

稀磁 ZnO 纳米颗粒的生长和性能

王引书, 林三井, 王若桢, 高有辉

(北京师范大学 物理系, 北京 100875)

摘要: 利用 Zn、Fe、Mn、Co 的铜铁试剂盐为前驱体, 胺为表面包裹剂, 在 200 °C N₂ 保护下生长了 2% 的过渡金属离子掺杂的 ZnO 稀磁纳米晶体, 研究了纳米晶体的结构、形态、光学和磁学性能。所有 ZnO 纳米晶体均为近圆形的颗粒, 晶体结构为六角纤锌矿结构, 无其他氧化物相的析出, 但过渡金属离子的掺入使纳米颗粒的尺寸增大。在掺杂纳米颗粒的吸收谱和发射谱中均可以观察到明显的激子吸收和发射峰, 所有纳米颗粒在温度高于 43 K 时只有顺磁性。

关键词: 稀磁纳米颗粒; 光学性能; 顺磁性

中图分类号: O482.31; O484.43

PACC: 6865; 7865K; 7550P

文献标识码: A

1 引言

2000年 Dietl等^[1]从理论上预言了对可见光透明的 Mn掺杂 ZnO 在室温具有铁磁性, 可以用于自旋电子学。近几年来, 以 ZnO 为支撑的稀磁半导体材料已经成为人们研究的热点之一。稀磁纳米半导体由于其在现代电子学中的广泛应用前景而备受关注。目前有大量关于稀磁 ZnO 纳米颗粒的制备和性能方面的研究报告^[2-6]。其中 Rao等^[2]和 Limmens等^[3]在 Mn和 Co离子掺杂的 ZnO 纳米颗粒中没有观察到室温铁磁性, Glasnell等^[4]在室温下生长的 5% 的 Co Cr Fe Mn和 Ni掺杂的 ZnO 中也只观察到顺磁性, 但纳米颗粒经高温氢化处理后出现铁磁性; Norberg等^[5]在 0.2% 的 Mn掺杂的 ZnO 纳米颗粒中没有观察到铁磁性, 但将纳米颗粒旋涂形成纳米薄膜后经过退火处理观察到室温铁磁性; Cong等^[6]在热分解法生长的 Mn掺杂的纳米颗粒中观察到室温铁磁性, 并且纳米颗粒的居里温度依赖于生长温度。目前, 人们从实验得出了截然不同的结论, 对于过渡金属离子掺杂的 ZnO 纳米晶体是否在室温具有铁磁性仍无定论。

本工作利用 Zn、Fe、Mn、Co 的铜铁试剂盐在有机溶剂中的热分解合成了表面被胺包裹的 2%

的 Fe、Mn、Co 掺杂的 ZnO 纳米颗粒, 用 X 射线衍射仪、分光光度计、光致发光谱、透射电子显微镜和超导量子干涉磁强计研究了纳米颗粒的结构、形态、光学和磁学性质。

2 实验

实验中选用 Zn、Fe、Mn、Co 的铜铁试剂盐为前驱体, 其具体合成方法见文献 [7]。ZnO 纳米颗粒的详细合成过程见文献 [8]。将铜铁试剂 Zn 盐分别与 Fe、Mn、Co 的铜铁试剂盐混合, 保持总的阳离子的量为 0.5 mmol, 使其中过渡金属离子的浓度为 2%, 然后将混合物分别溶于正辛胺中形成 0.05 mol/L 的溶液, 在 200 °C 下分别注入到三辛胺中, 在 N₂ 保护下生长 1 h。之后用甲醇凝聚纳米颗粒, 用己烷清洗。样品的结构用岛津 XRD-6000 型 X 射线衍射仪表征, 尺寸及形态用 Philips CM 200 透射电子显微镜 (TEM) 观察, 光谱特性用 Fluorolog-Tar-3 荧光光谱仪和 UV 分光光度计测量, 纳米晶体中过渡金属离子的含量用电子散射能谱 (EDS) 确定, 样品的磁化强度随温度的变化关系用超导量子干涉磁强计 (SQUID) 测量。

