

# Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体的化学合成及磁性研究

Magnetic Properties Study on Mn Doped ZnO Synthesized  
by Chemical Method

程兴旺, 李 祥, 于 宙, 龙 雪

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

CHENG Xing-wang, LI Xiang, YU Zhou, LONG Xue

(School of Material Sciences & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**摘要:** 采用化学方法制备了名义组分为  $Zn_{0.993}Mn_{0.007}O$  的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料, 并研究了退火温度 ( $T_s = 400, 600, 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) 对其结构和磁性的影响。结果表明: 在退火温度低于  $600\text{ }^\circ\text{C}$  条件下, 合成的样品为单一纤锌矿结构的 ZnO 颗粒材料; 当退火温度为  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时, 合成的样品中除了纤锌矿结构 ZnO 外还观察到  $ZnMnO_3$  第二相的存在。磁性研究表明: 经过  $600\text{ }^\circ\text{C}$  退火后的样品, 其室温铁磁性最强, 而经过  $800\text{ }^\circ\text{C}$  退火后的样品, 其铁磁性几乎消失, 并表现为增强的顺磁性。结合对样品的 Raman 光谱和紫外-可见吸收光谱的分析, 表明 Mn 元素进入了 ZnO 晶格中并替代了 ZnO 中的 Zn 离子。样品的室温铁磁性是源于  $(Zn, Mn)O$  的本征特性, 并排除了样品中第二相导致其具有室温铁磁性的可能性。

**关键词:** ZnO; 掺杂; 稀磁

中图分类号: TN201 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)01-0070-04

**Abstract:** Mn doped ZnO Dilution Magnetic Semiconductors (DMSs) samples with nominal composition  $Zn_{0.993}Mn_{0.007}O$  were fabricated by chemical method. The structural and magnetic properties as well as optical properties of the synthesized samples were studied. The results indicated that samples sintered at temperatures below  $600\text{ }^\circ\text{C}$  showed a single wurtzite ZnO structure with prominent ferromagnetism at room temperature, while sample sintered at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  a second phase, namely,  $ZnMnO_3$  observed with significant reduced ferromagnetism and an enhancement of paramagnetism. Structural and optical properties study demonstrated that the ferromagnetism observed in the studied samples was originated from the doping of Mn in the lattice of ZnO crystalline, which confirmed intrinsic room temperature ferromagnetism in  $(ZnMn)O$  crystal.

**Key words:** ZnO; doping; DMSs

稀磁半导体(Dilution Magnetic Semiconductors, DMSs)材料既具有半导体的性质, 又具有磁有序性, 其载流子的输运特性既具有半导体材料中载流子的荷电特性又具有铁磁材料中载流子的自旋相关特性, 因此在自旋电子学相关领域具有广阔的应用前景, 引起了广泛的重视。近年来的研究表明 ZnO 基稀磁半导体材料是非常有希望具有室温铁磁性的一类新型铁磁半导体材料, 其优良的光电特性使其成为目前国际上有关稀磁半导体材料领域的研究热点。Dietl 等人<sup>[1]</sup>预言在 Mn 掺杂的 ZnO 中获得的  $Zn_{1-x}Mn_xO$  具有室温铁磁性, 并且具有较大的磁化强度。Sato 等人<sup>[2]</sup>基于局域密度近似计算认为, ZnO 中掺入 Mn, Fe, Co, Ni 等 3d 过渡金属原子将显示铁磁有序。过渡金属(Transition Metal, TM)掺杂 ZnO 的实验研究有大量的报道, 但到目前为止对 ZnO 基稀磁半导体材料是否

具有室温铁磁性还未达成一致的结论。研究表明, 过渡金属掺杂的 ZnO 的磁性与掺杂材料的元素、材料的制备工艺等有关。Fukumura<sup>[3]</sup>等发现 Mn 掺杂的 ZnO 基 DMSs 材料中具有自旋-玻璃行为; 而 Liu<sup>[4]</sup>等认为 Co 掺杂的 ZnO 粉末没有铁磁行为。Wu 等人<sup>[5]</sup>用不同的方法得到了 Co 掺杂的 ZnO 基 DMSs 材料室温铁磁性行为。此外, DMSs 材料磁性的来源目前还没有统一的定论, Sharma 等人<sup>[6]</sup>观察到 Mn 掺杂 ZnO 的块状或薄膜状的样品中的高温铁磁性是源于体系中的 Mn 离子之间载流子诱导的相互作用, 而文献<sup>[7]</sup>认为这种高温铁磁性是有氧空位所形成的亚稳态的相  $Mn_{2-x}Zn_xO_{3-\delta}$  所导致的; 最近研究发现其铁磁性来源于块体样品中单一相  $Zn_{1-x}Mn_xO$ 。<sup>[8,9]</sup>对 TM 掺杂的 ZnO 材料中的室温铁磁性的起源, 有报道认为是材料的本征性属性<sup>[10]</sup>, 也有人认为这种铁磁性是源

