

脉冲磁场下水热法制备 Cr 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体*

朱明原 刘聪 薄伟强 舒佳武 胡业旻 金红明 王世伟 李瑛†

(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)

(2011 年 6 月 4 日收到; 2011 年 8 月 24 日收到修改稿)

本文以 ZnCl_2 , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和氨水缓冲溶液为原料, 在 4T 脉冲磁场下水热法制备了 Cr 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体, 通过 X 射线衍射分析、扫描电子显微镜观察及采用振动样品磁强计进行磁性分析等, 探讨了脉冲磁场对其微观结构及磁性能的影响. 结果表明: Cr 掺杂 ZnO 稀磁半导体晶体仍保持 ZnO 的六方纤锌矿结构, 脉冲磁场具有促进晶粒生长及取向排列的作用, 4T 脉冲磁场条件下合成的 Cr 掺杂 ZnO 稀磁半导体具有良好的室温铁磁性, 其饱和磁化强度 (M_s) 为 0.068 emu/g, 而无脉冲磁场情况下制备的样品室温下呈顺磁性, 并且, 脉冲磁场下制备将稀磁半导体的居里温度提高了 16 K.

关键词: 脉冲磁场, 水热法, 稀磁半导体, Cr 掺杂 ZnO

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

1 引言

稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductor, DMS) 同时具有电子的自旋属性和电荷属性, 具有优异的磁光、磁电等性能, 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, 被认为是制作下一代自旋电子器件的主要材料^[1-3].

ZnO 是一种直接宽禁带半导体材料, 禁带宽度为 3.37 eV, 室温激子束缚能约为 60 meV, 远高于其他宽禁带半导体材料 (如 GaN, ZnS 等), 常温常压下为六方纤锌矿结构, 具有高的热稳定性、化学稳定性以及优良的光电、压电、压敏、气敏等特性. 2000 年, Dietl 等^[4] 和 Sato 等^[5] 通过理论计算预测, 磁性过渡金属元素 (transition metal, TM) 掺杂的 ZnO 基 DMS 可能具有高于室温的铁磁性. 由此, 过渡族磁性离子掺杂的 ZnO 基稀磁半导体引起了人们的极大关注^[6-8].

对于 Cr 掺杂 ZnO 基稀磁半导体, 运用不同制备手段得到的结果存在较多不一致. 如 Schnei-

der 等^[9] 采用化学气相法合成了 Cr 掺杂 ZnO 纳米粒子, 发现当 Cr 掺杂量为 6 at% 时的样品在 1000 °C 退火后在低温 5 K 时仅具有很弱的铁磁性, 部分样品还含有 ZnCr_2O_4 第二相. Liu 等^[10] 用溶胶凝胶法制备了 Cr 掺杂 ZnO 粉末样品, 结果显示 Cr 元素是以 +3 价的形式存在于基体晶格中, 当掺杂浓度为 3 at% 时样品具有室温铁磁性. Elanchezhyan 等^[11] 利用射频磁控溅射法得到的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ ($x = 0.05, 0.15, 0.30$) 薄膜样品都具有室温铁磁性, 并发现 Cr 元素的掺杂浓度越高, 其饱和磁化强度越大, 当 Cr 元素含量很高 ($x = 0.15, 0.30$) 时样品中会出现 ZnCr_2O_4 第二相. Hu 等^[12] 采用共溅射法制备了低 Cr 浓度的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ ($x < 0.073$) 薄膜, Raman 光谱显示样品中存在 Cr_2O_3 相, 并发现 x 越大 Cr_2O_3 相含量越多, 并认为铁磁性的获得与薄膜中的锌空位 (V_{Zn}) 有关, 薄膜样品中 Cr 的固溶度低于 2.7 at%. Zhuge 等^[13] 也发现 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 薄膜的铁磁性与缺陷有关, 而 Satoh 等^[14] 认为这和载流子浓度相关. Chu 等^[15] 采用醇热法制备了 Cr 掺杂 ZnO 纳米线, 样

* 上海市科委项目 (批准号: 09dz1203602), 上海市教委科研创新项目 (批准号: 09YZ27), 上海市重点学科建设项目 (批准号: S30107) 和教育
部创新团队发展计划资助项目 (批准号: IRT0739) 资助的课题.

