

固相反应法制备 Co 掺杂 ZnO 的磁性和光学性能研究^{*}

刘学超¹⁾²⁾ 施尔畏¹⁾ 宋力昕¹⁾ 张华伟¹⁾²⁾ 陈之战^{1)†}

1) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2005 年 10 月 26 日收到 2005 年 12 月 6 日收到修改稿)

研究了以固相反应法制备 Co 掺杂 ZnO 粉体的磁性和光学性能, 测试结果表明对于均匀掺杂的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 粉体, Co^{2+} 随机取代 Zn^{2+} 的位置进入 ZnO 晶格, Co^{2+} 之间的 3d 自旋电子耦合交换作用使得近邻的 Co^{2+} 自旋反平行, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 粉体在 3—300K 表现为顺磁性, 而非铁磁性.

关键词: ZnO, 固相反应, 稀磁半导体, 顺磁性

PACC: 7550P, 7840G

1. 引 言

ZnO 是一种具有优良压电、光电、气敏、压敏等性质的宽禁带半导体材料, 在透明半导体、发光元件、太阳能电池窗口材料、光波导器、单色场发射显示器、高频压电换能器、表面声波元件、微传感器以及低电压敏电阻器等方面具有广泛的应用^[1,2]. 随着自旋电子学 (spintronics) 的发展, 作为主要支撑材料的稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors DMSs) 得到了广泛关注. DMSs 同时利用了电子的电荷属性和自旋属性, 具有优异的磁、磁光、磁电性能, 在高密度非易失性存储器、磁感应器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等领域具有重要应用, 已成为当今材料研究领域中的热点^[3-5].

ZnO 基 DMSs 材料的研究还处于基础研究阶段, 在材料制备方面的研究重点是通过物理或化学制备方法引入过渡金属 (TM) 离子取代锌离子 (Zn^{2+}) 实现其磁性, 因为 TM 离子半径和 Zn^{2+} 相差不大, 容易进入 ZnO 的晶格, TM 3d 电子轨道处于未填满状态, TM 离子之间的自旋耦合交换作用或者通过电子 (空

穴) 调节的自旋耦合交换作用可能是其磁性来源^[3,6]. 研究较多的是 Co 或者 Mn 掺杂的 ZnO 薄膜和低维纳米结构材料 (纳米线、纳米带、纳米棒等)^[7-11], 这些材料基本上都具有 c 轴 (002) 择优取向的特点, 虽然对磁性的来源没有统一认识, 部分研究已经得到室温铁磁性. 相对而言, 人们对多晶的 ZnO:TM 粉体研究较少, 在磁性和光学性能方面, 粉体与薄膜及低维纳米结构材料存在一定的差异^[12-15]. 本文采用固相反应法, 在 Ar 气氛下制备了 ZnO:Co 粉体, 研究了其磁性和光学性能.

2. 实 验

采用固相反应合成工艺制备多晶 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 粉体. 以电子天平按一定的化学计量比称取高纯 ZnO 和 Co_3O_4 原料 ($>4N$), 经充分混合和研磨, 置于石英玻璃管式炉中烧结 20h, 烧结温度为 1173K. 上述固相反应是在 Ar 气氛下进行的, 放入样品后先用 Ar 清洗石英玻璃管 15min (流量 48.6sccm), 然后以 4K/min 的升温速率加热并保持 Ar 流量为 9sccm.

样品的粉末 X 射线衍射在 D/MAX-2550V 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 工作条件为 40kV/100mA) 上测

^{*} 上海市科委纳米专项基金 (批准号 0452nm071) 资助的课题.

[†] E-mail: zzchen@mail.sic.ac.cn

定.采用场发射扫描电镜(JSM-6700F)研究了粉体烧结前后晶粒和形貌的变化.样品的紫外可见吸收光谱(UV-Vis)使用的是 Cary 500 UV-Vis-NIR 分光光度计.磁滞回线($M-H$)和磁化强度随温度的变化曲线($M-T$)测试使用的是 SQUID 公司生产的 PPMS 测试系统, $M-T$ 测试过程是先在零磁场(ZFC)中将样品冷却至 3K,然后在升温过程中测量; $M-H$ 测试分别在 8K 和 300K 下进行,外加磁场分别为 $\pm 0.2T$ 和 $\pm 1T$.

