

固相反应法制备的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 磁性能的研究*王锋[†] 王月燕 黄伟伟 张小婷 李珊珊

(泉州师范学院物理与信息工程学院, 泉州 362000)

(2011年10月8日收到; 2011年12月30日收到修改稿)

采用固相反应烧结法制备了 Co 掺杂 ZnO 的粉末和压片样品. XRD 衍射表明样品中 Co^{2+} 离子取代 Zn^{2+} 离子进入了 ZnO 晶格中. 在室温下样品均表现为顺磁性, 利用密度泛函理论 (DFT+U) 方法计算得到的 $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 体系反铁磁基态更稳定, 并通过 Co, O 原子电子迁移变化, 表明了 CoZnO 体系中磁性机理更倾向于 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 成键的间接交换作用模型. 改进了安德森模型中的直接交换积分 J_{pd} 公式. 提出两个可能的途径来实现具有本征铁磁性氧化物半导体.

关键词: CoZnO, 固相反应, 顺磁性, 间接交换作用

PACS: 75.50.Pp, 71.15.M

1 引言

随着现代科学技术的发展, 人们开始探索可以同时控制电子电荷与自旋的本征磁性半导体^[1,2], 以期在下一代自旋电子器件、半导体集成电路、自旋电子学计算机上得到应用. 本征磁性半导体是在非磁性半导体材料 (GaAs, GaN, ZnO) 中掺入过渡金属 (Mn, Cr, Co, Ni, Fe 等), 过渡金属离子替代了半导体阳离子形成的兼具磁性和半导体性质的材料. 其中氧化物半导体 ZnO, 由于其具有较宽的带隙 (3.4 eV), 激子结合能 (60 meV 左右) 也较高, 同时具有良好光电、磁光等特性, 且原料无毒、价廉, 因而备受研究者青睐而成为研究热点^[3-5]. 这其中 CoZnO 磁性半导体具有较多的研究结果: 人们通过不同制备方法 (溶胶凝胶法^[6,7]、固相反应法^[8,9]、离子束溅射法^[10]、脉冲激光气相沉积法 (PLD)^[11,12]、分子束外延生长法 (MBE)^[13] 等) 把 Co 掺杂在 ZnO 中, 制成样品, 进行磁性测量. 但是实验结果根据制备条件的不同而各不相同, 比如同样的溶胶凝胶法, Park 等人制

备 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x < 0.12$) 样品测量为顺磁性^[6], 但是 Yang 等人制备的样品有室温铁磁性^[7]; 不同实验制备方法得到的实验结果也不同, 利用 PLD 方法制备的 $\text{Zn}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}$ 有铁磁性^[11,12], 而使用固相反应制备的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 粉末样品, 经测量样品却表现为顺磁性^[8,9]. 由于制备 CoZnO 磁性半导体的重复性、可靠性较差, 因此人们开始探索其磁性产生机理. 磁性产生机理的理论研究方法一般是通过第一性原理计算 CoZnO 的电子结构和磁交换作用, 如 Chanier 等人运用 LSDA 和 LSDA+U 方法计算了 CoZnO 的电子结构^[17], Liu, Hu 等人计算得出了氧空位会诱导铁磁性^[15,18], Chen 等人根据第一性原理和蒙特卡罗模拟相结合算出 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 具有稳定的铁磁基态^[19]. 通过理论以及实验方法研究, 一般认为有以下几种磁性来源: 一种认为磁性来自 Co 团簇^[6] 或者第二相^[14] 的出现; 一种认为其磁性来源于氧空位^[10,15] 或者 Zn 间隙位缺陷的存在^[16]; 一种认为其磁性来源于本征的 CoZnO 晶体中的 $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 离子成键带来的变化所引起的^[17].

我们认为以上三种磁性来源, 前二者都是

* 福建省自然科学基金 (批准号: 2010J01305), 泉州市科技项目计划 (批准号: 2009G8) 和福建省高校服务海西建设重点项目 (批准号: A100) 资助的课题.

[†] E-mail: wangf@qztc.edu.cn

非本征的, 与实验制备过程中产生杂质、缺陷有关, 而要获得重复性、可靠性高的本征磁性半导体样品, 就要采用尽量减少样品制备过程中第二相、缺陷的实验制备方法, 这是其一; 其二是最后一种磁性来源解释我们认为有进一步探讨的必要. 因此本文使用重复性、可靠性高的固相反应法制备了本征的多晶 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.125, 0.16$) 压片块材和粉材. 测试了该系列样品的微观结构、磁性, 并用安德森间接交换作用模型结合第一性原理计算分析了该体系的磁性来源机理. 在此基础上, 提出实现具有本征特性的铁磁性氧化物半导体的两个可能的途径.

