

## Cu掺杂ZnO磁性能的实验与理论研究\*

王锋<sup>1)†</sup> 林闻<sup>1)</sup> 王丽兹<sup>1)</sup> 葛永明<sup>1)</sup> 张小婷<sup>1)</sup> 林海容<sup>1)</sup> 黄伟伟<sup>1)</sup>  
黄俊钦<sup>1)</sup> W. Cao<sup>2)</sup>

1) (泉州师范学院物理与信息工程学院, 泉州 362000)

2) (Department of Physics, University of Oulu, FIN-90014, Finland)

(2014年3月16日收到; 2014年4月16日收到修改稿)

采用固相反应法制备了Cu掺杂ZnO样品. 在室温下Cu含量>3%的样品在室温下表现为铁磁性. 样品为n型半导体, 载流子的浓度为 $10^{15}\text{cm}^{-3}$ . 利用密度泛函理论(DFT+U)计算了CuZnO体系的 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{+}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 磁交换耦合作用, 给出了不同束缚电荷的氧空穴 $\text{V}_\text{o}$ 与 $\text{Cu}^{2+}$ 离子之间的超交换机理, 提出了CuZnO体系中铁磁性机理为 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 束缚磁极化子模型.

关键词: CuZnO, 固相反应, 铁磁性, 束缚磁极化子

PACS: 75.50.Pp, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.63.157502

## 1 引言

近年来, 人们期待通过制备同时控制电子的电荷和自旋的稀磁半导体, 来制作各种自旋电子学光电器件, 以应用于新一代的半导体产业等领域, 这些实验和理论研究迅速成为凝聚态物理研究的热点<sup>[1-6]</sup>. 其中非磁性原子Cu掺杂ZnO被认为是极具说服力的本征稀磁半导体的候选体系之一. 在2000年Sato等<sup>[7]</sup>通过基于局域密度近似(LDA)的从头算(ab initio)计算了过渡金属原子掺杂ZnO的电子结构, 结果表明Cu掺杂ZnO不具有本征的铁磁或者反铁磁性. 但随后的实验研究发现CuZnO体系可以具有铁磁性<sup>[8-12]</sup>, 可是实验结果各有不同. 以 $\text{Cu}_{0.02}\text{Zn}_{0.98}\text{O}$ 样品在室温下测量的饱和磁化强度 $M_s$ 为例, 对应的Cu离子的磁矩有 $1.8\mu_B$ <sup>[12]</sup>,  $0.75\mu_B$ <sup>[11]</sup>,  $0.40\mu_B$ <sup>[9]</sup>,  $0.50\mu_B$ 和 $0.03\mu_B$ <sup>[8]</sup>. 对CuZnO体系铁磁性起源机理的解释在不断发展: 最早通过基于密度泛函理论的LSDA

方法<sup>[13-15]</sup>, 认为铁磁性来源于半金属的CuZnO的3d电子与O的2p电子的杂化作用; 但随着LSDA+U计算方法的使用以及进一步的实验测量结果, 都使得人们认识到CuZnO体系不是半金属性质; 因此一些研究小组开始运用束缚磁极化子理论解释低载流子浓度的CuZnO体系<sup>[16,17]</sup>; 最近, Herng等基于X射线吸收谱(XAS)和软X射线磁圆二向色性(SXMCD)测量结果进行理论计算, 提出了氧空位 $\text{V}_\text{o}$ 与掺杂Cu原子的间接双交换模型<sup>[8]</sup>. 但该模型其一未考虑束缚不同电荷的氧空位 $\text{V}_\text{o}$ 对磁性的影响, 其二没有给出束缚磁极化子之间如何相互耦合的具体机理与模型. 因此, 我们认为对于CuZnO体系中与实验结果相匹配的磁性机理的细节仍有待进一步探索.

本文使用固相反应法制备了多晶的 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.055, 0.083, 0.10, 0.125, 0.16$ )样品. 测试了该系列样品的微观结构、磁性和电学性能, 并通过密度泛函理论(DFT+U)

\* 福建省教育厅A类科技项目(批准号: JA12283)、泉州市科技项目(批准号: 2012G11)、泉州市优秀人才培养专项经费(批准号: 12A17)、信息功能材料福建省高等学校重点实验室和校重点学科电子科学与技术、Oulu University Strategic Funding, The grant from Research Council for Natural Sciences and Engineering of the Academy of Finland 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wangf@qztc.edu.cn

计算和讨论了Cu<sub>2</sub>Zn<sub>14</sub>O<sub>16</sub>体系中的磁性机理. 对运用该类型磁性半导体制作成的新型电磁性能调节的器件<sup>[18]</sup>有一定参考价值.

## 2 实验

固相反应法中原材料使用高纯(>99.99%)的ZnO和CuO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Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O分子式的等价摩尔比计算出Cu含量分别为0.01, 0.03, 0.055, 0.083, 0.10, 0.125, 0.16的配比. 使用电子天平称料后, 进行混料, 搅拌0.5 h至样品均匀, 然后取每个样品的粉末用压片机进行压片(压强为40 MPa), 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. 反应烧结点温度段设置为6段(最高温度平台为1150 °C), 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: 首先进行了样品管和石英杆空载的磁性测量; 然后待测样品装入样品管中, 在均匀磁场中做小幅度等幅振动, 振动方向垂直于磁场方向. 振动样品磁强计的锁相放大器采用进口的SR810 DSP, 数据由计算机自动采集. 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

### 3.1 Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O样品的微观结构

经过在大气氛围下的固相反应法制备的Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O粉末和压片都呈现黑色(ZnO粉末为白色、CuO粉末为黑色). 图1为Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O( $x = 0.01, 0.03, 0.055, 0.083, 0.1, 0.125, 0.16$ )粉体样品的X射线衍射谱图, 图中把上述七个样品分为两组, 第一组 $x = 0.01, 0.03, 0.055$ (见图1(a)), 第二组 $x = 0.083, 0.1, 0.125, 0.16$ (见图1(b)), 图中样品的衍射峰显示该系列样品与纯ZnO的结构一致, 都为六角纤锌矿结构, 当Cu含量达到16%时, 也未破坏六角纤锌矿结构. 根据谢乐(Scherrer)公式,

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

(1)式中的 $D$ 计算晶粒平均直径,  $\lambda = 0.154056$  nm,  $\beta$ 为衍射峰的半高宽,  $\theta$ 为衍射角. 从图1中得到晶粒大小为30—60 nm.

