

脉冲磁场对水热法制备 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体的影响*

王世伟 朱明原 钟民 刘聪 李瑛[†] 胡业旻 金红明

(上海大学微结构重点实验室, 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(2012 年 1 月 5 日收到; 2012 年 4 月 1 日收到修改稿)

本文以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和氨水缓冲溶液为原料, 在 4 T 脉冲磁场下利用水热法制备了 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体, 通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、拉曼光谱、荧光分光光度计及振动样品磁强计等对样品的微观结构及磁性能等进行了表征, 结果表明: Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体仍保持 ZnO 六方纤锌矿结构, 4 T 脉冲磁场下合成的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体具有明显的室温铁磁性, 其饱和磁化强度 (M_s) 为 0.028 emu/g, 比无脉冲磁场下制备的样品提高一倍以上, 且 4 T 脉冲磁场将样品的居里温度提高了 15 K.

关键词: 稀磁半导体, Mn 掺杂 ZnO, 脉冲磁场, 水热法

PACS: 81.40.Rs, 75.50.Pp, 75.50.Tt

1 引言

稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductor, DMS) 兼具电子的自旋属性和电荷属性, 使信息存储和信息处理功能集于一体, 可极大地提高信息处理速度和存储密度, 而且还具有许多新颖的特性, 比如大的有效 g 因子、法拉第旋转、巨磁阻效应、磁光效应等, 使其在高密度非易失性存储器、磁感应器、量子计算机等领域有着广阔的应用前景^[1-3].

ZnO 是一种直接宽禁带半导体材料, 其在常温常压下的稳定相具有六方纤锌矿结构, 空间群为 $P6mc$, 具有高的热稳定性、化学稳定性以及优良的光电、压电等特性. 2000 年, Dietl 等^[4] 和 Sato 等^[5] 通过理论计算预测, 磁性过渡金属 (transition metal, TM) 离子掺杂的 ZnO 基稀磁半导体具有高于室温的铁磁性. 由此, TM 掺杂的 ZnO 基稀磁半

导体引起了人们的极大关注^[6-8].

对于 Mn 掺杂 ZnO 基稀磁半导体, 运用不同制备手段所得样品性能存在较大差异. 郑文礼等^[9] 采用水热法合成了 Mn 掺杂 ZnO 基稀磁半导体, 结果表明样品具有低温铁磁性, 居里温度仅为 45 K. Zhang 等^[10] 在不同条件下利用水热法制备的不同 Mn 掺杂量的 ZnO 基稀磁半导体在室温下无铁磁性, 仅在 2 K 时表现为铁磁性. 黄贵军等^[11] 采用溶胶凝胶法制备了 2% Mn 掺杂 ZnO 基稀磁半导体呈现室温铁磁性. Jayakumar 等^[12] 利用共沉淀法制备了 Mn 掺杂量为 2% 及 5% 的 ZnO 基稀磁半导体, 二种样品均具有室温铁磁性; 而 Mukadam 等^[13] 采用共沉淀法制备的 $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$ 粉末样品却无室温铁磁性. Wang 等^[14] 制备了 Mn 掺杂 ZnO 基稀磁半导体, 发现室温铁磁性与 Mn 掺入 ZnO 引起的晶格畸变有关. 由此可见, 制备方法及制备条件对 ZnO 基稀磁半导体的性质有很重要的影响.

水热法作为一种制备纳米材料的方法, 具有

* 上海市科委项目 (批准号: 11nm0501600, 09dz1203602) 和上海市重点学科建设项目 (批准号: S30107) 资助的课题.

[†] E-mail: liying62@shu.edu.cn

反应条件易于实现、成本低廉、原子比例容易控制等优点. 本文在采用水热法制备 Mn 掺杂 ZnO 基 DMS 时在其外部施加脉冲磁场, 研究了脉冲磁场对晶体结构、形貌和磁性能的影响.

2 实验

2.1 样品的制备

实验用试剂为分析纯 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇等.