2 实验

固相反应法中原材料使用化学分析纯 ZnO 和 Co_2O_3 粉末. 通过 X 射线衍射 (XRD) 仪和振动样品磁强计 (VSM) 检测了使用的原材料, 以保证原材料的纯度和磁性的可靠性. 按照 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 分子式的等价摩尔比计算出 Co 含量分别为 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.125, 0.16 的配比. 使用电子天平称料后, 进行混料, 搅拌至均匀, 然后取每个样品的粉末用压片机进行压片, 压制直径 2.54 cm, 厚度为 0.50 cm 的圆片, 最后把每个样品的压片和粉末一起放入高温电阻炉在大气中进行烧结. 反应烧节点温度段设置为 6 段, 总烧结时间为 50 h, 随炉自然冷却至室温取出.

使用 Y-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量样品的结构和晶粒尺寸, 使用 HH-10 振动样品磁强计 (VSM) 对样品进行磁性的测量, 使用自行组建的六端法霍尔效应、磁电阻效应实验仪测量样品的电学性质.

3 结果与讨论

经过在大气氛围下的固相反应法制备的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 粉末和压片都呈现绿色 (ZnO 粉末为白色、 Co_2O_3 粉末为黑色), 而且随着 Co 含量的增加, 颜色渐渐变深. 晶粒大小为几十 nm (见表 1). 图 1 为 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.01, 0.08, 0.16$) 多晶粉末样品的 XRD 图谱, 样品的衍射峰显示固相反应法制备的该系列样品与纯 ZnO 的结构一致, 都为

六角纤锌矿结构, 晶格常数为 $a = b = 0.3249$ nm, $c = 0.5207$ nm, 属于 $P63mc$ 空间群 [1], 这说明即使 Co 掺杂浓度达到 16%, 也未破坏六角纤锌矿结构. 这与 Ueda 研究小组用激光气相沉积法 (PLD) 制备的 Co 掺杂 ZnO , 未发现 CoO 的衍射峰, 固溶度可达 50% 的实验结果一致 [2].

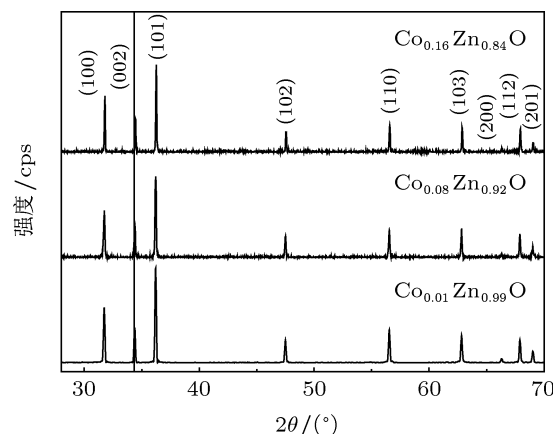


图 1 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.01, 0.08, 0.16$) 多晶粉末样品的 XRD 谱

根据 XRD 图谱和相应的公式来计算系列样品的晶格常数. 由于 ZnO 属于六方晶系, 晶面间距由下述公式决定:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

其中 d 为晶面间距, a, c 为六方点阵的基矢, 即为晶格常数, h, k, l 为晶面指数. 布拉格公式

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2)$$

谢乐 (Scherrer) 公式

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (3)$$

在 (2), (3) 式中 D 为晶粒平均直径, $\lambda = 0.154056$ nm, β 为衍射峰的半高宽, θ 为衍射角. 对于 $\text{ZnO}(002)$ 和 (100) 衍射峰而言, 由 (1) 式可知,

$$c = 2d_{(002)}, \quad a = b = \sqrt{\frac{4}{3}}d_{(100)}.$$

利用上述三个公式计算样品晶格结构数据如表 1 所示.

由表 1 中的数据可以看出: 随着 Co 含量由 1% 提高至 16%, a 轴与 c 轴晶格常数也随之变小. Co^{2+} 离子半径为 0.065 nm, Zn^{2+} 离子半

径为 0.074 nm^[21], 因此, 我们认为 a 轴与 c 轴晶格常数随着 Co 含量增加而变小是由于较小半径的 Co^{2+} 离子进入 ZnO 六角纤锌矿晶体结构中, 取代 Zn^{2+} 离子引起的^[7].

从图 1 和表 1 中, 我们还可以观测到 (100) 和 (002) 峰位的 2θ 值随着 Co 含量增加而增加的红

移现象. 根据 (2) 式, θ 值增加, 而 λ 不变, 则晶面间距 d 应减小. 这红移现象也说明了 Co^{2+} 离子进入晶体结构中取代 Zn^{2+} 离子. 在本文的后面理论计算中, 优化弛豫超晶胞 (supercell) 的晶格常数和原子内坐标后, 我们发现超晶胞的晶格常数有所减小, 与 XRD 测量结果一致.