3 结果与讨论

图 1 为 ZnO 及过渡金属离子掺杂的 ZnO 纳

收稿日期: 2008-07-25; 修订日期: 2008-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (10574011)

作者简介: 王引书 (1967-), 女, 甘肃人, 教授, 主要从事低维材料的研究。

Email: yswang@bnu.edu.cn; Tel: (010) 58806921

米晶体的 X 射线衍射 (XRD) 谱, 图中只观察到六方结构的 ZnO 相, 没有其它析出相, 这表明掺入的过渡金属离子是以杂质的方式存在, 没有形成过渡金属氧化物的相。图 1 中掺杂 ZnO 的衍射峰锐利, 表明掺杂后 ZnO 仍具有良好的晶体结构。图 2 为纯 ZnO 和过渡金属离子掺杂 ZnO 的 TEM 像。未掺杂 ZnO 为圆形, 平均尺寸为 8.5 nm, 过渡金属离子掺入后 ZnO 仍近似为圆形, 但尺寸增大。Mn 掺杂 ZnO 的平均尺寸为 12 nm, Fe 掺杂的为 14 nm, Co 掺杂的为 15 nm。显然掺杂 ZnO 纳米颗粒尺寸的增大是由于过渡金属离子的掺入改变了纳米颗粒的成核与生长模式。由于掺杂过程中同时引入了两种前驱体, 前驱体分解将提供异质成核中心。掺杂纳米颗粒生长过程中, 掺入的过渡金属离子的量很少。如果掺杂 ZnO 纳米晶体以过渡金属离子前驱体分解形成的 Fe-O、Mn-O 和 Co-O 基作为成核中心, 其成核速率比形成纯 ZnO 纳米颗粒的成核速率低, 形成的核浓度比较低, 晶核将容易长大。如果成核以 Zn 前驱体分解形成的 Zn-O 基为成核中心, 由于掺入的过渡金属的前驱体的浓度很低, 形成掺杂 ZnO 纳米颗粒与形成纯 ZnO 纳米颗粒的浓度接近, 两者的尺寸将接近。图 2 中掺杂纳米颗粒尺寸的增大表明其形成是以过渡金属前驱体分解形成的 Fe-O、Mn-O 和 Co-O 基为成核中心。

图 3 为 ZnO 和过渡金属离子掺杂的 ZnO 纳米晶体的吸收光谱和光致发光谱。吸收谱中 3.47 eV 处的吸收峰为 ZnO 的激子吸收峰; 过渡金属离子掺杂的 ZnO 在吸收峰的低能端出现了宽阔吸收尾, 为过渡离子 d-d 跃迁引起的吸收^[2]。

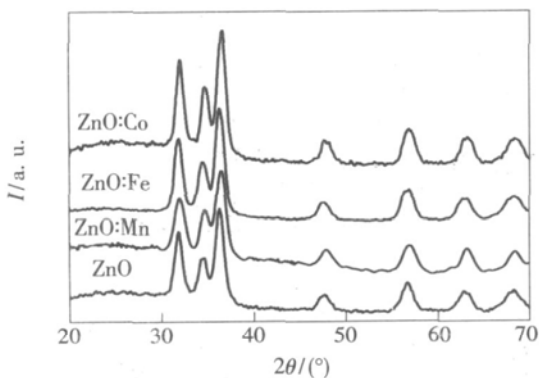


图 1 ZnO 及过渡金属离子掺杂 ZnO 的 XRD 谱

Fig 1 XRD patterns of pure and transition ion doped ZnO.