首先, 配制浓度分别为 1.5 mol/L 和 0.045 mol/L 的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液, 以及氨水缓冲溶液 ($\text{pH} = 10.0$). 取 7.5 ml $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液, 向其滴加 5ml 氨水缓冲溶液, 再加入 7.5 ml $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 溶液, Mn^{2+} 的名义掺杂量为 2.91%, 并保持磁力搅拌 1 h. 然后将此前躯体溶液倒入容积为 25 ml 聚四氟乙烯内衬的钛合金反应釜中并密封. 反应釜置于电阻加热圈内, 而磁场线圈则在加热圈外部. 启动加热开关升温至反应温度 453 K, 同时开启强度为 4 T 的脉冲磁场, 磁场脉冲频率为 0.033 s^{-1} , 脉冲周期为 2 min^{-1} , 保持恒温 4 h. 反应完毕后, 取出反应釜冷却至室温. 用去离子水 and 无水乙醇反复洗涤反应产物至中性, 再将粉末产物放入 343 K 的烘箱中干燥 8 h 后即可得到粉末样品. 在水热反应过程中若不施加脉冲磁场, 可获得无脉冲磁场情况下制备的样品; 若制备过程中既不施加脉冲磁场也不添加 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (保持 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 与氨水缓冲溶液比例、填充度不变), 则得纯 ZnO 粉末样品, 均作对比用, 以上三种样品分别记作 S-4T, S-0T, ZnO.

2.2 样品的分析与表征

用 D/max-RC 型 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 仪分析样品的晶体结构, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 线, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 100 mA, λ 为 0.15406 nm. 采用日本电子公司产 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 观察样品形貌. 采用日本 JEM-2010F 型发射透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 观察样品微观形貌

及微区成分表征. 利用 LakeShore7407 型振动样品磁强计 (vibrating sample magnetometer, VSM) 测定样品的磁性能. 采用 Renishaw 公司产 Raman 光谱仪定性测量样品的载流子浓度变化情况, 激发波长为 785 nm. 采用日本 Hitachi 公司产 F-7000 荧光分光光度计 (photoluminescence, PL) 在室温下测试样品的光致发光光谱, 激发波长为 325 nm.

