

共沉淀法制备 Co 掺杂 ZnO 的室温铁磁性的研究^{*}

严国清^{1,2)} 谢凯旋¹⁾ 莫仲荣¹⁾ 路忠林³⁾ 邹文琴¹⁾ 王 申¹⁾
岳凤娟¹⁾ 吴 镒¹⁾ 张凤鸣^{1)†} 都有为¹⁾

1) 南京大学物理系, 南京 210093)

2) 宿州学院物理与电子工程系, 宿州 234000)

3) 东南大学物理系, 南京 210096)

(2008 年 7 月 6 日收到, 2008 年 8 月 6 日收到修改稿)

利用共沉淀法并在 5 vol. % H₂/Ar 气流中于 300 °C 退火 3 h, 制备了 Zn_{1-x}Co_xO 稀磁半导体. 扫描电子微探针分析表明, 对 Co 的名义组分分别为 0.05, 0.10, 0.15 的样品, 其实际组分分别为 $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 . X 射线衍射表明, 主相为纤锌矿结构, $x = 0.100$ 和 0.159 的样品中含有 CoO 杂相. X 射线光电子谱显示出 Co 有 3 种状态: 替代进入 ZnO 晶格、CoO 和金属 Co. 通过磁性测量, 发现所有样品都具有室温铁磁性, 但是磁性是非本征的, 一方面来自金属 Co 团簇的磁性, 另一方面来自 Zn 掺杂 CoO_{1- δ} 的弱磁性.

关键词: 稀磁半导体, ZnO, 共沉淀法, 磁性来源

PACC: 7550P, 7550E

1. 引 言

自从 1988 年巨磁电阻 (GMR) 效应发现^[1]以来, 自旋电子学受到越来越多的关注, 因为它在信息技术方面具有巨大应用价值^[2,3]. 用于自旋电子学的新颖材料主要有半金属和稀磁半导体. 对于稀磁半导体, 人们期望开发出居里温度高于室温的材料来制备自旋电子器件, 所以 2000 年 Dietl 等^[4]关于 ZnO 基稀磁半导体中存在室温铁磁性的理论预言激起了大量有关的理论和实验工作. 另外, 纯 ZnO 是一种多功能材料, 具有压电、光电、气敏、压敏等多种优良性能. 至今, 在过渡金属掺杂的 ZnO 方面已经取得了非常多的实验结果, 但是其磁性来源仍然没有完全搞清楚, 甚至有些结果相互之间存在矛盾. Fukumura 等^[5]于 2001 年对 Mn 掺杂 ZnO 最早开展了实验工作, 采用脉冲激光沉积法以蓝宝石为衬底于 600 °C 在低的氧分压下生长 Zn_{0.64}Mn_{0.36}O 薄膜, 样品中存在强的反铁磁交换耦合并且在 13 K 以下出现自旋玻璃态. 相反, Sharma 等^[6]第一次在 Mn 掺杂小于 4 at. % 的 ZnO 块材、薄膜和粉末中发现了室

温铁磁性, 样品的处理温度低于 700 °C. 不过 Kundaliya 等^[7]后来证实铁磁性是非本征的, 来自亚稳相 Mn_{2-x}Zn_xO_{3- δ} .

关于 Co 掺杂 ZnO, Ueda 等^[8]首先发现用脉冲激光沉积法制备的共掺 1 wt. % Al 的 Zn_{1-x}Co_xO (x 为 0.05—0.25) 薄膜的居里温度接近室温, 但是重复率低于 10%. Rode 等^[9]用脉冲激光沉积法制备 Co 掺杂 ZnO 薄膜, 发现在低的氧分压下生长的样品具有铁磁性. Schwartz 等^[10]发现用溶胶-凝胶法制备的 Co:ZnO 薄膜在 Zn 蒸气中处理后具有室温铁磁性, 但处理前为顺磁. Kittilstved 等^[11]用金属有机物化学气相沉积法制备 Co:ZnO 薄膜, 然后在 Zn 蒸气中处理后, 亦发现了室温铁磁性. 最近有人提出, 具有大的高频介电常数的稀磁氧化物的高温铁磁性可能来自浅施主电子形成的束缚磁极化子 (BMP)^[12,13]. BMP 模型可以解释关于 Co 掺杂 ZnO 的许多实验结果, 氧空位、间隙 Zn 缺陷和 n 型掺杂 (如 Al) 都可以提供浅施主电子从而诱导出铁磁性. 然而, Tuan 等^[14]采用金属有机物化学气相沉积法制备 Co 掺杂 ZnO 薄膜, 发现共掺 Al 既不能产生 n 型导电也不能诱导铁磁性, 只有真空退火导致的氧空位才能产生