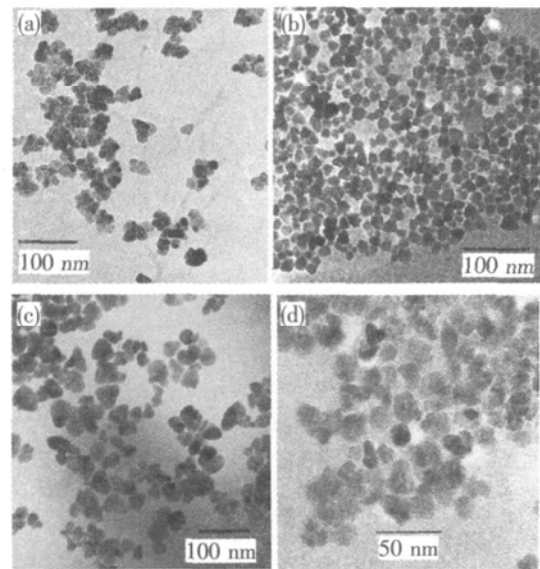


图 2 (a) ZnO (b) 2% Mn (c) 2% Fe (d) 2% Co 掺入 ZnO 的 TEM 像

Fig 2 TEM images of (a) ZnO (b) 2% Mn (c) 2% Fe (d) 2% Co doped ZnO.

在纯 ZnO 纳米颗粒的 PL 光谱中, 3.30 eV 的峰为激子发光峰, 低能端的微弱发射是近带边发射的贡献。在过渡金属离子掺杂的 ZnO 的 PL 谱中, 随着过渡金属离子的掺杂, 荧光谱展宽, 其中 Fe、Mn 离子掺入样品中的荧光谱相似, 对其进行 Gauss 拟合, 可以看出荧光谱由 3.30 eV 的较强的激子发光、3.18 eV 的近带边发光和 2.94 eV 的缺陷发光组成^[9]; Co 掺杂样品的荧光峰由 3.12 eV 的强近带边发光和 2.73 eV 的缺陷发光组成。过渡离子掺杂的 ZnO 仍具有强的紫外辐射。

图 4 为过渡金属离子掺杂 ZnO 在 1.19×10^3 H 磁场下的磁化强度随温度的变化关系曲线。温度低于 40 K, 2% 的 Fe、Mn 掺杂的 ZnO 纳米颗粒在场冷 (FC) 和零场冷 (ZFC) 下的磁化强度开始出现不同, 而 Co 掺杂的 ZnO 纳米颗粒在场冷和零场下磁化强度所出现的温度略高于 Mn 和 Fe 掺杂 ZnO 纳米颗粒所出现的温度。在 ZFC 和 FC 下磁化强度的区别可以给出消除顺磁和反磁效应后的净磁化强度^[10]。从图 4 中可以看出, 40 K 以下 Co 掺杂的 ZnO 的 ZFC 和 FC 的磁化强度区别最大, 表明其磁性最强; 在温度高于 43 K 的区域, 三个样品的 ZFC 和 FC 曲线一致, 表明在 43 K 以上 2% 的 Fe、Mn 和 Co 掺杂的 ZnO 纳米颗粒只有顺磁性, 无铁磁性。