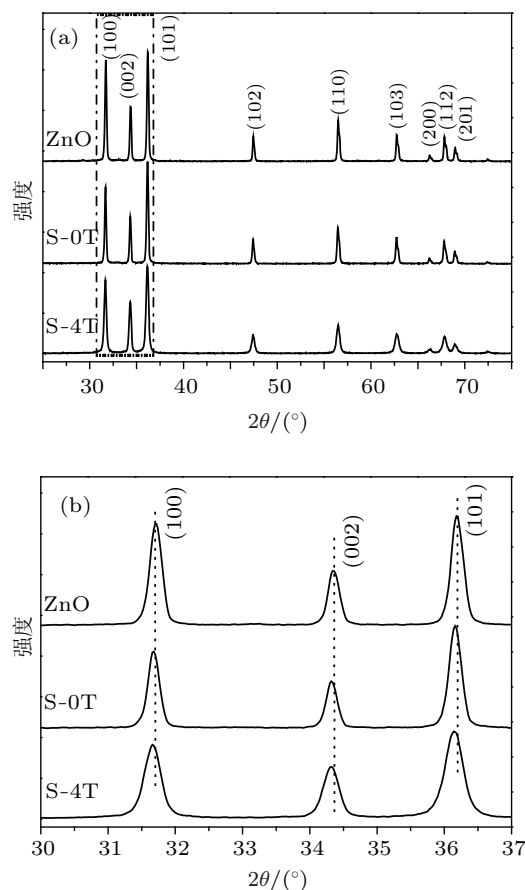


图1 (a) 样品的 XRD 图谱; (b) 局部放大图谱

3 结果与讨论

图 1 为脉冲磁场下与不施加脉冲磁场制备的 Mn 掺杂 ZnO 样品及无掺杂样品的 XRD 测试结果. 从图 1(a) 中可以看出, 掺杂样品的衍射峰与六方纤锌矿结构 ZnO (JCPDS, No.36-1451) 的标准衍射图谱相一致, 而且峰形尖锐, 没有发现与 Mn 的氧化物及其他杂质相有关的衍射峰, 说明掺杂样品均为纯纤锌矿 ZnO 结构, 结晶完整, 无明显杂质相, Mn 离子的掺入没有改变基体 ZnO 的基本结构. 图 1(b) 是 2θ 在 30° — 37° 范围样品 XRD 图谱的局部放大图, 与纯 ZnO 相比, Mn 掺杂样品的 (100),

(002), (101) 峰位置都不同程度地向低角度偏移, 且 S-4T 比 S-0T 偏移幅度大. 主峰的偏移主要是由于 Mn^{2+} 掺杂引起的, Mn^{2+} 的半径 (0.8 Å) 比 Zn^{2+} 的半径 (0.74 Å) 大. 主要特征峰向低角度移动, 说明 Mn^{2+} 掺入到了 ZnO 晶格中, 实现了 Mn^{2+} 的掺杂. 脉冲磁场条件下制备样品的 XRD 峰位偏移更大, 说明脉冲磁场下制备样品的 Mn^{2+} 实际掺杂量更多, 表明脉冲磁场有利于 Mn^{2+} 掺入到 ZnO 晶格中.

图 2 为水热合成的 Mn 掺杂 ZnO 基 DMS 的扫描电镜 (SEM) 图, 其中图 2 (a) 为不施加脉冲磁场条件下制备的样品, 图 2 (b) 为施加脉冲磁场时制备的样品. 从图可以看出, 二个样品都是由六棱柱形的准纳米级棒状颗粒组成, 形貌相似, 棒的平均直径为 100—200 nm, 只是 S-0T 部分颗粒的末端都存在着凹坑及残缺不全, 而 S-4T 样品晶体棒的发育更加完整, 末端显示为标准的六边形状. 比较图 2 (a) 和 (b) 可看出, 脉冲磁场具有促进晶粒发育的作用.

图 3 为在有无脉冲磁场下制备的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体的透射电镜 (TEM) 图及微区成分线扫描图谱. 从图 3 (a) 中可以看出, 无脉冲磁场时制备的样品由长度小于 500 nm 的棒状晶粒组成, 而 (b) 图中施加脉冲磁场制备的样品呈标准六棱柱形, 此图为六棱柱表面和侧面的表面形貌, 这与 SEM 结果一致. 根据微区成分线扫描图谱得无脉冲磁场下制备样品中 Mn 元素的含量为 1.18%, 而在脉冲磁场下制备样品的 Mn 元素含量为 1.49%, 均低于名义掺杂量, Mn 离子均匀地分布在 ZnO 样品中. 在脉冲磁场下制备样品的 Mn 离子含量高

于无脉冲磁场下制备的样品, 这与 XRD 分析结果一致, 表明脉冲磁场可提高 Mn 离子的实际掺杂量. 从图 3 (e) 和 (f) 中测量出无脉冲磁场下制备的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料的晶格间距约为 0.5210 nm, 这对应纯 ZnO 六方纤锌矿结构的 (001) 晶面, 纯 ZnO 材料 (001) 晶面所对应的晶面间距是 0.5207 nm; 脉冲磁场下制备的样品晶格间距约为 0.2477 nm, 这对应纯 ZnO 六方纤锌矿结构的 (101) 晶面, 纯 ZnO 材料 (101) 晶面所对应的晶面间距是 0.2476 nm. 由于在 ZnO 晶格中掺杂 Mn 离子后, Mn 离子取代了 Zn 离子的位置, Mn 离子与 Zn 离子半径不同, 导致 ZnO 晶格发生了晶格畸变, 从而改变了晶格常数. 但二种样品均为 ZnO 纤锌矿结构. 并没有表现出明显的缺陷, 也说明 Mn 离子替代了 ZnO 晶体中的 Zn 离子. 由此可见, 通过水热法及施加外部脉冲磁场能够制备出纯相的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料.