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2005CB623605) 和安徽省教育厅重点自然科学基金项目 (批准号: KJ2008A26ZC) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fmzhang@nju.edu.cn

居里温度高于 350 K 的铁磁性。

至于氢气氛退火对 Co 掺杂 ZnO 磁性的影响, Lee 等^[15]认为铁磁性来自以吸附的氢为媒介的自旋-自旋交换作用; Deka 等^[16]发现铁磁性来自钴团簇; 而王漪等^[17]用固相反应法制备 Co 掺杂 ZnO, 然后在 10 vol. % H₂/Ar 气氛中退火, 样品表现出室温铁磁性, 他们认为磁性不是来自钴团簇, 如果氢气氛退火产生了氧空位, 磁性还可以用 BMP 模型解释. 为了进一步澄清氢气氛退火下 Co 掺杂 ZnO 的磁性来源, 我们用共沉淀法制备了 Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0.054, 0.100, 0.159$) 纳米晶, 然后在 5 vol. % H₂/Ar 气流中退火. 共沉淀法是一种低温简便的方法, 可以实现微量掺杂的均匀分布. 我们发现所有样品都表现出室温铁磁性而且包含两个铁磁相. 而 Bouloudenine 等^[18]用共沉淀法生成草酸盐前驱体 Zn_{1-x}Co_x(C₂O₄)·2H₂O (x 在 0—0.1 之间), 然后在空气中于 1173 K 加热 15 min, 样品是顺磁与反铁磁的混合, 而且反铁磁成分随 x 增大而增多. 刘学超等^[19]以 ZnO 和 Co₃O₄ 为原料采用固相反应法在氩气氛中于 1173 K 烧结 20 h, 制备出 Zn_{0.95}Co_{0.05}O 块材, 样品表现为顺磁性, 而且 Co 离子之间存在反铁磁交换作用, 这与 Bouloudenine 等的结果很类似. 我们的样品磁性与他们的都不同, 主要是因为处理气氛不同.

2. 实 验

样品制备过程如下: 纯度高于 99.0% 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 Co(NO₃)₂·6H₂O 按名义组分混合然后溶入去离子水中, 盛有溶液的烧杯放在 40 °C 水浴中并搅拌 5 min 使之完全溶解, 然后加入适量的浓度为 25% 的氨水使 pH 值约为 8, 同时搅拌 30 min, 再在水浴中陈化 30 min. 取出烧杯倒入大量去离子水, 静置 1.5 h 后倒掉上层清液, 剩余的用滤纸过滤后仍放回烧杯. 将烧杯放入烘箱于 105 °C 烘烤 3 h 以蒸干水分并使得残留的 NH₄NO₃ 完全分解, 再于 145 °C 烘烤 4 h 使得氢氧化物分解为氧化物. 将所得物质研磨后压制成直径 9 mm、厚约 2 mm 的圆片, 放入石英管中在 5 vol. % H₂/Ar 气流中于 300 °C 退火 3 h, 再随炉冷却到室温. 这样就得到了松软的苔绿色样品.

扫描电子微探针分析发现 Co 的名义组分分别为 0.05、0.10 和 0.15 的样品的实际组分依次为 $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159. 用 X 射线衍射仪对粉末样品

的结构和相纯度进行了表征, 用振动样品磁强计 (VSM) 测量了室温的磁滞回线以及高温区磁化强度对温度的依赖关系, 还采用 X 射线光电子谱表征了 Co 的价态.

