

文章编号: 1000-324X(2008)04-0673-04

水热合成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 稀磁半导体晶体

苗鸿雁¹, 李慧勤¹, 谈国强¹, 安百江², 魏艳想¹

(1. 陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021; 2. 陕西宝光集团股份有限公司, 宝鸡 721304)

摘 要: 采用水热法, 以 3mol/L NaOH 作为矿化剂, 在 260°C 下, 保温 28h 进行 Cr 合金化 ($x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25$), 合成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 稀磁半导体晶体. 研究了 Cr 合金化对水热合成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 稀磁半导体粉体结构和性能的影响. XRD 测试表明, Cr 元素进入到 ZnO 的晶格内, 实现了 Cr 的合金化, 晶粒尺寸分别为 46.5、46.1、50.6 和 48.9nm. 从 FE-SEM 可以观察到, $x \geq 0.2$ 时, 晶体的形貌从短柱状转变为长柱状. 通过 UV/Vis 测试可以观察到 Cr 离子的吸收峰, ZnO 的禁带宽度依次降低为 3.17、3.18、3.19 和 3.23eV. VSM 测试表明, 所制备的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 纳米晶体在室温下均表现出弱顺磁性.

关 键 词: $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$; 稀磁半导体; 水热法; 顺磁性

中图分类号: O781 文献标识码: A

Preparation of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ Diluted Magnetic Semiconductor by Hydrothermal Method

MIAO Hong-Yan¹, LI Hui-Qin¹, TAN Guo-Qiang¹, AN Bai-Jiang², WEI Yan-Xiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Baoguang Group. Co., Ltd Baoji 721304, China)

Abstract: $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ diluted magnetic semiconductors were synthesized by hydrothermal method at 260°C for about 28h with different concentrations of Cr ($x=0.1, 0.15, 0.2$ and 0.25), NaOH with concentration of 3mol/L were used as the mineralizer. X-ray diffraction patterns indicate that as-prepared Cr-alloyed ZnO has the wurtzite structure with Zn^{2+} partially substituted by Cr^{3+} , and the average crystallite size of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ are 46.5, 46.1, 50.6 and 48.9nm, respectively. FE-SEM analyses show that the structure of nanopowders changes from short stylolitic structure to long stylolitic structure when Cr concentration x increases to 0.2. The absorption peaks of Cr-doped nanopowders are demonstrated by UV-Vis analysis, and E_g of ZnO are 3.17, 3.18, 3.19 and 3.23eV, respectively. Room temperature VSM reveals a weakly paramagnetism behavior of the as-prepared $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ nanocrystalline.

Key words: $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$; diluted magnetic semiconductor; hydrothermal method; paramagnetism

1 引言

人们已经研究出以氧化锌为基体以过渡金属材料为掺杂的稀磁半导体材料. Diet 等^[1]通过计算推断 Mn 含量 <5%, 空穴浓度达到 $3.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 时, $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ 具有室温下的铁磁性, 此后氧化锌基稀磁半导体材料受到人们的关注. Ando 等^[2]

采用 MCD(magnetic circular dichroism) 法研究证实掺杂 Mn、Co、Ni、Cu 等的氧化锌存在 $sp-d$ 电子磁交换作用, 具有铁磁性功能. Sato 等^[3,4]通过理论计算预测 Fe、Co、Ni 掺杂 ZnO 可实现铁磁性. 一些实验报道对掺杂 Fe、Mn、Co、Ni 的 ZnO 做了详细的研究^[5-12], 目前已有研究小组

收稿日期: 2007-08-13, 收到修改稿日期: 2007-11-07

基金项目: 国家自然科学基金 (50672055)

作者简介: 苗鸿雁 (1965-), 男, 教授. E-mail: mhy@sust.edu.cn

对掺 Cr 的 ZnO 材料进行了研究^[13]. 水热法是在晶体生长过程的同时掺杂, 所制备的晶体具有热应力小、缺陷少、晶体质量高等优点. 本工作拟通过采用水热法合成 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 纳米晶体.

