

# 高温高压合成 Co 掺杂 ZnO 基 DMS 及其磁性特征\*

张国煜 修向前<sup>†</sup> 张 荣 陶志阔 崔旭高 张佳辰 谢自力 徐小农 郑有焯

(南京大学物理系 光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

**摘要:** 采用高温高压方法将由溶胶-凝胶(Sol-gel)法制备的 Co 掺杂 ZnO 基稀磁半导体纳米颗粒置于 6GPa 压强和 1000℃ 环境中处理, 并研究其结构和磁学性质. XRD, XPS 以及 HRTEM 等结构测量和分析表明, 在掺杂浓度不高时,  $\text{Co}^{2+}$  离子被较好地掺杂到了 ZnO 晶格中, 没有第二相或者团簇存在; 而在中高浓度掺杂时, 有 CoO 相形成. SQUID 磁性测量显示, 样品具有室温铁磁性.

**关键词:** 高温高压; ZnO 稀磁半导体; Co 掺杂

**PACC:** 7280E

**中图分类号:** O47

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)06-1156-04

## 1 引言

掺杂过渡金属离子的氧化锌稀磁半导体(DMS)材料是下一代自旋存储器的候选材料之一, 是近几年研究的热点<sup>[1-3]</sup>. 自从 Dietl 等人<sup>[4]</sup> 从理论上预言了掺杂过渡金属的 ZnO 具有室温铁磁性以来, 为了实现具有高居里温度( $T_c$ )的 DMS 做了相当多的研究工作. 随着材料制备技术的发展, 金属有机物化学气相沉积(MOCVD)<sup>[5]</sup> 和分子束外延(MBE)<sup>[6]</sup> 等技术的运用, 使制备高质量单晶的 ZnO 薄膜成为可能. 已经有研究者声称制备了具有室温铁磁性的掺杂 ZnO 薄膜<sup>[7]</sup>.

尽管在磁性起源问题上仍存在着争议, 但寻求各种制备条件和手段来促进掺杂元素的替位, 是在 ZnO DMS 材料制备中始终都非常重要的问题. 一直以来, 制备 ZnO 材料的各种实验大都是在常压下进行的, 超高压下 ZnO 的性质也多是在理论计算方面予以研究<sup>[8]</sup>. 最近, 相关的实验报道了压力诱导的 ZnO 相变<sup>[9,10]</sup>, 但该研究仅对 ZnO 单质晶体结构的变化进行了讨论, 并未涉及高压对于掺杂效果的影响以及样品最终磁性的分析.

因此, 本文针对掺杂过渡元素 Co 的粉末 ZnO 做了高压、高温条件的处理, 并与通常条件下制备的样品对比, 研究了高压对样品的结构和磁性的影响.

## 2 实验

本文采用溶胶-凝胶(Sol-gel)法制备了一系列不同掺杂浓度的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  ( $x = 0.01, 0.05, 0.1$ ) 样品, 在 500℃ 下退火 0.5h<sup>[11]</sup>, 后将制得每种浓度的样品分为两份, 一部分保持原样, 另一部分则送至 JHY-II-6 × 12MN 型金刚六面顶压机中进行高温高压处理, 所

有样品均经过 1.5h 的加压加温使其所受压强达到 6GPa, 温度达 1000℃, 并且保压保温 1h, 最后自然卸压降温. 使用 X 射线衍射谱(XRD)和 X 射线光电子能谱(XPS)来表征样品的结构与价态等特性, 采用 quantum design 的 MPMSXL 超导量子干涉仪(SQUID)进行磁性测量.