于第二相<sup>[11]</sup>。本工作采用化学方法制备 Mn 掺杂的 ZnO 基材料,通过对不同温度下退火后样品的磁性及其结构、光学特性的表征研究证明样品的室温铁磁性是由 Mn 对 ZnO 晶格中 Zn 离子的替代引起的,而非第二相引起的。

## 1 实验

研究的样品具有名义组分  $Zn_{0.993}Mn_{0.007}O$ ,其制备过程如下:将一定量的分析纯乙酸锌( $Zn(CH_3CO)_2 \cdot 2H_2O$ )和乙酸锰( $Mn(CH_3CO)_2 \cdot 4H_2O$ )溶解于去离子水中,然后用磁力搅拌器在  $50^\circ C$ 左右加热搅拌 1h,将得到的澄清溶液放置 12h 以上,之后往溶液中滴加氨水( $NH_3 \cdot H_2O$ )使其产生白色沉淀(至 pH 值 > 12),最后过滤白色沉淀,边过滤边用去离子水清洗(至 pH 值 = 7)。把过滤得到的样品置于  $120^\circ C$ 的烘箱中烘干,然后分别在  $400, 600, 800^\circ C$ 的条件下退火 2h。制备样品的结构采用 Panalytical Xpert 粉末衍射仪进行表征;磁性表征采用 Lakeshore VSM-7407 振动样品磁强计;光学特性采用 Renishaw 2000 激光共聚焦显微拉曼光谱仪和 HITACHI U-4100 的紫外吸收光谱仪进行表征。

## 2 结果与讨论

图 1 是  $400, 600, 800^\circ C$ 条件下制备的  $Zn_{0.993}Mn_{0.007}O$ 样品的 X 射线衍射图。

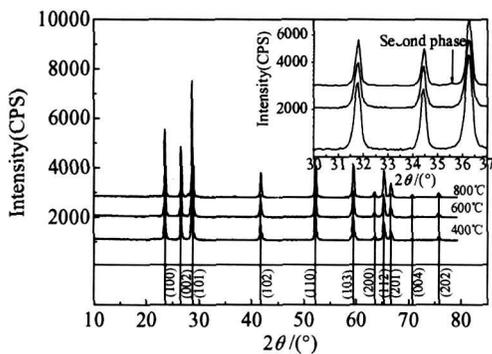


图 1 样品在  $400, 600, 800^\circ C$ 退火 2h 后 X 射线衍射曲线  
Fig. 1 XRD patterns of samples after annealed at  $400, 600, 800^\circ C$  for 2h

从图 1 可以看出三个温度下的特征峰均为六方纤锌矿结构的 ZnO 峰(JCPDS card No. 89-0510),在  $400, 600^\circ C$ 时未出现杂峰,而在  $800^\circ C$ ,  $2\theta = 35.58^\circ$ 时出现了杂峰(这一点从图 1 的插图中可以清楚地看出),该杂峰与锰的锌氧化物( $ZnMnO_3$ )的峰一致(JCPDS

card No. 19-1461),与 Rubi 等<sup>[11]</sup>的报道基本一致。但这个杂峰的出现并未影响整个  $Zn_{1-x}Mn_xO$ 体系的 ZnO 六方纤锌矿结构。

由 XRD 数据计算得到在  $400, 600, 800^\circ C$ 条件下样品的晶格常数分别为  $a = 0.3252nm, c = 0.5210nm$ ;  $a = 0.3252nm, c = 0.5210nm$  和  $a = 0.3251nm, c = 0.5210nm$ 。这些值略大于 ZnO 体材料的晶格常数( $a = 0.3250nm; c = 0.5207nm$ ),这是由于掺入的 Mn 离子半径( $0.08nm$ )大于 Zn 离子的半径( $0.074nm$ )所致,表明  $Mn^{2+}$ 已经替代了  $Zn^{2+}$ 进入了 ZnO 晶格,与 Lawes 等<sup>[12]</sup>的结果一致。