2 实验

2.1 实验设计

实验采用 Teflon 内衬反应水热釜 (体积 40mL), 以分析纯的 ZnCl_2 和 CrCl_3 为原料, NaOH 作为矿化剂, 将原料按照一定的配比混合均匀, 搅拌后放入反应釜内升温, 在 260°C 下保温 28h, 进行水热合成反应. 反应完成后断电, 自然冷却到室温. 将所得的样品进行洗涤、烘干, 以备分析表征. 实验设计如表 1, 其中 x 为摩尔比.

表 1 试验样品的制备条件
Table 1 Experimental conditions for $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ preparation

Samples	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$	$[\text{OH}^-]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1	$x=0.1$	3
2	$x=0.15$	3
3	$x=0.2$	3
4	$x=0.25$	3

2.2 测试表征

采用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪 (XRD, D/max-200PC, RIGAKU, Japan) 对粉体进行物相鉴定, 2θ 的测量范围为 $15^\circ\sim70^\circ$. 采用 FE-SEM 测试 (JSM-6400, JEOL, Japan) 对试样表面形貌进行观察并用 EDS 对试样进行元素分析. 通过紫外吸收光谱测试 (UV-Vis, Lambda 950, Perkin-Elmer, America) 试样的光谱吸收系数, 通过对吸收边附近吸收系数与入射光子能量之间关系的拟合, 分析试样的能隙宽度 E_g . 采用振动样品磁强计 (VSM, 7303, LakeShore, America) 测量试样的磁滞回线, 分析试

样的室温磁性能.

3 结果和讨论

Zn^{2+} 的半径为 0.083nm, Cr^{3+} 半径为 0.064nm, 根据形成置换型固溶体的条件, $X = |\frac{R_1-R_2}{R_1}|$, 可知两离子的半径比 X 为 22.3%, 在 15%~30% 之间说明 Cr 离子可以进入晶格格点位置. 从图 1 中可以看出, 随着 Cr 含量的增大, 峰值明显降低, 说明 Cr 离子进入氧化锌的晶格, 实现了 Cr 的合金化. 而且随着 Cr 含量的增加, 可以看到 (101) 的峰值也随之逐步降低, 说明 Cr 离子进入 ZnO 晶格的含量越来越高. 根据谢乐公式可以计算出 $x=0.10$ 、 0.15 、 0.20 、 0.25 时的晶粒尺寸分别为 46.5、46.1、50.6 和 48.9nm.

本试验制备的空白 ZnO 的 FE-SEM 图像为片状结构, 掺杂后 ZnO 的 SEM 图像由原来的片状变为不规则的短柱状、六棱柱状、四棱柱状等, 图 2 为不同 Cr 含量下的晶体的 FE-SEM 图像, 它们的反应条件相同, 前驱物均搅拌 7h. 从图中可以看出, (a) 和 (b) 的形貌相似, 为短柱状, 其中的尺寸比

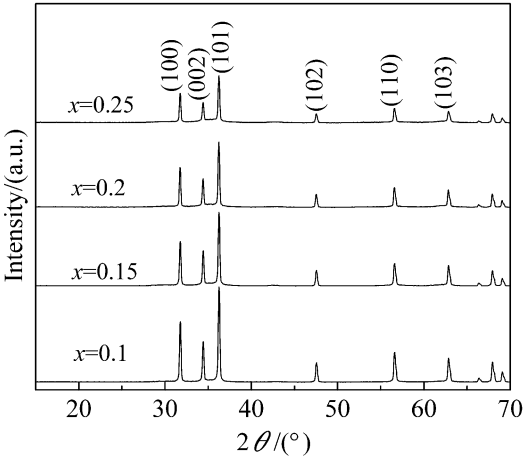


图 1 不同 Cr 含量下制备的 DMS 粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ polycrystalline powders synthesized with different contents of Cr

