

Co 掺杂的 ZnO 室温铁磁半导体材料制备 与磁性和光学特性研究

程兴旺 李 祥[†] 高院玲 于 宙 龙 雪 刘 颖

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

(2008 年 10 月 6 日收到 2008 年 12 月 1 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法制备出具有室温铁磁性的 Co 掺杂的 ZnO 稀磁半导体材料. 通过对样品的结构、磁性和发光特性的研究发现, 样品具有室温铁磁性, 并发现其铁磁性源于磁性离子对 ZnO 中 Zn 离子的取代. 对不同温度制备的样品的磁性以及其发光特性的变化研究发现, 样品的铁磁性与样品中锌间隙位 (Zn_i) 缺陷的密度有关.

关键词: ZnO, 稀磁半导体, 铁磁性

PACC: 7550P, 7280E

1. 引 言

ZnO 基稀磁半导体(DMSs)材料由于具有优异的光电、磁光等特性, 在自旋相关的光电子学、磁电子学等领域具有广泛的应用前景, 引起了广泛的关注^[1-7]. ZnO 基 DMSs 材料的制备主要用物理或化学方法引入过渡金属(TM)离子取代 ZnO 晶格中的 Zn^{2+} 来实现. 文献表明不同的制备方法与制备工艺所制备的样品磁性能存在着不一致性: 如采用 PLD 方法生长的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 具有高于室温居里温度, 但重复率低^[2,7]; 采用反应溅射法制备的 ZnCoO 观察到室温铁磁性^[5]. Park 等在 ZnCoO 薄膜中观察到的室温铁磁性是源于样品中的 Co 团簇^[8]. Wi 等对 ZnCoO 块体材料研究发现其室温铁磁性是非材料的本征特性^[9]. Blasco 等用不同方法合成了 $Zn_{0.96}M_{0.04}$ ($M = Mn, Fe, Co$), 结果表明所有单一相的样品都是顺磁性或反铁磁性而出现了第二相的样品则表现为铁磁性^[10]. 文献报道^[11], ZnCoO 体系中室温铁磁性材料的制备与其工艺过程有关, 并发现在真空和 Ar 保护气氛下制备的材料具有显著的铁磁性, 而在氧气和大气条件下制备的材料只有顺磁性. 用溶胶-凝胶方法制得的 TM 掺杂的 ZnO 具有顺磁性^[12]; 采用共沉淀法制备的 ZnCoO 样品呈反铁磁性^[4,13].

由此可以看出探索出具有可重复性室温 ZnO

基铁磁性并具有很好的结构和磁性稳定性的 DMSs 是该材料应用及其磁性机理研究的非常重要的问题. 本文采用溶胶-凝胶法来制备 $Zn_{1-x}Co_xO$ 材料并研究了其磁性的起源. 在前驱物中, 加入柠檬酸可以显著提高所制备样品具有室温铁磁性的可重复性(我们分别在不同的温度下制备出了不同浓度 Co 掺杂的 Co:ZnO 样品, 均观察到了室温铁磁性). 对样品的磁性表征研究表明, 样品具有室温铁磁性并且发现其铁磁性与材料中 ZnO 的本征缺陷有密切的关系.

2. 实 验

将分析纯前驱物乙酸锌($Zn(CH_3CO)_2 \cdot 2H_2O$)和乙酸钴($Co(CH_3CO)_2 \cdot 4H_2O$)按一定比例溶于去离子水中, 然后加入一定比例的柠檬酸之后边搅拌边加热, 待原料完全溶解后往溶液中滴加氨水至 pH 值达到 7.5 左右(搅拌时间为 4 h, 加热温度为 75°C). 将搅拌完成后生成的溶胶放到 150°C 的干燥箱中干燥得到凝胶样品, 然后将凝胶样品在大气环境下分别加热到 400, 500 和 600°C 并保温 1 h 即得到最终的粉末样品. 样品的结构采用 D/max-2400 型 Panalytical X-pert 粉末衍射仪(XRD)和高分辨透射电镜(HRTEM)进行表征; 其磁性测量采用 Lakeshore-7407 振动样品磁强计(VSM); 采用光致发光(PL)谱