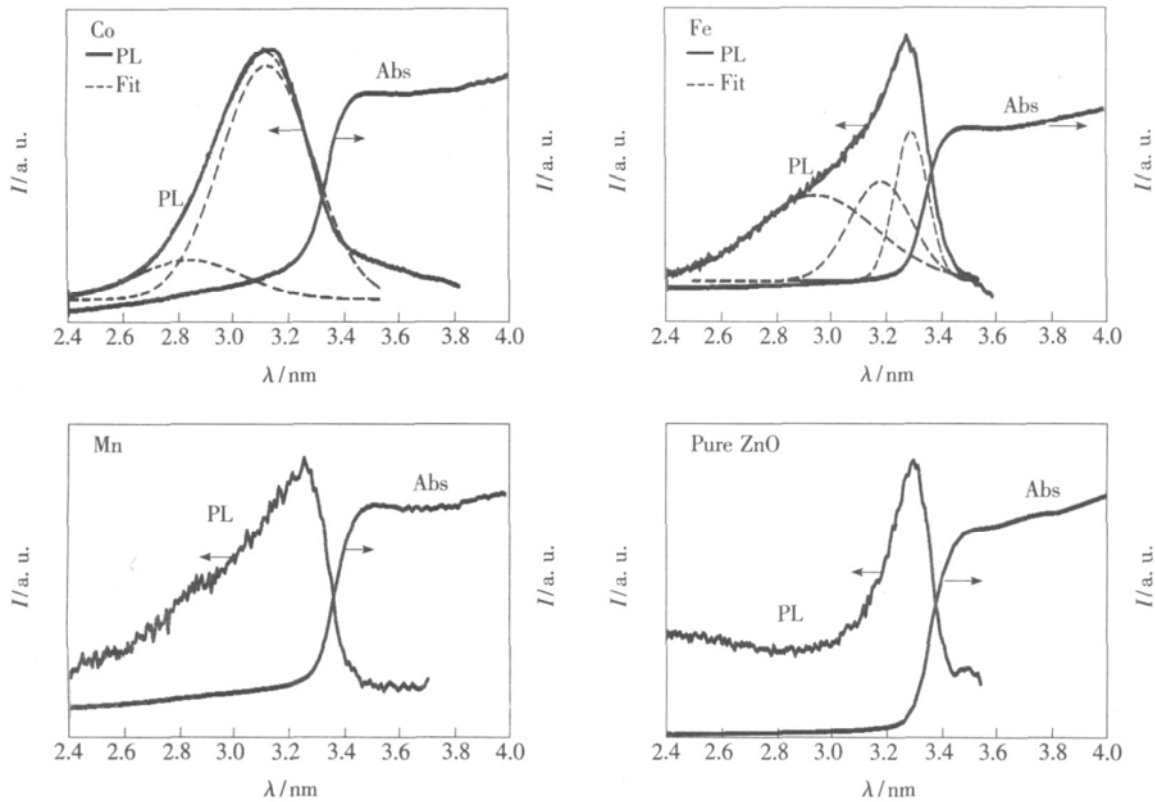


图 3 ZnO 和过渡金属离子掺杂的 ZnO 的吸收光谱和光致发光谱

Fig 3 Absorption and photoluminescence spectra of ZnO and transition ion doped ZnO.

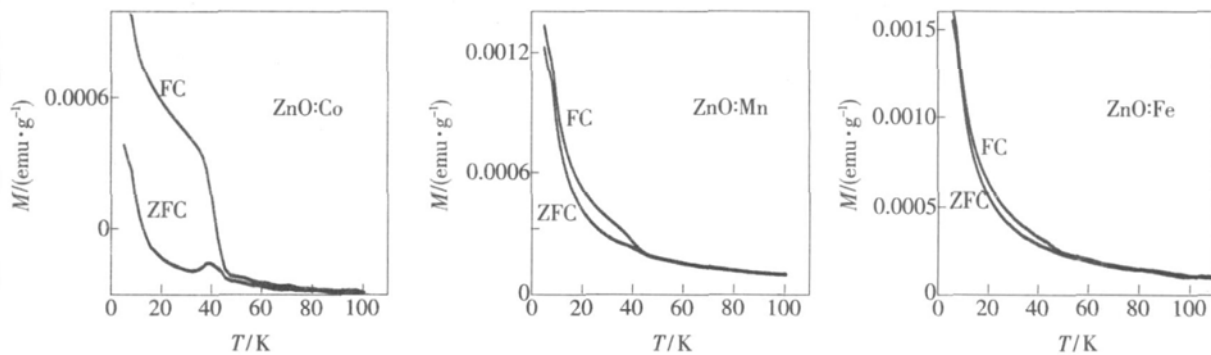


图 4 过渡金属离子掺杂的 ZnO 的磁化强度随温度的变化曲线

Fig 4 Temperature dependence of magnetization of transition ion doped ZnO.

4 结 论

在 ZnO 纳米颗粒中掺入 2% 的 Fe、Mn、Co 离子不会影响 ZnO 纳米颗粒形态, 但过渡金属离子的引入改变了纳米颗粒的成核和生长模式, 使掺

杂纳米颗粒尺寸的增大; 掺杂的 ZnO 仍具有很好的晶体结构和强的紫外光荧光。2% 的 Fe、Mn、Co 离子掺杂的 ZnO 在温度高于 43 K 只具有顺磁性, 无铁磁性。

参 考 文 献:

[1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al* Zener model description of ferrimagnetism in zinc-blend magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, **287**(5455): 1019-1022

[2] Rao C N R, Deepak F L. Absence of ferrimagnetism in Mn²⁺ and Co-doped ZnO [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**(5): 573-578

[3] Lammens P, Smet P F, Donega C M, *et al* Photoluminescence properties of Co²⁺ doped ZnO nanocrystals [J]. *J.*

