

# Cu 掺杂 ZnO 纳米结构的室温铁磁性研究\*

刘惠莲<sup>1,2,3</sup> 杨景海<sup>1,3,†</sup> 张永军<sup>3</sup> 王雅新<sup>3</sup> 魏茂斌<sup>3</sup> 赵立有<sup>3</sup>

(1 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所 激发态重点实验室, 长春 130033)

(2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(3 吉林师范大学物理学院, 四平 136000)

**摘要:** 采用柠檬酸盐法合成了一系列  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 纳米粒子, XRD 结果表明  $Zn_{1-x}Cu_xO$  样品为单一的 ZnO 纤锌矿结构. 磁性测试结果表明  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 在室温下表现为铁磁性. XRD, TEM 与 XPS 的测试结果表明, 样品中没有具有铁磁性的第二相出现. 经分析  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的铁磁性是 Cu 掺杂 ZnO 纳米结构的本质特征.

**关键词:** 稀磁半导体; Cu 掺杂 ZnO; 铁磁性

**PACC:** 7550P; 7550D

**中图分类号:** O482.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2008)11-2256-04

## 1 引言

稀磁半导体(DSM)能利用电子的电荷特性和自旋特性,即兼具磁性材料和半导体材料的双重特性,将磁性材料的信息存储功能与半导体的信息处理两者融合在一起,具有优异的磁、磁光、磁电性能,可以在存储器、磁感应器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等方面得到应用.但要使 DSM 材料在实际中得以应用就要求材料的居里温度必须接近或高于室温,因此制备具有室温铁磁性的稀磁半导体材料成为人们研究的热点. Dietl 等人<sup>[1]</sup>理论计算了各种 DSM 材料的居里温度,其结果表明宽带隙半导体 ZnO 可能是室温或更高温度下实现铁磁性的材料.因此我们选取 ZnO 基稀磁半导体作为研究对象.

目前,关于 ZnO 基稀磁半导体材料的研究很多,而且确实一些过渡金属掺杂的 ZnO 稀磁半导体中得到了铁磁性<sup>[2~9]</sup>.但是关于其铁磁性的来源存在着争议,有报道认为 ZnO 基稀磁半导体的铁磁性是由金属团簇或者杂质相引起的,而其他报道认为材料的铁磁性是其本质特性.

为了避免争论,人们选取了非磁性的 Cu 作为掺杂元素,因为 Cu 团簇及 Cu 相关的氧化物均为非铁磁性,这使得 Cu 掺杂 ZnO 的铁磁性很容易解释<sup>[10]</sup>.而且,一些理论结果表明:Cu 掺杂 ZnO(无论是 n 型还是 p 型)铁磁态的能量低于非铁磁态的能量<sup>[11]</sup>,一些实验已报道了 Cu 掺杂 ZnO 具有室温的铁磁性<sup>[12~14]</sup>.但是,至今为止,大多数关于其铁磁性的研究都集中在薄膜和大块材料上,有关纳米结构的 Cu 掺杂 ZnO 基稀磁半导体材料的研究却很少,作者利用柠檬酸盐法制备了纳米结构

的  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ),对  $Zn_{1-x}Cu_xO$  的结构和磁性进行了分析,并讨论了  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x \leq 0.04$ ) 铁磁性产生的原因.

## 2 实验

$[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  与适量的  $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$  被混合在柠檬酸溶液中,形成带有 AB (AB = Zn, Cu) 离子的柠檬酸复合物,柠檬酸在反应过程中起着螯合剂的作用.柠檬酸中羧基与羟基之间发生脱水作用形成干凝胶,得到了树脂状的聚合物,将其在 Ar 气中烧结得到相应的产物 ABO ( $Zn_{1-x}Cu_xO$ ),样品的合成机制见图 1.这种实验方法实现了原子间的化学混合,从而减少了杂质相的出现,此外,本实验还具有简单、重复性好的优点.

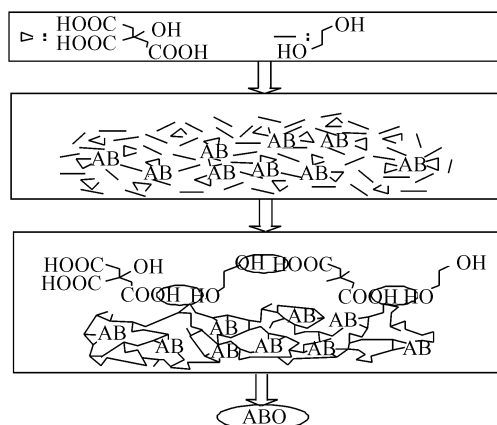


图 1 柠檬酸盐法制备样品的反应机制图

Fig. 1 Diagram of reaction mechanism for decomposing citrate technique

\* 国家自然科学基金资助项目(批准号:60778040)

† 通信作者. Email: jhyang1@jlnu.edu.cn

2008-04-11 收到, 2008-07-03 定稿

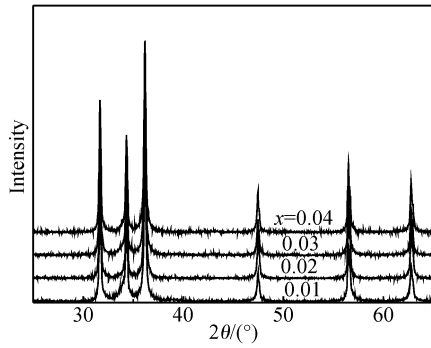


图 2  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的 X 射线衍射图  
Fig.2 XRD patterns of the  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ )

样品的 X 射线衍射采用 D/max-2500 X 光射线衍射仪 (Cu 靶  $K\alpha$  40kV/200mA) 测定; 尺寸分布及晶面间距用 TEM (JEM-2100HR 200keV) 进行了研究, 采用 Lake Shore M-7407 振动样品磁强计对  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x \leq 4$ ) 的磁性进行了分析, 同时对  $Zn_{0.96}Cu_{0.04}O$  进行了 XPS (VG ESCALAB Mark II) 分析.

### 3 结果与讨论

图 2 为  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的 XRD 谱图, 从图中可以看出所有的衍射峰均对应着 ZnO 的纤锌矿结构, 没有出现 Cu、Cu 的氧化物及 Zn、Cu 的二元相. 图 3 为样品的 TEM 结果, 从图 3(a) 中可以看出粒子的平均尺寸约为 50nm, 这与 XRD 数据计算结果是一致的; 高分辨透射电镜结果 (图 3(b)) 显示晶面间距为 0.26nm, 这与纤锌矿结构 ZnO 的 (002) 面是对应的. 从 XRD 和高分辨 TEM 分析结果, 可以认为 Cu 原子进入了 ZnO 晶格.

我们利用振动样品磁强计对  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的室温磁性进行了测试, 从图 4 中可以看出, 所有的样品在室温中均表现出铁磁性. 测试结果显示随 Cu 掺杂量的增加 Cu 的单原子磁矩明显变小,  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的原子磁矩分别为  $0.74\mu_B/Cu$ ,  $0.66\mu_B/Cu$ ,  $0.40\mu_B/Cu$ ,  $0.19\mu_B/Cu$ , 实验得到的最大磁矩  $0.74\mu_B/Cu$  比 Herng 等人<sup>[14]</sup>得到的结果大, 但小于理论值  $1.00\mu_B/Cu$ . 单原子磁矩的减小可能是由纳米材料的本质引起的, 弱的粒子间的相互作用也会引起较低的磁矩. 随 Cu 掺杂量的增加, Cu 原子的磁矩随之减小是最近邻的 Cu 原子间的反铁磁相互作用增强的结果, 这与早期的理论研究结果是一致的<sup>[14]</sup>. 从  $Zn_{1-x}Cu_xO$  的理论模型也可看出, Cu 原子间相对位置对系统的磁性有着较强的影响<sup>[15-17]</sup>.

金属团簇和第二相有时是稀磁半导体材料铁磁性的来源<sup>[18]</sup>. 为了寻找 Cu 掺杂 ZnO 纳米结构的室温铁磁性的根源, 我们对  $Zn_{0.96}Cu_{0.04}O$  样品做了 XPS 分析, XPS 谱图如图 5 所示. 图中只有 Zn, Cu, O, C 4 种元素, 没有出现铁磁性的过渡金属及其他杂质相, 即本实

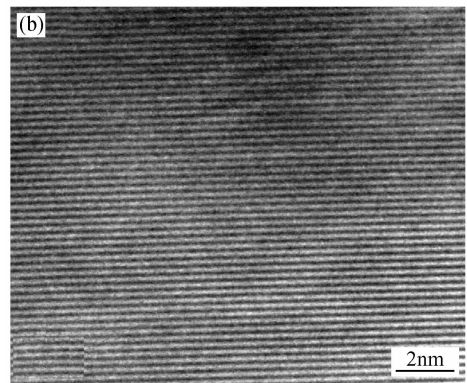
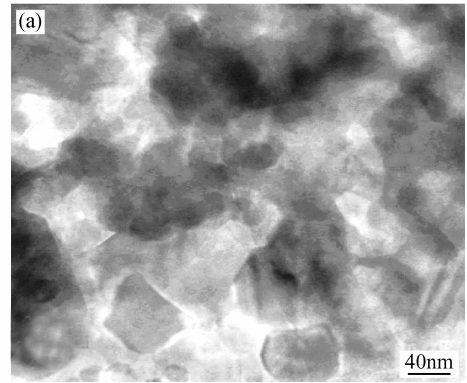


图 3 (a)  $Zn_{0.96}Cu_{0.04}O$  纳米粒子的低分辨 TEM 图; (b)  $Zn_{0.96}Cu_{0.04}O$  纳米粒子的高分辨 TEM 图

Fig.3 (a) Low-resolution TEM micrograph of  $Zn_{0.96}Cu_{0.04}O$  nanoparticles; (b) High-resolution TEM micrograph of  $Zn_{0.96}Cu_{0.04}O$  nanoparticles

验中  $Zn_{1-x}Cu_xO$  的铁磁性不是由其他杂质相引起的. 由图 5 内部的插图可以看出 Cu 元素共有两个峰分别是 932.90eV 的  $Cu2p_{3/2}$  峰和 952.76eV 的  $Cu2p_{1/2}$  峰, 它们对应着 Cu 的 +1 和 +2 价氧化物的混合态, 也就是说系统中的 Cu 是  $Cu^{1+}$  和  $Cu^{2+}$  的混合价态.  $Cu^{1+}$  ( $3d^{10}4s^0$ ) 的 3d 轨道是全满的, 因此对样品的铁磁性没有贡献, 而样品中出现的 CuO 是反铁磁性的<sup>[19]</sup>, 它对样品的铁磁性有一定的影响.

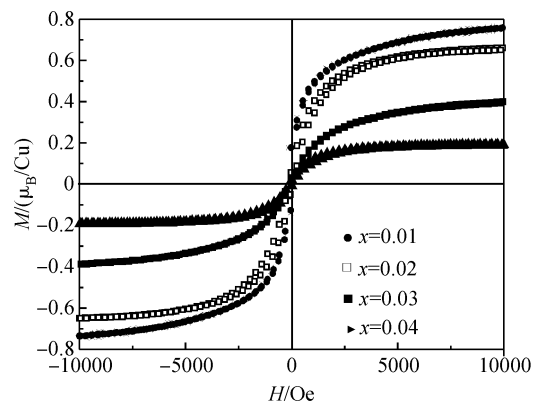


图 4  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的室温  $M-H$  关系  
Fig.4  $M-H$  relation of  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) at room temperature

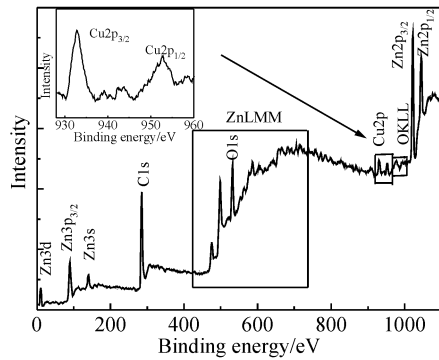


图 5  $\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{O}$  的 XPS 谱图  
Fig. 5 XPS spectrum of  $\text{Zn}_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{O}$

通过上面分析,我们知道 Cu 掺杂 ZnO 纳米结构中出现的铁磁性与金属团簇和杂质相无关,而是其本身的性质.目前关于稀磁半导体材料铁磁性根源的解释主要有两种:一种是 Coey 等人提出的自旋劈裂施主杂质能带模型,这个模型主要用来解释一些薄膜中出现的巨磁矩现象和过渡杂质含量非常少的样品所得到的铁磁性现象.另一种解释是超相互作用和双相互作用的杂化模型,主要适用于解释由于低密度自由空穴载流子所引起的高温铁磁性<sup>[19,20]</sup>.本实验中 Cu 掺杂 ZnO 使 Cu 进入 ZnO 晶格引起了 Cu 的 3d 能带与 ZnO 价带(O-p 带)之间的 p-d 杂化,产生了磁矩,即表现出了铁磁性.同时在 n 型掺杂中起主要作用的 Zn 空位可能对高温铁磁性也起到了一定的稳定作用.

## 4 结论

我们用硝酸锌和硝酸铜利用柠檬酸盐法制备了一系列的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  稀磁半导体纳米粒子,XRD 结果表明  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  为单一的 ZnO 纤锌矿结构,磁性测量结果表明  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 具有室温铁磁性,随 Cu 掺杂量的增加原子磁矩减小.分析结果表明  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) 的铁磁性与过渡金属及其他杂质相无关,铁磁性为样品的本质特性.

## 参考文献

[1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287: 1019

[2] Hsu H S, Huang J C A, Huang Y H, et al. Evidence of oxygen vacancy enhanced room-temperature ferromagnetism in Co-doped ZnO. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 242507

[3] Liu X C, Shi E W, Chen Z Z, et al. High-temperature ferromagnetism in (Co, Al)-codoped ZnO powders. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 252503

[4] Kane M H, Shalini K, Summers C J, et al. Magnetic properties of bulk  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  single crystals. *J Appl Phys*, 2005, 97: 023906

[5] Liu L Q, Xiang B, Zhang X Z, et al. Synthesis and room temperature ferromagnetism of FeCo-codoped ZnO nanowires. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 063104

[6] Liu Xiaoxue, Lin Fangting, Sun Linlin, et al. Doping concentration dependence of room-temperature ferromagnetism for Ni-doped ZnO thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 062508

[7] Herng T S, Lau S P, Yu S F, et al. Magnetic anisotropy in the ferromagnetic Cu-doped ZnO nanoneedles. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 032509

[8] Karmakar D, Mandal S K, Kadam R M, et al. Ferromagnetism in Fe-doped ZnO Nanocrystals; Experimental and theoretical investigations. *Phys Rev B*, 2007, 75: 144404

[9] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, et al. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 2001, 294: 1488

[10] Wei M, Braddon N, Zhi D, et al. Room temperature ferromagnetism in bulk Mn-Doped  $\text{Cu}_2\text{O}$ . *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 72514

[11] Ye L H, Freeman A J, Delley B. Half-metallic ferromagnetism in Cu-doped ZnO: Density functional calculations. *Phys Rev B*, 2006, 73: 033203

[12] Huang L M, Rosa A L, Ahuja R. Ferromagnetism in Cu-doped ZnO from first-principles theory. *Phys Rev B*, 2006, 74: 075206

[13] Sudakar C, Thakur J S, Lawes G, et al. Ferromagnetism induced by planar nanoscale CuO inclusions in Cu-doped ZnO thin films. *Phys Rev B*, 2007, 75: 054423

[14] Herng T S, Lau S P, Yu S F, et al. Origin of room temperature ferromagnetism in ZnO:Cu films. *J Appl Phys*, 2006, 99: 086101

[15] Sato K, Katayama-Yoshida H. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors. *Jpn J Appl Phys Part 2*, 2000, 39: L555

[16] Park M S, Min B I. Theoretical search for spintronic and electrochromic device materials based on Li-intercalated transition-metal-doped anatase  $\text{TiO}_2$ . *Phys Rev B*, 2003, 68: 224436

[17] Chien C H, Chiou S H, Gao G Y, et al. Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped ZnO. *J Magn Mater*, 2004, 282: 275

[18] Shim J H, Wang T H, Lee S. Origin of ferromagnetism in Fe- and Cu-codoped ZnO. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 08250

[19] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B. Donor impurity-band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nat Mater*, 2005, 4: 173

[20] Calderon M J, Sarma S D. Theory of carrier mediated ferromagnetism in dilute magnetic oxides. *Annals of Physics*, 2007, 322: 2618

## Room Temperature Ferromagnetism in Nanostructure Cu-Doped ZnO<sup>\*</sup>

Liu Huilian<sup>1,2,3</sup>, Yang Jinghai<sup>1,3,†</sup>, Zhang Yongjun<sup>3</sup>, Wang Yaxin<sup>3</sup>, Wei Maobin<sup>3</sup>, and Zhao Liyou<sup>3</sup>

(1 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics, and Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(2 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 School of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

**Abstract:** A series of  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) nanoparticles were synthesized from Zn nitrate and Cu nitrate reduced by citrate. X-ray diffraction (XRD) shows that  $Zn_{1-x}Cu_xO$  samples are single phase with ZnO-like wurtzite structure. Magnetic measurements indicate that  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$ ) are ferromagnetic at room temperature. XRD, transmission electron microscope (TEM) analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) reveal that no ferromagnetic-related secondary phase was detected. The ferromagnetism in  $Zn_{1-x}Cu_xO$  ( $x \leq 0.04$ ) is intrinsic.

**Key words:** dilute magnetic semiconductor; Cu-doped ZnO; ferromagnetism

**PACC:** 7550P; 7550D

**Article ID:** 0253-4177(2008)11-2256-04

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60778040)

<sup>†</sup> Corresponding author. Email: jhyang1@jlnu.edu.cn

Received 11 April 2008, revised manuscript received 3 July 2008