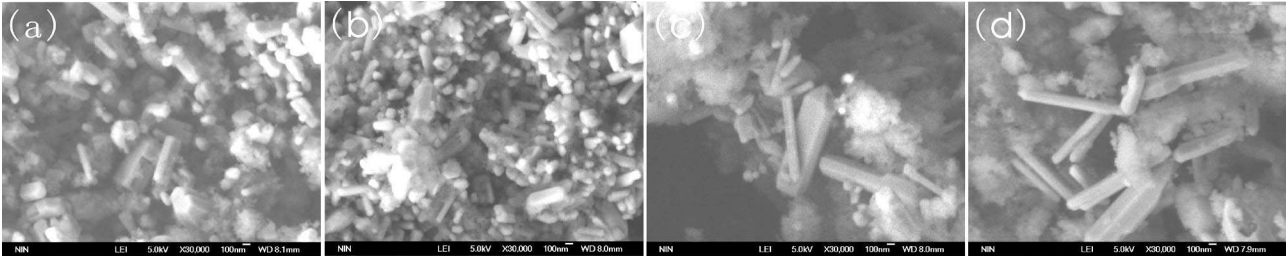


图 2 不同 Cr 含量下制备 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 粉体的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ powders synthesized by hydrothermal method
(a) $x=0.10$; (b) $x=0.15$; (c) $x=0.20$; (d) $x=0.25$

(a) 要小; (c)、(d) 两图中有尺寸不同的两种形态, 呈现长柱状, 而且 (d) 的尺寸要比 (c) 的晶粒尺寸小; 这与谢乐公式计算所得结果一致, 与 XRD 图的结果相符合. 从图 2 可以看出, 当 $x \leq 0.15$ 时, Cr 合金化后的 ZnO 与 $x \geq 0.2$ 时相比, 晶粒生长发生了根本性质的变化, 出现了不同晶型的颗粒.

紫外吸收测试是对样品做定性的分析, 从图 3 所示的吸收谱可以看出是否合金化, 也可以从吸收峰的强度看出合金量的大小. 由图 3 可以看出掺杂后的样品在标注 1、2 处分别有吸收峰出现, 文献 [14] 表明 Cr^{3+} 在 430 和 593nm 处存在吸收峰, 与实验结果基本吻合. 从图中可以看出, Cr^{3+} 首先在 593 和 430nm 处都出现了一个较为明显的吸收峰, 同时, 随着 Cr 含量的增加吸收峰也随之变得明显.

晶体的吸收光谱与晶体的能带结构密切相关. 由图 3 不同 Cr 含量条件下的 UV-vis 图谱可以看出: 不同 Cr 含量条件下制得的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 粉体并不改变其吸收峰的位置, 只是吸收系数不同. 根据半导体理论, 禁带宽度 E_g 可以用公式 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 进行计算. 式中: α 为吸收系数, $\alpha = 4\pi k/\lambda$, k 为吸光度 (absorbency), λ 为波长, $h\nu$ 为光子能量, A 为常数. 通过对吸收边附近吸收系数与入射光子能量之间关系的拟合可以估算 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 粉体的能隙宽度 E_g . 图 4 为不同 Cr 含量下所制备样品的禁带宽度值, 分别是: $\text{Zn}_{0.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}$ 为 3.23eV, $\text{Zn}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}$ 为 3.19eV, $\text{Zn}_{0.85}\text{Cr}_{0.15}\text{O}$ 为 3.18eV, $\text{Zn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}$ 为 3.17eV. 与室温下 ZnO 的禁带宽度相比都有所下降, 而且 Cr 含量越少, 禁带宽度值越低.

