在，所以铁磁性并非来源于  $\text{Co}$  颗粒或  $\text{Co}$  的团簇。实验结果表明，样品的制备工艺对材料铁磁性有直接影响，而  $\text{H}_2$  气氛退火工艺是一种较为可行的手段。

对中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室在 XPS 测量分析上给予的帮助及北京大学大型仪器开放测试基金的支持表示感谢。

- [ 1 ] Prinz G A 1998 *Science* **282** 1660  
 [ 2 ] Ohno H 2001 *Science* **291** 840  
 [ 3 ] Wolf S A , Awschalom D D , Buhrman R A *et al* 2001 *Science* **294** 1488  
 [ 4 ] Dietl T , Ohno H , Matsukura F *et al* 2000 *Science* **287** 1019  
 [ 5 ] Dietl T , Ohno H , Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **19** 6319  
 [ 6 ] Dietl T 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 377  
 [ 7 ] Ueda K , Tabata H , Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988  
 [ 8 ] Radovanovic P V , Gamelin D R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 157202  
 [ 9 ] Park J H , Kim M G , Jang H M *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338  
 [ 10 ] Chambers S A , Droubay T , Wang C M *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1257  
 [ 11 ] Zhou X , Wang S Q , Lian G J *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 199  
 [ 12 ] Hong N H , Ruyter A , Prellier W *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6212

- [ 13 ] Kuang A L , Liu X C , Lu Z L *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2934 ( in Chinese ) [ 匡安龙、刘兴、路忠林等 2005 物理学报 **54** 2934 ]  
 [ 14 ] Qin X J , Shao G J , Liu R P *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2409 ( in Chinese ) [ 秦秀娟、邵光杰、刘日平等 2005 物理学报 **54** 2409 ]  
 [ 15 ] Lee H J , Jeong S Y , Cho C R *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020  
 [ 16 ] Shand P M , Christianson A D , Pekarek T M *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 12876  
 [ 17 ] Martinez B , Sandiumenge F , Balcells L *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 165202  
 [ 18 ] Song H Q , Chen Y X , Ren M J *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 369 ( in Chinese ) [ 宋红强、陈延学、任妙娟等 2005 物理学报 **54** 369 ]



# Room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductor<sup>\*</sup>

Wang Yi<sup>†</sup> Sun Lei Han De-Dong Liu Li-Feng Kang Jin-Feng Liu Xiao-Yan Zhang Xing Han Ru-Qi

( *Institute of Microelectronics , Peking University , Beijing 100871 , China* )

( Received 14 March 2006 ; revised manuscript received 5 July 2006 )

## Abstract

The room-temperature ferromagnetism ( RTFM ) of Co-doped zinc oxide are reported in this paper. The  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0.02, 0.06, 0.10$ ) specimens were synthesized by solid state reaction of the mixture of ZnO and  $Co_2O_3$  powders. The specimens were then annealed in the hydrogenation ambience. The RTFM was found in the hydrogenated samples, and the hysteresis loops of the hydrogenated Co-doped ZnO samples were measured at 300 K by using the superconducting quantum interference device magnetometer. The samples were further measured by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and high-resolution transmission electron microscopy.

**Keywords** : diluted magnetic semiconductor, ZnO, doping, solid state reaction

**PACC** : 7550P, 7280E, 7630F

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10234010, 60506009 ).

<sup>†</sup> E-mail : wangyi@ime.pku.edu.cn