

# Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料的制备和磁性研究

于 宙<sup>1)</sup> 李 祥<sup>1)†</sup> 龙 雪<sup>1)</sup> 程兴旺<sup>1)</sup> 王晶云<sup>2)</sup>  
刘 颖<sup>1)</sup> 曹茂盛<sup>1)</sup> 王富耻<sup>1)</sup>

1) 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

2) 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京大学电子科学与工程系, 北京 100871)

(2007 年 10 月 20 日收到, 2007 年 11 月 19 日收到修改稿)

采用共沉淀方法制备了名义组分为  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.007, 0.01$ ) 的 Mn 掺杂的 ZnO 基稀磁半导体材料, 并研究了在大气气氛下经过不同温度退火后样品的结构和磁性的变化. 结果表明, 样品在 600℃ 的大气条件下退火后, 仍为单一的六方纤锌矿结构的 ZnO 颗粒材料; 当样品经过 800℃ 退火后, Mn 掺杂量为 0.007, 0.01 的样品中除了 ZnO 纤锌矿结构外还观察到  $ZnMnO_3$  第二相的存在. 磁性测量表明, 大气条件下 600℃ 退火后的样品, 呈现出室温铁磁性, 而 800℃ 退火后的样品, 其室温铁磁性显著减弱, 并表现为明显的顺磁性. 结合对样品的光致发光谱的分析, 认为合成样品的室温铁磁性是由于 Mn 离子对 ZnO 中的 Zn 离子的替代形成的.

关键词: ZnO, 掺杂, 稀磁半导体, 铁磁性

PACC: 7550P, 7280E

## 1. 引 言

ZnO 基稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMSs) 材料由于具有优异的光电、磁光等特性, 在自旋相关的光电子学、磁电子学等领域具有广泛的应用前景, 引起了人们对 ZnO 基 DMSs 的研究兴趣<sup>[1]</sup>. Dietl 等人<sup>[1]</sup>指出, 用  $Mn^{2+}$  对 ZnO 进行 p 型掺杂可以实现高温铁磁性. Sato 等人<sup>[2]</sup>指出, ZnO 中掺入 Mn, Fe, Co, Ni 等 3d 过渡金属 (TM) 原子将显示铁磁有序. 目前 ZnO 基 DMSs 材料的制备主要用物理或化学方法引入 TM 离子取代 ZnO 晶格中的  $Zn^{2+}$  来实现其磁性, 因为 TM 离子半径与  $Zn^{2+}$  半径相差不大, 容易进入 ZnO 晶格中. 文献的报道结果表明不同的制备方法与制备工艺所制备的样品磁性存在着不一致性. Lawes 等<sup>[5]</sup>用 sol-gel 方法制备的 TM 掺杂的 ZnO 具有顺磁性. Kim 等<sup>[6]</sup>采用 sol-gel 方法制备的  $Zn_{0.8}Mn_{0.2}O$  薄膜的  $T_c$  仅为 39 K. Sharma 等人<sup>[7]</sup>用固相反应法制备的  $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$  粉末和 PLD 法制备的薄膜均呈现铁磁性,  $T_c$  高达 420 K, 其研究表明铁磁性与烧结温度有很大的关系, 而王漪等人<sup>[8]</sup>也用固相反应法制备的  $Zn_{1-x}Co_xO$  稀磁

半导体材料在空气中退火后为顺磁性, 而经  $H_2$  气氛退火后样品具有明显的铁磁性. Ueda 等<sup>[9]</sup>用 PLD 法制备的  $Zn_{1-x}TM_xO$  (TM = Mn, Co, Ni) 薄膜, 其中只有  $Zn_{1-x}Co_xO$  ( $x = 0.05-0.25$ ) 表现为铁磁性, 其  $T_c$  为 280 K, 但薄膜的重复率很低. Blasco 等<sup>[10]</sup>用不同方法合成了  $Zn_{0.96}M_{0.04}O$  ( $M = Mn, Fe, Co$ ), 结果表明所有单一相的样品都是顺磁性或反铁磁性而出现了第二相的样品则表现为铁磁性. Alaria 等<sup>[11]</sup>用共沉淀的方法得到的 (Co, Al)-ZnO 粉末没有铁磁性而 Liu 等<sup>[12]</sup>采用 sol-gel 方法制备的 (Co, Al)-ZnO 粉末的居里温度达到 360 K.