图 5 为室温下所制备样品的磁滞回线, 可以看

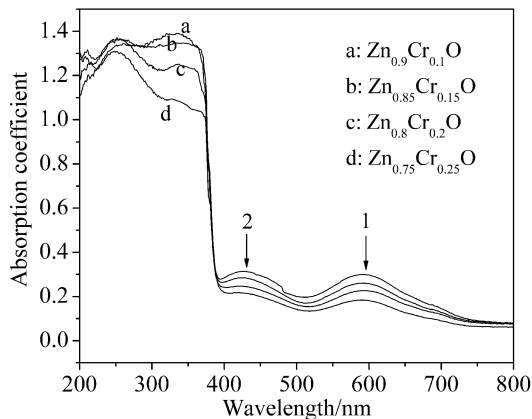


图 3 不同 Cr 含量所得样品的紫外吸收光谱图

Fig. 3 UV-Vis absorption spectra of the samples with different contents of Cr

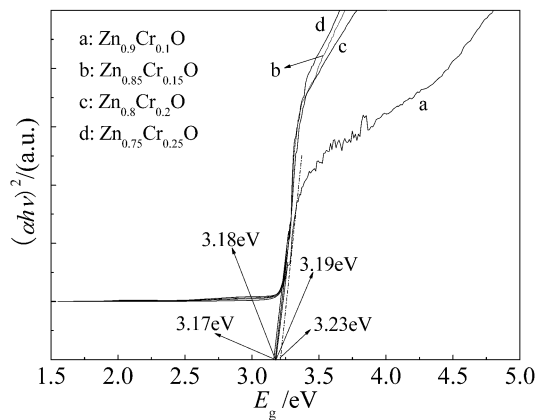


图 4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 晶体吸收边附近的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 E_g 的关系

Fig. 4 Relation of $(\alpha h\nu)^2$ near absorption edge and E_g of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ polycrystalline powders

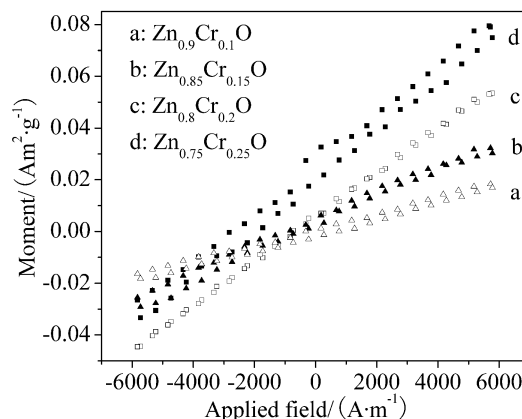


图 5 室温下 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 晶体的磁滞回线

Fig. 5 Hysteresis loops at room temperature of as-prepared $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ polycrystalline powders

出, 所制备的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 样品表现的磁性随着 Cr 含量的增加而增强, 在室温下均表现出弱的顺磁性, 没有铁磁性. 一般认为铁磁性起源于离子的注入或者缺陷, 通过 XRD 以及 UV-Vis 的测试分析, 可以看出 Cr 离子已经合金化进入氧化锌的晶格, 样品没有表现出铁磁性, 可能是由于晶体缺陷所造成的.

4 结论

Cr 离子在晶体 ZnO 中的溶解度是有限的, 采用水热法, 在 260°C 反应 28h 可以完成 Cr 的合金化, Cr 进入到 ZnO 的晶格内, 制得发育较完整的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$ 和 0.25) 纳米晶体, 晶粒尺寸分别为 46.5、46.1、50.6 和 48.9nm, 晶体呈现比较规则的短柱状. Cr 合金化后 ZnO 晶体的禁带宽度值依次降低为 3.17、3.18、3.19 和 3.23eV. 在室温下 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 具有弱的顺磁性, 而