## 3 结果与讨论

图 1 所示的 XRD 结果显示: 高压条件下, 随 Co 掺杂量的增大, 样品会出现 CoO 相; 而常压下制备的相对应的样品却未观察到 CoO 析出(图 1 内嵌图所示的为  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品的 XRD 图). 将 Co 掺杂量同为 10%

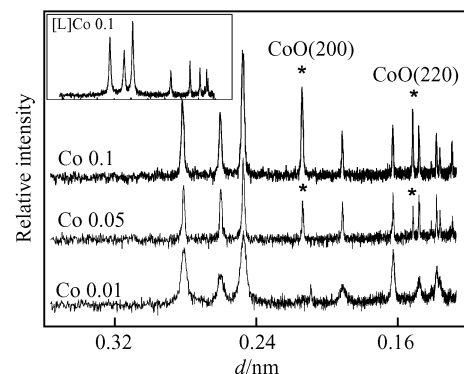


图 1 经高压条件处理的 3 个样品  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  和  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  的 XRD 对比图 \* 对应的峰是标志 CoO 晶体的特征峰, 内嵌图为常压制备系列样品中 Co 掺杂浓度最高的  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  图谱.

Fig.1 XRD pattern of the three high pressure treated samples  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ , (main frame), while the inset shows the XRD result of  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$ , which prepared under normal condition

\* 国家重点基础研究发展规划(批准号:2006CB604907), 国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA03A142, 2006AA03Z411) 和国家自然科学基金(批准号:60731160628, 60776001)资助项目

<sup>†</sup> 通信作者. Email: xqxu@mail.nju.edu.cn

2007-10-19 收到, 2008-01-11 定稿

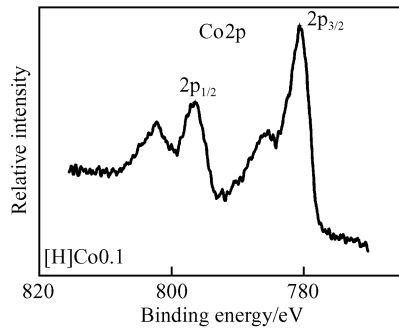
图 2 经高压处理的  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品  $\text{Co}2\text{p}$  的 XPS 谱

Fig.2 XPS spectrum of  $\text{Co}2\text{p}$  core level of  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  sample

的高压和常压环境下的两个样品的 3 个强峰与文献中相应数据比较<sup>[12,13]</sup>,可知(100),(002)和(101)3 个晶面族的晶面间距相比纯氧化锌都有所减小,这一方面是由于 Co 掺杂替代 Zn 位引起的;另一方面高压也可以引起晶面间距的减少.将高压样品与常压下对应样品的 XRD 数据比较,以  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  为例,若假定 Co 含量不随环境压强的变化而改变,则(101)晶面族的  $d$  值明显减小(由常压样品的 0.24768nm 减少到高压样品的 0.24741nm),而(100)和(002)晶面的  $d$  值却几乎没有变化.参照 ZnO 晶体结构可得,Zn—O 键在[101]方向上的密度较小,同时与(101)晶面夹角很小,在高压条件下(101)面间距可能会首先缩小.对高压样品进行 XRD 分析可知,随着 Co 含量的增加,CoO 峰的强度增强,这意味着高压使得样品中的 Co 析出,形成 CoO 相.

据文献报道<sup>[14~16]</sup>,Co 离子在 ZnO 中能够表现出不同的价态.我们用 X 射线光电子谱图来分析样品中 Co 的价态.所有测试数据都经过 C 1s 的校正.XPS 结果表明:在 3 种不同 Co 掺杂量的样品中,Co 元素皆处于 +2 价的亚钴离子态.图 2 所示为  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品的  $\text{Co}2\text{p}$  XPS 谱.其中两个特征峰值: $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$  对应的结合能分别为 780.65 和 796.4eV,这表明在样品中,Co 元素基本是以  $\text{Co}^{2+}$  形式存在的.