由此可以看出, ZnO 基 DMSs 材料的制备方法不同, 制备条件不同, 得到的样品的磁性不一致, 出现了明显的差异. 此外, Mn 掺杂形成的稀磁半导体的室温铁磁性的稳定性也是一个值得关注的问题, 文献对这方面的研究不多. 因此, 如何实现对材料制备的有效控制, 探索出可重复地制备出具有室温铁磁性并具有很好的结构和磁性稳定性的 DMSs 是目前较为关注的问题. 我们用共沉淀的方法来制备  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.007, 0.01$ ) 材料, 研究了不同退火温度对样品铁磁性的影响, 结果表明,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  具有室温铁磁性, 但铁磁性具有不稳定性, 是

† 通讯联系人. E-mail: aihyoo@bit.edu.cn

一种亚稳态的 DMSs 材料.

## 2. 样品制备

共沉淀方法制备  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.007, 0.01$ ) 材料的具体过程如下: 将一定量的分析纯乙酸锌 ( $Zn(CH_3CO)_2 \cdot 2H_2O$ ) 和乙酸锰 ( $Mn(CH_3CO)_2 \cdot 4H_2O$ ) 溶于去离子水中, 然后用磁力搅拌器在  $50^\circ\text{C}$  左右加热搅拌 1 h, 把得到的澄清溶液放置 12 h 以上, 之后往溶液中滴加入氨水 ( $NH_3 \cdot H_2O$ ) 使其产生白色沉淀 (至 pH 值  $> 12$ ), 最后过滤白色沉淀, 并用去离子水清洗 (至 pH 值  $= 7$ ). 把过滤得到的样品放到  $120^\circ\text{C}$  的烘箱中烘干, 然后分别在  $400, 600, 700, 800^\circ\text{C}$  的大气气氛下退火 2 h.

制备样品的结构采用荷兰帕纳克公司的 D/max-2400 型 Panalytical X-pert 粉末衍射仪 (XRD) 和透射电镜 (JEM2000) 进行表征; 其磁性采用美国 Lakeshore 公司的 VSM-7407 振动样品磁强计 (VSM). 另外光致发光 (PL) 谱对制备样品的能带结构进行表征.

## 3. 结果讨论

图 1 是样品在  $120^\circ\text{C}$  下干燥制备和经过  $T_s = 400, 600, 800^\circ\text{C}$  三个不同温度退火 2 h 后得到的  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.7\%$ ) 室温 X 射线衍射图 (Mn 掺杂量小于  $0.7\%$  的样品, 其 XRD 谱图与 Mn 掺杂为  $0.7\%$  几乎相同, 因此没有给出). 从图 1 中可以看出经过  $120^\circ\text{C}$  温度下干燥以及在  $T_s = 400, 600^\circ\text{C}$  退火后得到的样品为单一的六方纤锌矿结构的 ZnO, 与六方纤锌矿结构的 ZnO 的标准衍射谱一致 (JCPDS card No. 89-0510), 没有出现杂峰; 而当经过  $T_s = 800^\circ\text{C}$  退火后的样品在  $2\theta = 35.58^\circ$  出现了杂峰 (图中以 \* 标出), 该杂峰 (\*) 与锰的锌氧化物 ( $ZnMnO_3$ ) 的峰一致 (JCPDS card No. 19-1461). 这种杂峰与 Rubi 等人<sup>[13]</sup> 报道的结果一致, 杂峰的出现表明样品中出现了第二相.

为了比较 Mn 不同的掺杂量对合成的  $Zn_{1-x}Mn_xO$  材料结构的影响, 我们研究了经过  $T_s = 600, 800^\circ\text{C}$  两个温度下退火 2 h 后得到的  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 1\%$ ) 样品的室温 X 射线衍射图, 如图 2 ( $T_s = 700^\circ\text{C}$  时的 X 射线衍射图与  $600^\circ\text{C}$  时差别不大, 所以没给

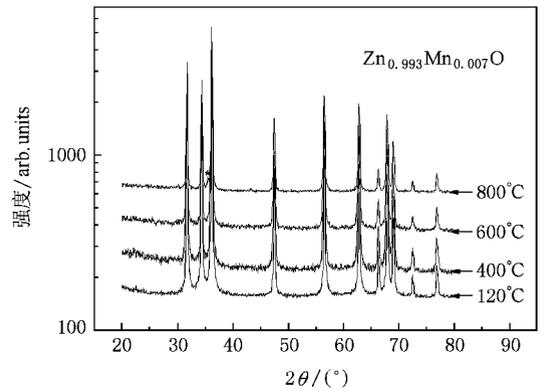


图 1 Mn 掺杂量为  $0.7\%$  的样品在  $120^\circ\text{C}$  下制备和  $400, 600, 800^\circ\text{C}$  退火 2 h 后室温下测量的 X 射线衍射曲线