[†] 通讯联系人. E-mail: aihyoo@bit.edu.cn

测量对样品的能带结构进行表征。

3. 结果和讨论

图 1 给出了分别在 400 和 600 °C 制备得到的组分为 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 样品的室温 X 射线衍射谱 (XRD)。插图是在 400 °C 制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02$) 的精细 XRD 谱 ($2\theta = 29.5^\circ - 31.5^\circ$)。从图 1 可以看出, 样品的 XRD 谱均为纤锌矿结构。样品的晶格常数如表 1 所示, 表明随着 Co 的掺入, 样品的晶格常数逐渐减小 ($Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 样品的 c 参数略有反常)。由于 Co 原子半径比 Zn 原子的要小, Co 掺入导致样品的晶胞收缩, 使得其对应的晶格参数减小。没有 Co 团簇等其他相衍射峰出现。

表 1 400 °C 条件下制备的样品晶格参数

样品组分	a/b	c
ZnO	3.250	5.207
$Zn_{0.995}Co_{0.005}O$	3.247	5.194
$Zn_{0.99}Co_{0.01}O$	3.243	5.190
$Zn_{0.98}Co_{0.02}O$	3.342	5.193

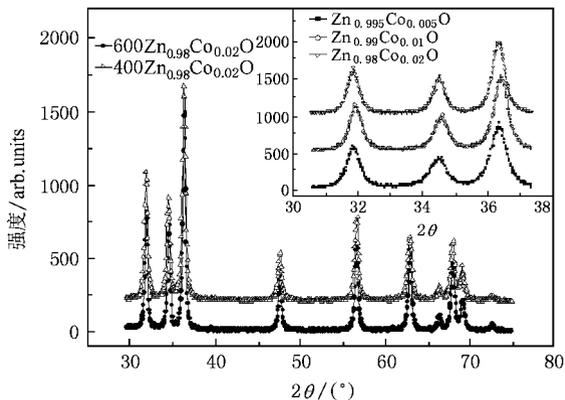


图 1 400 和 600 °C 条件下制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.02$) 的室温 X 射线衍射图 (插图是 400 °C 制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02$))

由于 XRD 无法排除纳米级第二相的存在, 我们对组分为 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 样品的结构进行 HRTEM 表征, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出样品的晶格像和选区电子衍射都没有观察到第二相的存在, 晶格像中的面间距与 XRD 中 ZnO 晶体的 c 轴方向的面间距基本一致。因此可以认为样品是结构单一的六方纤锌矿结构的 ZnO, Co 离子成功地替代了 ZnO 晶体中的 Zn 离子。此外, 从图 2 中 HRTEM 晶格像的傅

里叶反演斑点图可以看出, 样品的晶格发生了畸变, 表明样品中含有大量的缺陷。

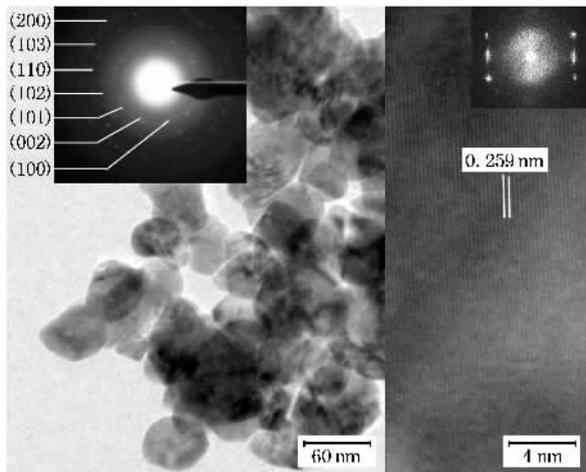


图 2 400 °C 制备的 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 样品 TEM 形貌图和选区电子衍射图 (右图是样品的 HRTEM 晶格像和对应的 FFT 图, 表明样品是单一相)

图 3 为在 400 °C 制备的 Co 不同掺杂量 ($Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.005, 0.01, 0.02$)) 样品在室温测量的 $M-H$ 曲线。从图中可以看出, 随着掺杂浓度从 0.5% 增加到 1%, 样品的室温铁磁性逐渐增强, 但当 Co 掺杂量为 2% 的样品的磁滞回线显著减弱, 呈明显的顺磁性。由于 CoO 是反铁磁的, XRD 和 HRTEM 结果没有观察到 Co 团簇的存在, 同时考虑到本文研究的样品是分别在 400, 500 和 600 °C 的大气环境下制备的, 样品制备所采用的前驱物中只含有 Co^{2+} 离子, 不存在发生 Co 还原反应的条件, 因此在样品制备过程中不具备生长 CoO_{1-x} (即 Co 欠氧化) 的条件, 故排除了样品中的铁磁性是源于 CoO_{1-x} 等第二相的可能性。