表 1 根据 (1), (2), (3) 式对图 1 的多晶粉末样品的结构计算分析结果

多晶粉末样品	$2\theta_{(100)}/(^{\circ})$	$2\theta_{(002)}/(^{\circ})$	$2\theta_{(101)}/(^{\circ})$	D/nm	$d_{(100)}/\text{nm}$	$d_{(002)}/\text{nm}$	$d_{(101)}/\text{nm}$	a/nm	c/nm
$\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}$	31.74	34.38	36.22	61.8	0.2817	0.2606	0.2478	0.3253	0.5212
$\text{Co}_{0.08}\text{Zn}_{0.92}\text{O}$	31.76	34.42	36.22	77.4	0.2815	0.2604	0.2478	0.3250	0.5208
$\text{Co}_{0.16}\text{Zn}_{0.84}\text{O}$	31.80	34.46	36.26	80.3	0.2812	0.2600	0.2475	0.3247	0.5200

从图2(a)可见, 室温下压片烧结的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.125, 0.16$) 样品的磁化强度 σ - H 曲线为一直线, 剩磁和矫顽力均为零, 无磁滞现象, 直线的斜率均为正, 样品表现为顺磁性. 随着 Co 的含量的增加, 样品的质量顺磁磁化率 χ 单调增加. 样品 $\text{Co}_{0.16}\text{Zn}_{0.84}\text{O}$ 压片烧结块状的质量顺磁磁化率为该系列样品的最大值: $\chi = 3.19 \times 10^{-5} \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$ ($1\text{Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$). 我们也测量了室温下粉末烧结的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.125, 0.16$) 样品的磁化强度 σ - H 曲线, 得到的实验结果与压片烧结的一致. 粉末烧结的样品都表现为顺磁性. 但是质量顺磁磁化率 χ 要较压片烧结的样品小, 样品 $\text{Co}_{0.16}\text{Zn}_{0.84}\text{O}$ 粉末烧结的质量顺磁磁化率为该系列样品的最大值: $\chi = 9.34 \times 10^{-6} \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Oe}^{-1}$.

常温下 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 顺磁性的结论与 Liu^[9], Wang^[8], Yin^[24] 等人用 ZnO 与 Co_3O_4 , Co_2O_3 粉末进行固相反应的实验结果一致, 也与 Sati 等人用分子束外延 (MBE) 生长的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.003$ — 0.007) 单晶薄膜一致^[22]. 我们分析了该顺磁性形成的原因: 本实验原材料用 Co_2O_3 粉末和 ZnO 粉末. 经过 XRD 测量, 无其他杂质相. 经过磁性测量, Co_2O_3 粉末表现为明显的铁磁性, 在外磁场强度为 2800 Oe 下, 其磁化强度 σ 约为 2 emu/g . ZnO 的 σ - H 曲线的斜率呈现微弱的负值, 即说明纯 ZnO 粉末没有铁磁性, 只有微弱的抗磁性. 单质的 Co_2O_3 在 1168 K (895 °C) 时会分解为 CoO, 而 CoO 是反铁磁性物质, 在奈尔 (Néel) 温度 T_N

处 ($T_N = 291 \text{ K}$) 磁化率会出现极大值^[23]. 在制备样品的最高温度达到 1473 K, 超过 1168 K (895 °C), 如果是单质的 Co_2O_3 会被分解为 CoO. 但由于固相反应中少量的 Co_2O_3 是与大量的 ZnO 粉末进行混合, 并且由于 Co 在 ZnO 的固溶度高, 当 Co 固溶度超过 50% 才会有 CoO 相析出^[2]. 因此我们认为在高温下, 样品中的 Co^{2+} 应是取代 Zn^{2+} 进入 ZnO 的晶格, 形成了本征的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 材料, 而非形成 CoO 相. 这点从图 2(b) 中, 在 CoO 的奈尔温度 T_N 处 ($T_N = 291 \text{ K}$) 磁化率未出现极大值也得到验证. 这个分析结果也与 Liu 等人^[9] 用紫外可见 (UV-Vis) 吸收谱验证的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 中不存在 CoO 相的实验结果一致. UV-Vis 吸收谱表明 $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 中的 Co^{2+} 是处于四配位的晶体场中, 如果是存在 CoO 相, 则 Co^{2+} 是处于六配位的晶体场中的. $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 材料的本征特性也为 Neal 等人用 MCD 证实^[12]. 综上所述, 我们认为室温下压片烧结和粉末烧结的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 样品的顺磁性来源于本征的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 材料的磁化行为, 而非来源于第二相.

我们测量了 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.05, 0.125$) 多晶粉末的质量磁化率倒数 χ^{-1} 与温度 T 的实验曲线, 如图 2(b) 所示, 并根据居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律, 拟合了这两条实验曲线, 外推估算得到 $\text{Co}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 样品的居里-外斯温度 $\theta_1 = -22.7 \text{ K}$, $\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 样品的居里-外斯温度 $\theta_2 = -35.5 \text{ K}$. 这两个数值与 Liu^[9] 等人通过居里-外斯公式外推估算出 $\theta = -25 \text{ K}$, Yin^[24] 等

人实验结果 ($\theta = -19.1 \text{ K} \text{---} 53.9 \text{ K}$), Sati^[22] 等人实验结果 ($\theta = -60 \text{ K} \pm 30 \text{ K}$) 一致. 根据 χ^{-1} 与 T 的关系, 可以知道 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.05, 0.125$) 多晶粉末样品的磁性表现为反铁磁基态. 由于 χ^{-1} 与 T 关系在奈尔温度 T_N 附近会偏离直线向下弯曲, 从 Liu^[9], Sati^[22], Yin^[24] 等人实验曲线看 CoZnO 样品的 $T_N < 77 \text{ K}$, 故室温 300 K 大于 T_N , 图 2(b) 中 300 K 区域 χ^{-1} 与 T 仍属于线性关系, 所以室温下样品表现为顺磁性.

