

稀磁半导体 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 的室温铁磁性

彭坤^{1,2}, 周灵平¹, 胡爱平¹, 唐元洪¹

- (1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082;
2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 利用溶胶-凝胶方法制备不同成分的 $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$)稀磁半导体材料, 产物由直径约70 nm的六边形颗粒组成。利用振动样品磁强计测量了样品的磁学性能, 发现在室温条件下存在明显的铁磁性, 且随着镍浓度的增加, 样品的饱和磁化强度增加, 但样品的单个镍原子的磁矩是逐渐下降的。X射线衍射分析结果表明, 样品中不存在镍及镍的氧化物, 且晶格常数随镍含量的增加而略有增大, 并利用M—T曲线测量 $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ 居里温度为575 K左右, 表明其磁性来源于稀磁半导体。

关键词: 稀磁半导体; ZnO; 铁磁性

中图分类号: O 781; TN 304.3

文献标识码: A

Room temperature ferromagnetism in $Zn_{1-x}Ni_xO$ diluted magnetic semiconductor

PENG Kun^{1,2}, ZHOU Ling-ping¹, HU Ai-ping¹, TANG Yuan-hong¹

- (1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: A series of $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$) diluted magnetic semiconductors are fabricated by using sol-gel method, and the products consist of hexagonal nanoparticles with about 70 nm in diameter. The measurement of magnetism was carried out by a vibrating samples magnetometer (VSM), it was found that the samples show ferromagnetism under the room temperature, and with the increase of Ni-ion content, the saturated magnetization increase, but the averaged atomic magnetic moments decrease. The X-ray diffraction results show that there is not any pure nickel or nickel-oxide in the samples and the lattice increases with the content of Ni-ion. It was determined that the Curie temperature of $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ at about 575K by M—T curves, which confirmed $Zn_{1-x}Ni_xO$ is ferromagnetism under room-temperature.

Key words: diluted magnetic semiconductor; ZnO; ferromagnetism

稀磁半导体材料是在非磁性半导体中掺入磁性离子, 利用载流子控制技术产生磁性的新型功能材料。它同时利用了电子的电荷和自旋性质, 且可以直接与现有的半导体器件集成, 因此, 在光、电、磁功能集成等新型器件方面具有重要的应用前景。特别是在掺Mn的II-VI族和III-V族化合物半导体中观察到室温铁磁性后已引起了人们的广泛关注, 但III-V族半导体

中磁性离子的固溶度太低, 且由于磁效应大致正比于磁性离子的浓度, 低于 10^{18} cm^{-3} 固溶度的磁性离子起不了什么作用, 因此这一领域的研究进展缓慢。而在ZnO、TiO₂、ZnTe等化合物中Mn离子的浓度可超过10%^[1-2], 因此这些化合物基磁性半导体材料成为了当今磁性半导体的一个重要研究方向。Dietl等^[3]通过理论计算推断, Mn掺杂量小于5%、空穴浓度达到3.5

$\times 10^{20}/\text{cm}^3$ 时, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 具有室温下的铁磁性, 此后 ZnO 基稀磁半导体材料受到人们特别的关注。Ando 等^[4]采用 MCD (磁性圆二色) 法研究证实掺杂 (Mn、Co、Ni、Cu) 的 ZnO 存在 sp-d 电子磁交换作用, 具有铁磁性功能。Sato 等^[5-7]通过理论计算预测 Co、Fe、Ni 掺杂得 ZnO 可能实现铁磁性, 虽然已有很多实验试图证明这些理论预言, 但报道的结果并不一致, 甚至出现完全相反的结论。一些实验报道对掺杂 Mn、Co 的 ZnO 半导体进行了研究^[8-12], 但对掺杂 Ni 的 ZnO 材料的报道较少, 只有少数的研究小组开展了掺杂 Ni 的 ZnO 的研究, 如 Gamelin 小组采用溶胶-凝胶法合成了纳米晶 Ni^{2+} 掺杂的 ZnO, 居里温度达到 350 K^[13-15]。自从首次研究掺 Mn 的 ZnO 磁性半导体以来^[16], 在 ZnO 中掺杂不同种类的过渡金属的研究都已有报道。然而, 在关于是否存在磁性这一重要问题方面则存在严重的分歧, 有些研究者认为 ZnO 中掺入过渡金属表现为一种非磁性行为, 而另外一些研究者则在相同的化合物中发现存在铁磁性行为, 故有待进行深入的研究。本文作者利用溶胶-凝胶法对 ZnO 进行过渡族金属离子掺杂, 制备出 Ni 离子掺杂的 ZnO 基室温磁性半导体纳米材料, 并对其磁性的来源进行了探讨。

1 实验

将醋酸锌和硝酸镍溶入到适量的去离子水和无水乙醇的混合溶液中, 将柠檬酸溶入到适量的无水乙醇中, 然后将柠檬酸溶液缓慢地加入到醋酸锌溶液中并不断搅拌, 在 80 °C 下蒸发一定时间后可得到具有一定粘度的溶胶。放置一定时间后得到凝胶, 然后于 550 °C 煅烧 4 h, 可获得 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 纳米材料。利用 D-5000 X 射线衍射仪测定样品的相结构, 扫描的条件是: Cu 靶 K_α , 管电压 35 kV, 管电流 30 mA, 采用步进扫描方式进行测量, 步长为 0.02°, 积分时间为 0.2 s, 扫描范围 20°~80°。利用透射电子显微镜对微观结构进行研究。透射电子显微镜测试样本的制备方法是: 首先将粉末加入到乙醇中并超声分散 10 min, 然后将溶液滴在微栅上, 并覆盖上一层非晶碳膜, 利用 JEOL-3010 透射电子显微镜对样品进行测试。利用振动样品磁强计对样品的磁性能进行了测量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 的晶体结构分析

利用 X 射线衍射仪对煅烧后的产物晶体结构进行了测量。图 1 所示为不同 Ni 含量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 样品 550 °C 煅烧 4 h 后的 X 射线衍射谱, 与 JCPDS 卡片 36-1451 一致, 表明产物为六方结构的纤锌矿型 ZnO 晶体, 且没有其它杂峰。可以看出, 各衍射峰清晰且尖锐, 说明产物的结晶度很好。且掺杂有 Ni 的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 的 X 射线衍射谱与纯 ZnO 的衍射谱是一致的, $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 样品中没有出现 Ni 和 Ni 的化合物的衍射信号, 表明样品中没有第二相存在。随着 Ni 含量的增加, X 射线衍射谱的峰的位置向左略有移动, 表明晶面间距随着 Ni 含量的增加而略有增大, 通过计算得到晶格常数随 Ni 含量的变化结果。掺杂的 Ni 离子取代了部分的 Zn 离子的位置, 可以认为这是一种替代式掺杂。

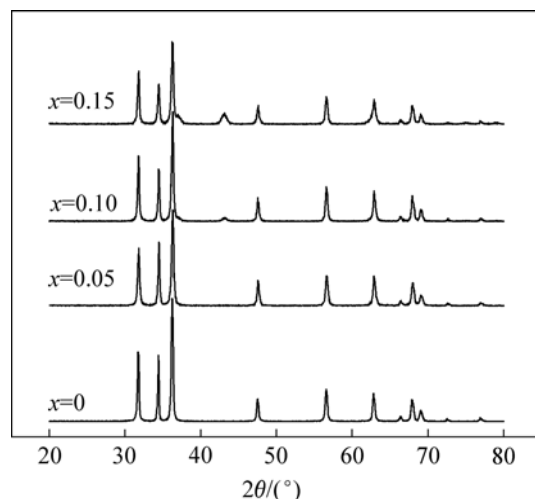


图 1 稀磁半导体 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ diluted magnetic semiconductor

2.2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 的形貌特征

关于氧化物磁性半导体中的磁性来源问题存在两种相互矛盾的观点, 其主要原因是材料的微观结构特征的认识还不够清楚。XRD 测量是探测杂质相所必须的检测手段, 但是它的灵敏度不足以辨别样品中少量的析出相, 这种析出相必须通过其它的技术来进行检测。首先利用透射电镜来进行研究。图 2 所示为 $\text{Zn}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}$ 样品经 550 °C 灼烧 4 h 后的 TEM 照片。由图 2(a) 可知产物是由颗粒组成; 图 2(b) 所示为高放大倍数下的电镜照片。由边缘分散开的颗粒可以看出颗粒呈六边形, 直径为 70 nm 左右, 尺寸分布均匀; 图 2(c) 为图 2(b) 中所标识颗粒 (A) 的高分辨电镜照片, 表明六边形颗粒的边缘十分平整, 原子排布很规则, 没有出现 Ni 原子团聚的现象, 清晰的点阵条纹显示 Ni 离子稳定地掺杂在 ZnO 晶体点阵中, 形成晶体。

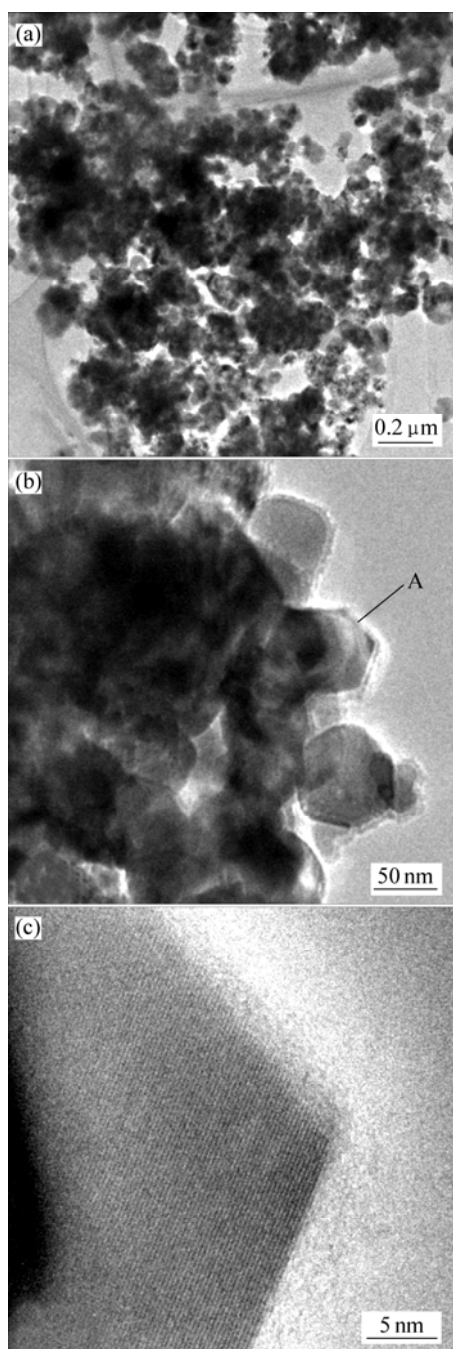


图 2 不同倍率下 $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ 样品经 $550\text{ }^{\circ}C$ 灼烧 4 h 后的 TEM 像

Fig.2 TEM images of $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ samples calcined at $550\text{ }^{\circ}C$ under different magnifications: (a) Low magnification; (b) High magnification; (c) High-resolution

2.3 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 的磁学性质

为了判断制备的 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 是否具有室温铁磁性, 在室温下测量了不同浓度的 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 样品的磁学性质。图 3 所示为测量 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 样品的室温磁滞回线。结果表明, 样品在室温下具有明显的磁性。Ni 含量 x

为 0.05、0.10 和 0.15 样品的饱和磁化强度分别为 0.115、0.151 和 0.181 emu/g。从以上数据可知, 随着 Ni 含量的增加, 样品的饱和磁化强度增加, 但样品的单个 Ni 原子的磁矩是逐渐下降的。X 射线衍射测量结果表明, 样品没有单质 Ni 以及 Ni 的氧化物, 故这种室温磁性很可能就是来源于 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 稀磁半导体。对于 II-VI 和 III-V 族半导体的稀土和过渡族金属离子掺杂, 一般认为基于常规的热平衡过程的纳米线生长方法难以合成, 实验上多采用各种真空沉积方法。但在液相中制备 DMS (稀磁半导体) 量子点的结果已经证实^[17]: 掺杂原子在 ZnO 成核过程中将被排斥出核外, 但在 ZnO 晶体生长过程中这些掺杂原子又能均匀地替代部分阳离子形成稳定的纤锌矿结构, 因此在制备纯 ZnO 纳米材料的反应方法基础上进行过渡族金属离子的化学掺杂, 有可能将磁性金属原子与 ZnO 的复合控制在原子或纳米尺度, 从而得到具有铁磁性的稀磁半导体。

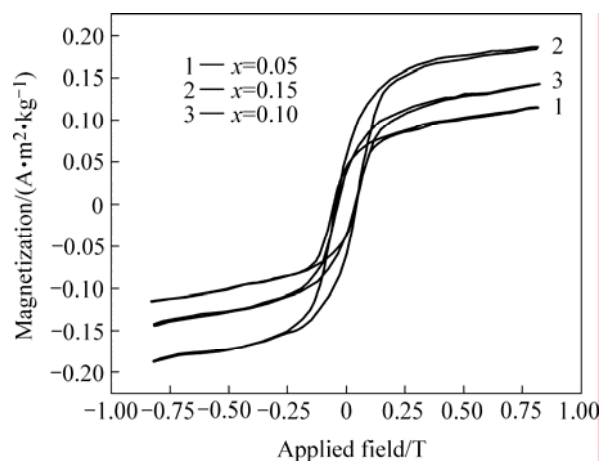


图 3 室温下测量的 $Zn_{1-x}Ni_xO$ 的磁滞回线

Fig.3 M-H curves of $Zn_{1-x}Ni_xO$ samples at room temperature

为了判明这种室温铁磁性是否是由于 Ni 原子所引起的, 而其含量又很低, XRD 有可能检测不出来, 故应采用其它方法来进行检测。为此对 $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ 样品的 M-T 曲线进行了测量, 测量磁场为 0.1T, 测量结果见图 4, 结果表明其居里温度约为 575 K, 这也进一步证实了在室温条件下观察到的铁磁性现象。样品的居里温度也远低于金属 Ni 的居里温度 (631 K), 从而进一步证实样品的磁性不是来源于单质 Ni, 故可以认为这种室温铁磁性是稀磁半导体本身所具有的。根据稀磁半导体的观点, 在这种氧化物结构特征中有望获得由于载流子诱发局域自旋之间强的交换作用 (RKKY 作用) 和由于局部自旋引入到氧化物半导体中所引起的双交换作用, 从而可望获得强的交换耦合作用, 获得

较强的磁性。Ando等^[4]采用MCD方法研究证实掺杂(Mn, Co, Ni, Cu)的ZnO存在sp-d电子磁交换作用,具有铁磁性功能的研究结果是一致的。故这种铁磁性的来源可以认为是由于以载流子为媒介的原子自旋之间的间接交换作用所引起的。

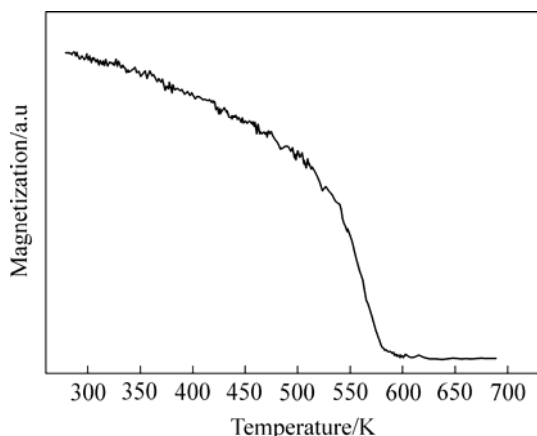


图4 $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ 样品在0.1 T外场下测量的M—T曲线

Fig.4 Temperature dependent magnetization (M—T) curve of $Zn_{0.9}Ni_{0.1}O$ sample at magnetic field of 0.1 T

3 结论

1) 利用溶胶-凝胶方法制备了不同成分的稀磁半导体 $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x=0.05, 0.10, 0.15$), 得到的产物由直径约70nm的六边形颗粒组成。

2) 室温磁性能测量表明磁性的强弱与Ni含量有关, 随着Ni含量的增加, 样品的饱和磁化强度增加, 但样品的单个Ni原子的磁矩是逐渐下降的, 且其居里温度约为575 K, 表明材料具有明显的室温铁磁性。

3) Ni离子稳定地掺杂在ZnO晶体点阵中, 形成晶体, 表明其磁性来源于稀磁半导体。

REFERENCES

[1] Fukumura T, Jin Z, Ohtomo A, Koinuma H, Kawasaki M. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO[J]. Appl Phys Lett, 1999, 75: 3366–3368.
 [2] Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M, et al. High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties[J]. Appl Phys Lett, 2001, 78: 3824–3826.
 [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D. Zener Model description of ferromagnetism in zinc-Blende magnetic semiconductors[J]. Science, 2000, 287: 1019–1022.

[4] Ando K, Saito H, Zheng W J, Fukumura T. Magneto-optical properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors[J]. J Appl Phys, 2001, 89: 7284–7286.
 [5] Sato K, Yoshida H K. Stabilization of ferromagnetic states by electron doping in Fe-Co- or Ni-doped ZnO[J]. Jpn J Appl Phys, Part 2, 2001, 40: L334–L336.
 [6] Sato K, Yoshida H K. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors[J]. Jpn J Appl Phys, Part 2, 2000, 39: L555–L559.
 [7] Ando K, Saito H, Jin Z W, Fukumura T, Kawasaki M, Matsumoto Y, Koinuma H. Magneto-optical properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors[J]. J Appl Phys, 2001, 89: 7284–7286.
 [8] 张晓梅, 张跃, 顾有松, 齐俊杰, 黄运华, 刘娟. $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线的奇异磁学行为[J]. 科学通报, 2001, 50(21): 2431–24733.
 ZHANG Xiao-mei, ZHANG Yue, GU You-song, QI Jun-jie, HUANG Yun-hua, LIU Juan. Fantastic magnetic behavior of $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanowires[J]. Chinese Science Bulletin, 2001, 50(21): 2431–24733.
 [9] Roy V A L, Djuri A B, Liu H, Zhang X X, Leung Y H, et al. Magnetic properties of Mn doped ZnO tetrapod structures[J]. Appl Phys Lett, 2004, 84: 756–758.
 [10] Norton D P, Pearton S J, Hebard A F, et al. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO: Sn single crystals[J]. Appl Phys Lett, 2003, 82: 239–241.
 [11] Jung S W, An S J, Yi G C, Jung C U, Lee S I, Cho S. Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films[J]. Appl Phys Lett, 2002, 80: 4561–4563.
 [12] Chang Y Q, Wang D B, Luo X H, Xu X Y, Chen X H, et al. Synthesis, optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanowires via vapor phase growth[J]. Appl Phys Lett, 2003, 83: 4020–4022.
 [13] Schwartz D A, Kittilstved K R, Gamelin D R. Above room-temperature ferromagnetic Ni^{2+} -doped ZnO thin films prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85: 1395–1397.
 [14] Schwartz D A, Gamelin D R. A simple room-temperature preparation of colloidal ZnO quantum dots from homogenous polar aprotic solutions[J]. Proc SPIE Int Soc Opt Eng, 2003(1): 1–7.
 [15] Radovanovic P V, Gamelin D R. High-temperature ferromagnetism in Ni^{2+} -doped ZnO aggregates prepared from colloidal diluted magnetic semiconductor quantum dots[J]. Phys Rev Lett, 2003, 91: 157202/1–4.
 [16] Matsumoto Y, Murakami M, Shono T, et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide[J]. Science, 2001, 291: 854–856.
 [17] Radovanovic P V, Gamelin D R. Electronic absorption spectroscopy of cobalt ions in diluted magnetic semiconductor quantum dots[J]. J Am Chem Soc, 2001, 123: 12207–12214.

(编辑 陈爱华)