3. 结果与讨论

粉末 X 射线衍射图谱(XRD)如图 1 所示,图中分别为高纯 ZnO 原料和固相反应法制备的多晶 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品的衍射图谱.在 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品的 XRD 图谱中只有 ZnO 的衍射峰,没有发现金属 Co、钴氧化物和其他物相的衍射峰.图 2 为高纯 ZnO 原料和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品的场发射扫描电镜照片(a)为高纯 ZnO 原料,其粒径分布均匀,约为 100nm (b)为 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品,可以看出经过烧结后,其晶粒已经长大,粒径分布在 1—5 μm . ZnO, Co_3O_4 原料分别为白色和黑色粉体,而固相反应法制备的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 粉体呈现为淡绿色,其室温下的 UV-Vis 吸收光谱如图 3 所示.纯 ZnO 与 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 表现出很大的差异,ZnO 只在 380nm 附近有一强的吸收边,对应电子从导带到价带的跃迁引起的辐射发光,在大于 400nm 的波段很少被吸收. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 在 520nm 处有一处宽的发光带,Lin 等人^[14]也得到了类似的结果.一些文献解释是由于电子从导带底到氧空位形成的缺陷能级的跃迁^[16,17],也有研究认为这是由于电子从导带底到氧反替代 Zn 形成的缺陷能级的跃迁^[18].除上述发光带之外, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 在 655,610,565nm 还有三个吸收峰,它们是由处于四配位晶体

场中 Co^{2+} 的 d-d 跃迁所致,对应的能级跃迁分别为: ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$, ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ 和 ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2A_1(G)$ ^[19,20]. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品在 1T 磁场下 $M-H$ 曲线如图 4 所示,8K 和 300K 温度下的 $M-H$ 曲线见图 4 中的插图.由 $M-T$ 图可见,从 300K 至 100K 磁化强度缓缓增加,当温度低于 50K 时,伴随着磁化强度的陡增.从上述曲线可以看出 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 在 8K 和 300K 下的剩磁和矫顽力都为零,而且 $M-H$ 曲线为一直线,明显为顺磁性特征.

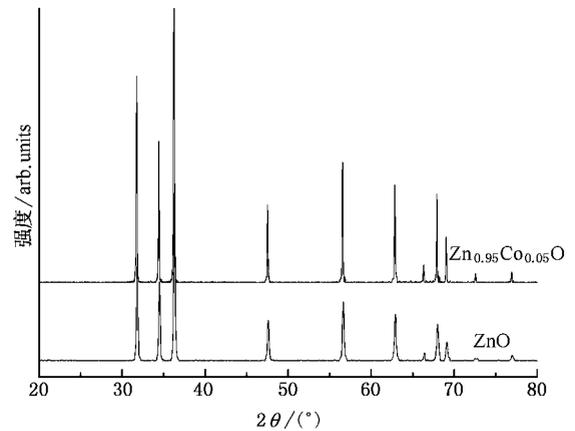


图 1 ZnO 原料与 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 样品的 XRD 图谱

为了研究磁性来源,我们先分析以下几种物质的磁性.ZnO 为抗磁性材料,磁化方向和外磁场反向.Co 金属是铁磁性物质,其居里温度(T_C)为 1400 K.当温度达 1173 K 时, Co_3O_4 分解为 CoO ^[21],CoO 是反铁磁性物质,其奈尔温度(T_N)为 291K,当 $T < T_N$ 时表现为反铁磁性,磁化率随温度的降低而降低,当 $T > T_N$ 时表现为顺磁性,磁化率随温度的升高而减小, T_N 处磁化率反常出现极大值^[22].UV-Vis 吸收谱表明 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 中含有 Co^{2+} ,但它是处于四配位的

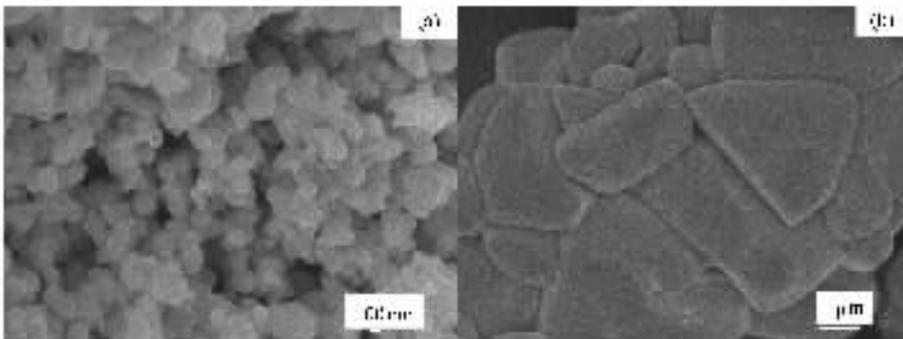


图 2 场发射扫描电镜照片(a)高纯 ZnO 原料 (b)固相反应法制备的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 粉体

晶体场中,而 CoO 为面心立方结构(NaCl 型), Co^{2+} 处于八面体六配位的晶体场中,由此可知, $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 中不含 CoO 晶相.这与磁性和 XRD 测试结果相一致.处于四配位晶体场中的 Co^{2+} 离子半径(0.58\AA)与四配位 Zn^{2+} (0.60\AA)相差不大, Co^{2+} 很容易进入 ZnO 晶格取代 Zn^{2+} 的格点位.Ueda 等人的实验表明 Co 在 ZnO 中的溶解度可达 50at. %^[20]. UV-Vis 测试结果也佐证了在 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 中 Co^{2+} 取代四配位的 Zn^{2+} 进入 ZnO 晶格而没有改变其六方结构.由此可见 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 中的顺磁性来源于 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 后的磁化行为,并非第二相导致的.