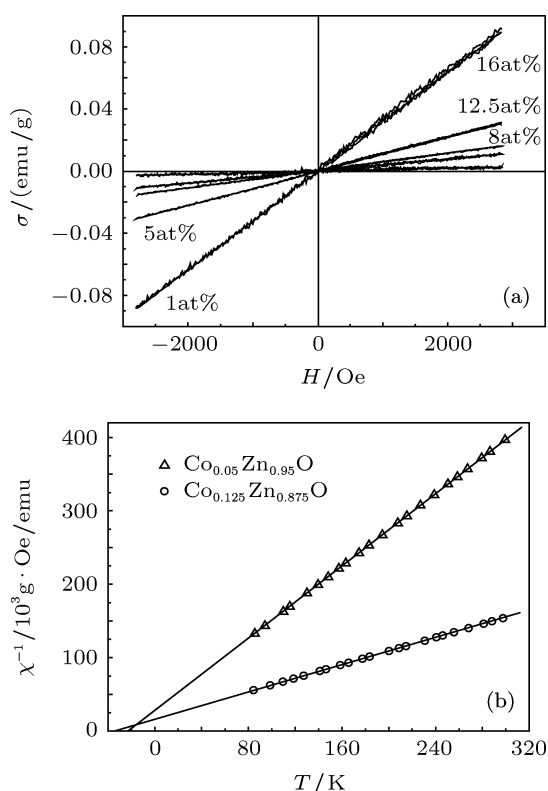


图 2 CoZnO 的磁性质曲线 (a) 室温下 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.01, 0.05, 0.08, 0.125, 0.16$) 多晶压片烧结样品的 σ - H 曲线; (b) $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.05, 0.125$) 多晶粉末样品 χ^{-1} - T 曲线

为了进一步研究本征 $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 材料的磁化机理, 我们在 Chanier^[17] (采用 $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$, $\text{Co}_2\text{Zn}_{10}\text{O}_{12}$, $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 原子体系进行计算) 和 Hu^[18] (采用 $\text{Co}_2\text{Zn}_6\text{O}_8$ 原子体系进行计算) 等人理论计算基础上, 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的赝势平面波方法, 通过自旋极化的局域密度近似 (LDA CA-PZ), 离子实与价电子之间的相互作用规范——守恒赝势 (norm-conserving pseudopotential), 并考虑了 CoZnO 作为强关联 Mott 绝缘体体系可以由 Hubbard 紧束缚模型进行描述^[17,18], 对相应电子的库仑排斥作用进行了设置: Co 的 3 d

电子的 U 值为 8 eV ^[17]; Zn 的 3 d 电子的 U 值为 10.5 eV ^[25]; O 的 2 p 电子的 U 值为 7 eV ^[25]. 采用 LSDA+ U 方法计算分析了 $\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (采用 32 个原子的 $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 体系进行计算, 见图 3) 最近邻和次近邻 4 种位置的 $\text{Co}^{2+}\text{---O}^{2-}\text{---Co}^{2+}$ 磁交换耦合情况.

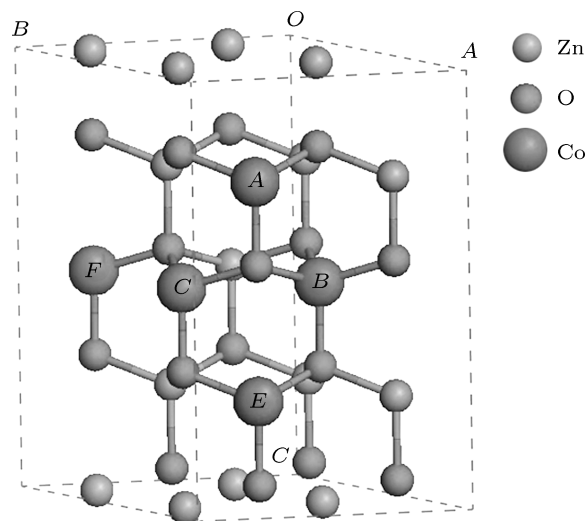


图 3 $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 超晶胞, 包含 16 个 Zn 原子和 16 个 O 原子的 $2 \times 2 \times 2$ 纤锌矿结构, 用两个 Co 原子代替 Zn 原子位置 A-F 中的两个, 组成 4 种不同的组态 (AB, BC, AE, BF)