- Lum in.*, 2006 **118**(2): 245-250
- [4] G laspell G, Dutta P, Manivannan A. A room-temperature and microwave synthesis of M -doped ZnO ($M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$ & Ni) [J]. *J. Cluster Sci.*, 2005, **16**(4): 523-536
- [5] Norberg N S, Kittilstved K R, Amonette J E, *et al* Synthesis of colloidal M^{2+} :ZnO quantum dots and high- T_c ferrimagnetic nanocrystalline thin films [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004 **126**(30): 9387-9398
- [6] Cong C J, Liao L, Liu Q Y, *et al* Effects of temperature on the ferrimagnetism of M -doped ZnO nanoparticles and M -related Raman vibration [J]. *Nanotechnology*, 2006 **17**(5): 1520-1526
- [7] Ghosh M, Seshadri R, Rao C N R. A solvothermal route to ZnO and M -doped ZnO nanoparticles using the cupferron complex as the precursor [J]. *J. Nanosci Nanotechnol.*, 2004 **4**(8): 136-140
- [8] Wang Y S. ZnO and M g Zn_{1-x} O nanocrystals grown by non-hydrolytic route [J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, **304**(2): 393-398
- [9] Millers D, Grigorjeva L, Lojowski W, *et al* Luminescence of ZnO nanopowders [J]. *Radiation Measurements*, 2004 **38**(4-6): 589-591.
- [10] Jayakumar O D, Salunke H G, Kadam R M, *et al* Magnetism in M -doped ZnO nanoparticles prepared by a coprecipitation method [J]. *Nanotechnology*, 2006 **17**(5): 1278-1285

Growth and Properties of Diluted Magnetic ZnO Nanoparticles

WANG Yin-shu, LIN San-jing, WANG Ruo-zhen, GAO You-hui

(Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

Abstract Capping ZnO nanoparticles doped with 2% Zn, Fe, Mn and Co ions, respectively, were grown by separately decomposing the mixtures of Zn and Fe, Mn, Co cupferrates in organic solvent at 200 °C under protection of N_2 . The nanoparticle structure, morphology, optical and magnetic properties were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscope, absorption spectroscopy, photoluminescence spectroscopy and superconducting quantum interference device magnetometer. The concentration of doped ions was measured by electron dispersion spectroscopy and the measured concentration was consistent very well with that in the mixed precursors. Both pure and Fe, Mn or Co doped ZnO nanoparticles are spherical. The average sizes of pure ZnO nanoparticles is 8.5 nm, Mn doped ZnO nanoparticles 12 nm, Fe doped ZnO nanoparticles 14 nm and Co doped ZnO nanoparticles 15 nm. Two kinds of precursors were introduced and heterogeneous nucleation occurred during formation of doped ZnO nanoparticles. Enlargement of the doped ZnO nanoparticle sizes indicated that Mn-O, Fe-O and Co-O produced by precursor decomposing act as crystal nucleus during heterogeneous nucleation. Only sharp diffraction of wurtzite ZnO phase was observed in Fe, Mn or Co doped nanoparticles. The doped nanoparticles has a good crystal structure. Exciton absorption of ZnO at 3.47 eV and a broadened band of transitional metal d-d absorption at lower energy were observed. The photoluminescence of nanocrystals doped with Mn and Fe ions is similar. The luminescence is consistent of sharp emission of exciton at 3.30 eV, broadened emission of near band at 3.18 eV and emission related with defects at 2.94 eV. The nanoparticles doped with Co ions has strong near band emission at 3.14 eV and very weak defect emission at 2.73 eV. All nanoparticles show strong ultraviolet emission. The field-cooled and zero-field-cooled magnetization of Mn, Fe doped ZnO taken at 1.19×10^3 H show no deviation when the temperature is higher than 40 K and the deviation temperature is 43 K in Co doped ZnO nanoparticle. The magnetization of Co doped nanoparticles is larger than that of Fe and Mn doped nanoparticle. All doped nanoparticles show paramagnetic behavior at room temperature.

Key words diluted magnetic nanoparticles, optical properties, paramagnetic behavior