

Co 掺杂 CaO 材料的铁磁性研究

赵婧¹, 李晋闽¹, 夏庆林²

(1. 中国科学院半导体研究所半导体照明研发中心, 100083, 北京;

2. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 410083, 长沙)

摘要: 利用固态反应法制备了具有铁磁性的 Co 掺杂 CaO 纳米粉末材料, 并对材料的结构和磁学性质进行了研究. X 射线衍射和高分辨率透射电镜测试结果表明, 材料为单相的 CaO 立方结构, Co 掺杂导致了晶格常数的减小, 表明 Co 离子通过替位 Ca 离子融入了 CaO 晶格. 磁性分析表明, 该 Co 掺杂 CaO 纳米粉末表现出了明显的铁磁特性, 临界温度高于 70 K. 通过分析认为, 材料的铁磁性是由浅施主缺陷 O 空位与 Co 离子耦合形成束缚磁极化子引起的.

关键词: 稀磁材料; 纳米粒子; 铁磁性; 固相反应法

中图分类号: TB34 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)11-0112-04

Ferromagnetism in Co-Doped CaO Nanopowder

ZHAO Jing¹, LI Jinmin¹, XIA Qinglin²

(1. Semiconductor Lighting Research and Development Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China; 2. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Co-doped CaO nanopowder was prepared by solid-state synthesis method. The structural and magnetic properties were investigated. X-ray diffraction and high resolution transmission electron microscopy studies show single-phase cubic CaO and distinct contraction of the lattice with Co doping, indicating an actual incorporation of Co ions into the CaO lattice. The magnetic studies show that the Co-doped CaO nanopowder displays a clear ferromagnetism behavior with the critical temperature higher than 70 K. The analysis suggests that the ferromagnetism is induced by the bound magnetic polarons due to O vacancies and Co ions coupling.

Keywords: magnetic material; nanoparticle; ferromagnetism; solid-state method

稀磁半导体和稀磁绝缘体能够同时利用电子的电荷特性和自旋特性, 因其独特的性质和自旋电子学方面的潜在应用前景而备受关注^[1]. 近年来, 过渡金属掺杂的稀磁氧化物日益受到重视, 人们通过研究发现, 稀磁氧化物中的氧空位对材料铁磁性的起源起到了非常重要的作用, 并陆续制备出了 ZnO、TiO 和 SnO₂^[2-7]等多种具有高温铁磁性的稀磁氧化物. 但是, 关于稀磁氧化物铁磁性的起源, 目前还存在很多争议, 因此对稀磁氧化物的深入研究在实际应用与理论研究方面都具有重要意义.

CaO 属于碱土金属氧化物, 是一种典型的碱性

氧化物, 具有立方结构, 禁带宽度为 7.7 eV, 介电常数为 11.8. 作为一种高介电常数材料, 人们期待 CaO 能够代替传统的栅介质材料 SiO₂. 由于具有机械强度高、熔点和沸点高等特性, 使其有望应用在高温技术、微电子学以及催化作用等方面. 近年来, 人们对 CaO 基磁性材料进行了一些研究, 但这些研究多以理论研究为主, 而且主要集中于非掺杂材料^[8-10], 对 Co 掺杂 CaO 材料的研究尚未见报道.

本研究通过固态反应法制备了 Co 掺杂 CaO 纳米粉末, 并对材料的结构和磁学特性进行了研究, 探讨了磁性产生的机理.

收稿日期: 2011-06-20. 作者简介: 赵婧(1983—), 女, 博士生; 李晋闽(联系人), 男, 研究员. 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2006AA03A122).