† E-mail: liying62@shu.edu.cn

品具有室温铁磁性, 并通过模拟计算认为磁性来源于 Cr 原子 3d 电子层与 O 原子 2p 电子层的交换耦合作用. Wang 等^[16] 利用水热法制备了 Cr 掺杂量为 2% 且具有室温铁磁性的 ZnO 纳米棒, 但是苗鸿雁等^[17] 采用水热法得到的样品室温下却呈顺磁性.

水热法作为一种制备纳米粉末材料的方法具有反应条件易于实现、成本低廉、原子比例易于控制等特点. 本文在采用水热法制备 ZnO 基稀磁半导体材料时引入外部脉冲磁场, 研究了脉冲磁场对样品晶体结构、形貌和磁性能的影响.

2 实验

2.1 样品的制备

实验原料为上海国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯 ZnCl_2 , NH_4Cl , $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇.

首先, 配制浓度分别为 2 mol/L 和 0.02 mol/L 的 ZnCl_2 和 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 以及氨水缓冲溶液. Cr 元素的名义掺杂量为 1%. 取 6 ml ZnCl_2 溶液, 向其滴加 8ml 氨水缓冲溶液, 再加 6ml $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 并保持磁力搅拌 1 h. 然后将此前驱体溶液倒入容积为 25 ml 聚四氟乙烯内衬的钛合金反应釜中. 密封后放入炉内加热, 升温至反应温度 453 K, 同时开启强度为 4T 的脉冲磁场, 磁场脉冲频率为 0.033 s^{-1} , 脉冲周期为 30 s, 保持恒温 4 h. 反应完毕后, 取出反应釜冷却至室温. 用去离子水和无水乙醇反复洗涤样品至中性, 再将滤饼放入 343 K 的烘箱中干燥 8h 后即可得到粉末样品. 在此过程中不施加脉冲磁场, 可获得无脉冲磁场情况下的样品; 若制备过程中既不施加脉冲磁场也不掺杂 Cr^{3+} (保持 ZnCl_2 与氨水缓冲溶液比例、填充度不变), 可得纯 ZnO, 均作对比用.

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, Cu 靶 K_α 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) 观察样品形貌及进行 EDS 能谱分析. 利用 LakeShore7407 型振动样品磁强计 (vibrat-

ing sample magnetometer, VSM) 测量样品的磁性能.

3 结果与讨论

图 1 为纯 ZnO 和在有脉冲磁场条件下水热合成的 Cr 掺杂 ZnO 样品 (分别记作 ZnO, S-4T 和 S-0T) 的 XRD 图谱. 从图 1(a) 中可以看出, S-0T 和 S-4T 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 Cr 的氧化物及其他杂质相有关的衍射峰, 说明 S-0T 和 S-4T 样品均为纯纤锌矿 ZnO 结构, 结晶完整, 无明显杂质相, Cr 离子的掺入没有改变基体 ZnO 的基本结构. 图 1(b) 是 2θ 在 30° — 40° 范围时样品 XRD 图谱的局部放大图, 发现和纯 ZnO 比, S-0T 和 S-4T 的 (100), (002), (101) 出峰位置都不同程度地向高角度偏移, 且 S-4T 比 S-0T 偏移幅度大. 主峰的偏移主要是由于 Cr^{3+} 掺杂引起的. Cr^{3+} 的半径 (0.63 \AA) 比 Zn^{2+} 的半径 (0.74 \AA) 小, 主要特征峰向高角度移动说明 Cr^{3+} 掺入到了 ZnO 晶格中, 有效地实现了 Cr^{3+} 的掺杂. 在脉冲磁场条件下制备样品的 XRD 峰位偏移更大, 说