出). 从图 2 中可以看出经过  $600^\circ\text{C}$  退火后, 样品的特征峰均为六方纤锌矿结构的 ZnO (JCPDS card No. 89-0510), 而当样品经过  $800^\circ\text{C}$  退火后, 其结构与  $x = 0.7\%$  时的相似也出现了杂峰, 这些杂峰 (\*) 可以标定为  $ZnMnO_3$ .

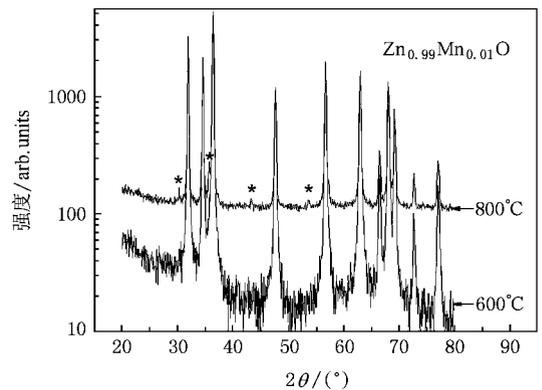


图 2 Mn 掺杂量为  $1\%$  的样品在  $600, 800^\circ\text{C}$  退火 2 h 后室温下测量的 X 射线衍射曲线

通过对图 1 和图 2 的结果分析可以看出, 在 Mn 掺杂的 ZnO 体系中, 当 Mn 的掺杂量在  $1\%$  以下退火温度不高于  $600^\circ\text{C}$  时, 退火后得到的样品具有单一的六方纤锌矿结构, 但在退火温度达到  $800^\circ\text{C}$  左右时且 Mn 的掺杂量较高 (如  $0.7\%$  和  $1\%$ ) 时样品除了具有 ZnO 六方纤锌矿结构外, 还出现了第二相. 比较不同温度下退火后样品的 XRD 衍射谱, 可以看出在经  $400, 600^\circ\text{C}$  退火后的不同 Mn 掺杂浓度的样品中,  $Mn^{2+}$  替代了 ZnO 晶格中的  $Zn^{2+}$  的位置, 样品仍然保持单一的六方纤锌矿结构. 当经过  $T_s = 800^\circ\text{C}$  退火后, 由于退火温度较高, 进入 ZnO 晶格中的锰离子与 ZnO 产生了分相, 并与其周围的锌和氧

离子生成了新相,即出现了锰的锌氧化物 (ZnMnO<sub>3</sub>).

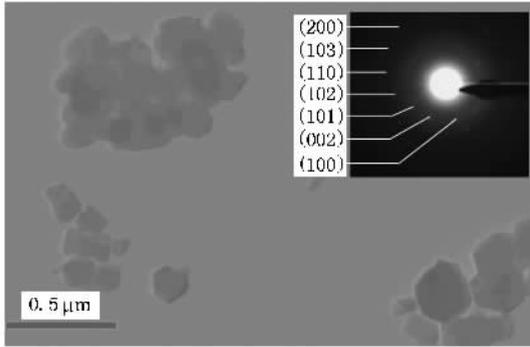


图 3 Mn 掺杂量为 0.7% 的样品在 600℃ 退火 2 h 后的 TEM 图

图 3 为 Mn 掺杂量为 0.7% 的样品在 600℃ 退火 2 h 后的透射电子显微镜 (TEM) 照片,其中的插图是样品的选区电子衍射图.从图中可以看出,样品颗粒尺寸小于 150 nm,从插图的电子选区衍射结果可以看出样品的电子衍射谱是包含有非连续点的环状结构衍射环,通过对各个衍射环的表征,其相应的各衍射环对应的指数如图 3 所示,结果表明样品是单一的 ZnO 六方纤锌矿晶体结构与图 1 所示的结果完全一致,没有观察到第二相的存在,说明 Mn 掺杂量为 0.7% 的样品在 600℃ 退火 2 h 后得到的样品具有单一相.此外,我们对样品的元素成分进行了表征,测量结果表明所有掺杂大于 0.7% 的具有单一的 ZnO 六方纤锌矿晶体结构的样品其 Mn 的原子百分比均在 0.6%—0.8% 之间.