图 2 是样品分别在  $400, 600, 800^\circ C$ 条件下退火 2h 后,在室温下测量的  $M-H$  回线。从图 2 可以明显看出,退火温度为  $400, 600^\circ C$ 样品具有明显的磁滞回线,表明其具有室温铁磁性,退火温度为  $800^\circ C$ 的样品没有明显的回线。此外,退火温度从  $400^\circ C$ 升高到  $600^\circ C$ 样品的饱和磁矩显著增强,而  $800^\circ C$ 退火后的样品的磁矩比  $400^\circ C$ 退火后的样品的磁矩还要小,这说明经过  $600^\circ C$ 退火后得到的样品铁磁性最强。

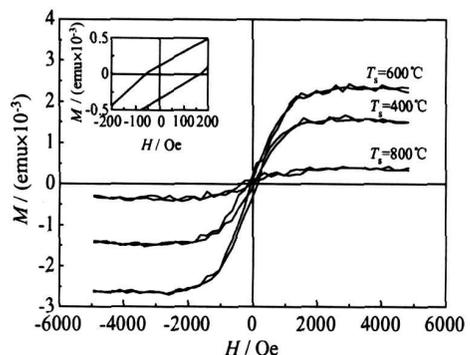


图 2  $Zn_{0.993}Mn_{0.007}O$ 经不同温度退火 2h 后在室温下的磁滞回线( $M-H$ )

Fig. 2  $M-H$  loops of  $Zn_{0.993}Mn_{0.007}O$  after annealed at  $400, 600, 800^\circ C$  for 2h

图 2 中的插图为  $600^\circ C$ 时样品的  $M-H$  放大图,可以清楚地看出其矫顽力  $H_c = 111.8560e$ ,其相应的饱和磁化强度  $M_s = 5.0512 \times 10^{-3} emu/g$ ;而在  $400^\circ C$ 时,矫顽力  $H_c = 90.0790e$ ,饱和磁化强度  $M_s = 3.545 \times 10^{-3} emu/g$ 。在  $600^\circ C$ 时,单个锰离子的平均磁矩为  $0.005\mu_B$ ,与文献报道<sup>[8,13]</sup>的一致,但远小于单个自由态的锰二价离子的磁矩,表明在样品中的 Mn 离子之间存在反铁磁性耦合和铁磁性耦合的相互竞争。由于反铁磁性耦合的竞争,铁磁性行为受到压制,所以单个锰离子的磁化行为比理论值要小得多。

为了研究样品中铁磁性的起源,本工作研究了样品的紫外吸收光谱和 Raman 光谱特性。

图 3 是样品经过退火处理后的紫外吸收光谱。从图 3 可以看出经退火处理后的样品其光吸收谱线都有一个明显的吸收台阶, 该吸收谱台阶的吸收边位于 377nm 附近。并且锰掺杂后的 ZnO 在 400, 600, 800 °C 退火条件下与纯的 ZnO 材料相比其吸收带边出现明显的蓝移, 且经过 600 °C 退火后的样品其吸收带边蓝移量最大 (374nm)。这说明锰元素替代了 ZnO 晶格结构中的锌元素使 ZnO 的禁带宽度变宽, 证实了锰离子替代锌离子进入了 ZnO 晶体的晶格中, 这一点与 XRD 数据一致。

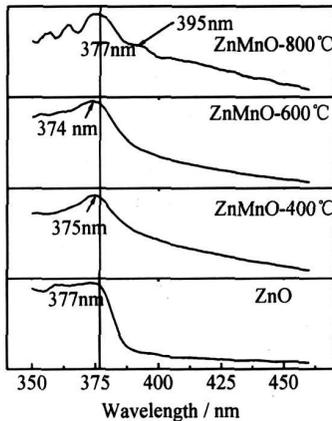


图 3 Zn<sub>0.993</sub>Mn<sub>0.007</sub>O 400, 600, 800 °C 退火 2h 后测量的紫外-可见吸收光谱线

Fig. 3 UV-Visible absorption spectra of Zn<sub>0.993</sub>Mn<sub>0.007</sub>O after annealed at 400, 600, 800 °C for 2h

此外, 从图 3 还可以看出, 经过 800 °C 退火后的样品, 在 395nm 附近出现了新的吸收峰。这说明随着退火温度的增加, ZnO 晶体的能带结构发生了变化, 使得该晶体的价带和导带之间的带隙中产生了新的能级, 从而导致了新的光吸收带边, 这可能是锰元素在较高的退火条件下, 样品中形成了 Mn 的高价离子, 该离子与周围的 Zn 和 O 形成了新的 Zn-Mn-O 化合物, 如 XRD 结果所显示的第二相等, 由此, 导致了材料中有新的能级形成。对样品的紫外-可见吸收光谱结果分析表明在退火温度为 600 °C 以下的温区内, 样品具有单一的 ZnO 六方纤锌矿结构, 没有观察到 Mn-O 二元氧化物的存在。

