

Mn 掺杂 ZnO 纳米线的制备及其磁学性能*

常永勤^{1,†} 俞大鹏² 龙毅¹

(1 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

(2 北京大学物理学院, 北京 100871)

摘要: 采用气相沉积方法在 ZnO 纳米线中实现了磁性元素的原位掺杂, 获得大量高结晶质量的 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线. X 射线衍射、光电子能谱和透射电镜结果表明, Mn 确实固溶入 ZnO 中而没有形成杂质相. 采用超导量子干涉仪研究了 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线的磁学性能, 发现其铁磁性与 Mn 的掺杂含量有关.

关键词: ZnO; 掺杂; 铁磁性; CVD

PACC: 7550P; 6146; 6150J

中图分类号: TN304.2*1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0296-04

1 引言

自旋电子学是近年来发展起来的一个新的研究领域, 利用它制造的新型器件由于电子的电荷和自旋特性可同时运作而实现信息存贮和信息处理的同时进行, 与传统的半导体器件相比, 具有非易失性, 提高数据处理速度和增加集成密度等优点^[1]. 尤其是量子计算的前景带来了数据存贮和处理速度大幅提升的可能性. 稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductor, DMS) 成功地实现了半导体与磁性材料的结合, 是研究自旋电子学的理想体系, 可望广泛应用于未来的自旋电子学器件, 因而备受科技界和工业界的关注^[2,3]. 近年来, 宽禁带稀磁氧化物半导体引起了人们极大的研究兴趣. 2000 年, Dietl 等人^[4]在 Science 上发表文章报道了他们采用 Zener 模型预测出 p 型氧化物半导体 ZnO 中掺入 5% Mn 后具有铁磁性, 且其居里温度高于室温. 这是极为重要的发现, 因为只有材料的居里温度高于室温, 自旋电子学器件才得以在室温下应用, 从而为器件的实用化走出了决定性的一步. 以前 ZnO 基 DMS 的研究主要集中在体材料和薄膜上^[5~7], 关于 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米材料方面的报道则很少. 已有文献报道采用离子注入的方法在 ZnO 纳米带中进行磁性掺杂, 但容易引入大量的缺陷和应力^[8]; 也有文献报道采用将 ZnO 纳米结构在磁性气氛中退火实现掺杂, 但这样明显破坏了材料的原有形貌^[9]. 本文采用气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法制备出大量直径均一、表面光滑、结晶质量高的

$Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线, 并对其磁学性能进行深入的研究和探讨, 这不仅丰富了低维稀磁半导体的理论内容, 也为未来自旋电子器件设计开拓了新的思路, 因而具有重要的研究价值和深远的应用前景.

2 实验

本文采用 CVD 方法将磁性元素 Mn 掺入 ZnO 纳米线, 通过调整合成温度、组元化学配比和气氛压强获得 A, B, C 三组 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 样品, 对应 Mn 的含量 x 分别为 0, 0.06, 0.13. 本实验中采用扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 分析产物的形貌; 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定产物的结构; 采用光电子能谱 (XPS) 确定产物的组分和价态; 采用超导量子干涉仪 (SQUID) 测量产物的磁学性能.

3 结果与讨论

三个样品典型的 SEM 形貌如图 1 所示, 产物均为纳米线, 直径分布在 20~100nm 范围内, 平均直径为 70nm. 长度约为几微米, 纳米线表面光滑而且比较直. 采用 XRD 分析产物的结构, 结果如图 2 所示. 图中出现的衍射峰均可以由 ZnO 纤维锌矿结构解释, 没有观察到其他杂质如 Mn 或其氧化物的衍射峰, 表明磁性元素 Mn 固溶入 ZnO 晶格结构中, 并没有形成第二相. 由图 2 还可以看出, ZnO 中掺入 Mn 后, 其衍射峰随着 Mn 含量的增加逐渐向小角度方向移动. 这是由于 Mn 的离子半径比 Zn 的大, Mn 取代 Zn 的位置后, 晶面间距 d 增大, 根据

* 国家自然科学基金 (批准号: 50502005, 50025206, 60071014, 20151002) 和北京市自然科学基金 (批准号: 1062008) 资助项目

† 通信作者. Email: yqchang@mater.ustb.edu.cn

2006-12-15 收到

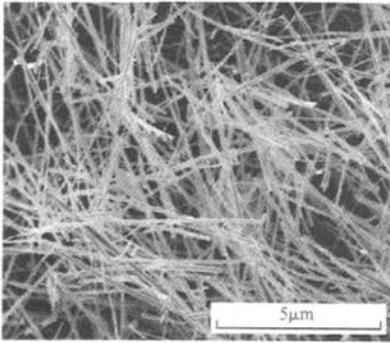


图1 产物的 SEM 图谱

Fig.1 SEM image of the products

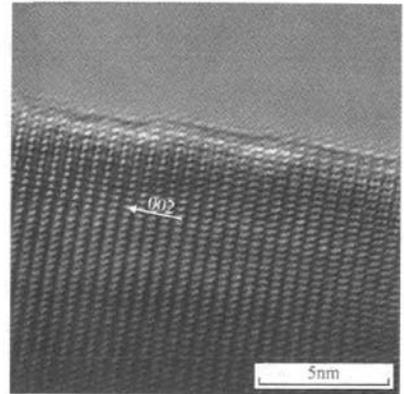


图3 Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线的 TEM 图谱

Fig.3 TEM image of Zn_{1-x}Mn_xO nanowires

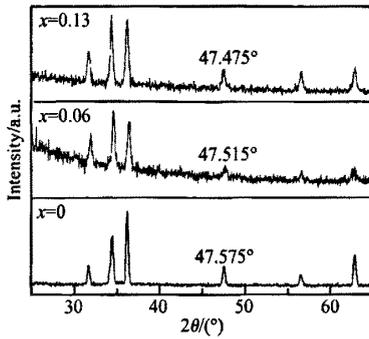


图2 掺杂和未掺杂的 ZnO 纳米线的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of doped and undoped ZnO nanowires

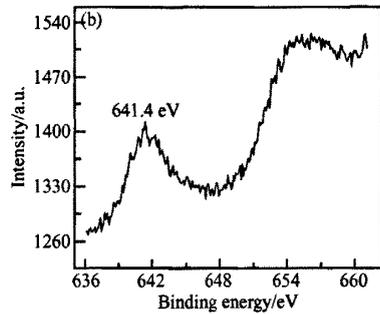
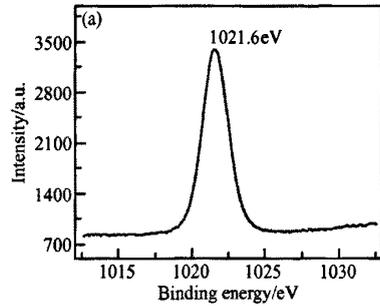


图4 Zn_{1-x}Mn_xO(x=0.13) 纳米线中 Zn2p (a) 和 Mn2p(b) 的光电子能谱

Fig.4 XPS spectroscopy of Zn_{1-x}Mn_xO(x=0.13) nanowires (a) Zn2p; (b) Mn2p

布拉格公式 $2d\sin\theta = \lambda$, λ 为常数, d 值增大时 θ 减小. 因而随着 Mn 的掺入, 晶格常数会逐渐增大, θ 相应地逐渐减小. 这也说明磁性元素 Mn 确实掺入 ZnO 中而并没有形成第二相. 采用高分辨 TEM 进一步表征产物的显微结构, 发现 Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线为单晶, 结晶质量非常高, 没有孪晶、夹杂相等缺陷存在 (见图 3). 由晶面间距可以确定出, Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线沿着 (002) 方向生长 (见图 3 中箭头所示). 采用 XPS 分析了 Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线中元素的价态和组分, 结果如图 4 所示. Zn2p 的 XPS 峰位于约 1021.6eV 处 (见图 4(a)), 对应于 ZnO. Mn 的 XPS 峰为 641.4eV, 对应于 MnO (见图 4(b)), 由此可得出 Mn 的价态为 +2. 没有发现其他价态的 Mn 的氧化物存在, 这表明产物纯度非常高而且只有 Zn_{1-x}Mn_xO 构成.

本文采用 SQUID 测量了不同 Mn 含量的 Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线的磁学性能, 发现 Mn 含量比较低时, Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线表现出顺磁行为. 当 Mn 的掺杂含量比较高时 ($x=0.13$), 磁滞回线表现出明显的铁磁性, 其剩余磁化强度 M_r 和矫顽磁场 H_c .

分别达到 1.47emu/g 和 385.50e (见图 5(a)). 这说明 ZnO 中 Mn 的掺杂含量比较高时, 容易形成铁磁性. 为了进一步研究 Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线的磁学性能, 我们对 Mn 掺杂含量 $x=0.13$ 的 Zn_{1-x}Mn_xO 纳米线在 50~500Oe 的条件下测量了场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 曲线, 发现 ZFC 和 FC 曲线表现出明显的不同 (图 5(b)), ZFC 曲线中出现一个凸起 (图中 A 处), 显示出铁磁性. 随着外加场强的增大, 突

起逐渐向低温方向移动.而且随着场强的逐渐增加,ZFC和FC的重合点(图中B处)也逐渐向高温方向移动.

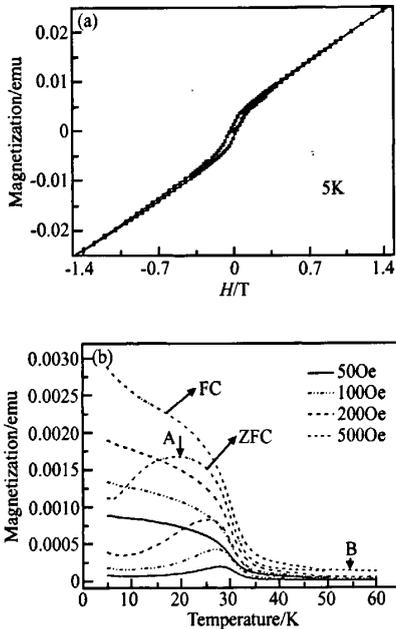


图5 $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.13$)的磁滞回线(a)和ZFC-FC曲线(b)

Fig.5 Hysteresis loop curve (a) and ZFC-FC curves (b) of $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.13$) nanowires

$Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线中可能出现的杂质相有 Mn, MnO, MnO_2 , Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$, 除了 MnO 和 MnO_2 为反铁磁性物质外,其余均为铁磁性物质.但是在我们的实验中,XRD,XPS 结果表明产物为 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线,采用高分辨扫描电镜也没有观察到 Mn 及其氧化物的杂质相.以上结果表明, $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线的铁磁性并不是由于杂质相的存在,而确实是由于 Mn 掺入 ZnO 晶格中引起的,而且 ZnO 中的铁磁性与 Mn 的掺杂含量有关.

尽管理论已经预测出 p 型 ZnO 中掺杂 Mn 可以获得高于室温的居里温度^[4],但不同的实验条件得出的结果并不相同^[5,10~12],目前已经在 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜中获得高于室温的铁磁性^[12],在 $ZnMnO:Sn$ 薄膜中也获得接近室温的居里温度^[13],但是 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 中铁磁性的起源并不是很清楚.III-V 基 DMS 铁磁性的起源据认为是由于 Mn^{2+} 的掺杂引入了空穴,磁性粒子与 III 族的阳离子相互作用导致了铁磁性的出现.有观点认为 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 中的铁磁性类似于 III-V 族中的双交换作用,但是在 ZnO 中, Mn^{2+} 替代 Zn^{2+} 为等价

换,并不会增加载流子,而且也并不能解释 $ZnMnO:Sn$ 中出现铁磁性^[13]的原因.还有一种观点认为,铁磁性的出现可能是由于原子量级铁磁性杂质的存在,由于颗粒太小,采用目前的探测方法并不能探测出来^[14].因而关于 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 中铁磁性的起源需要进一步的探讨.

4 结论

采用 CVD 原位掺杂的方法将磁性元素 Mn 掺杂入 ZnO.该方法制备温度低,获得的 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线为单晶,结晶质量非常高,表面光滑而且比较直,平均直径约为 70 nm.纳米线沿着(002)方向生长.其中 Mn 的掺杂含量可以通过调整合成温度、组元化学配比和气氛压强来控制.XRD,XPS 和 HR-TEM 结果表明,Mn 确实固溶入 ZnO 的晶格中而非形成第二相.采用 SQUID 研究了 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线的磁学性能,发现较高 Mn 掺杂浓度的 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米线显示出铁磁性,表明铁磁性与 Mn 的掺杂含量有关.

参考文献

- [1] Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, et al. Spintronics, a spin-based electronics vision for the future. *Science*, 2001, 294, 1488
- [2] Ohno Y, Young D K, Beschoten B, et al. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 1999, 402, 790
- [3] Priour D J, Hwang E H, Das S S. Disordered RKKY lattice mean field theory for ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2004, 92, 117201
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blend magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287, 1019
- [5] Fukumura T, Jin Z W, Kawasaki M, et al. Magnetic properties of Mn-doped ZnO. *Appl Phys Lett*, 2001, 78, 958
- [6] Han S J, Jang T H, Kim Y B, et al. Magnetism in Mn-doped ZnO bulk samples prepared by solid state reaction. *Appl Phys Lett*, 2003, 83, 920
- [7] Nguyen H H, Brize V, Sakai J. Mn-doped ZnO and (Mn, Cu)-doped ZnO thin films; does the Cu doping indeed play a key role in tuning the ferromagnetism. *Appl Phys Lett*, 2005, 86, 82505-1
- [8] Ronning C, Gao P X, Ding Y, et al. Manganese-doped ZnO nanobelts for spintronics. *Appl Phys Lett*, 2004, 84, 783
- [9] Roy V A, Djurisic A B, Liu X X, et al. Magnetic properties of Mn doped ZnO tetrapod structures. *Appl Phys Lett*, 2004, 84, 756
- [10] Jung S W, An S J, Yi G C, et al. Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films. *Appl Phys Lett*, 2002, 80, 4561
- [11] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl Phys Lett*, 2001, 79, 988
- [12] Parmanand S, Amita G, Rao K V, et al. Ferromagnetism a-

- bove room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO. *Nature Materials*, 2003, 2: 673
- [13] Norton D P, Pearton S J, Hebard A F, et al. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO: Sn single crystals. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 239
- [14] Schilfgaard M V, Myrasov O N. Anomalous exchange interactions in III-V diluted magnetic semiconductors. *Phys Rev B*, 2001, 63: 233205

Fabrication and Magnetic Property of Mn Doped ZnO Nanowires*

Chang Yongqin^{1,†}, Yu Dapeng², and Long Yi¹

(1 *School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(2 *Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract: Diluted magnetic semiconductor is an ideal system for the research of spintronics. In the present work, high crystal quality $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanowires were synthesized via an in situ doped method. The content of manganese can be controlled by adjusting the growth condition. The XRD, XPS and HRTEM results exhibit that Mn ions indeed doped into ZnO lattices. The magnetic measurements show that the magnetic property of $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanowires relates to the content of Mn.

Key words: ZnO; doped; ferromagnetism; CVD

PACC: 7550P; 6146; 6150J

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0296-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50502005, 50025206, 60071014, 20151002) and the Natural Science Foundation of Beijing (No. 1062008)

† Corresponding author. Email: yqchang@mater.ustb.edu.cn

Received 15 December 2006