掺杂量从 0.1% 增加到 0.7%,样品的室温饱和磁矩逐渐增强,Mn 掺杂量为 0.7% 的样品的室温下的磁滞回线最明显,其饱和磁化强度  $M_s = 5.051 \times 10^{-3}$  emu/g,矫顽力为  $H_c = 111.8$  Oe ( $1 \text{ Oe} = 80 \text{ A/m}$ ),表明其具有明显的室温铁磁行为.从样品的磁性测量结果,计算出样品中单个锰离子的平均磁矩为  $0.005 \mu_B$  ( $\mu_B$  为玻尔磁子),与文献 [14] 一致,但远小于单个自由态的锰二价离子的磁矩,表明在我们的样品中存在 Mn 离子的之间反铁磁性和铁磁性是相互竞争,由于反铁磁性的竞争,铁磁性行为受到压制,所以单个锰离子的磁化行为比理论的值要小得多.在 Mn 掺杂量为 1% 的样品中,我们观察到样品的饱和磁矩和矫顽力较 Mn 0.7% 掺杂的样品均发生了减小,大约与 Mn 掺杂量为 0.1% 的样品的测量结果相当.因此我们认为,在我们的制备方法中,Mn 对 ZnO 掺杂形成铁磁相的饱和溶解度应该在 1% 以下.Mn 的掺杂量小于 1% 有利于其铁磁相的形成,过高的 Mn 掺杂会导致所合成的样品的磁矩和矫顽力下降,可能的原因是高的 Mn 掺杂浓度导致 Mn 与 Mn 离子的距离过于靠近,形成了反铁磁耦合.

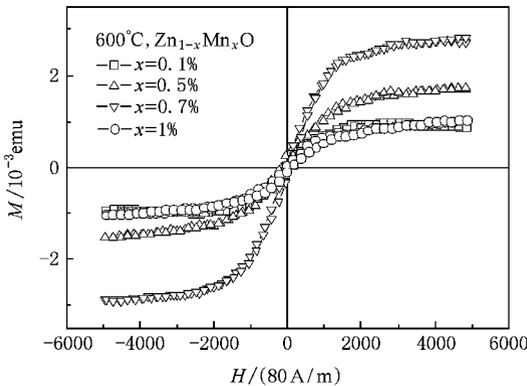


图 4 Mn 掺杂量分别为  $x = 0.001, 0.005, 0.007$  和  $0.01$  的样品在 600℃ 退火 2 h 后室温下测量的  $M-H$  曲线

图 4 是 Mn 不同掺杂量样品经过 600℃ 退火后在室温测量的  $M-H$  曲线.从图中可以看出,随着 Mn

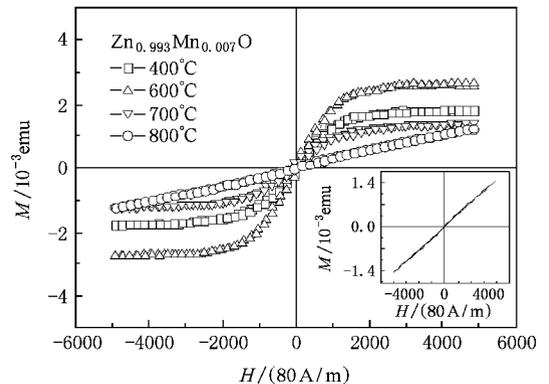


图 5 Mn 掺杂量为 0.7% 的样品在 400, 600, 700, 800℃ 退火 2 h 后室温下测量的  $M-H$  曲线(插图为制备态的  $M-H$  曲线)

图 5 是 Mn 掺杂浓度为 0.7% 的样品在不同温度下退火后室温下测量的  $M-H$  曲线,其中插图是样品在 120℃ 干燥后未经退火测量的  $M-H$  曲线.从图中可以看出,未经退火的样品呈现为顺磁性,而经过退火后的样品呈现呈铁磁性.退火温度由 400℃ 升高到 600℃,所得到的样品的饱和磁矩以及矫顽力均显著增大,但经过 700℃ 退火后得到的样品的饱和磁矩、矫顽力却显著地减小,其绝对值小于 400℃ 退火后得到的样品的相应值,表明超过 700℃ 退火的样品中 Mn 元素出现了偏析导致 Mn-Mn 之间产生