ZnO 稀磁半导体的铁磁性起源目前尚不清楚, 存在不同的看法。最近的研究表明, 在磁性离子掺杂的 ZnO 中, 其晶体的点缺陷对其室温铁磁性的产生起关键性作用^[6], 因此, 本文通过改变样品的制备温度来控制样品的晶体中的缺陷, 并测量了不同温度制备样品的磁性, 结果如图 4 所示。图 4 是分别在 400, 500 和 600 °C 制备的组分为 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 样品在室温测量的 $M-H$ 回线。从图中可以看出, 随着样品制备温度的升高, 样品室温铁磁性逐渐减弱, 表明样品室温铁磁性确实和晶体中的缺陷有关。为了研究具体的缺陷与样品磁性的关系, 本文进一步研究了样品的光学特性, 通过比较不同温度下制备的样品

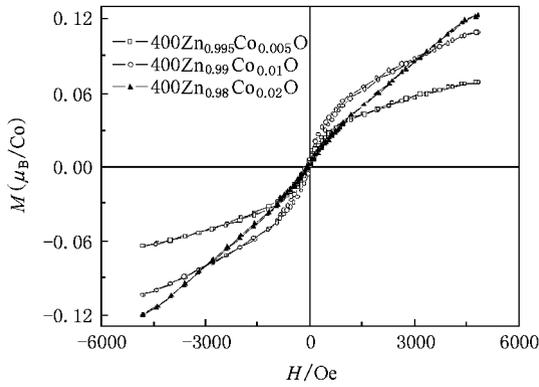


图 3 400°C制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品室温测量的 $M-H$ 回线 ($1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$)

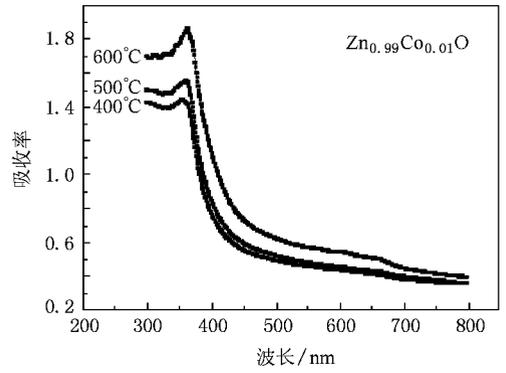


图 5 分别在 400, 500 和 600°C 条件下制备的 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 样品室温测量的吸收光谱

的各种内禀缺陷所对应的发光峰强度变化趋势与其铁磁性强弱的变化趋势, 来发现对样品铁磁性起主要作用的缺陷类型, 进而揭示材料中铁磁性的起源.

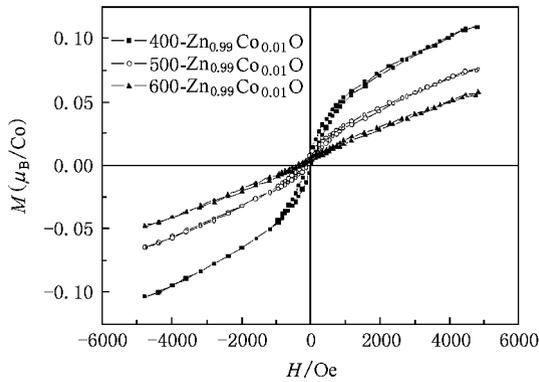


图 4 分别在 400, 500 和 600°C 条件下制备的 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 样品室温测量的 $M-H$ 回线

图 5 是分别为 400, 500 和 600°C 下制备的组分为 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 样品室温测量的吸收光谱. 从图中可以看出, 样品在位于 360 nm 附近有一个吸收边, 与文献报道的基本一致, 但其吸收带边的位置略有蓝移, 表明 Co 离子的掺入导致了样品中的带隙变宽; 此外, 在位于 650 nm 附近有三个减弱的吸收峰, 对应于 Co^{2+} 离子的 $d-d$ 轨道之间的跃迁, 表明样品中的 Co 离子是 +2 价的, 进一步表明掺入的 Co 离子取代了样品中的 Zn 离子^[14].