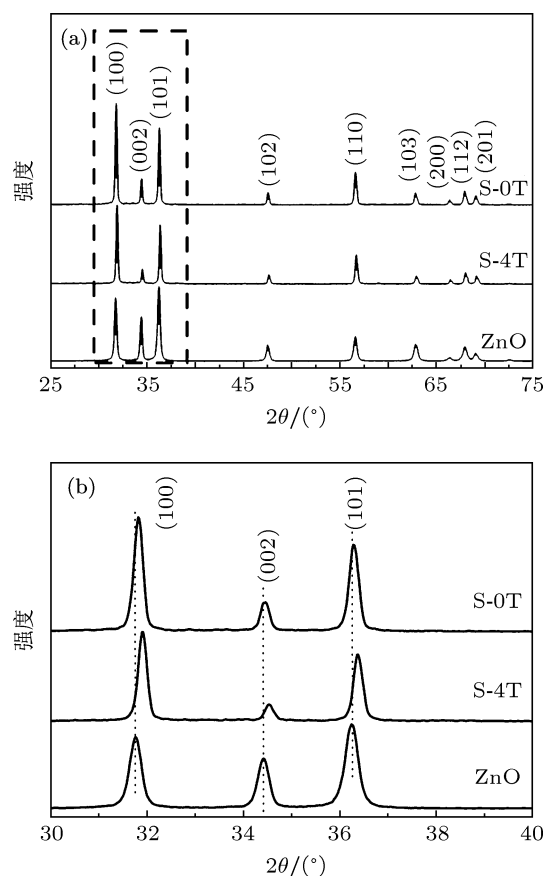


图 1 粉末样品的 XRD 图谱 (a) 和局部放大图谱 (b)

明脉冲磁场下制备样品 Cr^{3+} 实际掺杂量更多, 表明脉冲磁场有利于促进 Cr^{3+} 掺入到 ZnO 晶格中.

图 2 为在有无脉冲磁场条件下水热合成的 Cr 掺杂 ZnO 晶体的 SEM 图和 EDS 图谱. 从图 2(a) 和 (b) 中可以看出, S-0T 无明显的规则形貌, 主要由较为分散的棒状颗粒组成, 棒的平均直径为 100—200 nm, 长度为 600—800 nm, 部分有团聚现象发生; 而 S-4T 则呈现明显的规则形貌, 由排列有序的“铅笔状”棒构成, 棒的平均直径为 150—250 nm, 长度为 1—2 μm , 纳米棒的发育更加完整, 无团聚现象发生, 棒的末端平均直径为 50—100 nm. 比较二图可看出, 脉冲磁场具有促进晶粒长大的作

用, 并可调控晶粒按一定方向取向生长. 这可能是由于外加磁场在 a, b, c 轴方向的能量不同使得纳米棒沿各个方向的生长速度不一致^[18], 从而使在有脉冲磁场时纳米棒沿轴向方向的生长速度显著加快, 在其他方向上的生长速度受到一定抑制, 最终导致纳米棒按照一定方向取向生长. 而脉冲磁场下制备的 Cr 掺杂 ZnO 晶体的取向排列则是因其自身具有磁性, 受磁场作用发生偏转而致. 根据图 2(c) 和 (d) 得 S-0T 和 S-4T 样品中 Cr 元素的实际含量分别为 0.49% 和 0.83%, 说明脉冲磁场提高了 Cr 元素的实际掺杂水平, 这和 XRD 结果一致.