如图 3(a)所示, $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品的 O1s 峰可以分为 3 个不同的峰,分别位于 531.35, 530.25 和 529.1eV,表明样品中存在着 O—H, O—Zn 和 O—Co 键.对比不同 Co 掺杂浓度的样品,发现在 Co 掺杂量为 1%时,样品并没有对应 Co—O 键的峰存在,而在掺杂浓度达到 5%和 10%时,已经可以分辨出 Co—O 键的存在,这与 XRD 分析的结果相一致.与之不同的是,图 3(d)所示的常压  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品的 O1s 谱峰表明,即便是在 Co 掺杂量相对最大的样品中,仍未探测到 O—Co 键的存在.表明在通常条件下制备的样品中,Co 离子较好地替代了基体中的 Zn 离子.同时在 533eV 的位置出现了一个微弱的峰,应该是由于样品暴露在空气中而含有水分子, $\text{H}_2\text{O}$  中的 O 离子与普通 O—H 键结合能的不同而导致的.综合 XPS 的结果分析,可以进一步认为:高压条件使得掺杂浓度较高的样品中析出了 CoO 相.

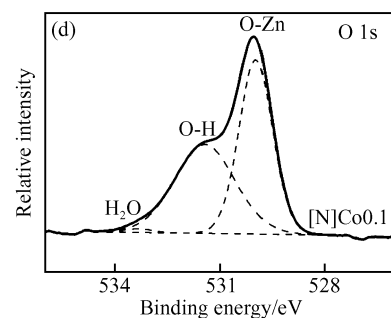
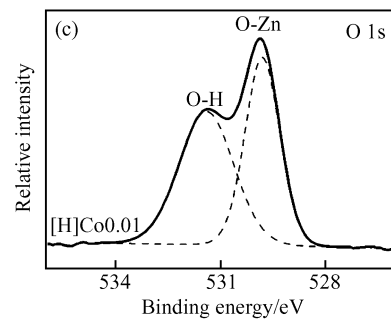
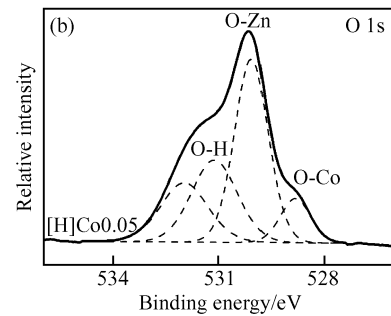
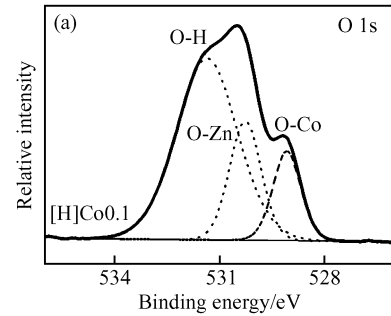


图 3 高压处理的 3 个样品  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$  (a),  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  (b), and  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  (c) 样品的 O1s XPS 谱;

Fig.3 O1s XPS spectra of  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$  (a),  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  (b) and  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  (c) samples, and O1s XPS spectrum of  $[\text{N}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  sample (d)

图 4(a)给出了高压样品的室温磁滞回线.经高压处理的一系列样品均具有明显的室温铁磁性.随着 Co 掺杂量增多,物质的磁性趋于增强.由上面结构分析已知,在 Co 名义掺杂浓度大于 5%时,会有反铁磁性的 CoO 相析出,因而会削弱样品的铁磁性.因此,未探测到 CoO 相析出的  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$  样品应该具有相对最强的铁磁性;但另一方面,随着 Co 掺杂量增加,使替位掺

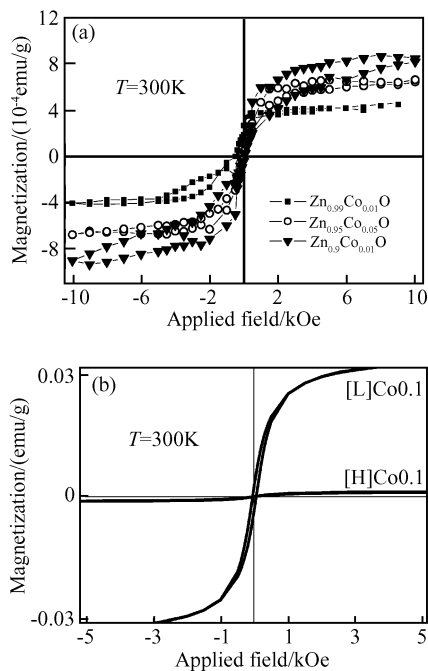


图 4 样品 SQUID 测量结果 (a) 高压处理的 3 个样品  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ ,  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  在 300K 的磁滞回线; (b) 高压处理和常压制备的  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  两样品的室温磁滞回线