此外, 为了研究样品磁性来源, 采用同样方法制备了 CoO, 并用 VSM 测量了其高温区磁化强度对温度的依赖关系.

3. 结果与讨论

图 1 的 X 射线衍射图谱表明, 所有样品的主相均为纤锌矿结构, 随 x 增大衍射峰位基本不变. 因为四面体构型中 Co²⁺ 和 Zn²⁺ 的半径很接近, 根据文献^[20]二者离子半径之比 $r_{\text{Co}}/r_{\text{Zn}} = 0.96$, 根据文献^[19], $r_{\text{Co}} = 0.058$ nm, $r_{\text{Zn}} = 0.060$ nm. 根据 Sherrer 公式 3 个样品的平均晶粒尺寸均为 27 nm. 另外, $x = 0.100$ 和 0.159 的样品出现了立方 CoO 杂相, 图中用 ↓ 标出的是其 (200) 面对应的衍射峰.

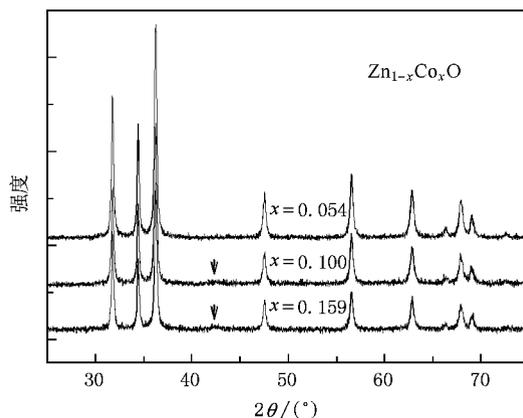


图 1 粉末样品 Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0.054, 0.100, 0.159$) 的 X 射线衍射图谱. 采用 CuK_α 射线, 用 ↓ 标出的衍射峰对应于 CoO 杂相的 (200) 面

图 2 给出了室温下用 VSM 测得的磁滞回线, 所有样品都表现出铁磁性. $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 样品的每个 Co 原子的平均饱和和磁化强度依次为 0.30、0.32 和 0.35 μ_B, 其矫顽力依次为 38、84 和 104 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m). 有趣的是磁滞回线呈现蜂腰形, 说明样品中存在矫顽力不同的两个铁磁相.

为了进一步证实样品中是否有两个铁磁相共存, 我们用 VSM 测量了 293 和 573 K 之间的磁化强度对温度的依赖关系, 外加磁场 5000 Oe, 测量中通 Ar 气流保护. 如图 3 所示, 所有样品在 373 和 473 K

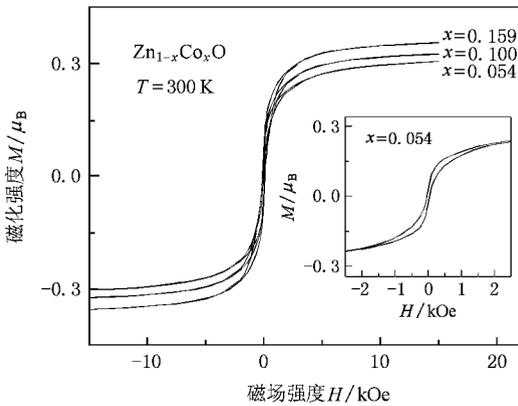


图2 样品 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.054, 0.100, 0.159$) 的室温磁滞回线
内插图给出了样品 $x = 0.054$ 的磁滞回线在低场区的放大