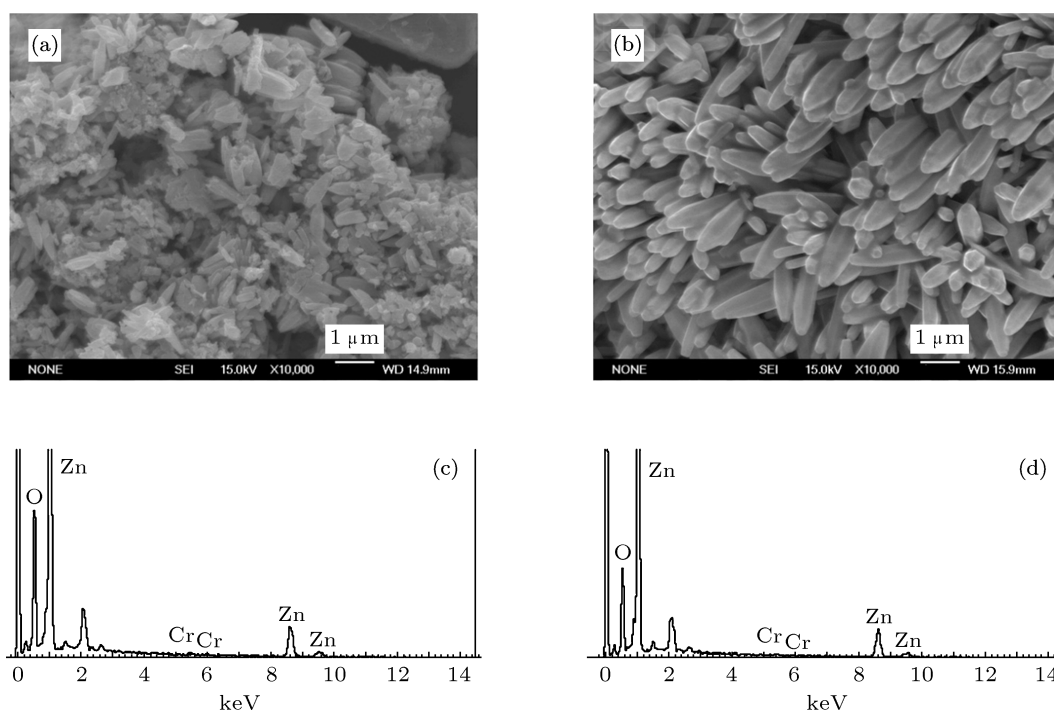


图 2 有无脉冲磁场条件下水热合成的 Cr 掺杂 ZnO 的 SEM 图 ((a) S-0T; (b) S-4T) 和 EDS 图谱; ((c) S-0T; (d) S-4T)

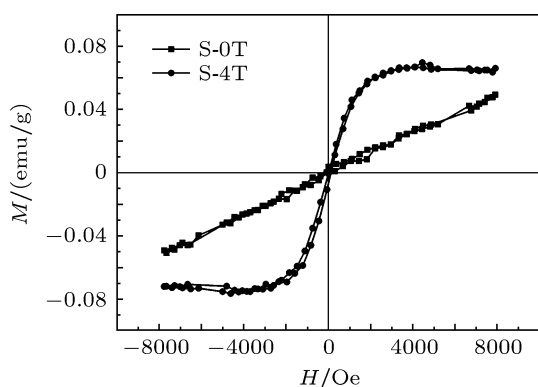


图 3 样品的室温磁滞回线图

图 3 为采用振动样品磁强计在室温下测试

的二种 Cr 掺杂 ZnO 晶体的磁性能结果. 由图可见, 脉冲磁场下制备的 S-4T 样品在室温 (298 K) 时表现出很好的铁磁性, 其饱和磁化强度 (M_s) 为 0.068 emu/g; 而无磁场下制备的 S-0T 样品在室温下没有表现出铁磁性, 而呈顺磁性.