了反铁磁耦合或者 Mn 离子与 ZnO 晶体产生分相而形成第二相  $ZnMnO_3$ .  $ZnMnO_3$  第二相对  $Zn_{1-x}Mn_xO$  体系磁性的影响目前还没有定论,仍是大家讨论的问题,到目前为止,还没有纯  $ZnMnO_3$  具有室温铁磁性的报道<sup>[15]</sup>. 当样品经过 800℃ 退火后,其磁滞回线基本上是一条直线,表现为明显的顺磁行为.这说明退火温度对样品的磁性有影响<sup>[7]</sup>. 由于 Mn-O 二元化合物不具有室温铁磁性,因此,我们可以认为样品中出现铁磁性可能来源于 Mn 对 ZnO 晶格中 Zn 的替代作用.

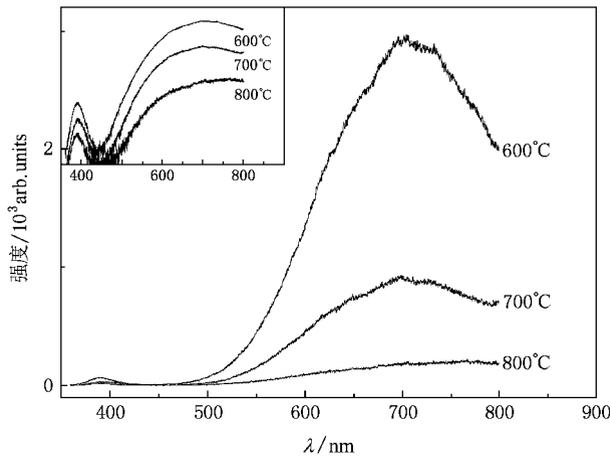


图 6 Mn 掺杂量为 0.7% 的样品在 600, 700, 800℃ 退火 2 h 后室温下测量的 PL 谱

为了探索样品中的室温铁磁性的起源机理,我们研究了 Mn 掺杂量为 0.7% 的样品经过不同温度退火后在室温条件下的发光特性,以期找到磁性起源的证据.图 6 是 Mn 掺杂量为 0.7% 的样品在 600, 700, 800℃ 退火 2 h 后室温下测量的光致发光 (PL) 谱,激发光源为波长 325 nm 的 He-Cd 激光器.图 5 中的插图是采用对数坐标作出的 PL 谱曲线.由图 5 可以看出经过不同退火温度处理后的样品,其 PL 谱在 390 nm (3.18 eV) 左右均有一个弱的近带边紫外发光峰,同时在可见光区均有一个发光强度较强的发光带,该发光带强度的最大值位于 700 nm (1.77 eV) 左右,而其在绿光发射波段范围内的发光强度较红光区弱.样品的可见光区的光致发光强度从绿光波段一直到红光波段逐渐增强,说明样品中存在大量的准连续的有缺陷和掺杂导致的掺杂能级.文献中报道 ZnO 薄膜主要有 3 个光致发光带<sup>[16-18]</sup> 380 nm 左右的近带边紫外发射;510 nm 左右的绿色发射和 650 nm 左右的红色发射.380 nm 附近的紫外发光峰,对应的激发能为 3.26 eV,小于

带隙 ( $E_g = 3.37$  eV),人们一般认为<sup>[19]</sup>此发射源于带边自由激子的复合,是与激子跃迁有关的发光峰,其发光强度取决于 ZnO 的结晶质量,结晶质量好的 ZnO 自由激子紫外发射强度高;而绿色和红色发光与 ZnO 晶格中的本征缺陷(O 空位和 Zn 填隙)形成的深能级有关.从文献 [20] 用 FP-LMTO 理论计算所得到的数据知道,浅受主能级 Zn 空位 ( $V_{Zn}$ ) 和 O 填隙 ( $O_i$ ) 分别位于价带上方 0.3 eV 和 0.4 eV,导带到这些受主的跃迁对应能量分别为 3.07 eV 和 2.97 eV,而浅施主能级 Zn 填隙 ( $Zn_i$ ) 和深施主能级氧空位 ( $V_O$ ) 分别位于导带下方 0.5 eV 和 1.3 eV,这些施主到价带的跃迁对应能量分别为 2.87 eV 和 2.07 eV.我们知道在 ZnO 晶格中,氧离子半径为 0.14 nm,而锌离子半径只有 0.074 nm,由于半径较大的氧离子形成填隙的概率很小,ZnO 晶体中易于形成锌原子填隙缺陷,当掺杂了 Mn 元素之后 Mn 离子替代了 ZnO 晶格中的 Zn 离子,这样在制备的样品中会存在大量锌填隙原子,这些锌填隙原子的存在导致了从绿光波段到红光波段有连续的能级跃迁.而 700 nm 附近的红色发光峰是深施主氧空位缺陷(正二价)到价带顶之间的跃迁造成的.与文献 [18] 的报道相比我们的样品在近带边紫外发射出现了红移,表明样品掺杂后形成的缺陷对激子的束缚能增加,致使激子或载流子复合发光的能量减小而使得其边带发光能量减小.可见光区发光带中红色区的发光峰的红移可能与掺杂过程中深施主能级氧空位  $V_O$  的态密度向价带偏移有关.