Fig. 4 (a) Combines the magnetism results of  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ ,  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  and  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  under room temperature; (b) Describes the magnetic difference between  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  and  $[\text{N}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  under room temperature

杂的 Co 原子数量增加, 增强了样品的铁磁性, 尽管高压造成反铁磁性 CoO 相的析出, 两种对铁磁性贡献相反的因素相互竞争, 导致了样品的铁磁性随着 Co 掺杂浓度的增加而增加。

图 4 (b) 给出了在常压和高压条件下分别制备的  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品磁滞回线, 常压条件下制备的样品磁性要远强于高压环境下处理的样品: 前者饱和和磁化强度达到了  $0.034\text{emu/g}$ , 矫顽场为  $50\text{Oe}$ ; 而高压处理过的样品饱和磁化强度为  $0.0013\text{emu/g}$ . 主要原因可能是在高压条件下样品中生成了 CoO, 这种反铁磁性的物质明显地削弱了样品本身的铁磁性, 使样品整体铁磁性变弱。

由高压条件下制备的  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品的选区高分辨透射电镜图像 (见图 5) 可以看出, 样品为单相结构, 并未探测到 Co 以及 CoO 第二相存在. 此样品的铁磁性并没有因 CoO 的生成而消失, 且结合前面的结构测试表明, 并无 Co 的金属相以及其他具有铁磁性的相产生. 因此可以推断, 样品铁磁性来源于替代  $\text{Zn}^{2+}$  的掺杂 Co 离子之间的交换相互作用, 并且交换相互作用导致的铁磁性是比较强的, 可以克服 CoO 反铁磁物质的干扰, 使样品整体表现出室温铁磁性。

## 4 结论

研究了高压高温条件对 Co 掺杂 ZnO 材料的结构和磁学性质的影响. XRD 和 XPS 结构分析表明, 6GPa 高压对于低掺杂浓度样品如  $\text{Zn}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}$ , 并未有明

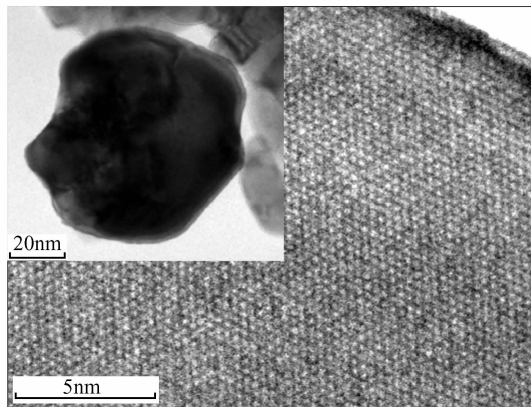


图 5  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  样品的高分辨电镜图像和形貌相 (内嵌图)  
Fig. 5 Mainframe shows the HRTEM image of  $[\text{H}]\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  sample. Inset TEM image is the figure of this sample.

的影响, 只是比常压下制备的同浓度样品具有更小的晶面间距; 对于高掺杂浓度样品, 高压容易导致样品中析出 CoO 相. 磁性测量结果, 证实了析出的反铁磁性 CoO 削弱了样品的铁磁性. 但随着 Co 掺杂量的增加, 虽然析出了 CoO, 但样品的磁性还是增强的. 因此, 我们认为室温铁磁性主要来源于掺杂的  $\text{Co}^{2+}$  离子替代了  $\text{Zn}^{2+}$  的位置而产生的基于交换相互作用的铁磁耦合。