之间均发生了磁相变,然后升温直至 573 K 磁化强度基本保持不变.对于居里温度高于 573 K 的铁磁相,我们认为是来自还原性气氛退火形成的金属 Co 团簇.设单个 Co 原子的磁矩为 $1.7\mu_B$,即金属 Co 的饱和磁化强度为 161 emu/g ,则根据图中的磁化强度值,可以估算出每克 $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 样品中金属 Co 的含量依次为 $0.0046, 0.0088$ 和 0.0120 g ,所以 X 射线衍射不能检测出 Co 团簇的存在. $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 的样品中还存在另外一个铁磁相,居里温度依次为 $453, 473$ 和 483 K .该相可能来自 Co 替代进入 ZnO,也可能来自纳米 CoO 杂相.为了弄清它的真正来源,我们后来用同样的方法制备了 CoO,并用 VSM 测量了室温至 673 K 的磁化强度(开始测至 573 K ,发现磁化强度有明显下降却未出现居里点,所以继续升温至 673 K),外加磁场 5000 Oe .结果如图 4 所示,出现了两个铁磁相:一个的居里温度高于 673 K ,另一个的居里温度约为 658 K .前者是金属 Co,后者为还原性气氛中形成的具有氧空位的 $CoO_{1-\delta}$.这就说明 $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 样品中另一个铁磁相来自 CoO 杂相,不过其居里温度比 658 K 低,因为 CoO 杂相实际上被掺入了少量 Zn,同时受还原性气氛影响,成为 $Co_{1-y}Zn_yO_{1-\delta}$,其居里温度随 y 增大而减小. $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 样品中另一个铁磁相的居里温度随 x 增大而缓慢增大,进一步证实了这一观点.另外,设单个 Co 原子的磁矩为 $1.7\mu_B$,根据图 4 可以估算出每克样品中有 0.48 g 金属 Co,那么就有 0.52 g 的 $CoO_{1-\delta}$.再根据图 4 即可估算出 $CoO_{1-\delta}$ 的饱和磁化强度为 11.2 emu/g ,这个值比晶粒为 9 nm 的纳米

CoO 的室温磁化强度要高得多^[21],因为氧空位使得更多的 Co 原子之间产生平行或倾斜的耦合.根据这个值并结合图 3,不考虑 Zn 掺杂对 $CoO_{1-\delta}$ 饱和磁化强度的影响,我们估算出每克 $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 样品中分别有 $0.02, 0.05$ 和 0.10 g 的 Zn 掺杂 $CoO_{1-\delta}$.扣除 Co 元素的金属团簇状态和 Zn 掺杂 $CoO_{1-\delta}$ 状态(假设 Zn 掺杂量可忽略不计),在 $x = 0.054, 0.100$ 和 0.159 样品中分别有 $2.7\%, 3.7\%$ 和 4.0% 的 Zn 被 Co 替代.

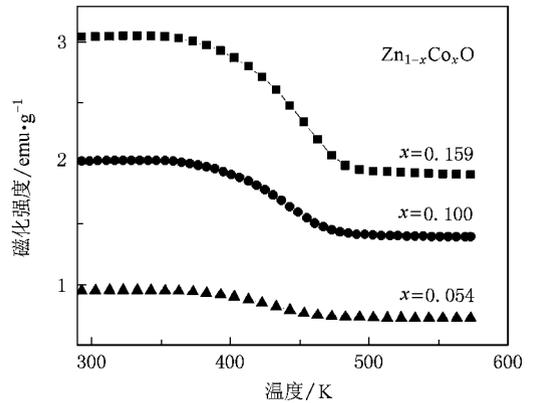


图3 样品 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.054, 0.100, 0.159$) 在 5000 Oe 磁场下在高温区的磁化强度随温度的变化关系