此外,从图 6 还可以看出,随着退火温度的增加,样品的可见光区的光致发光强度迅速地减弱,同时,其近紫外区的边带发光峰的半峰宽变窄.这一实验现象表明,随着样品退火温度的增高,导致了  $Zn_{1-x}Mn_xO$  中的 Mn 与 ZnO 分相,使得退火后得到的样品中 ZnO 的晶体质量变好,晶体中的缺陷密度减小,参与可见光区光致发光的跃迁的载流子浓度减小.因此,可以认为在我们所研究的样品中,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  中的 Mn 替代原子、Zn 填隙位缺陷和 O 的空位缺陷等经过退火后, Mn 原子与 ZnO 产生了分相以及 Zn<sub>2</sub>O 导致的缺陷被消除,使 ZnO 晶格中的锌填隙以及氧空位数目显著地减小,导致相应的缺陷发光峰强度急剧减弱.这一结论与我们的 XRD 研究结果相一致.

样品中载流子浓度的改变应该可以从测量其导电特性给出直接的证据,我们测量了样品的电阻,结

果表明,本文所研究的样品的导电性极弱,接近我们的测量仪器的极限,但仍然可以看出对应于图 6 中三个样品经过 600℃到 800℃退火相应的电阻率有明地增大,说明样品经过退火后其载流子浓度有下降的趋势。

综合样品的 XRD, PL 谱和磁性测量结果,可以看出样品的磁性与样品中的载流子浓度有关,随着样品中载流子浓度的降低,其室温铁磁性也随着减弱。Shi 等人<sup>[21]</sup>制得的  $Zn_{1-x}Co_xO$  样品由于没有氧空位,表现为顺磁性,Alaria 等<sup>[22]</sup>认为在 DMSs 材料中当电子浓度还没有高到使铁磁性耦合占绝对优势时,所制得的样品始终表现为一种复合的性质:顺磁性和反铁磁性。因此,我们可以得到如下的结论:在 Mn 掺杂浓度低于 1%、退火温度为 600℃左右时得到的样品其晶体中有锌填隙以及氧空位缺陷导致的载流子的数量多、浓度大,铁磁性耦合占优势,样品表现为室温铁磁性,而当退火温度达到 800℃时,可见光发光强度明显降低,这说明了此时样品中的参与缺陷相关的能级跃迁的载流子数减少,同时样品的磁性也显著降低。因此可以推测样品的 Mn 原子相关的铁磁性耦合与样品中的载流子数目多少有

关,样品中载流子的浓度的高低直接影响到样品室温铁磁性的强弱。至于它们之间存在着怎样的数量关系,我们还有待进一步的实验探讨。

## 4. 结 论

本文采用共沉淀方法制备体系为  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x = 0.001, 0.005, 0.007, 0.01$ ) 的 Mn 掺杂的 ZnO 基稀磁半导体材料,并研究了不同退火温度对样品的结构和磁性的影响。XRD 测量表明,低退火温度下无论是那种掺杂量都没对 ZnO 的结构产生影响,即仍为六方纤锌矿结构,而退火温度为 800℃,掺杂量相对较高时( $x = 0.007$  和  $0.01$ )出现了第二相  $ZnMnO_3$ 。通过对  $Zn_{0.993}Mn_{0.007}O$  样品在  $T_s = 600, 700, 800℃$  退火后的室温光致发光谱分析表明,锰元素掺杂形成的 Zn-Mn-O 中载流子的浓度对 Mn 离子相关的铁磁性耦合起关键性的作用。通过对不同配比以及各种退火温度条件下磁性能的测量可以看出,在我们所研究的 Mn 掺杂的 ZnO 体系中,样品具有室温铁磁性的最佳掺杂浓度为 0.7%,最佳的退火温度在 600℃左右。