如图 3 所示. 计算中我们使用 ZnO 原胞的晶格常数的实验值 $a = b = 0.3249 \text{ nm}$, $c = 0.5205 \text{ nm}$ 构造了 $2 \times 2 \times 2$ 的六角纤锌矿结构 ZnO 超晶胞 (supercell), 并用两个 Co 取代两个 Zn 原子从而得到浓度为 $x = 12.5\%$ 的 $\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$. 构造超晶胞后, 首先优化弛豫超晶胞的晶格常数和原子内坐标, 截止能量设为 750 eV , k 点的选取遵循 Monkhorst-Pack 方法, 网格化密度为 $4 \times 4 \times 2$. 计算时把 O 原子 $2s^2 2p^4$, Zn 原子 $3d^{10} 4s^2$, Co 原子 $3d^7 4s^2$ 当作价电子处理. 我们计算了体系的总能量、能带结构、态密度 (DOS)、部分态密度 (PDOS) 以及电子布局分析, 采用图 3 中 4 种组态 (AB, BC, AE, BF) 在铁磁和反铁磁自旋组合情况下的超晶胞的总能量 E_{FM} 和 E_{AFM} . 每对 Co 原子的磁相互作用强度 J 由 $J = E_{\text{AFM-FM}} = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$ 来确定^[17,18,26,27]. 如果 J 值是负的, 表明反铁磁组态总能量更低更稳定; 反之, 如果 J 是正的, 则说明铁磁态组态总能量更低更稳定. 表 2 给出了 $\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}(\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16})$ 4 种组态下磁交换作用常数 $J = E_{\text{AFM-FM}}$ 的计算结果. 从表中

我们可以得到 4 种组态, $E_{\text{AFM-FM}} < 0$, 因此, $\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ 应具有反铁磁基态. 而且如表 2 所示, 我们计算的最近邻的 AB, BC 的 $E_{\text{AFM-FM}}$ 计算结果的数值和判定的磁性与 Hu 等人用 v-Espresso 软件和 LSDA+ U ($U = 0.31$ eV) 计算结果一致 [18]. 由于 Chanier [17] 和 Hu [18] 选取超晶胞较小, 只考虑最近邻作用 (AB, BC) 情况, 而我们选取超晶胞较大 ($2 \times 2 \times 2$), 同时考虑了次近邻 (AE, BF) 的情况, 因此我们的计算更好的支持了本征 $\text{Co}_x\text{Zn}_{100-x}\text{O}$ 材料的反铁磁序基态的结论.

我们还通过自旋极化的广义梯度近似 (GGA-PBE) 计算了 $\text{Co}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}(\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16})$ 的电子结构, 态密度 (DOS) 分布图与 Chanier 等人计算结果一致 [17], 反铁磁序体系具有半导体的电子结构, 能隙为 3.05 eV, 比我们计算 ZnO 能隙 3.00 eV 有所增加, 而铁磁序体系的能隙则减少为 2.93 eV, 反铁磁序和铁磁序的体系均非半金属的电子结构 [4,32]. 这计算结果与我们测量了系列样品的电阻均大于纯 ZnO 的实验结果相符合, 也与 Wi, Kobayashi 等人的价带光电子谱测量实验结果一致 [33,34].

对于反铁磁序形成机理, Chanier 解释为最近邻反铁磁序能量降低的原因是由于两个 $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 离子成键不能给铁磁序带来能量的变化, 反铁磁序成键时可以带来 6 个电子能量的下降 [17]. 而我们考虑到 O^{2-} 离子半径为 0.140 nm, Co^{2+} 离子半径为 0.065 nm, Co 原子半径为 0.1253 nm [21], 即使是最近邻的 $\text{Co}^{2+}-\text{Co}^{2+}$ 离子之间 (间距 0.3250 nm) 都隔着 O^{2-} 离子, 无法直接成键, 而应是 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}$ 成键 (间距 0.2016 nm, 见图 3 中的 AB, BC 为最近邻组态), 结合原子布局的计算结果分析 (见表 2), 我们认为 Chanier 的解释不能成立. 反铁磁序的形成机理应从最近邻的 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 三者成键进行分析, 从表 2 (表中 O 原子为 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 中共有的, Zn 原子为与前者 O^{2-} 相连的) 可以看出电子转移规律: 与纯 ZnO 相比, O^{2-} 的 p 电子跃迁到 Co^{2+} 的 d 电子轨道, 造成 O 原子得到的电子数明显减少, 反铁磁态的 O 原子甚至还失去少量的电子; 而 Co 原子不仅未失去电子反而由于 O 原子的 p 电子跃迁, 造成 d 电子轨道获得了电子, 只是反铁磁态的 Co 原子获得电子数较铁磁态要少一些. 这与间接交换作用的安德森 (Anderson) 模型 [28,29] 跃迁规律相符合. 为了进一步说明 CoZnO 体系中最近邻 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 间接交换作用,

我们作了一个模型图 (见图 4). 考虑到在 ZnO 体系的四面体晶场作用下, 五重简并的 Co^{2+} 的 3d 能级劈裂成 e_g, t_{2g} 子能级, 由于 d 电子的在位交换能大于晶场劈裂能, Co^{2+} 的 7 个 3d 价电子依次填充 e_g, t_{2g} 子能级 [17]. 由于 Co 磁性离子的 d 电子数超过半壳层, 根据 Pauli 原理, 跃迁到 Co 离子的电子排序倾向于 $E(\uparrow\downarrow)$ (见图 4 的 (a), 图中的 O^{2-} 离子自旋电子数为示意, 非指跃迁的具体电子数), 因为 $E(\uparrow\downarrow) \ll E(\uparrow\uparrow)$, 根据以下公式:

间接交换积分

$$A^{[23]} = \left[\frac{1}{E(\uparrow\downarrow)^2} - \frac{1}{E(\uparrow\uparrow)^2} \right] b^2 J \approx \frac{b^2 J_{\text{pd}}}{E(\uparrow\downarrow)^2}; \quad (4)$$

直接交换积分

$$J_{\text{pd}} = \iint \psi_{\text{d}}^*(r) \psi_{\text{p}}^*(r') \frac{Q_{\text{p}} \times Q_{\text{d}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{\text{d}}(r) \times \psi_{\text{p}}(r') d^3 r d^3 r'; \quad (5)$$

电子跃迁积分

$$b^{[23]} = \int \psi_{\text{d}_1}(r) V(r) \psi_{\text{p}'}(r) d^3 r. \quad (6)$$

b 为电子跃迁积分, $E(\uparrow\downarrow)$ 和 $E(\uparrow\uparrow)$ 是 O^{2-} 的 p 电子跃迁到 Co^{2+} 的 d 轨道所增加的能量. J_{pd} 为 O^{2-} 的 p 电子和 Co^{2+} 的 d 电子间的直接交换积分, Q_{p} 为 O^{2-} 的跃迁的 p 电子, Q_{d} 为 Co^{2+} 的 d 电子轨道接收的电子.

我们通过四端法测量了 CoZnO 体系的电阻率大于 $7.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{m}$, 由于该体系电阻大, 接近绝缘体, 因此我们认为 CoZnO 体系用基于局域电子理论的安德森模型解释是适当的, 部分文献 [30,31] 用基于描述过渡金属的非局域电子模型来解释 CoZnO 体系的磁性机理并不恰当. 同时我们把安德森模型中的直接交换积分 J_{pd} 中公式进行改进, 把原来的 (5) 式中 [23] 的 e^2 改为 $Q_{\text{p}} \times Q_{\text{d}}$, 对于局域电子理论跃迁电荷为整数, 而对于 CoZnO 体系则应非整数.

我们从表 2 中数据, 以及 (4), (5), (6) 式出发来解释 CoZnO 体系反铁磁序占优的原因: 先根据 (5) 式, 按照表 2 中 $Q_{\text{p}}, Q_{\text{d}}$ 的数值, 推出直接交换积分 $J_{\text{pd}} < 0$, 再根据 (4) 式, $b^2 > 0$, $E(\uparrow\downarrow)^2 > 0$, $J_{\text{pd}} < 0$, 因此 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 三者总的间接交换作用积分 $A < 0$, 故此本征的 CoZnO 基态应表现为反铁磁性. 这与由图 2(b) 中的我们测量的 χ^{-1} 与 T 实验结果相符. 当 $T > T_{\text{N}}$, 样品表现为顺磁性. 这与图 2(a) 中的实验曲线相符.

而对于一些文献 [7,11,12] 中实验结果本征 CoZnO 体系表现为铁磁序, 我们认为这主要是氧空位 [15,18,35,36] 或者锌空位 [37] 的存在. Liu^[15], Hu^[18], Weng^[36] 等人通过理论计算分别证明了亚稳态的氧空位、正一价的氧空位可以诱导 CoZnO 的铁磁序, Wu^[35] 采用 X 射线吸收近边结构谱的分析, 确定了 Co 离子与氧空位的相互作用是产生室温铁磁序的主要原因, Lu 等人 [37] 通过实验表明单晶 CoZnO 体系中 Zn 的空隙位对室温铁磁性影响比氧空位大. 而我们制备的 CoZnO 系列样品由于在大气氛围下进行 50 h 烧结, 然后自然冷却, 与氧原子充分反应, 故此难产生氧空位或锌空位, 这与 Qi 等人 [38] 利用正电子湮没技术测试了退火温度在 900 °C 以上的固相反应法制备的 Co 掺杂 ZnO 样品中 Zn 空位和空位团缺陷已基本清除的结论一致.

从我们改进的安德森间接交换作用模型来推论具有本征铁磁性氧化物半导体可以有以下两个可能的途径来实现: 一是对于 ZnO 半导体而言, 选择的掺杂的过渡金属元素 3d 电子数应少于半壳层, 这样通过替代后的掺杂过渡金属元素与 O 原子的间接作用才有利于铁磁序形成; 二是对于氧化物半导体本身而言, 选择的氧化物半导体的 O 原子 2p

电子与过渡金属的 3d 电子轨道应正交耦合, 这样替代后的掺杂过渡金属元素与 O 原子的电子耦合才会有利于铁磁序形成.