图 4 为采用振动样品磁强计在室温下测得的二种 Mn 掺杂 ZnO 基 DMS 样品的磁滞回线结果. 由图可见二个样品都呈室温铁磁性, 但脉冲磁场下制备的 S-4T 样品具有更强的室温铁磁性, 其饱和磁化强度 (M_s) 为 0.028 emu/g, 而无磁场下制备的 S-0T 样品的室温铁磁性较弱, 其 M_s 为 0.013 emu/g, 脉冲磁场使饱和磁化强度提高了 115%, 脉冲磁场具有增强稀磁半导体磁性的作用, 这与本课题组前期报道的其他离子掺杂氧化锌稀磁半导体的结果^[15-17]一致. 这是因为在脉冲磁场的诱导作用下, 有更多的 Mn^{2+} 进入到 ZnO 晶格中, Mn 原子和 O 原子之间的交换耦合作用加强^[18], 从而导致磁性增强.

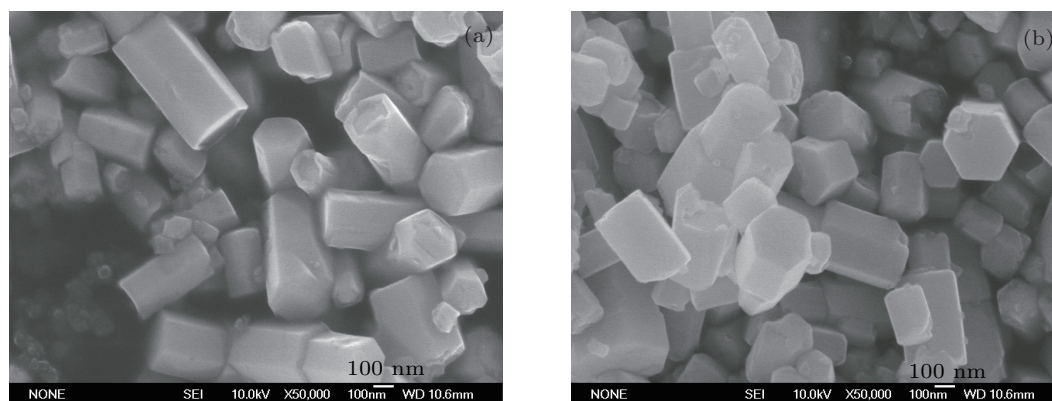


图 2 有无脉冲磁场条件下水热合成的 Mn 掺杂 ZnO 的 SEM 图 (a) S-0T; (b) S-4T

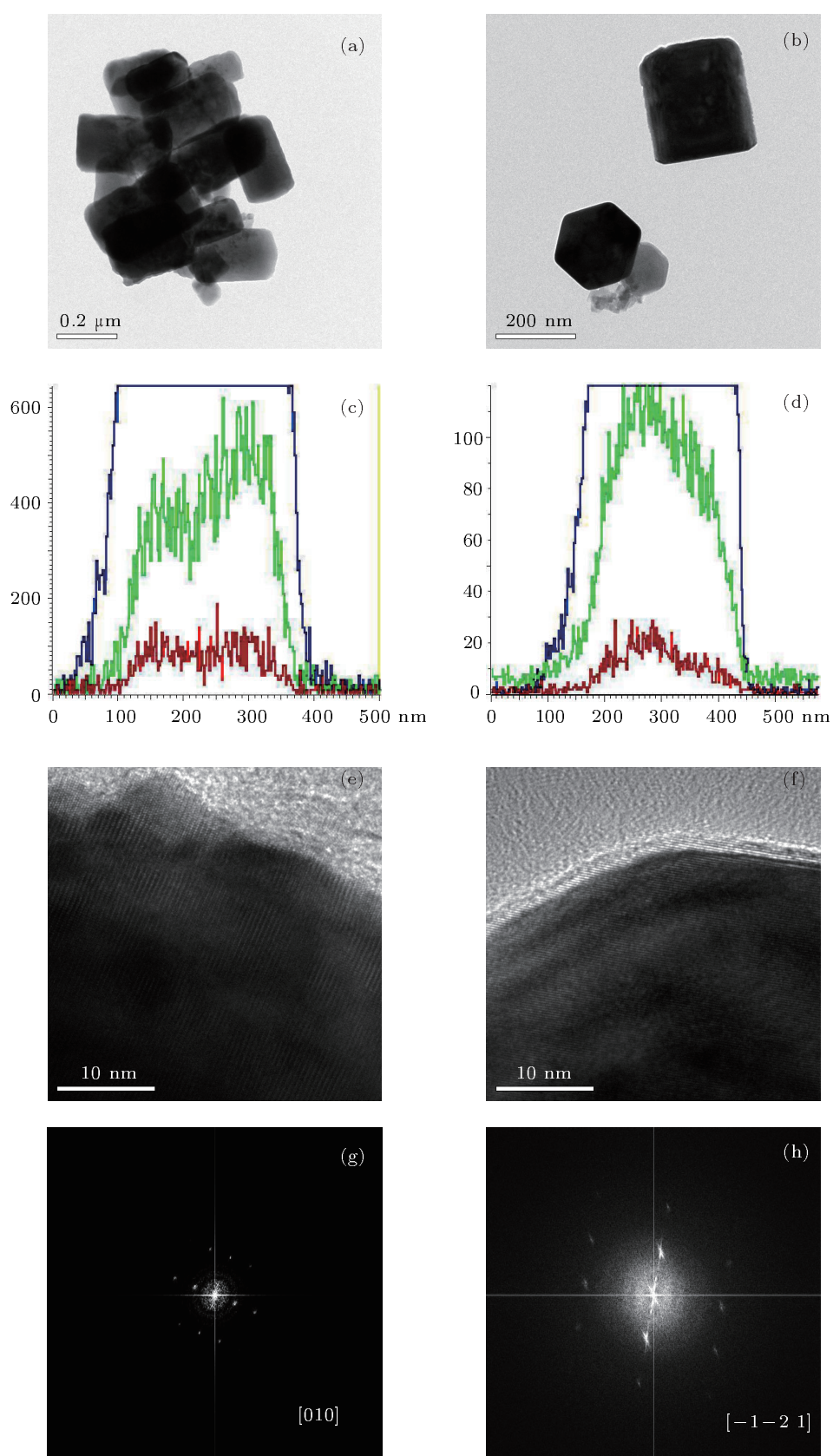


图3 (a) S-0T-透射电镜图; (b) S-4T-透射电镜图; (c) S-0T-线扫描图谱; (d) S-4T-线扫描图谱; (e) S-0T-透射电镜晶格像; (f) S-4T-透射电镜晶格像; (g) S-0T-FFT衍射斑; (h) S-4T-FFT衍射斑

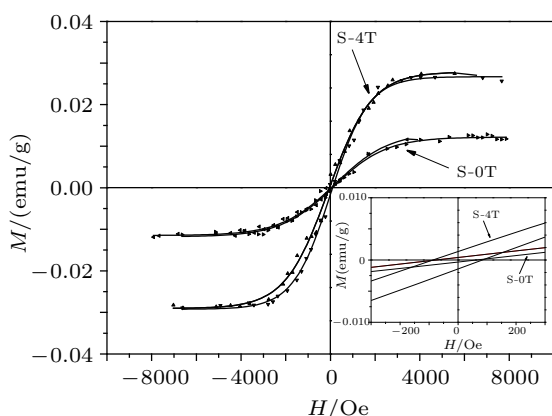


图4 样品的室温磁滞回线图 (1 Oe = 79.5775 A/m)