图 6 是与图 4 所对应样品室温测量的光致发光光谱 (PL), 从图中可以看出每一条曲线在 2.852, 2.746, 2.646 和 2.548 eV 处分别出现发光峰, 根据文献报道, 这些发光峰分别是源于其带边发光、间隙位的 Zn , Zn^{2+} 和氧空位 V_O 缺陷^[15]. 比较不同温度下

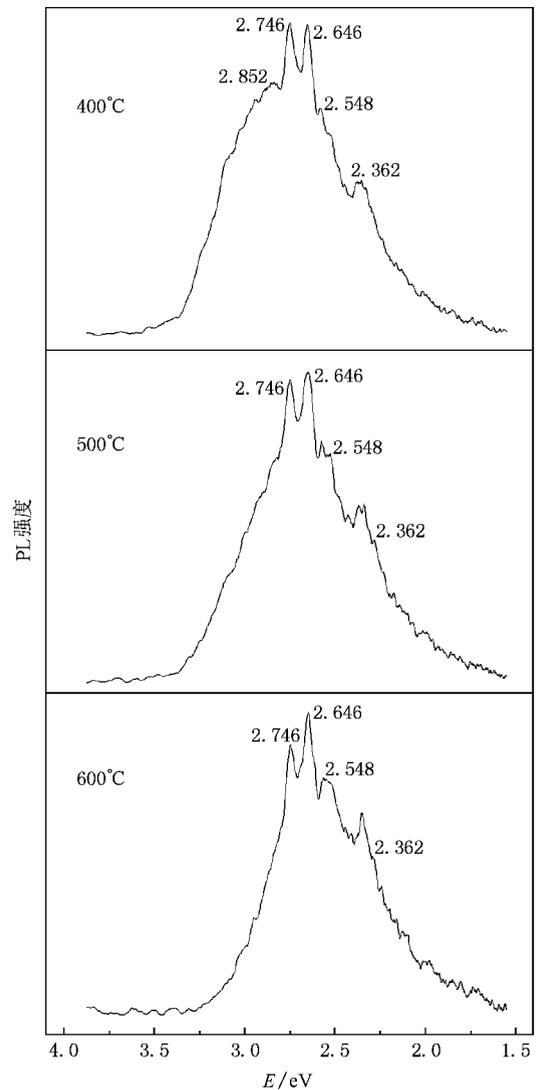


图 6 分别在 400, 500 和 600°C 条件下制备的 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 样品室温测量的 PL 谱
所制备样品的各个发光峰的相对强度变化可以看出, 随着样品制备温度的提高, 其氧空位和 Zn^{2+} 缺

陷相关的发光峰强度相对增强,而其 Zn_i 缺陷相关的发光峰峰强逐渐减小,表明随着样品制备温度的升高,样品中 Zn_i 密度逐渐减小,同时,氧空位和 Zn^{2+} 缺陷密度逐渐增大.文献对 ZnO 缺陷相关研究表明,ZnO 内禀缺陷主要有 Zn 间隙位缺陷(Zn_i)、氧空位(V_o)、锌反位(O_{Zn})和氧反位(Zn_o). Zn_i 和 V_o 缺陷最易于形成,是 ZnO 晶体中的主要缺陷^[16,17].此外,它们在 ZnO 中的热稳定性各不相同,随着 ZnO 材料的制备温度升高,样品中的 Zn_i 缺陷首先减少,进一步升高样品的制备温度,其氧空位缺陷也开始减少^[17,18].因此,本文的研究结果与文献的报道一致^[6,19,20].

综合样品磁性和对应的 PL 特性可以发现不同温度下制备的样品其室温铁磁性的变化趋势与样品中 Zn_i 缺陷的密度的变化趋势一致,表明样品的磁性与其 Zn 间隙位的缺陷浓度有关.众所周知, Zn_i 是 ZnO 中的施主型缺陷并为其提供电子型的有效载流子, Zn_i 缺陷浓度的降低导致样品中的电子型有效载流子浓度降低,因而,Co:ZnO 样品中 Co 离子之间的铁磁性耦合的强弱与样品中的电子型有效载流子的浓度的高低相对应,表明样品中 Co 离子之间的铁磁性耦合是由电子型有效载流子调制的.我们对样品的导电特性进行了研究,发现样品几乎不导电,由此可以推测样品中的有效载流子是局域化的.