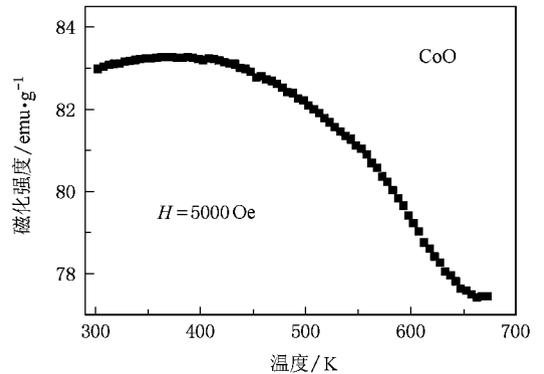


图4 样品 CoO 在 5000 Oe 磁场下在高温区的磁化强度随温度的变化关系

为了进一步研究和证实 Co 的价态,测量了 3 个样品的 X 射线光电子谱,如图 5 所示.结合能已根据 C 1s 的峰位(284.6 eV)进行校准. Co $2p_{1/2}$ 和 Co $2p_{3/2}$ 主峰都伴随有明显的振荡卫星峰,表明 Co 主要处在 $+2$ 价^[14].值得注意的是, Co^{2+} 的 $2p_{3/2}$ 主峰出现了宽化并且有两个次峰.根据相关结果^[14, 15],用 \blacktriangledown 标出的在 780.1 eV 附近的次峰对应于 CoO,另一

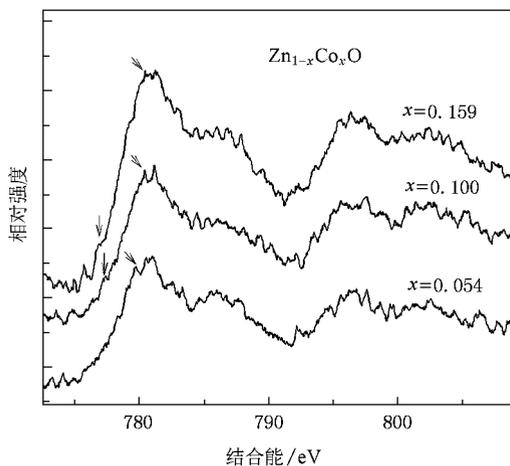


图5 样品 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.054, 0.100, 0.159$) 的 Co 2p 的 X 射线光电子谱 用 \downarrow 标出的峰对应于金属 Co 的 $2p_{3/2}$, 用 \blacktriangledown 标出的峰对应于 CoO 的 $2p_{3/2}$ 主峰

个结合能更高的次峰对应于 Co 替代进入 ZnO. 而且 CoO 对应的次峰的相对强度随 x 增大而增大, 说明 CoO 的比例在增大, 这与 X 射线衍射的结果以及上一段的讨论都是一致的. 此外, $x = 0.100$ 和 0.159 的样品在 777.3 eV 附近出现明显的峰, 对应于金属 Co 的 $2p_{3/2}$ ^[15]. 因此, X 射线光电子谱测量进一步证

实 Co 存在 3 种状态: 替代进入 ZnO 晶格、CoO 和金属 Co. 顺便提一下, 我们的 $x = 0.054$ 样品就已出现杂相 CoO, 而用脉冲激光沉积法制备的 $Zn_{0.75}Co_{0.25}O$ 仍保持为单相^[8]. 根据 Erwin 等的理论^[22], 半导体纳米晶的掺杂机制是生长过程中杂质在纳米晶表面的吸附, 纤锌矿结构的纳米晶的任何一个晶面都不能对杂质提供有效束缚, 所以我们的纳米晶样品不能进行特别有效地掺杂.

4. 结 论

我们用共沉淀法制备了 Co 掺杂 ZnO, 并在 5 vol. % H_2/Ar 气流中进行退火, 实现了室温铁磁性. 但是磁性不是来自稀磁半导体的本征磁性, 而是来自 Zn 掺杂 $CoO_{1-\delta}$ 的弱磁性与金属 Co 团簇的铁磁性的混合. 为了直接证实 Zn 掺杂会使得 $CoO_{1-\delta}$ 的居里温度下降, 应该研究 Zn 掺杂 CoO 系统, 进一步的工作正在进行中.

感谢西南大学物理系陈鹏教授在 VSM 测量上提供的帮助.