网络出版时间: 2011-09-01

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20110901.1128.003.html>

1 实 验

采用固态反应法制备 Co 掺杂 CaO 样品. 将 CaO 和 CoCO_3 作为先驱反应物, 分别按 Ca 与 Co 的摩尔比为 99 : 1 和 19 : 1 的比例均匀混合后, 在玛瑙研钵中仔细研磨 30 min, 使 CaO 和 CoCO_3 均匀混合并充分接触. 将混合粉末置于石英舟中, 放入管式反应炉中部, 在 Ar 气氛保护下加热到 850 $^{\circ}\text{C}$, 煅烧 1 h 使其充分反应. 由于 CoCO_3 的分解温度仅为 400 $^{\circ}\text{C}$, 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 的高温下, CoCO_3 分解产生的 CoO 溶入 CaO 晶格, 最终得到白色的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0.01, 0.05$, 表示 Co 与 $(\text{Co}+\text{Ca})$ 的质量比) 纳米粉末.

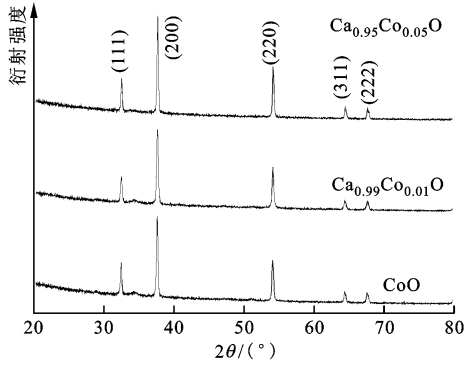
采用飞利浦 1830 粉末衍射仪测量样品的 X 射线衍射(XRD)谱线, 采用 JEM-2010 高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)观察样品的表面形貌. 样品的磁学特性用 Quantum Design 公司的超导量子干涉仪进行测量.

2 结果与分析

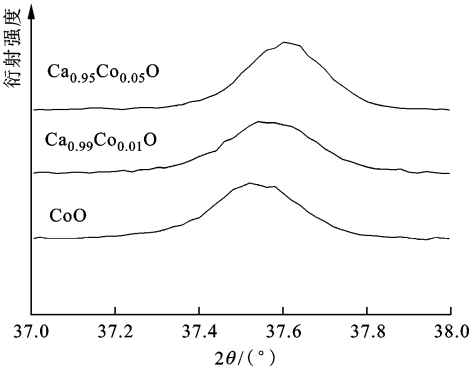
2.1 结构分析

Co 掺杂 CaO 纳米粉末的 XRD 谱图如图 1a 所示, 其中进行对比的非掺杂 CaO 样品的制备条件与掺杂样品完全相同. 从图中可以看出, Co 掺杂 CaO 样品与非掺杂样品具有相同的立方结构, 不存在任何杂质相的衍射峰, 表明掺杂元素 Co 代替 Ca 元素进入了 CaO 晶格, 过渡金属掺杂对晶体晶型并没有影响. 图 1b 为 XRD 谱图的(200)衍射峰放大图, 从中可以看到, 随着 Co 掺杂量增加, (200)衍射峰的峰位明显向大角度方向偏移, 表明样品晶格的面间距 d 减小, 即 Co 掺杂 CaO 样品的晶格常数随着 Co 掺杂浓度的增大而减小.

通过 Rietveld 全谱拟合法^[11]对 XRD 谱图进行分析, 计算结果表明: 非掺杂 CaO 样品的晶格常数 $a=0.479\ 864\ \text{nm}$, 与文献[12]中的 CaO 晶格常数 $a=0.479\ 9\ \text{nm}$ (JCPDS No. 75-0264) 基本一致. $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ 样品的晶格常数 $a=0.479\ 576\ \text{nm}$, $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品的晶格常数 $a=0.479\ 254\ \text{nm}$, 均小于非掺杂 CaO 样品, 且掺杂浓度越大, 晶格常数就越小, 与 XRD 峰值变化的结果一致. 由于掺入的 Co 离子的半径(0.058 nm)小于被代替 Ca 离子的半径(0.100 nm), 晶格常数随 Co 离子掺杂浓度增加而减小, 说明 Co 离子通过替代 Ca 离子进入了 CuO 晶格.