研究表明,在磁性离子(TM)掺杂的 ZnO 中,作

为施主的间隙位的锌(Zn_i)的 s 轨道电子与 TM 的 d 轨道电子进行耦合,产生束缚磁极化子(BMP)^[20,21].随着 Zn_i 浓度的增加,各个束缚磁极化子相互重叠并发生耦合形成铁磁性畴,导致宏观的铁磁性.基于本文对样品的磁性和光谱学特性测量表征结果,BMP 模型可以合理地解释样品中的铁磁性的起源,即样品中 Zn_i 缺陷的 s 电子和 Co 离子的 d 电子发生耦合,导致束缚磁极化子的形成.样品中束缚磁极化子密度与其中的 Zn_i 密度成正比.在较高的温度下制备的样品,其 Zn_i 浓度较低,从而导致在相同的 Co 掺杂浓度下样品中的束缚磁极化子密度较低,使得其宏观的铁磁性较弱;样品的制备温度从 400℃ 升高的 600℃,其中的 Zn_i 间隙位缺陷的浓度逐渐降低,从而导致其宏观的铁磁性也逐渐减弱甚至消失.

4. 结 论

本文采用溶胶-凝胶法制备出了具有室温铁磁性的 Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料.对样品的结构、磁性和光学特性研究发现其铁磁性的产生是由于 Co 离子对 ZnO 中锌离子的替代引起的;对样品的磁性和相应样品的发光特性研究发现,其 Zn 间隙位缺陷(Zn_i)对其宏观铁磁性的形成起了关键性的作用,样品的铁磁性的强弱与其中 Zn_i 浓度有关.

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
Zhou X, Wang S Q, Lian G J et al 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [2] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [3] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C et al 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [4] Yu Z, Li X, Long X et al 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4539 (in Chinese) 于 宙、李 祥、龙 雪等 2008 物理学报 **57** 4539]
- [5] Cho Y M, Choo W K, Kim H et al 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3358
- [6] Schwartz D A, Gamelin D R 2004 *Adv. Mater.* **16** 2115
- [7] Jin Z W, Fukumura T, Kawasaki M et al 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3824
- [8] Park J H, Kim M G, Jang H M et al 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338
- [9] Wi S C, Kang J S, Kim J H et al 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 4233
- [10] Blasco J, Bartolome F, Garcia L M et al 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 2282
- [11] Martinez B, Sandiumenge F, Balcells L et al 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 103113

- [12] Lawes G, Risbud A S, Ramirez A P et al 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045201
- [13] Boulouenine M, Viart N, Colis S et al 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 052501
- [14] Koidl P 1977 *Phys. Rev. B* **15** 2493
- [15] Liu X, Zhang L, Li Y et al 2007 *Applied Phys. Lett.* **91** 072511
- [16] Anderson J, Chris G Van de W 2007 *Phys. Rev. B* **76** 16502
- [17] Sluiter H F, Kawazoe Y, Sharma P et al 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 187204
- [18] Han J P, Manatas P Q, Senos A M R 2002 *J. Eur. Ceram. Soc.* **22** 29
- [19] Yan Z J, Ma Y W, Wang D L et al 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 081911
- [20] Kittilstved K R, Schwartz D A, Tuan A C et al 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 037203
- [21] Coey J M, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nature Mater* **4** 173

Synthesis and magnetic , optical properties of Co doped ZnO room-temperature ferromagnetic semiconductor

Cheng Xing-Wang Li Xiang[†] Gao Yuan-Ling Yu Zhou Long Xue Liu Ying
(School for Materials Sciences & Engineering , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081 , China)
(Received 6 October 2008 ; revised manuscript received 1 December 2008)

Abstract

Co-doped ZnO polycrystalline was synthesized with sol-gel method. Room temperature ferromagnetism (FM) was observed in the synthesized sample. Studies on its structural and optical properties indicate that the FM is originated from the Co substitution for Zn in ZnO crystalline lattice, and the temperature of sample synthesis significantly affects the FM and photoluminescence of the corresponding samples, suggesting that Zn interstitial could be responsible for the origin of the FM.

Keywords : ZnO , DMSs , ferromagnetism

PACC : 7550P , 7280E

[†] Corresponding author. E-mail : ailhyoo@bit.edu.cn