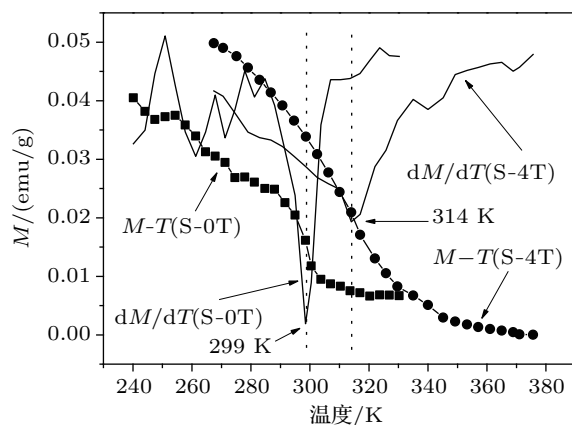


图5 样品的磁热曲线

图5为利用振动样品磁强计测试的在有无脉冲磁场条件下水热合成的Mn掺杂ZnO二种样品的磁热($M-T$)曲线及 dM/dT 图谱。从图中可以看出,在水热制备过程中施加了外部脉冲磁场所制备的样品居里温度(T_c)为314 K,而不施加脉冲磁场制备样品的 T_c 仅为299 K,可见在水热合成过程中施加4 T脉冲磁场可将Mn掺杂ZnO稀磁半导体材料的 T_c 提高15 K。这说明脉冲磁场能够提高Mn掺杂ZnO稀磁半导体材料的居里温度、增强其磁学性能,这正是在室温下施加4 T脉冲磁场制备的样品比不施加脉冲磁场制备的样品表现出更强铁磁性的原因。

图6为三种样品的室温Raman光谱图。纤锌矿结构的ZnO属于 C_{6v}^4 空间群,在布里渊区 Γ 点的光学声子可以用公式表示为 $\Gamma_{opt} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$ 。其中 A_1 和 E_1 都是极化的,分成横向光学模(TO)和纵向光学模(LO),

均具有拉曼和红外活性。同样, E_2 模也包含高低两个频率模,但是 E_2 模仅有拉曼活性; B_1 模既不具有红外活性也不具有拉曼活性^[19]。根据ZnO特征峰的相对强度可知其结晶程度,特征峰的相对强度越强,说明样品结晶程度越好。从图6可知,S-0T和S-4T样品在 437 cm^{-1} 处存在着尖锐的Raman峰,此处为ZnO的特征峰,说明在有无脉冲磁场条件下水热合成的Mn掺杂ZnO样品均为纤锌矿结构,这和XRD分析结果一致。另外,在 331 cm^{-1} 处(即 E_2)和 380 cm^{-1} (即 A_1)处,S-0T和S-4T样品都有Raman峰出现,而且S-4T比S-0T样品峰强度略高。另外, 578 cm^{-1} 处,只有纯氧化锌样品出现 $A_1(\text{LO})$ 峰,掺杂Mn离子的二个样品均无 $A_1(\text{LO})$ 峰。Wang等^[20]认为在 $A_1(\text{LO})(578\text{ cm}^{-1})$ 处左右峰的强度降低说明自由载流子浓度增加了,因此与纯ZnO相比较,Mn离子的掺杂使得样品中自由载流子浓度增加了,这是导致样品铁磁性出现的主要原因。