图 4 为有无脉冲磁场下水热合成的 Cr 掺杂 ZnO 晶体的磁热 ($M-T$) 曲线, 由此得无磁场下制备的 S-0T 样品的居里温度 (T_c) 为 288 K, 脉冲磁场下制备的 S-4T 样品的 T_c 为 304 K. S-4T 比 S-0T 的居里温度高 16 K, 说明脉冲磁场的引入可提高 Cr 掺杂 ZnO 晶体的居里温度, 有利于获得室温铁磁性, 这与本课题组前期报道的其他反应体

系的结果^[19-21]一致。这是因为在脉冲磁场的作用下,有更多的 Cr^{3+} 进入到 ZnO 晶格中, Cr 原子和 O 原子之间的交换耦合作用加强^[15],从而导致磁性增强。

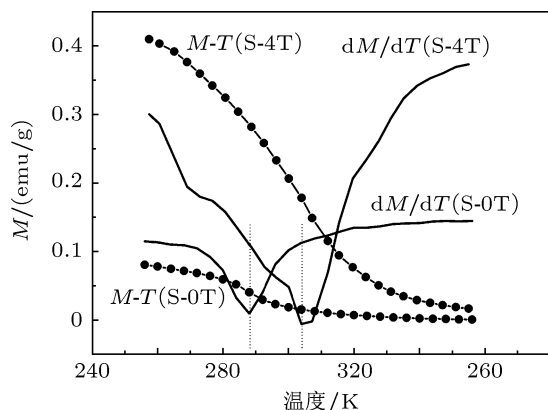


图4 样品的磁热曲线

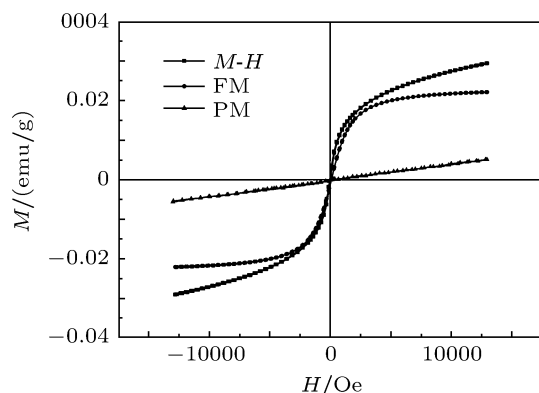


图5 S-0T样品在280 K时的磁滞回线图

图5为无磁场下制备的S-0T样品在280 K时的磁滞回线图。此时样品表现出了明显的铁磁性行为。从图中还可以发现,在外加磁场强度高达1.3 T时,磁化强度为0.031 emu/g,但仍未达到饱和磁化;

且当外加磁场强度超过0.5 T时,其磁化强度随外加磁场基本成线性增加。造成这一现象的原因可能是样品中同时存在铁磁相和顺磁相,当铁磁相与顺磁相的磁滞回线相互叠加时,就会产生这样的曲线。针对这一问题, Singhal 等人^[22]提出可以通过拟合的方式来分离铁磁相与顺磁相的贡献,拟合公式如下:

$$M(H) = \frac{2M_s}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{H \mp H_c}{H_c} \tan \left(\frac{\pi S}{2} \right) \right] + \chi H, \quad (1)$$

(1)式右边前半部与后半部分别用来拟合样品中铁磁相与顺磁相的磁滞回线,其中 M_s 与 H_c 分别表示铁磁相的饱和磁化强度及矫顽力, S 表示铁磁相的剩余磁化强度与饱和磁化强度之比,即 $S = M_r/M_s$, χ 表示顺磁相的磁化率。利用(1)式将S-0T在280 K时的磁滞回线分离成铁磁相的磁滞回线(FM)和顺磁相的磁化曲线(PM),如图5所示,由图得铁磁相的 M_s 为0.0235 emu/g,比S-4T在室温时的 M_s 低0.0445 emu/g。可见脉冲磁场能够改善样品的磁性能,可将 M_s 提高2倍以上,这为认识稀磁半导体的磁性提供了一种较新的思路。

4 结论

本文采用水热法,在4T脉冲磁场下制备了Cr掺杂 ZnO 稀磁半导体材料。研究表明脉冲磁场可提高 Cr^{3+} 的实际掺杂水平、促进晶粒长大及取向生长、改善Cr掺杂 ZnO 稀磁半导体材料的磁性能,将居里温度提高了16 K。

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] Schneider L, Zaitsev S V, Jin W, Kompch A, Winterer M, Acet M, Bacher G 2009 *Nanotechnology* **20** 135604
- [10] J, Liu X Y, Yang Y T, Wei M B 2009 *J. Alloy. Compd.* **486** 835
- [11] Elanchezhyan J, Bhuvana K P, Gopalakrishnan N, Shin B C, Lee W J, Balasubramanian T 2009 *J. Alloy. Compd.* **478** 45

- [12] Hu Y M, Hsu C W, Wang C Y, Lee S S, Wang S J, Han T C, Chou W Y 2009 *Scripta Mater.* **61** 1028
- [13] Zhuge L J, Wu X M, Wu Z F, Chen X M, Meng Y D 2009 *Scripta Mater.* **60** 214
- [14] Satoh I, Kobayashi T 2003 *Appl. Surf. Sci.* **216** 603
- [15] Chu D W, Zeng Y P, Jiang D L 2007 *Solid State Commun.* **143** 308
- [16] Wang B Q, Iqbal J, Shan X D, Huang G W, Fu H G, Yu R H, Yu D P 2009 *Mater. Chem. Phys.* **113** 103
- [17] Miao H Y, Li H Q, Tan G Q, An B J, Wei Y X 2008 *J. Inorg. Mater.* **23** 673 (in Chinese) [苗鸿雁, 李慧勤, 谈国强, 安百江, 魏艳想 2008 无机材料学报 **23** 673]
- [18] Chu D W, Zeng Y P, Jiang D L 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 5893
- [19] Li Y B, Li Y, Zhu M Y, Yang T, Huang J, Jin H M, Hu Y M 2010 *Solid State Commun.* **150** 751
- [20] Huang J, Zhu M Y, Li Y, Yang T, Li Y B, Jin H M, Hu Y M 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 7303
- [21] 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
- [22] Singhal R K, Dhawan M S, Gaur S K, Dolia S N, Kumar S, Shripathi T, Deshpande U P, Xing Y T, Saitovitch E, Garg K B 2009 *J. Alloy. Compd.* **477** 379

Synthesis of Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductor by hydrothermal method under pulsed magnetic field*

Zhu Ming-Yuan Liu Cong Bo Wei-Qiang Shu Jia-Wu Hu Ye-Min
Jin Hong-Ming Wang Shi-Wei Li Ying[†]

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

(Received 4 June 2011; revised manuscript received 24 August 2011)

Abstract

In this study, zinc chloride, chromic chloride, ammonium hydroxide and ammonium chloride are used as the source materials to prepare the crystalline Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductor by the hydrothermal method under a 4-T pulsed magnetic field. The structures and the morphologies of the samples are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The magnetic analysis of the specimens is performed by vibrating sample magnetometer. The effects of pulsed magnetic field on the microstructure and the magnetic properties of the Cr-doped ZnO are discussed. The result indicates that all the samples still have hexagonal wurtzite structures. The pulsed magnetic field is conducive to promote the crystal growth orientation. The sample fabricated under pulsed magnetic field exhibits good room temperature ferromagnetism. The saturation magnetization is 0.068 emu/g. However, the sample synthesized without magnetic field shows paramagnetism at room temperature. The Curie temperature (T_c) of the Cr-doped ZnO is increased by 16 K through the pulsed magnetic field processing.

Keywords: pulsed magnetic field, hydrothermal, Cr-doped ZnO, diluted magnetic semiconductor

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

* Project supported by the Shanghai Science and Technology Commission (Grant No. 09dz1203602), the Shanghai Education Commissions (Grant No. 09YZ27), the Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. S30107), the Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (Grant No. IRT0739).

[†] E-mail: liying62@shu.edu.cn