(a)XRD 谱图



(b)XRD 谱线的(200)衍射峰放大图

图 1 Co 掺杂 CaO 纳米粉末的 XRD 谱图

此外, 通过 XRD 谱图的峰值半高宽, 利用 Scherrer 公式计算了样品的晶粒尺寸, 结果为纯 CaO 样品的晶粒平均尺寸为 50 nm, $\text{Ca}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}$ 样品的晶粒平均尺寸为 44 nm, $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品的晶粒平均尺寸为 63 nm. 不同掺杂浓度样品的晶粒尺寸差别不大, 排除了晶粒尺寸变化引起的晶格常数变化.

2.2 形貌分析

图 2 是 $\text{Cu}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}$ 样品的 HRTEM 形貌图, 从中可以看到清晰的晶格条纹, 条纹间距为 0.273 nm, 比纯 CaO 在(111)方向上的面间距 0.277 nm 略小. 该结果与对 XRD 谱图利用 Rietveld 全谱拟合计算得到的结果相吻合, 说明 Co 原子取代 Ca 原子进入了 CaO 晶格.

HRTEM 和 XRD 测试的结果都表明: 通过固态生长法在 CaO 中掺入过渡金属元素 Co 后, 没有破坏 CaO 本身的晶体结构; Co 原子取代 Ca 原子进入了 CaO 晶格; 由于 Co 离子和 Ca 离子半径的差别, 造成了晶格参数的变化, 使晶格参数略有减小.

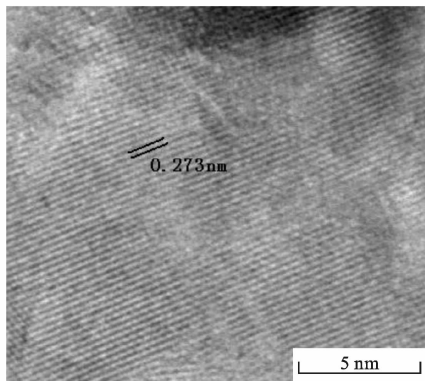


图2 Co掺杂CaO纳米粉末的HRTEM图像

2.3 磁学性质分析

利用 MPMS 超导量子干涉仪 (SQUID) 测量了 $\text{Ca}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 样品在 5 K 至 400 K 的温度范围内磁化强度随温度变化的关系曲线, 所加磁场为 8×10^4 A/m. 如图 3 所示, 在临界温度 70 K 以下, 加场冷却磁化强度曲线 (FC) 和冷场冷却磁化强度曲线 (ZFC) 并不一致: FC 曲线在整个温度区间内单调变化, 磁化率随着温度的升高而减小; ZFC 曲线明显有 2 次相变, 在冻结温度 50 K 左右出现峰值, 表现出自旋玻璃态的特性, 即材料中的磁性不能形成长程有序状态, 只能形成局部的铁磁性有序状态.

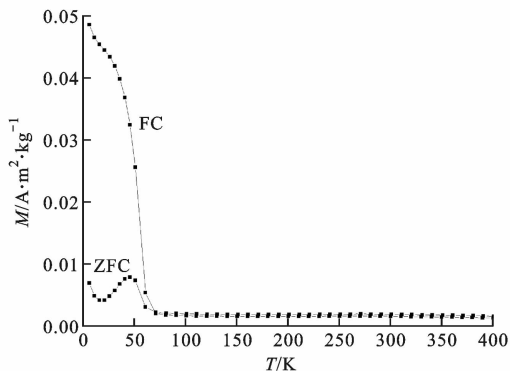


图3 Co掺杂CaO粉末的M-T曲线

图4是温度为40 K时 $\text{Ca}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ 样品的 $M-H$ 曲线, 从中可以看到清晰的磁滞回线, 表明该样品在40 K的温度下表现出明显的铁磁性. 在最大外加电场为 1.6×10^6 A/m 的条件下, 磁化强度约为 $0.08 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 换算成平均每个Co原子的磁矩约为 $1.41 \times 10^{-25} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, 剩余磁化强度约为 $0.036 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$, 矫顽力约为 4×10^5 A/m.