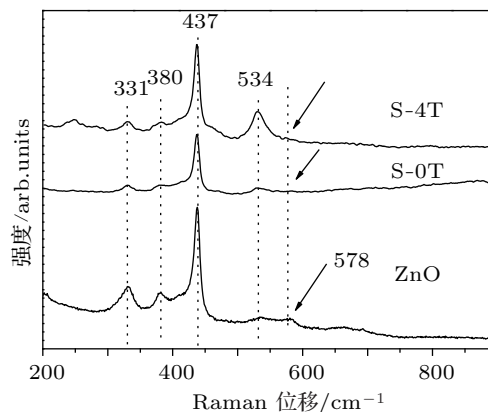


图6 样品的室温Raman光谱图

图7为施加与不施加脉冲磁场条件下制备的二种Mn掺杂ZnO稀磁半导体晶体在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。对于纯ZnO材料,一般认为在380 nm附近的近带边紫外发射是由分立的激子能级之间的跃迁而产生的,称为带边或激子发射。一般被认为在520 nm和600 nm的发射峰与深能级缺陷有关。Mn掺杂ZnO稀磁半导体材料和纯ZnO材料相比较其PL光谱均发生了红移现象,二样品在390 nm (3.18 eV)附近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 460 nm 左右,在近带边紫外发射红移的出现说明样品中掺杂 Mn 离子和施加脉冲磁场后形成的缺陷对激子的束缚能增加,导致激子或自由载流子复合发光的能量减小而使得其边带发光能量减小. 二样品在 410 nm (3.07 eV) 处均存在光致发光峰,能带理论表明纯 ZnO 材料能带里由导带底到锌空位缺陷能级的能级差为 3.06 eV, 这两者的出峰位置非常接近,该峰的出现与 ZnO 晶格中掺杂 Mn 离子后部分 Zn 离子位置被 Mn 离子取代所形成的锌空位有关. 这说明 Mn 离子掺杂进入了 ZnO 晶格中,进而能够影响其发光光谱.

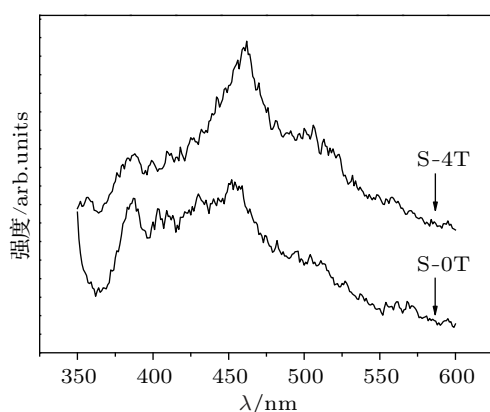


图 7 样品在室温下测量的 PL 图谱

总之在本文所研究的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体体系中,在水热反应过程中施加脉冲磁场,诱导 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体在 *c* 轴方向的生长,同时引导材料内部原本较为杂乱无序的磁畴方向^[21]在磁场作用下发生转向而逐渐趋于一致^[22],如文献^[22]中图 2 所示,这是磁性半导体的特征之一. 另外,在脉冲磁场的作用下,能够有更多的掺杂离子进入 ZnO 晶格,形成更强的交换耦合作用,从而稀磁半导体材料产生更强的铁磁性.

4 结论

本文采用水热法,在 4 T 脉冲磁场下制备了 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体材料. 研究表明在脉冲磁场条件下制备的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体保持了 ZnO 六方纤锌矿结构,并与未加磁场时制备的样品具有相似的微观形貌. 然而,在水热法制备过程中施加脉冲磁场,可提高 Mn²⁺ 的实际掺杂量、增强 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料的磁性能,提高其居里温度,使其室温饱和和磁化强度得到成倍提高.

感谢上海大学微结构重点实验室分析测试中心在材料测试方面的支持和帮助.