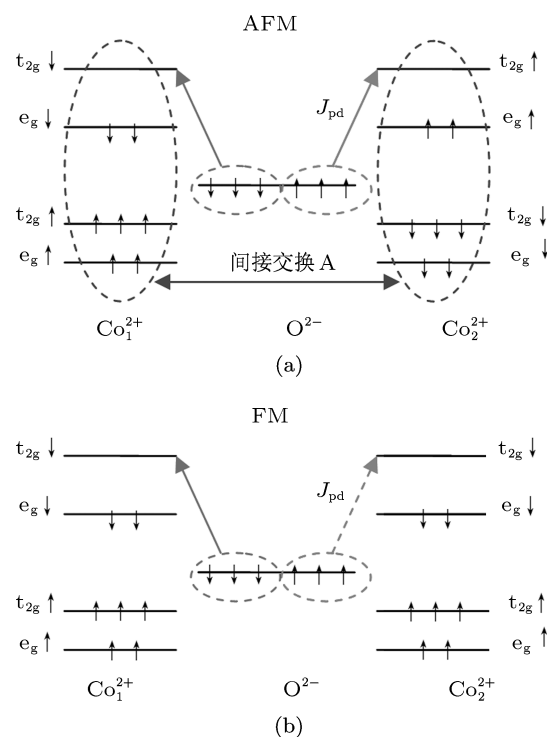


图 4 CoZnO 体系中最邻近 Co²⁺—O²⁻—Co²⁺ 间接交换作用模型 (箭头为自旋方向) (a) 反铁磁耦合; (b) 铁磁耦合

表 2 Co_{0.125}Zn_{0.875}O (Co₂Zn₁₄O₁₆) 中的两个 Co²⁺ 磁性离子处于 4 种组态下得到的磁交换作用的计算分析结果

超晶胞	磁性	总能量 /eV	E_{AFM-FM}	Hu ^[9] 的计算	超晶胞的总	超晶胞绝对	电荷转移 (得到电子 +, 失去电子 -)		
Supercell			/meV	E_{AFM-FM}/meV	磁矩 / μ_B	对磁矩 / μ_B	Zn 原子	共有 O 原子	Co 原子
ZnO	DM	-27438.1813	—	—	—	—	-0.78	+0.78	—
最近邻 AB	FM	-26205.1727	-31.4	-26.76	6.00	6.16	-0.23	+0.08	+1.05
	AFM	-26205.2041			3.86×10^{-14}	6.08	-0.22	-0.07	+0.75
最近邻 BC	FM	-26205.1644	-82.1	-80.57	6.00	6.15	-0.23	-0.05	+1.07
	AFM	-26205.2465			1.68×10^{-14}	5.85	-0.24	-0.08	+0.76
次近邻 AE	FM	-26205.1364	-48.6	—	6.00	6.15	-0.23	-0.01	+1.02
	AFM	-26205.1850			-7.85×10^{-15}	6.23	-0.79	+0.78	-0.74
次近邻 BF	FM	-26205.1643	-80.9	—	6.00	6.15	-0.23	-0.05	+1.07
	AFM	-26205.2452			-5.10×10^{-14}	5.86	-0.24	-0.09	+0.76

4 结论

本文采用重复性、可靠性高的固相反应烧结法制备了本征的 $\text{Co}_x\text{Zn}_{100-x}\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.125, 0.16$) 的粉末样品和压片样品进行了微观结构、磁性的研究. XRD 衍射表明样品中 Co^{2+} 离子取代 Zn^{2+} 离子进入了 ZnO 晶格中, 在室温下样品均表现为顺磁性. 利用密度泛函理论 (DFT + U) 方法计算得到的 $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 体系的每对 Co 原子的磁相互作用强度 J 值是负的, 表明反铁磁组态总能量更低更稳定, 这与 χ^{-1} -

T 实验曲线结果一致; 该反铁磁序体系具有半导体的电子结构, 能隙为 3.05 eV; 运用计算得到的 $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 体系的 Co, O 原子电子迁移数据 (见表 2), 阐述了 $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 体系中磁性机理倾向与最近邻 $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ 间接交换作用模型 (见图 4), 并改进了该模型中的 O^{2-} 的 p 电子和 Co^{2+} 的 d 电子间的直接交换积分 J_{pd} 公式 (见 (5) 式). 同时根据改进的安德森间接交换作用模型来提出两个可能的途径来实现具有本征铁磁性氧化物半导体.