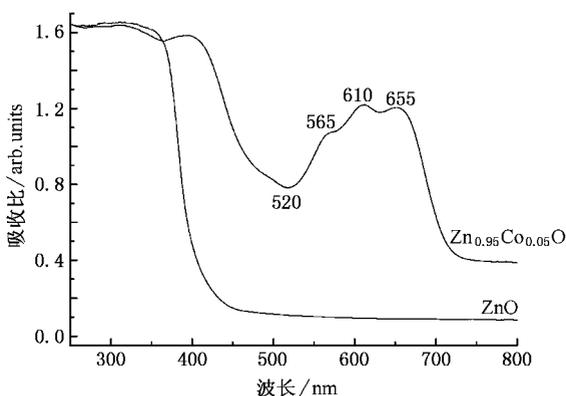


图3 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 样品的紫外可见吸收光谱

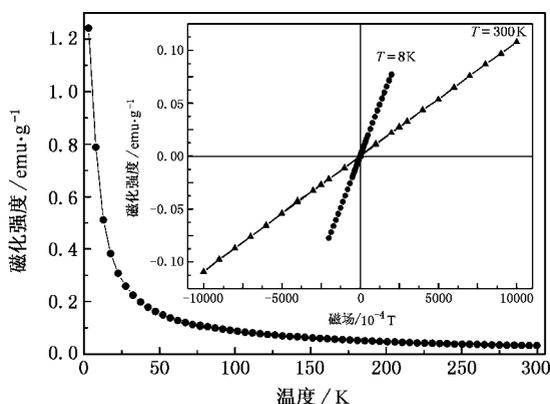


图4 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 样品的 $M-T$ 曲线. 插图为 8K 和 300K 下 $M-H$ 曲线

结合 Lewicki^[23]和 Spalek^[24]等人研究结果,我们进一步分析 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 的居里-外斯特性和 Co 掺杂后的交换耦合作用,图 5 为磁化率的倒数随温度的变化曲线.

磁化率 χ 与 T 符合居里-外斯定律:

$$\chi(T) = \frac{C_0(x)}{T - \theta_0(x)}, \quad (1)$$

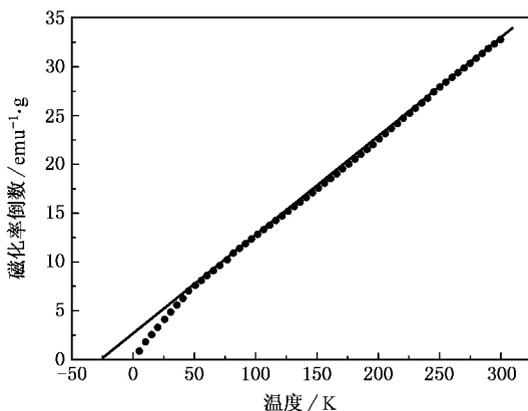


图5 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 样品的 $\chi^{-1}-T$ 曲线

其中 $\chi(T)$ 为磁化率, $\theta_0(x)$ 和 $C_0(x)$ 分别是居里-外斯温度和居里常数, x 为 Co^{2+} 的摩尔浓度. 摩尔居里常数 $C_0(x)$ 可表示为

$$C_0(x) = \frac{xN(g\mu_B)^2 S(S+1)}{3k_B}, \quad (2)$$

其中 N 为阿佛加德罗常数, k_B 为玻尔兹曼常数, μ_B 为玻尔磁子, S 为自旋(对于 Co^{2+} , $S=3/2$), g 为朗德因子. 居里-外斯温度表示为

$$\theta_0(x) = \frac{2xz(S+1)zJ_1}{3k_B}. \quad (3)$$

其中 z 是阳离子周围第一近邻原子数,对于六方 ZnO 而言, z 取 12. 由图 5 可以外推估算 $\theta_0(x) = -25\text{K}$, 从(3)式计算可得近邻 Co^{2+} 的交换积分(J_1/k_B)为负值,说明 Co^{2+} 离子之间由于自旋耦合交换作用是反铁磁性交换^[25,26], 近邻 Co^{2+} 自旋反平行, 这种特性与 Co 掺杂 ZnS, ZnSe 类似^[23]. 结合样品的 UV-Vis 吸收光谱中 Co^{2+} 3d 电子跃迁得出 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 顺磁性来源是由于 Co^{2+} 取代 Zn^{2+} 进入四配位的晶体场后, Co^{2+} 3d 电子之间的耦合交换. 相邻 Co^{2+} 之间自旋耦合交换为反铁磁性交换, 在非有意引入其他杂质和增加载流子浓度的情况下, 上述交换作用的结果在能量状态上更倾向于形成顺磁性而非铁磁性或者自旋玻璃态.