## 参考文献

- [1] Fukumura T, Toyosaki H, Yamada Y. Magnetic oxide semiconductors. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: S103
- [2] Prellier W, Fouchet A, Mercey B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. *Condens Matter*, 2003, 15: R1583
- [3] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent advances in processing of ZnO. *J Vac Sci Technol B*, 2004, 22: 932
- [4] Dietl H O, Matsukura F, Cibert J, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287: 1019
- [5] Honga J, Wu R Q. Magnetic ordering and X-ray magnetic circular dichroism of Co doped ZnO. *J Appl Phys*, 2005, 97: 63911
- [6] Jung S W, An S J, Yi G C, et al. Ferromagnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  epitaxial thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80: 4561
- [7] Tuan A C, Bryan J D, Pakhamov A B, et al. Epitaxial growth and properties of cobalt-doped ZnO on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  single-crystal substrates. *Phys Rev B*, 2004, 70: 054424
- [8] Kumar R S, Cornelius A L, Nicol M F. Structure of nanocrystalline ZnO up to 85GPa. *Current Applied Physics*, 2007, 7: 2
- [9] Amrani B, Chiboub I, Hiadsi S. Structural and electronic properties of ZnO under high pressures. *Solid State Commun*, 2006, 137: 395
- [10] Wu Xiang, Wua Ziyu, Guo Lin. Pressure-induced phase transformation in controlled shape ZnO nanorods. *Solid State Commun*, 2005, 135: 780
- [11] Xiu X Q, Li B B, Zhang R, et al. Properties of Ni-doped ZnO DMSs. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2007, 28 (suppl): 145 (in Chinese) [修向前, 李斌斌, 张荣, 等. Ni 掺杂 ZnO 基稀磁半导体的性质. 半导体学报, 2007, 28 (增刊): 145]
- [12] Belghazi Y, Schmerber G, Colis S, et al. Extrinsic origin of ferromagnetism in ZnO and  $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}$  magnetic semiconductor films prepared by sol-gel technique. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 122504

- [13] Decremps F, Datchi F, Saitta A M, et al. Local structure of condensed zinc oxide. *Phys Rev B*, 2003 68:104101
- [14] Zheng R K, Liu H, Zhang X X, et al. Exchange bias and the origin of magnetism in Mn-doped ZnO tetrapods. *Appl Phys Lett*, 2004, 85:2589
- [15] Yan S S, Ren C, Mei L M, et al. Ferromagnetism and magnetoresistance of Co-ZnO inhomogeneous magnetic semiconductors. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:2376
- [16] Yoo Y Z, Fukumura T, Jin Z, et al. ZnO—CoO solid solution thin films. *J Appl Phys*, 2001, 90:4246

## High-Pressure and Temperature Synthesized Co-Doped ZnO Based DMSs\*

Zhang Guoyu, Xiu Xiangqian<sup>†</sup>, Zhang Rong, Tao Zhikuo, Cui Xugao, Zhang Jiachen, Xie Zili, Xu Xiaonong, and Zheng Youdou

(Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**Abstract:** High-pressure and high-temperature are used to treat a series of Co doped ZnO samples synthesized by Sol-gel method. Structure and composition analyses suggest that CoO is formed after increasing the Co concentration under the high-pressure condition. The results of magnetism measurements by SQUID show that all the samples have room-temperature ferromagnetism and the ferromagnetism increases as the Co doping concentration increases, despite the formation of antiferromagnetic CoO under the high pressure condition. Thus, we argue that the ferromagnetism of ZnCoO is intrinsic.

**Key words:** high-pressure; high-temperature; ZnO DMS; Co doping

**PACC:** 7280E

**Article ID:** 0253-4177(2008)06-1156-04

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB604907), the National High Technology Research and Development Program of China (Nos. 2006AA03A142, 2006AA03Z411), and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60731160628, 60776001)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: xqxiu@mail.nju.edu.cn

Received 19 October 2007, revised manuscript received 11 January 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics