

Ni 掺杂 ZnO 基稀磁半导体的性质*

修向前[†] 李斌斌 张 荣 陈 琳 谢自力 韩 平 施 毅 郑有料

(南京大学物理系 光电信息材料重点实验室, 南京 210093)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了具有高温铁磁性的 Ni 掺杂 ZnO DMS 粉末. 研究表明, 当掺杂浓度小于 5% 时, 样品中没有第二相. 微观结构和磁学性质研究认为, 样品中存在的结构有: 主要的铁磁性的 (Zn, Ni)O, 一些顺磁性的孤立 Ni 原子, 以及可能存在微量的 Ni 团簇. 而样品的宏观铁磁性主要来源于具有铁磁性的 (Zn, Ni)O 结构, 居里温度约为 650K.

关键词: 溶胶-凝胶法; ZnO; 稀磁半导体

PACC: 8140

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0145-04

1 前言

稀磁半导体(diluted magnetic semiconductor, DMS), 是指 II-VI, III-V 族化合物中, 由磁性过渡金属离子或稀土金属离子部分代替非磁性阳离子所形成的一类新型半导体材料. DMS 材料具有一系列新的物理现象, 如可以通过改变组分使材料的能隙和晶格常数发生变化; 具有极大的塞曼分裂和 g 因子, 以及具有巨磁阻, 巨磁法拉第效应等^[1]. 稀磁半导体的晶体结构与化学键结合能能与现有的电子器件中的半导体材料相匹配, 在居里温度以下, 其能带的塞曼分裂可以产生大的自旋极化, 因此可以作为自旋电子器件中提供自旋极化的载流子源. 为了满足实际应用要求, 研究出居里温度高于室温的 DMS 材料是目前相当重要的研究课题.

Dietl 等人^[2,3] 通过理论研究, 预言了 GaN 基和 ZnO 基的 DMS 材料, 具有高于室温的居里温度和较强的铁磁性. 和 GaN 基 DMS 相比, ZnO 基 DMS 具有更大的优势, 因为过渡金属原子在 ZnO 中都具有很高的溶解度. 同时, ZnO 作为一种宽带隙半导体材料, 有着很大的激子结合能 (60meV), 是一种非常有前途的光电子器件的衬底. 这使得过渡金属元素掺杂的 ZnO 成为一种新型 DMS 材料, 因而引起了人们的极大兴趣.

关于各种过渡金属 (Mn, Co, Fe 等) 掺杂 ZnO 基 DMS 材料的研究已经有了很多的报道^[4,5]. 但有关 Ni 掺杂 ZnO 的研究报道甚少, Ni 掺杂 ZnO 基

DMS 磁性的起源尚不清楚. 本文采用溶胶-凝胶法制备了具有高温铁磁性的 Ni 掺杂 ZnO 基 DMS 粉末, 详细研究了 Ni 掺杂 ZnO 粉末的结构和磁学性质, 从实验和理论上分析并讨论了铁磁性的起源.

2 实验

将一定量的醋酸锌与乙酸镍的混合物溶于无水乙醇中, 室温下用磁力搅拌器搅拌, 同时逐滴加入少量乳酸, 搅拌 2h 后得到均匀透明的溶胶. 在一定温度水浴中加热数小时, 之后在烘箱中烘干, 研磨成粉末后在 550℃ 下退火 0.5h, 研磨后即得到 Ni 掺杂 ZnO 的粉末样品. 样品名义掺杂浓度分别为 1%, 2%, 5%, 10% 和 20%.

利用 X 射线衍射 (XRD), X 射线精细吸收结构 (EXAFS), 高分辨透射电镜 (HRTEM), 扫描电子显微镜 (SEM), 喇曼光谱分析 (Raman), 超导量子干涉仪 (SQUID) 等测量手段对样品的微观结构和磁学性质等进行了系统地研究.

3 结果与讨论

图 1 是不同掺杂浓度下 ZnO 粉末的 XRD 图谱, 分别为 1%, 2%, 5%, 10%, 20% Ni 掺杂和未掺杂 ZnO 样品. 所有的样品都具有纤锌矿 ZnO 结构. 对于掺杂浓度低于 5% 的样品, XRD 图谱中未发现第二相, 而且掺杂没有改变 ZnO 结构. 但在高浓度样品中 (>10%), 还出现了杂质峰, 对应于 NiO 或

* 国家自然科学基金(批准号: 60390072, 60476030), 教育部重大项目(批准号: 10416), 江苏省自然科学基金(批准号: BK2005210)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050284004)资助项目

[†] 通信作者. Email: xqxu@nju.edu.cn

2007-01-04 收到, 2007-01-13 定稿

Zn_{0.1}Ni_{0.9}O 相. 由 Scherer 经验公式计算样品颗粒大小在 20nm 左右.