- [ 1 ] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [ 2 ] Sato K, Katayama-Yoshida H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L555
- [ 3 ] Zhang L L, Guo C X, Chen J G *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 586
- [ 4 ] Zhou X, Wang S Q, Lian G J *et al* 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [ 5 ] Lawes G., Risbud A S, Ramirez A P, Seshadri R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045201
- [ 6 ] Kim Y M, Yoon M, Park I W *et al* 2004 *Solid State Commun.* **129** (3) 175
- [ 7 ] Shama P, Gupta A, Rao K V *et al* 2003 *Nat. Mater.* **2** 672
- [ 8 ] Wang Y, Sun L, Han D D *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6651 (in Chinese) [王漪、孙雷、韩德栋等 2006 物理学报 **55** 6655]
- [ 9 ] Ueda K, Tabata H, Kawai K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [ 10 ] Blasco J, Btrolomé F, García L M, García J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** 177
- [ 11 ] Alaria J, Bieber H, Colis S, Schmerber G, Dinia A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 112503
- [ 12 ] Liu X C, Shi E W, Chen Z Z, Zhang H W, Xiao B, Song L X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252503
- [ 13 ] Rubi D, Calleja A, Arbiol J, Capdevila X G, Segarra M, Aragonès L, Fontcuberta J 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **316** 211
- [ 14 ] Park H J, Kim G M, Jang M H, Ryu S 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338
- [ 15 ] Blasco J, Bartolomé F, García L M, García J 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 2282
- [ 16 ] Cho S, Ma J, Kim H *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2761
- [ 17 ] Vanheusden K, Seager C H, Warre W L *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 403
- [ 18 ] Look D C, Reynolds D C, Fang Z Q *et al* 1999 *Materials Science and Engineering B* **66** (30) 321
- [ 19 ] Zhang X T, Liu Y C, Zhi Z Z *et al* 2001 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 3430
- [ 20 ] Bagnall D M, Chen Y F, Shen M Y *et al* 1998 *J. Cryst. Growth.* **185** 605
- [ 21 ] Shi T F, Zhu S Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102108
- [ 22 ] Alaria J, Bieber H, Colis S *et al* 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 112503

# Study of synthesis and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors

Yu Zhou<sup>1)</sup> Li Xiang<sup>1)†</sup> Long Xue<sup>1)</sup> Cheng Xing-Wang<sup>1)</sup> Wang Jing-Yun<sup>2)</sup>  
Liu Ying<sup>1)</sup> Cao Mao-Sheng<sup>1)</sup> Wang Fu-Chi<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *School of Material Sciences & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*

<sup>2)</sup> *Key Laboratory for Physics and Chemistry of Nanodevices, Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 20 October 2007; revised manuscript received 19 November 2007)

## Abstract

Co-precipitation method was employed to synthesize Mn doped ZnO dilution semiconductors  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  with the nominal composition of  $x = 0.001, 0.005, 0.007$  and  $0.01$ . The annealing temperature ( $T_s = 400, 600, 700$  and  $800^\circ\text{C}$ ) dependent structure as well as the magnetic property of the produced samples were studied. The results indicated that samples sintered in air under the temperatures of  $600^\circ\text{C}$  has single wurtzite ZnO structure with prominent ferromagnetism at room temperature; while in samples with the Mn nominal content of  $0.007$  and  $0.01$  sintered in air at  $800^\circ\text{C}$ , a second phase, namely the  $\text{ZnMnO}_3$  was observed. The sample with  $x = 0.007$  shows largest magnetization and coercivity. Increasing the annealing temperature to  $800^\circ\text{C}$  results in decreasing of both magnetization and coercivity, and the paramagnetism was enhanced. Combining with the analysis of the PL spectrum, it is reasonably concluded that the ferromagnetism observed in the studied samples originates from the doping of Mn in the lattice of ZnO crystallites.

**Keywords:** ZnO, doping, DMSs, ferromagnetism

**PACC:** 7550P, 7280E

† Corresponding author. E-mail: aihyoo@bit.edu.cn