利用布拉格公式,

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

其中,  $d$ 为晶面间距,  $\lambda = 0.154056$  nm,  $\theta$ 为衍射角. 计算得到ZnO的(002)晶面间距为0.26 nm, 这与Liu等用高分辨透射电镜测试结果一致<sup>[19]</sup>.

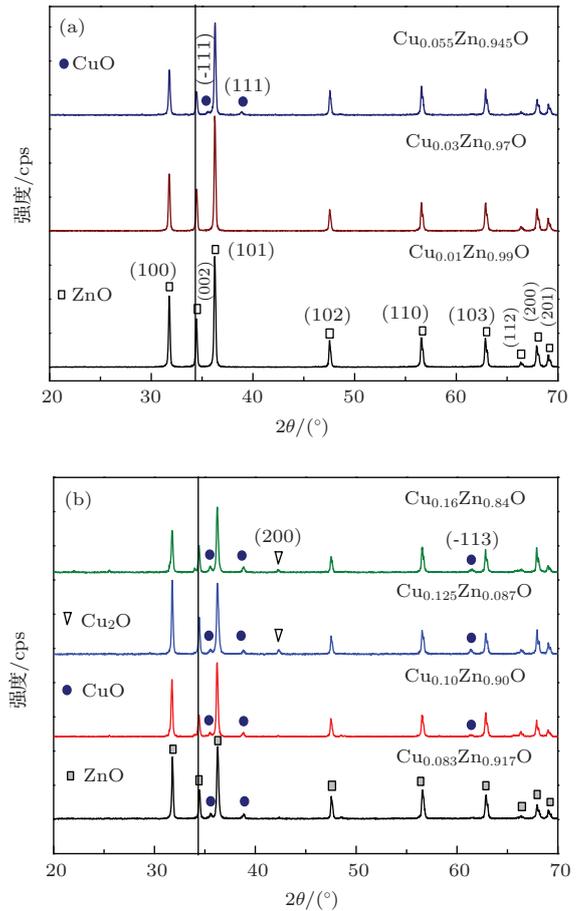


图1 (a) Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O( $x = 0.01, 0.03, 0.055$ )粉体样品的XRD图; (b) Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O( $x = 0.083, 0.1, 0.125, 0.16$ )粉体样品的XRD图

在图1(a)中Cu含量为1%, 3%的样品与纯ZnO的衍射峰位是完全一致的(见图中的□标示), 没有出现其他物相; 当Cu含量为5.5%的样品, 除了ZnO的衍射峰, 在 $2\theta = 35.6^\circ$ 和 $38.9^\circ$ 处还出现了CuO的(-111)和(111)衍射峰(见图中的●标示). 可见当Cu掺杂浓度大于5.5%时, 样品中出现了CuO第二相. 这是因为ZnO的固溶度有限, 当Cu掺杂量大于一定值时将偏析出CuO, 不会与ZnO形成固溶体. 在图1(b)中进行物相分析得出, Cu掺杂量大于12.5%时, 不仅继续有

ZnO 与 CuO 的峰, 还出现了一个 Cu<sub>2</sub>O 的 (200) 新峰, 说明当 Cu 掺杂量继续增加时, 将偏析出 Cu<sub>2</sub>O 第二相. Chakraorti 等<sup>[11]</sup> 采用溶胶-凝胶法制备 Zn<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O 样品, 也发现了 Cu<sub>2</sub>O 相会析出于晶界处.

Zn<sup>2+</sup> 离子半径为 0.074 nm, Cu<sup>2+</sup> 离子半径为 0.073 nm, Cu<sup>1+</sup> 离子半径为 0.077 nm<sup>[20]</sup>. 由图 1 中的可以看出: 随着 Cu 含量由 1% 提高至 16%, 未见衍射峰向高或者低角度位移. 根据 (2) 式, 半径相差不多的 Cu<sup>2+</sup> 离子和 Cu<sup>1+</sup> 离子都可以进入 ZnO 六角纤锌矿晶体结构中, 取代 Zn<sup>2+</sup> 离子.

从 CuO 和 Cu<sub>2</sub>O 相先后析出顺序, 说明了该系列样品中 Cu<sup>2+</sup> 离子数要高于 Cu<sup>1+</sup> 离子, 这与文献 [8] 中的样品 2 类似. 要强调的是, 虽然有杂质相出现, 样品的 Cu 含量还是按照 Cu 的总体掺杂量计算, 原因如下: 一是无法准确测量杂质相中 Cu 的含量, 二是杂质相出现并不影响, 反而有助于对 CuZnO 体系铁磁性起源机理的分析.

### 3.2 Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 样品的电性能

我们通过四端法测量了 CuZnO 压片样品的电阻率大于  $3.8 \times 10^7 \Omega \cdot m$ , 该体系的室温电阻率属于半导体范围<sup>[21]</sup>, 接近绝缘体. 通过霍尔效应测量, 得到载流子的浓度为  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 压片均为 n 型半导体. 说明 Cu 的掺杂未改变 ZnO 半导体 n 型导电性质.

### 3.3 Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 样品的磁性能

多晶 ZnO 具有抗磁性, 我们测量得到的质量磁化率为  $1.61 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  数量级与单晶 ZnO 的  $2.65 \times 10^{-7} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  基本一致<sup>[22]</sup>. 纯 CuO 具有顺磁性, 我们测量得到的质量磁化率为  $1.49 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{Oe}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ).