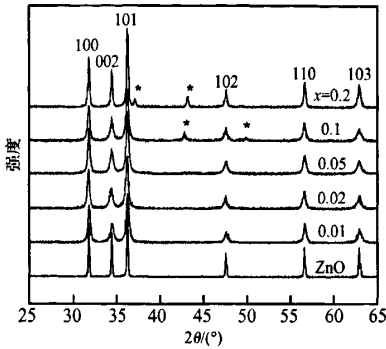


图 1 Ni 掺杂 ZnO 样品的 XRD 谱
Fig.1 XRD spectra of Ni-doped ZnO

图 2 为不同浓度 Ni 掺杂 ZnO 粉末 ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.05) 的 Raman 光谱. 对于 ZnO ($x = 0$) 样品, 具有 7 个明显的 Raman 峰. 根据 Rueter 等人结果^[6], 524 和 650cm^{-1} 分别对应于 Zn-C 和 Zn-CH₂ 等振动模式, 这是由于样品中残留了一些 C, 在 XPS 和 SEM 能谱分析中都证实有部分 C 存在. Ni 掺杂 ZnO 样品具有与 ZnO 类似的喇曼光谱, 但在 550cm^{-1} 左右多了一个宽峰. 由于制备方法相同, 在 Ni 掺杂样品中, 也应同样存在由 C 引起的 524 和 578cm^{-1} 峰, 因而宽峰拟和后可以分成 $523, 548$ 和 574cm^{-1} 三个峰, 如图 2 所示. 除了 C 引起的振动模式外, 出现一个 548cm^{-1} 新峰. 利用振动模式的经验公式计算得出: Ni 掺杂 ZnO 后, 由 Ni-O 引起的振动模式为 547cm^{-1} . 因此 548cm^{-1} 是由于 Ni 掺杂引起的振动模式. Ni 掺杂 ZnO 样品的振动模式都向低频端移动 $2\sim 3\text{cm}^{-1}$, 可能与 Ni 掺杂后导致样品中存在的应力或缺陷等有关.

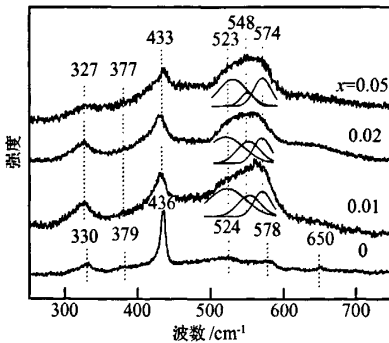


图 2 Ni 掺杂 ZnO 样品的喇曼光谱
Fig.2 Raman spectra of Ni-doped ZnO

2% Ni 掺杂 ZnO 的低倍 TEM (未给出) 显示纳米颗粒大都具有类似于椭圆形的形貌, 颗粒尺寸大约 $20\sim 30\text{nm}$, 这与 XRD 的结果相一致. 图 3 (a) 是 Ni 掺杂 ZnO 样品的高分辨透射电镜照片, 可以看到完整的原子排列, 不同的区域观察没有发现缺陷或者位错等存在, 两个相邻的 (110) 面的距离是 0.28nm , 与未掺杂的 ZnO^[7] 的一致. 这说明 2% Ni 掺杂 ZnO 具有单相结构. 图 3 (b) 是该样品的选区电子衍射花样 (SAED), 可以看到衍射花样具有六次对称轴, 相邻角度大约为 60° , 说明样品具有纤锌矿结构, 并且电子束方向是平行于 [0001] 方向. 扫描电镜的能谱分析表明 2% Ni 掺杂 ZnO 样品中 Ni 的实际浓度只有 $0.48\%\sim 0.67\%$, 远远小于名义浓度 2%. 不同区域的浓度差异不大, 说明样品中 Ni 的分布是均匀的.