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [2] Ueda K J, Tebata H S, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [3] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [4] Sato K, Yoshida H K 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L651
- [5] Han T, Meng F Y, Zhang S, Cheng X M, Oh J I 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 063724
- [6] Park J H, Kim M G, Jang H M, Ryu S, Kim Y M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338
- [7] Yang J J, Fang Q Q, Wang B M, Wang C P, Zhou J, Li Y, Liu Y M, Lu Q R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1116 (in Chinese) [杨景景, 方庆清, 王保明, 王翠平, 周军, 李雁, 刘艳美, 吕庆荣 2007 物理学报 **56** 1116]
- [8] 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]
- [9] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang H W, Cheng Zh Zh 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]
- [10] Hsu H S, Huang J C A, Chen E, Liu C E 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102506
- [11] Kim J H, Kim Hyo J, Kim D J, Ihm Y E, Choo W K 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6066
- [12] Neal J R, Behan A J R, Ibrahim M, Blythe H J, Ziese M, Fox A M, Gehring G A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 197208
- [13] Liu G L, Cao Q, Deng J X, Xing P F, Tian Y F, Chen Y X, Yan S S, Mei L M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052504
- [14] Blasco J, Bartolome F, Garcia L M, Garcia J 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 2282
- [15] Liu E Z, Jiang J Z 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 023909
- [16] Cheng X W, Li X, Gao Y L, Yu Zh, Long X, Liu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese) [程兴旺, 李祥, 高院玲, 于宙, 龙雪, 刘颖 2009 物理学报 **58** 2018]
- [17] Chanier T, Sargolzaei M, Opahle I, Hayn R, Koepernik K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134418
- [18] Hu Sh J, Yan Sh Sh, Zhao M W, Liang M M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245205
- [19] Wu Q Y, Chen Z G, Wu R, Xu G G, Huang Z G, Zhang F M, Du Y W 2007 *Solid State Comm.* **142** 242
- [20] Xu Y N, Ching W Y 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4335
- [21] David R L 2010 *Handbook of Chemical and Physics (90th Edition)* (Boca Raton: CRC Press Inc)
- [22] Sati P, Deparis C, Morhain C, Schafer S, Stepanov A 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 137204
- [23] Jiang S T, Li W 2003 *Magnetism in Condensed Matter Physics* (Beijing: Science press) p70 (in Chinese) [姜寿亭, 李卫 2003 凝聚态磁性物理 (北京: 科学出版社) 第 70 页]
- [24] Yin S, Xu M X, Yang L, Liu J F, Rosner H, Hahn H, Gleier H, Schild D, Doyle S, Liu T, Hu T D, Muromachi E T, Jiang J Z 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224408
- [25] Sheetz R M, Ponomareva I, Richter E, Andriotisa N, Menon M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 195314
- [26] Pan H, Feng Y P, Wu Q Y, Huang Zh G, Lin J Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 125211
- [27] Chen Sh, Wu Q Y, Chen Zh G, Xu G G, Huang Zh G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2011 (in Chinese) [陈珊, 吴青云, 陈志高, 许桂贵, 黄志高 2009 物理学报 **58** 2011]
- [28] Anderson P W 1950 *Phys. Rev.* **79** 350
- [29] Anderson P W 1950 *Phys. Rev.* **79** 705
- [30] Stoner E C 1936 *Proc. Roy. Soc.* **A154** 656
- [31] Hubbard J 1963 *Proc. Roy. Soc.* **A276** 238
- [32] Lee E C. and Chang K J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 85205
- [33] Wi S C, Kang J S, Kim J H, Cho B J, Yoon S, Suh B J, Han S W, Kim K H, Kim K J, Kim K H, Kim K J, Kim B S, Song H J, Shin H J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4233
- [34] Kobayashi M, Ishida Y, Hwang J I, Mizokawa T, Fujimori A, Mamiya K, Okamoto J, Takeda Y, Okane T, Saitoh Y, Muramatsu Y, Tanaka A, Saeki H, Tabata H and Kawai T 2005 *Phys. Rev. B* **72** 201201(R)
- [35] Wu W Q, Shi T F, Zhang G B, Fu Y B, Pan Zh Y, Sun Zh H, Yan W Sh, Xu P Sh, Wei Sh Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4328 (in Chinese) [吴文清, 史同飞, 张国斌, 符义兵, 潘志云, 孙治湖, 闫文盛, 许彭寿, 韦世强 2008 物理学报 **57** 4328]
- [36] Weng Zh Zh, Zhang J M, Huang Zh G, Lin W X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027103
- [37] Lu Zh L, Zou W Q, Xu M X, Zhang F M 2010 *Chin. Phys. B* **19**

Magnetic properties of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ by solid-state reaction*

Wang Feng[†] Wang Yue-Yan Huang Wei-Wei Zhang Xiao-Ting Li Shan-Yu

(Physics and Information Engineering School, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

(Received 8 October 2011; revised manuscript received 30 December 2011)

Abstract

Co doped ZnO powders and tablets are synthesized by the solid-state reaction. The X-ray diffraction experimental results indicate that Zn^{2+} ions are substituted by Co^{2+} ions. All samples are paramagnetic at room temperature. Using density functional theory (DFT+ U) method, the calculated results indicate that the antiferromagnetic ground state of $\text{Co}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ system is more stable. By calculating the electronic transfers of Co and O atoms, it is indicated that the mechanism of the magnetism tends to the indirect exchange model of $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$ bonding in CoZnO system. The direct exchange formula J_{pd} of Anderson model is modified. Two possible ways to achieve the intrinsic ferromagnetic oxide semiconductor are putted forward.

Keywords: CoZnO, solid state reaction, paramagnetism, indirect exchange

PACS: 75.50.Pp, 71.15.M

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2010J01305), the Science and Technology Program of Quanzhou, China (Grant No. 2009G8), and the University Service West Coast of Fujian Province, China (Grant No. A100).

[†] E-mail: wangf@qztc.edu.cn