对于Co掺杂CaO稀磁氧化物中磁性的产生机理, 通过对实验中XRD和HRTEM图像的分析, 可

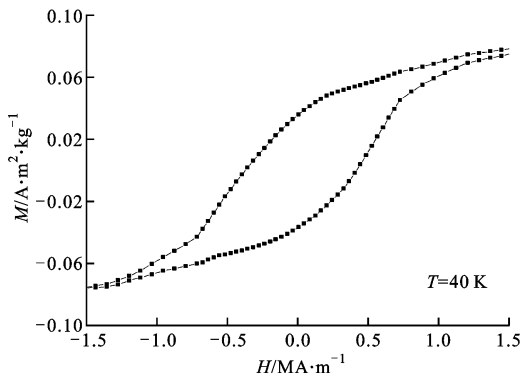


图4 40 K温度下Co掺杂CaO纳米粉末的磁滞回线

以排除杂质相对该样品磁性的影响, 认为材料的铁磁性是Co掺杂CaO的本征磁性, 起源于掺入的Co离子与CaO晶格的相互作用.

一些关于非掺杂CaO的基于第一原理计算的理论分析^[8-9]表明, Ca空位可能是非掺杂CaO材料中的一种磁性来源. 但是, 在Co掺杂CaO样品的制备过程中, 是在Ar气氛下进行高温煅烧的, 这个过程有利于产生O空位, 而制约了Ca空位的出现, 而且在我们对该样品的磁性测量中, 样品的磁滞回线也与非掺杂CaO的有很大差别^[12], 矫顽力约为 4×10^5 A/m, 远大于非掺杂CaO的矫顽力, 饱和磁化强度和剩余磁化强度也大于非掺杂CaO的.

因此我们认为, Ca空位对磁性的贡献在我们的样品中可以忽略, 样品的磁性来源于掺入的Co离子的贡献. 由于CaO是绝缘体, 载流子浓度非常低, 样品的铁磁性不可能来源于载流子调节的铁磁交换作用. 样品的铁磁性很可能是通过缺陷调节的铁磁交换实现的, 即符合束缚磁极化子(BMP)模型^[13].

在Co掺杂CaO稀磁氧化物中, 浅施主缺陷O空位与掺入的Co离子相互耦合形成束缚磁极化子, 并在磁极化子半径内产生一个有效的磁场, 使得磁极化子半径范围内的磁性Co离子的自旋都沿同一方向排列, 相邻的束缚磁极化子发生重叠并互相产生影响, 从而形成一个关联的磁极子团簇. 由于Co的掺杂浓度(质量分数)只有5%, 材料中存在大量未参加交换作用的孤立的磁性Co离子, 同时材料中可能还存在一部分通过反铁磁性交换作用而形成的反铁磁性Co离子对, 这些都对宏观的铁磁性没有贡献. 我们在实验中得到的饱和磁矩很小, 平均每个Co原子的磁矩只有 $1.41 \times 10^{-25} \text{ A} \cdot \text{m}^2$, 可能就是来自于这个原因.

与此同时, 由于Co掺杂CaO材料中的载流子

浓度非常低,样品的铁磁性不是来源于载流子调节的长程磁相互作用,而是由局域的磁极子团簇产生的,因此,材料中的铁磁相互作用不能形成长程有序状态,而只能形成局部的铁磁性有序状态,这是自旋玻璃态的典型特征,也与我们实验中测得的 $M-T$ 曲线的结果一致。

3 结 论

通过固态反应法制备了 Co 掺杂 CaO 纳米粉末. 结构分析表明,Co 离子通过替位 Ca 离子溶入了 CaO 晶格,材料中没有杂质相出现. 该样品具有铁磁性,临界温度约为 70 K. 分析结果表明,Co 掺杂 CaO 材料中,浅施主缺陷 O 空位与掺入的 Co 离子相互耦合形成束缚磁极化子,材料的铁磁性来源于相邻束缚磁极化子之间的铁磁交换作用。

参考文献:

- [1] 常凯,夏建白. 稀磁半导体:自旋和电荷的桥梁[J]. 物理, 2004, 33(6): 414-418.
CHANG Kai, XIA Jianbai. Diluted magnetic semiconductors: bridging spin and charge [J]. Physics, 2004, 33(6): 414-418.
- [2] UEDA K, TABATA H, KAWAI T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films [J]. Applied Physics Letter, 2001, 79(7): 988-990.
- [3] 修向前,李斌斌,张荣,等. Ni 掺杂 ZnO 基稀磁半导体的性质[J]. 半导体学报, 2007, 28(S1): 145-148.
XIU Xiangqian, LI Binbin, ZHANG Rong, et al. Property of Ni-doped ZnO-based DMSs [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2007, 28(S1): 145-148.
- [4] COEY J M D, DOUVALIS A P, FITZGERALD C B, et al. Ferromagnetism in Fe-doped SnO_2 films [J]. Applied Physics Letter, 2004, 84(8): 1332-1334.
- [5] CHAMBERS S A, THEVUTHASAN S, FARROW R F C, et al. Epitaxial growth and properties of ferromagnetic Co-doped TiO anatase [J]. Applied Physics Letter, 2001, 79(21): 3467-3469.
- [6] JOSEPH D P, KUMAR G S, VENKATESWARAN C. Structural, magnetic and optical studies of $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$ DMS [J]. Materials Letters, 2005, 59(21): 2720-2724.
- [7] 匡安龙,刘兴翀,路忠林,等. 稀释磁性半导体的 $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 室温铁磁性[J]. 物理学报, 2005, 54(6): 2934-2937.
KUANG Anlong, LIU Xingchong, LU Zhonglin, et

- al. Room-temperature ferromagnetism in Mn-doped SnO_2 diluted magnetic semiconductor [J]. Chinese Physics, 2005, 54(6): 2934-2937.
- [8] KENMOCHI K, SEIKE M, SATO K, et al. New class of diluted ferromagnetic semiconductors based on CaO without transition metal elements [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43(3): 934-936.
- [9] ELFIMOV S, YUNOKI S, SAWATZKY G A. Possible path to a new class of ferromagnetic and half-metallic ferromagnetic materials [J]. Physical Review Letters, 2002, 89(21): 216403-216406.
- [10] OSORIO-GUILLEN J, LANY S, BARABASH S V, et al. Magnetism without magnetic ions: percolation, exchange, and formation energies of magnetism-promoting intrinsic defects in CaO [J]. Physical Review Letters, 2006, 96(10): 107203-107206.
- [11] RIETVELD H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. Journal of Applied Crystallography, 1969, 2(2): 65-71.
- [12] GAO Daqiang, LI Jinyun, LI Zhuoxin, et al. Defect-mediated magnetism in pure CaO nanopowders [J]. The Journal of Physical Chemistry: C, 2001, 114(27): 11703-11707.
- [13] COEY J M D, VENKATESAN M, FITZGERALD C B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides [J]. Nature Materials, 2005, 4(2): 173-179.

[本刊相关文献链接]

Co 掺杂 ZnO 纳米粉体的结构和光学性能. 西安交通大学学报, 2011, 45(7): 65-69.

全耗尽围栅金属氧化物半导体场效应管二维模型. 西安交通大学学报, 2011, 45(2): 73-77.

金属银负载型 SiO_2 杂化膜的制备与性能表征. 西安交通大学学报, 2010, 44(12): 87-92.

围栅金属氧化物半导体场效应管电流模型. 西安交通大学学报, 2010, 44(10): 57-61.

射频溅射功率密度对 Ga:ZnO 透明导电薄膜性能的影响. 西安交通大学学报, 2010, 44(8): 58-62.

一种围栅金属氧化物半导体场效应管阈值电压模型. 西安交通大学学报, 2010, 44(2): 77-81.

溶胶-凝胶法制备 La^{3+} -碳纳米管掺杂纳米 TiO_2 及光催化性能. 西安交通大学学报, 2008, 42(10): 1304-1308.

铁掺杂纳米二氧化钛介孔材料的合成、结构与性能. 西安交通大学学报, 2008, 42(9): 1184-1188.

(编辑 葛赵青)