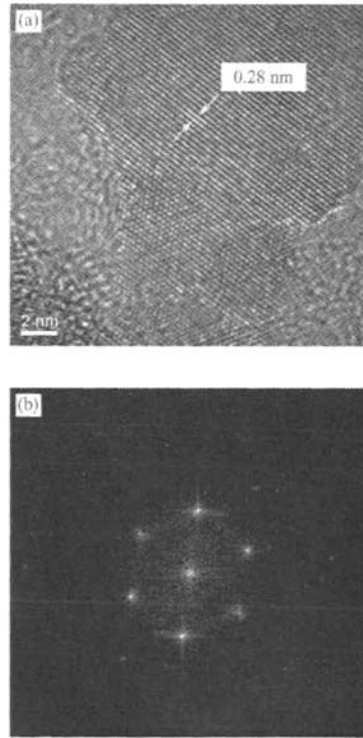


图 3 2% Ni 掺杂 ZnO 样品的 TEM 照片 (a) 高分辨 TEM 照片; (b) 选区电子衍射花样
Fig.3 HRTEM images (a) and corresponding SAED (b) of the 2% Ni-doped ZnO powders

EXAFS 数据表明^[8], 当 Ni 掺杂浓度小于 5% 情况下, 样品中掺杂的 Ni 基本取代了 Zn 的位置, 形成了 Zn_{1-x}Ni_xO 的单相结构. 在高掺杂浓度下, 样品中出现了第二相, EXAFS 分析表明其局域结构更接近于 Zn_{0.1}Ni_{0.9}O 结构, 而不是 NiO 结构.

磁性测量采用美国 Quantum Design 公司生产的 SQUID 设备进行,外加磁场都是 100Oe. 测试样品浓度分别为 1%, 2% 和 5%. 所有样品在室温下都有明显的磁滞回线(图 4(b)), 矫顽力在 80~150Oe, 样品具有高温铁磁性, 2% Ni 掺杂 ZnO 样品居里温度是 650K 左右. 样品中 Ni 原子磁矩只有 $0.05\mu_{\text{B}}/\text{Ni}$.

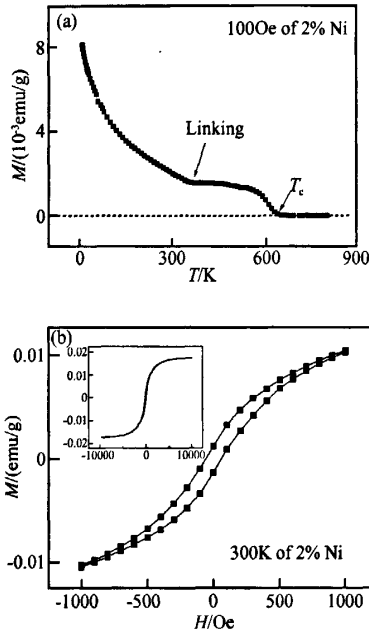


图 4 2% Ni 掺杂 ZnO 样品 $M-T$ 曲线 (a) 和室温磁滞回线 (b)

Fig. 4 Temperature versus magnetization curves (a) in the field of 100Oe and hysteresis loops (b) of the 2% Ni-doped ZnO powders

从整个 $M-T$ 曲线 (5~800K) 看, 高温阶段的 $M-T$ 曲线是一种典型的 III-V 族和 II-VI 族铁磁性的 DMS^[9,10] 所具有的曲线形状; 低温阶段的 $M-T$ 曲线是类顺磁性形状, 有人认为出现这种 $M-T$ 曲线, 说明样品是顺磁性, 或者存在纳米颗粒等^[11,12]. 但是, 也有文献报道^[13,14] 的 DMS 材料具有单相结构, 而样品 $M-T$ 曲线也是类顺磁性, 并且样品具有很好的磁滞回线(铁磁性).

2% Ni 掺杂 ZnO 样品中可能存在的结构有: 铁磁性 (Zn, Ni)O 结构, NiO, Ni 团簇(有相互作用的 Ni 原子团簇), 孤立无相互作用的 Ni 原子. 首先, NiO 具有反铁磁性, 其奈尔温度为 523K. 而我们样品具有的居里温度为 650K, 远高于 NiO 的奈尔温度, 再加上非常微量的含量, 它对样品磁性的贡献完全可以忽略. 其次 Ni 团簇具有铁磁性, 金属 Ni 的居里温度是 627K, 由于其居里温度和样品的居里温度差距不大, 它可能对样品的磁性有贡献. 对样品

Block 温度的分析表明, 要产生如此强的铁磁性, Ni 团簇的尺寸需达到 14nm. 但对样品的微观研究如 TEM 和 EXAFS, 却没有发现 Ni 团簇的存在. 再次是孤立 Ni 原子, 对 2% 掺杂样品的零场冷却 (ZFC) 测试和原子磁矩的分析表明, 样品中存在着很多孤立的 Ni 原子, 它们相互间没有作用对铁磁性没有贡献, 表现为顺磁性. 最后是 (Zn, Ni)O 结构具有铁磁性. 综合前面的分析, 样品的宏观铁磁性主要来源于具有铁磁性的 (Zn, Ni)O 纳米结构.