图 4 是样品经过 600 °C 退火 2h 后在室温测量的 Raman 光谱。结果表明, 样品除了在 327, 434, 565 nm 附近出现的 ZnO 本征振动模式 2E<sub>2</sub>(M), E<sub>2</sub>(high), A<sub>1</sub>(LO) 外, 在 519, 655nm 附近出现了附加的振动峰, 文献认为这些振动峰是由于过渡金属离子替代 ZnO 中 Zn 引起的, 并认为这是判断替代原子是否进入 ZnO 晶格的一个证据。因此, 从 Raman 结果可以看出, Mn 原子进入了 ZnO 的晶格。

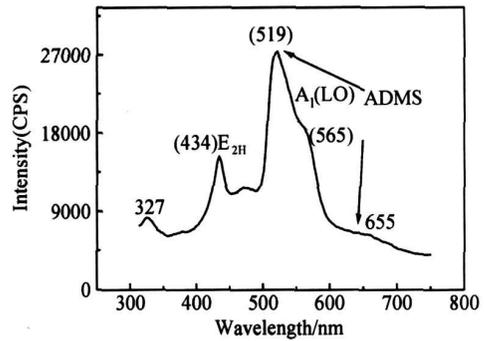


图 4 600 °C 退火 2h 后的 Zn<sub>0.993</sub>Mn<sub>0.007</sub>O 样品的 Raman 光谱曲线

Fig. 4 Raman spectra of Zn<sub>0.993</sub>Mn<sub>0.007</sub>O after annealed at 600 °C for 2h

Zn-Mn-O 体系的室温磁性来源尚无定论, Kuradaliya<sup>[7]</sup> 等人认为其系统有铁磁性是由于亚稳态的第二相, 相关的第二相有可能是 Mn-O 二元氧化物纳米颗粒、Mn 的高氧化态锌锰氧化物等。而本工作通过对样品的结构和磁性测量分析可以知道当退火温度不高于 600 °C 时样品具有室温铁磁性但是没有发现第二相的存在, 当退火温度为 800 °C 时出现了第二相, 同时其室温铁磁性显著减弱。本工作还研究了同一组样品经过 1000 °C 条件下处理 2h 后的结构和磁性, 发现该样品中有大量的 Mn 高价态氧化物存在, 其磁性呈顺磁性。因此, 可以认为样品的磁性不是来源于亚稳态的第二相。García<sup>[13]</sup> 等人认为 Zn-Mn-O 体系中的铁磁性是可以由 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 表面间的双交换机制, 本工作研究的具有较强的室温铁磁性的样品中没有 Mn<sup>3+</sup> 和 Mn<sup>4+</sup> 两个价态相出现, 所以这一观点不能解释本研究的结果。

Zhang 等人<sup>[14]</sup> 对掺杂 ZnO 铁磁性的理论研究表明, 磁性离子具有不完整的 d 或 f 电子族态, 当 ZnO 掺杂 TM 后, 由于交换机制, 其态密度能级出现了扩展。Mn-3d 电子轨道处于未填满状态, 当锰离子替代 ZnO 晶格中的锌离子时, Mn-3d 能带扩展到能量的高区域, 分布更加非局域化, 导致样品体系中的双交换作用加强, 所以样品具有室温铁磁性, 该理论研究能够定性地解释本实验结果。而当退火温度较高时, 在 ZnO 晶体中出现了分相, 形成了锰的锌氧化物 (ZnMnO<sub>3</sub>), 这种物质的出现破坏了样品体系中的双交换, 使样品的铁磁性显著减弱, 并呈现明显的顺磁性。

### 3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法制备的 Zn<sub>0.993</sub>Mn<sub>0.007</sub>O 稀磁

半导体材料经过不高于 600℃退火 2h 后得到的样品为单一的纤锌矿型材料, 该材料具有室温铁磁性。

(2) 该材料的铁磁性的起源是由于 Mn 离子对 ZnO 中 Zn 离子的替代作用。

#### 参考文献

[1] DIEI T, OHNO H, MATSUKURA F. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287: 1019– 1022.

[2] SATO K, KATAYAMA Y H. Material design for transparent ferromagnets with ZnO-based magnetic semiconductors[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39: L555– L558.

[3] FU KUMURA T, JIN Z, KAWASAKI M, et al. Magnetic properties of Mn-doped ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 958– 960.

[4] LIU X C, SHI E W, CHEN Z Z, et al. Difference in magnetic properties between Co-doped ZnO powder and thin film [J]. *Chin Phys*, 2007, 16: 1770– 1775.

[5] WU J J, LIU C S, YAN H M. Room-temperature ferromagnetism in well aligned Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O nanorods [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1027– 1029.

[6] SHARMA P, GUPTA A, RAO V K, et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO[J]. *Nat Mater*, 2003, 2: 673– 677.

[7] KUNDALIYA C D, OGALE B S, LOFLAND E S, et al. On the origin of high-temperature ferromagnetism in the low-temperature-processed Mn-Zn-O system[J]. *Nat Mater*, 2004, 3: 709– 714.

[8] ZHANG W H, SHI W E, CHEN Z Z, et al. Magnetism in Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O crystal prepared by hydrothermal method [J]. *Solid State Commun*, 2006, 137: 272– 274.

[9] LEE J H, JEONG Y S, CHO R C, et al. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO[J]. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 4020– 4022.

[10] PARK H J, KIM G M, JANG M H, et al. Co-metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co-doped ZnO thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1338– 1340.

[11] RUBID, CALLEJA A, ARBIOL J, et al. Structural and magnetic properties of ZnO: TM (TM: Co, Mn) nanopowders[J]. *J Magn Magn Mater*, 2007, 316: E211– 214.

[12] LAWES G, RISBUD S A, RAMIREZ P A, et al. Absence of ferromagnetism in Co and Mn substituted polycrystalline ZnO [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 04520– (1– 5).

[13] GARCIA A M, RUIZ G L M, QUESADA A, et al. Interface double-exchange ferromagnetism in the Mn-Zn-O system: New class of biphasic magnetism [J]. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 217206– 217209.

[14] ZHANG T, SONG X L, CHEN Z Z, et al. Origin of ferromagnetism of (Co, Al)-codoped ZnO from first-principles calculations [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 172502– 172504.

收稿日期: 2008-09-10; 修订日期: 2008-12-10

作者简介: 程兴旺(1976—), 男, 工学博士, 讲师, 主要从事功能与结构材料方面研究工作, 联系地址: 北京理工大学材料科学与工程学院李祥转(100081), E-mail: aihyoo@bit.edu.cn

## 我国高性能碳纤维复合材料产业前景广阔

近 20 年来, 碳纤维增强复合材料研究与应用受到世界各国的普遍重视, 美国、日本及欧洲各国等工业发达国家均将它列入国家优先重点发展计划, 我国碳纤维增强复合材料的总产量已居世界第三位。在近日举行的以“高性能聚丙烯腈碳纤维制备的基础科学问题”为主题的第 335 次香山科学会议上, 会议执行主席、国家自然科学基金委员会师昌绪院士指出, 与国外技术相比, 我国碳纤维领域还存在较大差距, 主要体现在高性能原材料缺乏, 以碳纤维为代表的高性能增强材料长期依赖进口, 由于缺乏创新与集成和应用领域的拓展, 极大地制约了我国碳纤维复合材料工业的发展。

沈阳飞机设计研究所研究员朱珊介绍说, 碳纤维复合材料是 20 世纪 60 年代中期问世的一种新型结构材料, 具有比强度高, 比刚度, 铺层可设计性、抗疲劳断裂性能好, 耐腐蚀、尺寸稳定性好, 以及便于大面积整体成型等独特优点, 在航空航天飞行器上得到广泛应用。碳纤维复合材料与铝合金、钛合金、合金钢一起成为飞机机体的四大先进结构材料。

与会专家认为, 高性能碳纤维复合材料产业在我国具有广阔的应用前景。针对我国能源、资源、环境、制造、交通等国民经济支柱产业对高性能结构材料的迫切需求, 研制出满足航空航天、高速轨道交通、大型风力发电装备等所需的碳纤维复合材料, 不仅将为我国重大工程建设和重大装备制造提供技术保障, 而且将为我国从材料大国转变为材料强国奠定坚实的基础。

目前我国高性能碳纤维复合材料产业尚不能满足国民经济快速、健康、持续发展的需求, 有效解决我国高性能碳纤维及其复合材料所面临的共性问题, 即如何提高产品品质、降低成本、减少能耗和污染、开拓新的应用领域, 将是一项重要而长期的战略任务。