图 2 为室温下不同 Cu 含量的 Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 磁化曲线. 从图 2(a) 中, 可以看出当第一组样品的 Cu 含量较低时, 铁磁性不明显, 当  $x = 1\%$  时, 磁化曲线基本为一平行 X 轴的直线, 显示样品无铁磁性. 当  $x = 3\%$ , 磁场强度  $H = 2.8 \text{ kOe}$  时, 样品的饱和磁化强度  $M_s$  为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ , 对应的每个 Cu 离子的磁矩为  $4.9 \times 10^{-4} \mu_B$ , 当  $x = 5.5\%$  时, 由于 Cu 离子在 ZnO 中固溶度有限, Cu<sup>2+</sup> 离子从样品中偏析出来, 形成 CuO 第二相 (见图 1(a)), 同时观测到样品的饱和磁化强度  $M_s$  下降为  $5.0 \times 10^{-3}$

emu/g (见图 2(a)), 对应的每个 Cu 离子的磁矩为  $1.3 \times 10^{-4} \mu_B$ .

从图 2(b) 中, 可以看出, 当  $x = 10\%$  时, 由于 Cu<sup>1+</sup> 离子与 O<sup>2-</sup> 离子结合, 形成 Cu<sub>2</sub>O 第二相 (见图 1(b)), 这时饱和磁化强度  $M_s$  相对  $x = 8\%$  的样品下降为  $1.27 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ , 对应的每个 Cu 离子的磁矩为  $1.9 \times 10^{-4} \mu_B$ . 但是随着 Cu 掺杂量的增加, 样品的饱和磁化强度  $M_s$  总体上也随之增加, 当  $x = 16\%$ , 磁场强度  $H = 2.8 \text{ kOe}$  时, 该系列样品的最大饱和磁化强度  $M_s$  为  $6.2 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ , 对应的每个 Cu 离子的磁矩为  $5.6 \times 10^{-4} \mu_B$ . 我们固相反应法制备的 Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 样品的磁性能测试结果与文献 [8] 的实验结果相同.

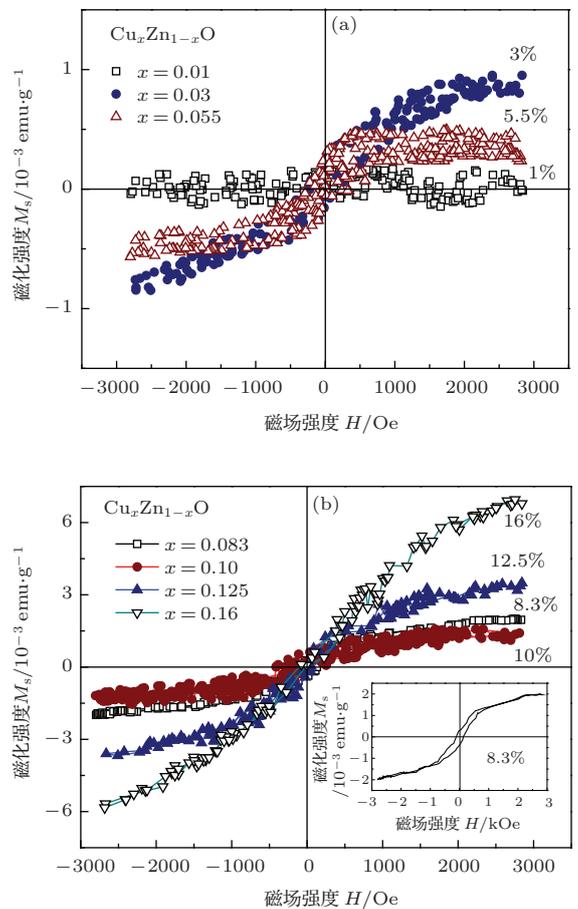


图 2 (a) 室温下 Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ( $x = 0.01, 0.03, 0.055$ ) 样品的磁化曲线; (b) 室温下 Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O ( $x = 0.083, 0.1, 0.125, 0.16$ ) 样品的磁化曲线 (插图为  $x = 0.083$  样品)

### 3.4 磁性机理的初步分析

1) 样品的铁磁性不会来源于 Cu<sup>1+</sup>—O<sup>2-</sup>—Cu<sup>2+</sup> 双交换耦合作用.

上文 XRD 测量显示半径差异不多的 Cu<sup>2+</sup> 离子和 Cu<sup>1+</sup> 离子都可替换 Zn<sup>2+</sup> 离子, 但是由于

Cu<sup>1+</sup>的价电子的电子组态为3d<sup>10</sup>4s<sup>0</sup>, d轨道已全满, 因此铁磁性不可能来源于Cu<sup>1+</sup>—O<sup>2-</sup>—Cu<sup>2+</sup>的双交换体系. 同时由于实验测得CuZnO样品的电阻很大(> 3.8 × 10<sup>7</sup> Ω·m), 接近绝缘体, 因此基于较高的载流子(10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>)调节的平均场理论<sup>[23]</sup>和载流子调节的双交换理论<sup>[24]</sup>显然也不适用.

2) Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O样品的铁磁性不会来源于样品中的CuO或者Cu<sub>2</sub>O第二相.

CuO是反铁磁性<sup>[19]</sup>, Cu<sup>1+</sup>(价电子的电子组态3d<sup>10</sup>4s<sup>0</sup>)也没有铁磁性. 而且如上述分析, 当x = 5.5%和10%时, 样品一出现CuO或者Cu<sub>2</sub>O第二相时, 样品的饱和磁化强度M<sub>s</sub>是下降的(见图2), 说明CuO或者Cu<sub>2</sub>O第二相产生不仅无助于铁磁性的增强, 反而降低了样品的铁磁性. 因此Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O样品的铁磁性不会来源于样品中的CuO或者Cu<sub>2</sub>O第二相.

3)样品的铁磁性可能来源于Cu<sup>2+</sup>—O<sup>2-</sup>—Cu<sup>2+</sup>磁交换耦合作用.

由于Cu<sup>2+</sup>的价电子的电子组态为3d<sup>9</sup>4s<sup>0</sup>, d轨道未全满, 因此可能形成Cu<sup>2+</sup>—O<sup>2-</sup>—Cu<sup>2+</sup>成键的铁磁基态更稳定. 这也是一些研究小组的结论<sup>[13-15,25]</sup>.

4)样品的铁磁性可能来源于Cu<sup>2+</sup>—V<sub>o</sub>—Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>—V<sub>o</sub><sup>+</sup>—Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>—V<sub>o</sub><sup>++</sup>—Cu<sup>2+</sup>磁交换耦合作用.

O空位(V<sub>o</sub>)是该系列样品的主要缺陷. 我们分析如下:

首先上文提到实验测量出样品为n型半导体, 根据文献<sup>[15, 26]</sup>, n型半导体的CuZnO体系的缺陷主要有O空位(V<sub>o</sub>), Zn间隙位(Zni). 其中V<sub>o</sub>是一种二价施主; 中性电荷态的间隙锌Zni也是一种二价施主, 根据计算, 它的形成能远大于氧空位的形成能, 所以不太容易形成.

其次从Cu<sub>2</sub>O第二相的出现(见图1(b)), 根据Cu—O相图<sup>[27]</sup>, Cu与O比例为1:1, 形成CuO, Cu与O比例为2:1, 形成Cu<sub>2</sub>O, 这说明了随着样品中Cu掺杂量增加, 氧原子比例偏少的情况出现了.

最后由于Cu氧化物中, 氧容易过量, 氧是受主, 所以纯CuO和Cu<sub>2</sub>O是p型半导体, 但是CuZnO系列样品表现为n型半导体, 也说明了氧的不足, 即样品中存在O空位. 以上都说明了O空位(V<sub>o</sub>)是该系列样品的主要缺陷.

Herng等提出了Cu—V<sub>o</sub>的磁耦合交换模型<sup>[8]</sup>, 但是其模型既未考虑束缚不同电荷的氧空位V<sub>o</sub>对磁性的影响, 也没有给出束缚磁极化子之间如何相互耦合的具体机理.

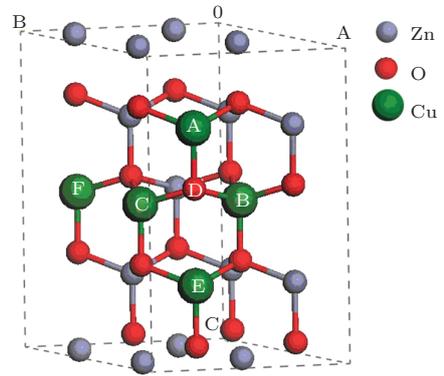


图3 Cu<sub>2</sub>Zn<sub>14</sub>O<sub>16</sub>超晶胞, 包含16个Zn原子和16个O原子的2 × 2 × 2纤锌矿结构的, 用两个Cu原子代替Zn原子位置A-F中的两个, O空位在D位置, 组成不同的组态(AB, BC, AE, BF, ADB, BDC)

### 3.5 磁性机理的理论计算

为了判定样品的铁磁性来源, 下面通过理论计算进对上述第三种和第四种情况进行了研究分析. 我们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), 原子实与价电子之间的相互作用用规范-守恒赝势(norm-conserving pseudopotential), 并考虑了CuZnO作为强关联Mott绝缘体体系可以由Hubbard紧束缚模型进行描述<sup>[15,25]</sup>, 对相应电子的库仑排斥作用进行了设置: Cu的3d电子的U值为4 eV<sup>[28]</sup>; Zn的3d电子的U值为10.5 eV<sup>[28]</sup>; O的2p电子的U值为7 eV<sup>[28]</sup>. 采用LS-DA+U方法计算分析了Cu<sub>0.125</sub>Zn<sub>0.875</sub>O(采用32个原子的Cu<sub>2</sub>Zn<sub>14</sub>O<sub>16</sub>体系进行计算, 见图3最近邻和次近邻4种位置的Cu<sup>2+</sup>—O<sup>2-</sup>—Cu<sup>2+</sup>磁交换耦合, Cu<sup>2+</sup>—V<sub>o</sub>—Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>—V<sub>o</sub><sup>+</sup>—Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>—V<sub>o</sub><sup>++</sup>—Cu<sup>2+</sup>在最近邻ADB, BDC位置的磁交换耦合情况(AB, BC组态的FM交换作用J强, 因此选择它们之间的D位进行氧空位的设置. 由于O2p轨道一般俘获2个Zn4s电子, 因此中性的氧空位V<sub>o</sub>带2个电子, 单电离的氧空位V<sub>o</sub><sup>+</sup>带1个电子, 双电离的氧空位V<sub>o</sub><sup>++</sup>不带电子).

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 nm, c = 0.5205 nm构造了2 × 2 × 2的六角纤锌矿结构ZnO超晶胞(supercell), 并用两个Cu取代两个Zn原子从而得到浓

度为  $x = 0.125$  的  $\text{Cu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ . 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 800 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  $3d^{10} 4s^2$ , Cu 原子  $3d^{10} 4s^1$  当作价电子处理. 计算了体系的总能量、能带结构、态密度 (DOS)、部分态密度 (PDOS) 以及电子布居分析, 采用图 3 中不同组态 (AB, BC, AE, BF, AD-

B, BDC) 在铁磁和反铁磁自旋组合情况下的超晶胞的总能量  $E_{\text{FM}}$  和  $E_{\text{AFM}}$ . 每对 Cu 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 [25,29]. 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 1 给出了  $\text{Cu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}(\text{Cu}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16})$  不同组态下磁交换作用常数  $J = E_{\text{AFM-FM}}$  的计算结果.

表 1  $\text{Cu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}(\text{Cu}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16})$  中的两个  $\text{Cu}^{2+}$  磁性离子处于不同组态下得到的磁交换作用的计算分析结果

序号	超晶胞 supercell	磁性	$\Delta E_{\text{AFM-FM}}$ /meV	超晶胞的 总磁矩/ $\mu_B$	单个 Cu 离子 的磁矩/ $\mu_B$	电荷转移 (得到电子 +, 失去电子 -)		
						Zn 原子	O 原子	Cu 原子
1	ZnO	DM	—	—	—	-0.78	+0.78	—
2	$\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ AB	FM	163.2	2	0.54	-0.80	+0.76	-0.49
3	$\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ BC	FM	145.8	2	0.54	-0.83	+0.72	-0.49
4	$\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ AE	FM	5.7	2	0.54	-0.81	+0.75	-0.51
5	$\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ BF	FM	147.1	2	0.54	-0.83	+0.72	-0.49
6	$\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o-\text{Cu}^{2+}$ ADB	AFM	-354.4	$1.11 \times 10^{-13}$	0	-0.82	+0.76	-0.24
7	$\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o^+-\text{Cu}^{2+}$ ADB	AFM	-641.8	1	0.28	-0.85	+0.75	-0.36
8	$\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o^{++}-\text{Cu}^{2+}$ ADB	FM	11.4	2	0.50/0.46	-0.88	+0.71	-0.36/-0.33
9	$\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o^{++}-\text{Cu}^{2+}$ BDC	FM	168.7	2	0.46/0.48	-0.91	+0.68	-0.45/-0.46

### 3.6 磁性机理的理论计算结果分析

首先从表 1 中我们可以得到  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$  成键的 4 种组态,  $E_{\text{AFM-FM}} > 0$ , 因此,  $\text{Cu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  应具有铁磁基态. 而且如表 1 所示, 我们计算的  $E_{\text{AFM-FM}}$  计算结果的数值和判定的磁性与其他小组计算结果基本一致 [13-15,25]. 但是从表 1 中我们看到, 超晶胞的总磁矩为  $2\mu_B$ , 每个 Cu 离子磁矩为  $0.54\mu_B$ , 与文献 [13] 计算数值一致, 但与我们测量  $\text{Cu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  样品得到每个 Cu 离子磁矩为  $4.0 \times 10^{-4}\mu_B$  (见图 2) 不符. 其次, 我们进一步计算了  $\text{Cu}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$  的电荷转移情况 (见表 1 中的序号 2, 3, 4, 5 的电荷转移), 发现 Cu 原子都是失去 0.49—0.51 个电子, 氧原子得到 0.72—0.76 个电子, 与表 1 中的纯 ZnO 对比, 电荷转移不明显, 这与 CoZnO 体系通过电荷转移实现  $\text{Co}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Co}^{2+}$  成键有明显不同 [29], 综合以上两点, 我们认为其磁性机理不来源于基于 O 离子的间接交换作用, 即认为  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$  成键而形成铁磁耦合的观点是不适当的. 因此上文所述第三种情况的铁磁性来源不成立.

如上文所述, 现在样品的铁磁性只剩下来源于  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o^+-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-$

$\text{V}_o^{++}-\text{Cu}^{2+}$  磁交换耦合作用. 从表 1 中可以得到最近邻 ADB 的  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_o^+-\text{Cu}^{2+}$  磁交换耦合的基态为反铁磁性,  $J = E_{\text{AFM-FM}} = -354.4 \text{ meV}$  和  $-641.8 \text{ meV}$ , 这与 Xiao 等 [13] 得出  $\text{V}_o$  空位引入, 超晶胞转变为反铁磁性的结论是一致的. 但是 Xiao 等仅仅考虑中性的  $\text{V}_o$  空位缺陷, 未考虑单电离  $\text{V}_o^+$  缺陷的情况.

为了说明 CuZnO 体系中束缚磁极化子的磁交换作用, 我们制作了模型图 (见图 4). 考虑到在 ZnO 体系的四面体晶场作用下, 五重简并的  $\text{Cu}^{2+}$  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,  $\text{Cu}^{2+}$  的 9 个 3d 价电子依次填充  $e_g$ ,  $t_{2g}$  子能级 [30]. 图 4 中蓝色圈代表一个  $\text{Cu}^{2+}$ , 绿色圈代表一个  $\text{V}_o$  和两个  $\text{Cu}^{2+}$  构成的一个束缚磁极化子, 两个绿色圈相交, 代表两个束缚磁极化子重叠.  $\text{V}_o$  的极化子形成的束缚轨道类似于氢原子 [16]. 图中的自旋电子数跃迁数为示意, 非指跃迁的具体电子数.

$\text{V}_o$  和  $\text{V}_o^+$  为媒介的这两种情况为何为反铁磁基态,  $\text{V}_o^{++}$  为媒介的这种情况为何为铁磁基态? 通过图 4 的模型, 结合表 1 的计算结果, 我们进行分析如下:

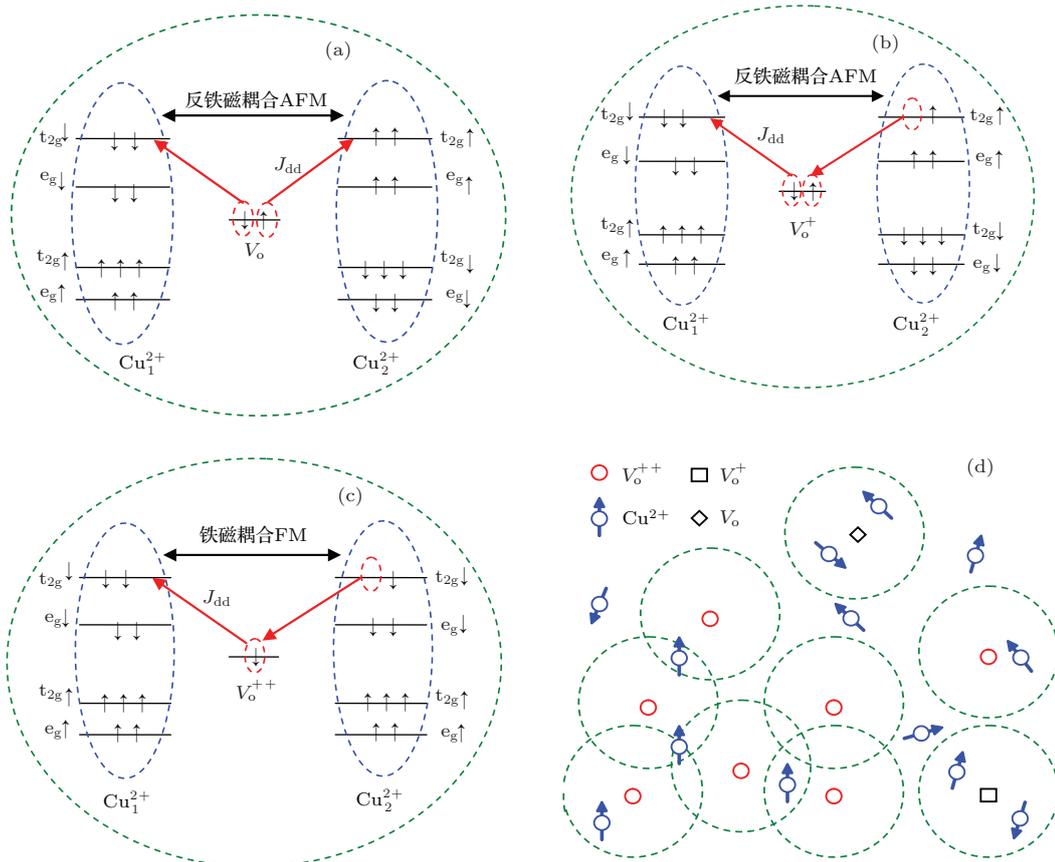


图4 CuZnO体系中束缚磁极化子模型(绿色圈代表一个束缚磁极化子,箭头为自旋方向) (a)  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0-\text{Cu}^{2+}$  反铁磁耦合 (AFM); (b)  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0^+-\text{Cu}^{2+}$  反铁磁耦合 (AFM); (c)  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0^{++}-\text{Cu}^{2+}$  铁磁耦合 (FM); (d) 多个束缚磁极化子之间相互作用

1) 先分析图4(a)的  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0-\text{Cu}^{2+}$  反铁磁耦合. 如图中所示, 中性的  $\text{V}_0$  带两个电子, 这两个电子反平行排列. 束缚极化子的半径  $R_{v_0} = \epsilon(m/m^*)a_0$ ,  $\epsilon$  是介电常数,  $m$  为电子质量,  $m^*$  为施主电子的有效质量,  $a_0$  为氢原子玻尔第一轨道半径, 等于 53 pm<sup>[16]</sup>. 根据 Pauli 原理, 由于 Cu 磁性离子的 d 电子数超过半壳层,  $\text{V}_0$  的一个电子就会跃迁到  $\text{Cu}_1$  离子的  $t_{2g} \downarrow$  轨道, 即与多子反平行排列. 另外一个电子恰好与反铁磁态的  $\text{Cu}_2$  离子形成  $J_{dd}$  耦合, 因此通过类似安德森 (Anderson) 间接交换作用<sup>[31,32]</sup>, 最终形成了反铁磁的束缚磁极化子. 从表1中的序号6的 Cu 离子的电荷转移中, 我们可以看出相对于  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$  成键,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0-\text{Cu}^{2+}$  成键中的 Cu 离子较少失去电子, Cu 离子从原来失去 0.49 个电子, 变成失去 0.24 个电子, 这是由于  $\text{V}_0$  位的电子转移到 Cu 离子造成的. 这证明了我们建立的分析模型是成立的.

2) 其次分析图4(b)的  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0^+-\text{Cu}^{2+}$  反铁磁耦合. 如图中所示, 单电离的  $\text{V}_0^+$  带一个电子.  $\text{Cu}_2$  离子的  $t_{2g} \uparrow$  轨道一个电子跃迁到  $\text{V}_0^+$  的轨

道,  $\text{V}_0^+$  的另外一个电子恰好与  $\text{Cu}_1$  离子形成  $J_{dd}$  耦合, 因此通过类似安德森 (Anderson) 间接交换作用<sup>[31,32]</sup>, 最终形成了反铁磁的束缚磁极化子. 从表1中序号7的 Cu 离子的电荷转移中, 我们可以看出相对于  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$  成键,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0^+-\text{Cu}^{2+}$  成键中的 Cu 离子较少失去电子, Cu 离子从原来失去 0.49 个电子, 变成失去 0.36 个电子, 由于  $\text{V}_0^+$  的电子数少于  $\text{V}_0$  的电子数, 因此  $\text{V}_0^+$  转移到 Cu 离子的电子数也有减少, 与我们建立的分析模型相符.

3) 再次分析图4(c)的  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0^{++}-\text{Cu}^{2+}$  铁磁耦合. 如图中所示, 双电离的  $\text{V}_0^{++}$  没带电子.  $\text{Cu}_2$  离子的  $t_{2g} \downarrow$  轨道的一个电子跃迁到  $\text{V}_0^{++}$  的轨道, 这个电子恰好与铁磁态的  $\text{Cu}_1$  离子形成  $J_{dd}$  耦合, 因此  $\text{V}_0^{++}$  的通过  $\text{Cu}_2$  离子提供的电子, 通过类似安德森 (Anderson) 间接交换作用<sup>[31,32]</sup>, 最终形成了铁磁的束缚磁极化子. 从表1中的序号8, 9的 Cu 离子的电荷转移中, 我们可以看出相对于  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$  成键,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_0^{++}-\text{Cu}^{2+}$  成键中 (ADB 组态) 的 Cu 离子从原来

失去0.49个电子, 变成失去0.36 或者0.33个电子,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$  成键中(BDC组态)的Cu离子从原来失去0.49个电子, 变成失去0.45或者0.46个电子, 由于 $\text{V}_\text{o}^{++}$ 没有电子, 需要靠其中一个 $\text{Cu}^{2+}$ 离子提供的电子, 因此转移到 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的电子数有两个数值,  $\text{Cu}^{2+}$ 离子的磁矩也有两个数值, 这与我们建立的分析模型相符. 也与Herng等提出的Cu原子电子转移跃迁到 $\text{V}_\text{o}$ 空位的间接双交换模型(indirect double-exchange)是部分一致的[8].

4) 最后分析图4(d)中的多个束缚磁极化子之间相互作用. 如图中所示, 由于施主缺陷-双电离的 $\text{V}_\text{o}^{++}$ 的存在, 导致 $\text{Cu}^{2+}$ 离子通过 $\text{V}_\text{o}^{++}$ 缺陷彼此铁磁耦合, 形成束缚磁极化子(绿色圈代表一个束缚磁极化子). 当绿色圈相交, 代表束缚磁极化子重叠, 造成了长程铁磁性. 单电离 $\text{V}_\text{o}^+$ 和中性的 $\text{V}_\text{o}$ 的存在倾向于形成反铁磁性. 样品中存在未参加交换作用的孤立的 $\text{Cu}^{2+}$ 离子; 也存在通过反铁磁性交换形成的 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^+-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}-\text{Cu}^{2+}$ 反铁磁性离子对. 孤立的磁离子和反铁磁性离子对宏观的铁磁性没有贡献, 因此会造成实验上观察到的饱和磁矩总是小于 $0.5 \mu_\text{B}$ 的理论值[16].

5) 我们根据下式计算了 $\text{V}_\text{o}$ ,  $\text{V}_\text{o}^+$ ,  $\text{V}_\text{o}^{++}$ 在CuZnO中的形成能[33]

$$\begin{aligned} E_{\text{vac}} = & E_{(\text{cellwithoneOvacancy})} \\ & + E_{(\text{oneOatominCuZnOsupercell})} \\ & - E_{(\text{cellwithoutanOvacancy})}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中,  $E_{(\text{cellwithoneOvacancy})}$ 为具有一个氧空位时的CuZnO超晶胞的总能量,  $E_{(\text{cellwithoutanOvacancy})}$ 为无氧空位时的CuZnO超晶胞的总能量,  $E_{(\text{oneOatominCuZnOsupercell})}$ 为一个O原子在CuZnO超晶胞的总能量. 形成能 $E_{\text{vac}}$ 值为正时, 表示氧空位的形成需要克服一定的能量, 反之可以放出能量.

运用(1)式计算, 得到 $\text{V}_\text{o}$ ,  $\text{V}_\text{o}^+$ ,  $\text{V}_\text{o}^{++}$ 在CuZnO中的形成能分别为8.1 eV, -1.2 eV, -4.7 eV, 这说明 $\text{V}_\text{o}$ 的形成需要8.1 eV能量、 $\text{V}_\text{o}^+$ 的形成释放1.2 eV能量,  $\text{V}_\text{o}^{++}$ 的形成释放4.7 eV能量, 从这组数据中, 我们可以得出: 在CuZnO体系中,  $\text{V}_\text{o}^{++}$ 比 $\text{V}_\text{o}$ ,  $\text{V}_\text{o}^+$ 更易形成, 因而从理论上也证明了 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 束缚磁极化子模型的可行性.

6) 图2中显示Cu掺杂量增大情况下, CuZnO体系磁性的增加, 对此我们进行了分析. Cu掺杂量增大, 给样品带来更多的 $\text{V}_\text{o}$ 缺陷和Cu离子, 体系

的铁磁性来源于 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 形成的束缚磁极化子, 因此 $\text{V}_\text{o}^{++}$ 缺陷和 $\text{Cu}^{2+}$ 磁性离子浓度提高是铁磁性增强的两个关键的原因. 只有当磁性离子浓度和缺陷浓度在一定的范围内才会形成磁极子. 我们计算显示如果 $\text{V}_\text{o}^{++}$ 浓度达到1%, 则样品的每个Cu离子磁矩可达 $0.5\mu_\text{B}$ 的理论值, 这与文献[8]的样品3的实验结果一致.

## 4 结 论

本文采用固相反应法制备了 $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.055, 0.083, 0.10, 0.125, 0.16$ )的样品, 并进行微观结构、磁性和电性的研究. 得到了以下四点结论:

1.  $x > 3\%$ 的样品在室温下表现为铁磁性, 但是磁性较弱. 当 $x = 16\%$ , 磁场强度 $H = 2.8 \text{ kOe}$ 时, 该系列样品的最大饱和磁化强度 $M_s$ 为 $6.2 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ , 对应的每个Cu离子的磁矩为 $5.6 \times 10^{-4} \mu_\text{B}$ .

2.  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 压片均为n型半导体, 电阻率大于 $3.8 \times 10^7 \Omega\cdot\text{m}$ , 载流子的浓度为 $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

3. 利用密度泛函理论(DFT+U)方法分别计算了 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 体系的 $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^+-\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 的磁相互作用强度 $J$ 值. 通过分析 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{16}$ 体系的Cu, O原子电子迁移数据(见表1), 在Herng等研究基础上, 进一步给出了不同束缚电荷的 $\text{V}_\text{o}$ 与Cu离子之间的跃迁机理, 新提出了CuZnO体系中铁磁性机理为 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 束缚磁极化子模型(见图4(d)). 该跃迁机理和模型解释了理论计算和实验结果.

4. 通过计算得到 $\text{V}_\text{o}$ ,  $\text{V}_\text{o}^+$ ,  $\text{V}_\text{o}^{++}$ 在CuZnO中的形成能, 结果显示在CuZnO体系中 $\text{V}_\text{o}^{++}$ 比 $\text{V}_\text{o}$ ,  $\text{V}_\text{o}^+$ 更易形成. 从理论上也证明了 $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$ 束缚磁极化子模型的可行性.

以上结论有助于束缚磁极化子类型的磁性半导体制作成的可进行相关电磁性能调节的器件[18].

## 参考文献

- [1] Ran C J, Yang H L, Wang Y K, Hassan F M, Zhou L G, Xu X G, Jiang Y 2013 *Chin. Phys. B* **22** 067503
- [2] Zhu M Y, Liu C, Bo W Q, Shu J W, Hu Y M, Jin H M, Wang Sh W, Li Y 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 078106 (in

- Chinese) [朱明原, 刘聪, 薄伟强, 舒佳武, 胡业旻, 金红明, 王世伟, 李瑛 2012 物理学报 **61** 078106]
- [3] Ye Y H, Lü, Zhang W G, Huang H W, Ye Zh Zh 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 036701 (in Chinese) [叶颖惠, 吕斌, 张维广, 黄宏文, 叶志镇 2012 物理学报 **61** 036701]
- [4] Wang F, Pan R X, Lin H R 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 247501 (in Chinese) [王锋, 潘荣萱, 林海容 2012 物理学报 **61** 247501]
- [5] Li T J, Li G P, Gao X X, Chen J Sh 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 087501
- [6] Xu Q Y, Zheng X H, Gong Y P 2010 *Chin. Phys. B* **19** 077501
- [7] Sato K, Yoshida H K 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L555
- [8] Heng T S, Qi D C Berlin T, Yi J B, Yang K S, Dai Y, Feng Y P, Santoso I, Sa'nchez-Hanke C, Gao X Y, Wee A T S, Ku W, Ding J, Rusydi A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 207201
- [9] Buchholz D B, Chang R P H, Song J H, Ketterson J B 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 082504
- [10] Heng T S, Lau S P, Yu S F, Yang H Y, Ji X H, Chen J S, Yasui N, Inaba H 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 086101
- [11] Chakraborti D, Narayan J, Prater J T 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 062504
- [12] Hou D L, Ye X J, Meng H J, Zhou H J, Li X L, Zhen C M, Tang G D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 142502
- [13] Xiao Zh L, Shi L B 2011 *Journal of Crystal Growth* **40** 279 (in Chinese) [肖振林, 史力斌 2011 人工晶体学报 **40** 279]
- [14] Ye L H, Freeman J, Delley B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 033203
- [15] Huang L M, Rosa A L, Ahuja R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 075206
- [16] Coey J M D, Venkatesan M, Fitezgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [17] Wang X F, Xu J B, Cheung W Y, An J, Ke N 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 212502
- [18] Chen G, Song Ch, Chen Ch, Gao Sh, Zeng F, Pan F 2012 *Adv. Mater.* **24** 3515
- [19] Liu H L, Yang J H, Zhang Y J, Wang Y X, Wei M B Zhao L Y 2008 *J. Semiconductors* **29** 2256 (in Chinese) [刘惠莲, 杨景海, 张永军, 王雅新, 魏茂斌, 赵立有 2008 半导体学报 **29** 2256]
- [20] David R L 2010 *Handbook of Chemical and Physics* (90th Edition). Boca Raton: CRC Press Inc
- [21] Kittel C, translated by Xiang J Z, Wu X H 2005 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: Chemical Industry Press) p132 (in Chinese) [Kittel C 著, 项金钟, 吴兴惠译, 2005 固体物理学导论 (北京: 化学工业出版社) 第 131 页]
- [22] Pan F, Ding B F, Fa T, Cheng F F, Zhou Sh Q, Yao Sh D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 108501 (in Chinese) [潘峰, 丁斌峰, 法涛, 成枫锋, 周生强, 姚淑德 2011 物理学报 **60** 108501]
- [23] Dietal T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [24] Wang F, Huang W W, Li Sh Y, Lian A Q, Zhang X T, Cao W 2013 *J. Magn. and Magn. Mater.* **340** 5
- [25] Gopal P, Spaldin N A 2006 *Phys Rev B* **74** 094418
- [26] Cohan A F, Ceder G, Morgen D, Van de Walle Chris G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15019
- [27] Schramm L, Behr G, Löser W, Wetzig K 2005 *J. Phase Equilib. Diffus* **26** 605
- [28] Sheetz R M, Ponomareva I, Richter E, Andriotisa N, Menon M 2009 *Phys. Rev. B* **80** 195314
- [29] Wang F, Wang Y Y, Huang W W, Zhang X T, Li S Y 2012 *Acta. Phys. Sin.* **61** 157503
- [30] Chanier T, Sargolzaei M, Opahle I, Hayn R, Koepernik K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 134418
- [31] Anderson P W 1950 *Phys. Rev.* **79** 350
- [32] Anderson P W 1950 *Phys. Rev.* **79** 705
- [33] Tang Y H, Zhang H, Cui L X, Ouyang Ch Y, Shi S Q, Tang W H, Li H, Lee J S, Chen L Q 2010 *Phys. Rev. B* **82** 125104

# Magnetic properties of the Cu-doped ZnO: experiments and theory\*

Wang Feng<sup>1)†</sup> Lin Wen<sup>1)</sup> Wang Li-Zi<sup>1)</sup> Ge Yong-Ming<sup>1)</sup> Zhang Xiao-Ting<sup>1)</sup>  
 Lin Hai-Rong<sup>1)</sup> Huang Wei-Wei<sup>1)</sup> Huang Jun-Qin<sup>1)</sup> W. Cao<sup>2)</sup>

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

2) (Department of Physics, University of Oulu, P.O. Box 3000, FIN-90014, Finland)

( Received 16 March 2014; revised manuscript received 16 April 2014 )

## Abstract

$\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  were synthesized via the solid-state reaction route. Ferromagnetism was detected when the Cu percentage was bigger than 3%. The compounds were found to be the N-type semiconductors with a carrier concentration of  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . The DFT+ $U$  method was employed to calculate the magnetic exchange coupling of the  $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^+-\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$  in the CuZnO system, where  $\text{V}_\text{o}$  denoted the vacancy of oxygen. Different bound charge transfer schemes between the  $\text{V}_\text{o}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions were revealed. The origin of the ferromagnetism was determined within the framework of the  $\text{Cu}^{2+}-\text{V}_\text{o}^{++}-\text{Cu}^{2+}$  bound magnetic polarons.

**Keywords:** CuZnO, solid-state reaction, ferromagnetism, bound magnetic polarons

**PACS:** 75.50.Pp, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.63.157502

\* Project supported by the Science and Technology Project of Department of Education, Fujian Province, China (Grant No. JA12283), the Science and Technology Program of Quanzhou, China (Grant No. 2012G11), the Quanzhou Excellent Talents Training Grant, China (Grant No.12A17), the Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Fujian Province University and the Key Discipline of Electronic Science and Technology, the Oulu University Strategic Funding, and the Research Council for Natural Sciences and Engineering of the Academy of Finland.

† Corresponding author. E-mail: wangf@qztc.edu.cn