4 结论

采用溶胶-凝胶法制备了具有高温铁磁性 Ni 掺杂 ZnO 的 DMS 粉末. 研究表明, 当掺杂浓度小于 5% 时, 样品中没有第二相. 微观结构和磁学性质研究表明, 样品中存在的结构有: 主要的铁磁性的 (Zn, Ni)O, 一些顺磁性的孤立 Ni 原子, 以及可能存在微量的 Ni 团簇. 而样品的宏观铁磁性主要来源于具有铁磁性的 (Zn, Ni)O 结构, 居里温度约为 650K.

参考文献

- [1] Munkata H, Ohno H, Von Molnar S, et al. Diluted magnetic III-V semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1989, 63: 1849
- [2] Dietl T. Ferromagnetic interactions in doped semiconductors and their nanostructures (invited). *J Appl Phys*, 2001, 89: 7437
- [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287: 1019
- [4] Qiu D J, Wu H Z, Feng A M, et al. Annealing effects on the microstructure and photoluminescence properties of Ni-doped ZnO films. *Appl Surf Sci*, 2004, 222(1~4): 263
- [5] Sato K, Katayama-Yoshida H. Stabilization of ferromagnetic states by electron doping in Fe^- , Co^- or Ni-doped ZnO. *Jpn J Appl Phys, Part 2*, 2001, 40(4A): L334
- [6] Ructer M A, Vohs J M. Surface reactions in the decomposition of dimethylzinc on Si(100)- 2×1 . *J Vac Sci Technol A*, 1991, 9: 2916
- [7] Sharma P, Gupta A, Rao K V, et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nature Materials*, 2003, 2: 6673
- [8] Li B B, Xiu X Q, Zhang R, et al. Analysis of local structures around Ni atoms doped in ZnO-based diluted magnetic semiconductors by fluorescence EXAFS. *Chinese Physics Letters*, 2006, 23(4): 907
- [9] Ohno H, Shen A, Matsukura F, et al. (Ga, Mn)As, a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 363
- [10] Roy V A L, Djurišić A B, Liu H, et al. Magnetic properties of Mn doped ZnO tetrapod structures. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 756
- [11] Theodoropoulou N, Hebard A F, Overberg M E, et al. Magnetic and structural properties of Mn-implanted GaN. *Appl*

- Phys Lett, 2001, 78:3475
- [12] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, et al. Study of diluted magnetic semiconductor, Co-doped ZnO. Appl Phys Lett, 2002, 81: 4020
- [13] Lee J S, Lim J D, Khim Z G, et al. Magnetic and structural properties of Co, Cr, V ion-implanted GaN. J Appl Phys, 2003, 93:4512
- [14] Shon Y, Kwon Y H, Park Y S, et al. Ferromagnetic behavior of p-type GaN epilayer implanted with Fe⁺ ions. J Appl Phys, 2004, 95:761

Property of Ni-Doped ZnO-Based DMSs*

Xiu Xiangqian[†], Li Binbin, Zhang Rong, Chen Lin, Xie Zili, Han Ping,
Shi Yi, and Zheng Youdou

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

Abstract: Ni-doped ZnO diluted magnetic semiconductors with high-temperature ferromagnetism has been prepared by sol-gel methods. There is no second phase in the powder while the concentration is lower than 5%. The analysis of microstructure and magnetic properties indicated that the ferromagnetism originated from the uniform ZnO : Ni and the curie temperature is about 650K.

Key words: sol-gel method; zinc oxide; diluted magnetic semiconductors

PACC: 8140

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0145-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 60390072, 60476030), the Great Funds of Ministry of Education of China (No. 10416), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2005210), and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (No. 20050284004)

[†] Corresponding author. Email: xqx@nju.edu.cn

Received 4 January 2007, revised manuscript received 13 January 2007