- [1] Baibich M N, Broto J M, Fert A, van Dau F N, Petroff F, Eitenne P, Creuzet G, Friederich A, Chazelas J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2472
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnár S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Žutić I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [5] Fukumura T, Jin Z W, Kawasaki M, Shono T, Hasegawa T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 958
- [6] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Guillen J M O, Johansson B, Gehring G A 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
- [7] Kundaliya D C, Ogale S B, Lofland S E, Dhar S, Metting C J, Shinde S R, Ma Z, Varughese B, Ramanujachary K V, Salamanca-Riba L, Venkatesan T 2004 *Nat. Mater.* **3** 709
- [8] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [9] Rode K, Anane A, Mattana R, Contour J P, Durand O, LeBourgeois R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7676
- [10] Schwartz D A, Gamelin D R 2004 *Adv. Mater.* **16** 2115
- [11] Kittilstved K R, Schwartz D A, Tu A C, Heald S M, Chambers S A, Gamelin D R 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 037203
- [12] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Lunney J G, Coey J M D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 177206
- [13] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [14] Tuan A C, Bryan J D, Pakhomov A B, Shutthanandan V, Thevuthasan S, McCready D E, Gaspar D, Engelhard M H, Rogers J W, Krishnan K, Gamelin D R, Chambers S A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 054424
- [15] Lee H J, Park C H, Jeong S Y, Yee K J, Cho C R, Jung M H, Chadi D J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062504
- [16] Dekas S, Joy P A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 032508
- [17] Wang Y, Sun L, Han D D, Liu L F, Kang J F, Liu X Y, Zhang X, Han R Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6651 (in Chinese) [王漪、孙雷、韩德栋、刘力锋、康晋锋、刘晓彦、张兴、韩汝琦 2006 物理学报 **55** 6651]
- [18] Bouloudenine M, Viart N, Colis S, Kortus J, Dinia A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 052501
- [19] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang H W, Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超、施尔畏、宋力昕、张华伟、陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [20] Yoo Y Z, Fukumura T, Jin Z W, Hasegawa K, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koinuma H 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 4246

- [21] Tomou A , Gourmis D , Panagiotopoulos I , Huang Y , Hadjipanayis G C , Kooi B J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 123915
- [22] Erwin S C , Zu L J , Haftel M I , Efros A L , Kennedy T A , Norris D J 2005 *Nature* **436** 91

Room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO fabricated by coprecipitation method^{*}

Yan Guo-Qing^{1,2)} Xie Kai-Xuan¹⁾ Mo Zhong-Rong¹⁾ Lu Zhong-Lin³⁾ Zou Wen-Qin¹⁾
Wang Shen¹⁾ Yue Feng-Juan¹⁾ Wu Di¹⁾ Zhang Feng-Ming^{1)†} Du You-Wei¹⁾

1 *Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)*

2 *Department of Physics and Electronic Engineering , Suzhou College , Suzhou 234000 , China)*

3 *Department of Physics , Southeast University , Nanjing 210096 , China)*

(Received 6 July 2008 ; revised manuscript received 6 August 2008)

Abstract

Nanocrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ samples were prepared by coprecipitation and annealing at 300 °C for 3 h in 5vol. % H_2/Ar flow. Scanning electron microprobe measurements indicate that the samples with nominal Co contents of 0.05 , 0.10 , and 0.15 have the actual Co contents of 0.054 , 0.100 , and 0.159 respectively. X-ray diffraction patterns show that the major phase of the samples is of wurtzite structure , while the minor phase of CoO is observed in samples with Co contents of $x = 0.100$ and 0.159. X-ray photoelectron spectroscopy shows that Co has three states : Co incorporated into ZnO matrix , CoO and metallic Co. It was found through magnetic measurements , that room-temperature ferromagnetism exists in all the samples and it comes from both the weak ferromagnetism of Zn-doped $CoO_{1-\delta}$ and the magnetism of metallic Co clusters.

Keywords : diluted magnetic semiconductors , ZnO , coprecipitation method , origin of magnetism

PACC : 7550P , 7550E

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2005CB623605) and the Key Program of Natural Science Research of Anhui Education Department , China (Grant No. KJ2008A26ZC).

[†] Corresponding author. E-mail : fmzhang@nju.edu.cn