- [1] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Molnár S von, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [2] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, Hasegawa T, Fukumura T, Kawasaki M, Ahmet P, Chikyow T, Koshihara S, Koinuma H 2001 *Science* **291** 854
- [3] Chiba D, Yamanouchi M, Matsukura F, Ohno H 2003 *Science* **301** 943
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [5] Sato K, Katayama-Yoshida H 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L334
- [6] 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]
- [7] Yang J J, Fang Q Q, Wang B M, Wang C P, Zhou J, Li Y, Liu Y M, Lü 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] Yu Z, Li X, Long X, Cheng X W, Wang J Y, Liu Y, Cao M S, Wang F C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4539 (in Chinese) [于宙, 李祥, 龙雪, 程兴旺, 王晶云, 刘颖, 曹茂盛, 王富耻 2008 物理学报 **57** 4539]
- [9] Zheng W L, Li Z W, Wei Z R 2005 *Physics Experimentation* (in Chinese) [郑文礼, 李志文, 韦志仁 2005 物理实验 **25** 16]
- [10] Zhang H W, Shi E W, Chen Z Z, Liu X C, Xiao B 2006 *Solid State Communications* **137** 272
- [11] Huang G J, Wang J B, Zhong X L, Zhou G C 2007 *Journal of Optoelectronics-Laser* **18** 597 (in Chinese) [黄贵军, 王金斌, 钟向丽, 周功程 2007 光电子·激光 **18** 597]
- [12] Jayakumar O D, Salunke H G, Kadam R M, Mohapatra M 2006 *Nanotechnology* **17** 1278
- [13] Mukadam M D, Yusuf S M 2008 *Physica B* **403** 2602
- [14] Wang Z H, Geng D Y, Zhang Z D 2009 *Solid State Communications* **149** 682
- [15] Li Y B, Li Y, Zhu M Y, Yang T, Huang J, Jin H M, Hu Y M 2010 *Solid State Commun.* **150** 751
- [16] Huang J, Zhu M Y, Li Y, Yang T, Li Y B, Jin H M, Hu Y M 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 7303
- [17] Yang T, Li Y, Zhu M Y, Li Y B, Huang J, Jin H M, Hu Y M 2010 *Mater. Sci. Eng. B* **170** 129
- [18] Chu D W, Zeng Y P, Jiang D L 2007 *Solid State Commun.* **143**

308

- [19] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M, Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1974
[20] Wang X Q, Yang S R, Wang J Z, Li M T, Jiang X Y, Du G T, Liu

X, Chang R P H 2001 *J. Cryst. Growth.* **226** 123

- [21] Dieti T, Haury A, dAubigne Y M 1997 *Physical Review B* **55** R3347
[22] Pearton S J, Norton D P, Norton D P, Hebard A F, Park Y D, Boatner L A, Budai J D 2003 *Mat. Sci. Eng.* **R 40** 137

Effects of pulsed magnetic field on Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductor prepared by hydrothermal method*

Wang Shi-Wei Zhu Ming Yuan Zhong Min Liu Cong
Li Ying[†] Hu Ye-Min Jin Hong-Ming

(Laboratory for Microstructures, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

(Received 5 January 2012; revised manuscript received 1 April 2012)

Abstract

In this study, zinc acetate, manganese acetate, ammonium hydroxide and ammonium chloride are used as the source materials to prepare crystalline Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductor by hydrothermal method under a 4 T pulsed magnetic field. The microstructures, morphologies and magnetic properties of the samples are characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope, transmission electron microscope, Raman scattering spectra, Photoluminescence and vibrating sample magnetometer. The effect of pulsed magnetic field on the microstructure and magnetic property of the Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductor are discussed. The result indicates that all the samples are still of hexagonal wurtzite structure. The pulsed magnetic field promotes the crystal growth, and improves room temperature ferromagnetism. The saturation magnetization (0.028 emu/g) of the sample fabricated under 4 T pulsed magnetic field is more than two times that of the sample synthesized without pulsed magnetic field. The Curie temperature (T_c) of the Mn-doped ZnO increases 15 K through the pulsed magnetic field processing.

Keywords: magnetic semiconductor, Mn-doped ZnO, pulsed magnetic field, hydrothermal

PACS: 81.40.Rs, 75.50.Pp, 75.50.Tt

* Projects supported by the Shanghai Science and Technology Commission (Grant Nos. 11nm0501600, 09dz1203602), and the Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. S30107).

[†] E-mail: liying62@shu.edu.cn