4. 结 论

采用固相反应法制备了多晶的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 粉体, 研究了其磁性和光学特性. XRD, SEM, UV-Vis, 磁性测试结果表明 Co^{2+} 随机取代 Zn^{2+} 进入 ZnO 晶格, Co^{2+} 离子之间的自旋耦合交换作用使得近邻

Co^{2+} 自旋反平行,在不有意引入其他掺杂物质和增

加载流子浓度情况下 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 表现为顺磁性.

- [1] Pearton S J , Norton D P and Ip K *et al* 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293
- [2] Peng X P , Lan W , Tan Y S *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2705 (in Chinese) [朋兴平、兰 伟、谭永胜 等 2004 物理学报 **53** 2705]
- [3] Dietl T , Ohno H , Matsukura F *et al* 2000 *Science* **287** 1019
- [4] 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]
- [5] 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]
- [6] Sato K , Yoshida H K 2000 *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **39** 1555
- [7] Ramachandran S , Tiwari A , Narayan J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5255
- [8] Rode K , Anane A , Mattana R *et al* 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7676
- [9] Chang Y Q , Wang D B , Luo X H *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4020
- [10] Ronning C , Gao P X , Ding Y *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 783
- [11] Pavle V R , Daniel R G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 157202
- [12] Prellier W , Fouchet A , Mercey B *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3490
- [13] Lee H J , Jeong S Y , Cho C R *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [14] Lin H T , Chin T S , Shih J C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 621
- [15] Kolesnik S , Dabrowski B 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 5379
- [16] Bylander E G 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1188
- [17] Wang Q P , Zhang D H , Ma H L *et al* 2004 *Journal of Luminescence* **25** 291 (in Chinese) [王卿璞、张德恒、马洪磊 等 2004 发光学报 **25** 291]
- [18] Lin B X , Fu Z X , Jia Y B 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波 2001 物理学报 **50** 2208]
- [19] Koidl P 1977 *Phys. Rev. B* **15** 2493
- [20] Ueda K J , Tabata H S , Kawai T J 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [21] Le Z Q 2001 *Handbook of inorganic fine chemicals* (Beijing : Chemical industry press) 895 [乐志强 2001 无机精细化学品手册(北京 : 化学工业出版社) 895]
- [22] Jiang S T , Li W 2003 *Magnetism in Condensed Matter Physics* (Beijing : Science press) 70 [姜寿亭、李 卫 2003 凝聚态磁性物理(北京 : 科学出版社) 70]
- [23] Lewicki A , Schindler A I , Furdyna J K *et al* 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2379
- [24] Spalek J , Lewicki A , Tarnawski Z *et al* 1986 *Phys. Rev. B* **33** 3407
- [25] Yang Y Q 1984 *Acta Phys. Sin.* **33** 1454 (in Chinese) [杨育清 1984 物理学报 **33** 1454]
- [26] Weakliem H A 1962 *J. Chem. Phys.* **30** 2117

Magnetic and optical properties of Co doped ZnO powders synthesized by solid-state reaction *

Liu Xue-Chao^{1,2)} Shi Er-Wei¹⁾ Song Li-Xin¹⁾ Zhang Hua-Wei^{1,2)} Chen Zhi-Zhan^{1)†}

1) (Shanghai Institute of Ceramics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200050 , China)

2) (Graduate School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China)

(Received 26 October 2005 ; revised manuscript received 6 December 2005)

Abstract

Co doped ZnO powders were synthesized by the solid-state reaction. The magnetic and optical properties of the powders were investigated. The experimental results indicate that Zn^{2+} ions were substituted by Co^{2+} ions randomly. $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ powders prefer paramagnetic state to ferromagnetic state from 3 K to 300 K due to coupling exchange interactions between Co 3d spins, which makes the nearest Co^{2+} antiparallel.

Keywords : ZnO , solid state reaction , diluted magnetic semiconductors (DMSs) , paramagnetism

PACC : 7550P , 7840G

* Project supported by Shanghai Nanotechnology Promotion Center (Grant No. 0452nm071).

† E-mail : zzchen@mail.sic.ac.cn