且随着 Cr 含量的增加,磁性增强。

参考文献

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* *Science*, 2000, **287** (2): 1019–1022.
- [2] Ando K, Saito H, Zheng W J, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **89** (6): 7284–7287.
- [3] Kazunori Sato, Hiroshi Katayama-Yoshida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part2, 2000, **39** (6): L555–L558.
- [4] Ando K, Saito H, Zhengwu Jin, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2001, **89** (6): 7284–7287.
- [5] Xorton D P, Overberg M E, Pearton S T, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83** (12): 5488–5490.
- [6] Chang Y Q, Wu Y N, Wang M W, *et al.* *J. Cryst. Growth.*, 2006, **289** (1): 183–187.
- [7] Roy V A. L, Djuri iA. B, Liu H, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84** (2): 756–758.
- [8] Mariana Diaconu, Heidemarie Schmidt, Andreas Pöpl, *et al.* *Superlattices Microstruct.*, 2005, **38** (9): 413–420.
- [9] Santi Maensiri, Jakkapon Sreesongmuang, Chunpen Thomas, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **301** (8): 422–432.
- [10] Jung S W, An S J, Yi Gyu-Chul, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80** (6): 4561–4563.
- [11] Ahn Geun Young, Park Seung-Iel, Kim Sam Jin, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **304** (3): e498–e500.
- [12] Colis S, Bieber H, Begin-Colin S, *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422** (3): 529–533.
- [13] Paul Joseph D, Naveenkumar S, Sivakumar N, *et al.* *Mater. Chem. Phys.*, 2006, **97** (10): 188–192.
- [14] 史启祯, 编著. 无机化学与化学分析, 第 1 版. 北京: 高等教育出版社, 1998.

科技动态

用于 45nm 及以下集成电路工艺的高介电常数绝缘栅材料

金属 - 氧化物 - 半导体结构 (MOS) 是目前电子器件中最重要的器件之一, 现代电子技术可以说是建立在 MOS 器件之上的。随着集成电路技术的不断发展, MOS 技术到达了一个关键的转折点。由于器件尺寸不断缩小, 导致 MOS 中氧化层厚度相应减小, 电子的隧道穿透效应逐渐显现出来, 引起的栅极 - 沟道漏电流急剧增大, 导致器件发热量增加、性能下降甚至失效, 因此限制了 MOS 器件尺寸的进一步缩小。当 MOS 进入 65nm 工艺时, 二氧化硅的厚度已经降至 1.2nm(大约相当于 5 个原子层的厚度), 这样的厚度几乎已经达到了二氧化硅介质层物理极限。因此, 45nm 技术及以下工艺不能继续沿用原有的 MOS 结构与制备技术, 必须采用新的结构、新的材料、新的工艺以便进一步缩小 MOS 器件的尺寸, 提高器件的工作速度, 降低器件的能耗。高电介质常数介质膜被业界认为是开发 45nm 以下硅集成电路芯片技术的关键。业界普遍认为利用 high K 绝缘层技术的 MOS 器件是 20 世纪 60 年代 MOS 晶体管出现以来, 晶体管技术发生的最大变化。2005 年以及以后的 International technology roadmap for Semiconductors 均把 high K 技术作为标志性内容之一。目前国际上有关 high K 材料与器件的研究比较多, Intel、IBM 等已经实现研究成果向生产技术的转移, 其中 Intel 公司在 45nm 微处理器技术中利用 high K 绝缘栅技术已经取得突破性进展, 并于 2007 年 11 月 16 日发布了一系列利用 high K 技术的 45nm 处理器, IBM 公司也已经在 MOS 工艺中实现 high K 绝缘栅技术。较以前的 MOS 工艺, 基于 high K 技术的芯片中晶体管数量成倍增加, 栅极漏电流减小了数倍, 功耗大幅减小。根据目前透露的资料, high K 绝缘层为 Hf 基氧化物, 但是介质膜的具体成分、结构、制备工艺流程以及与 Hf 基氧化物配合的金属栅极材料等技术内容目前均属于保密资料。从国内同行的研究看, 目前发表的相关研究文章主要集中在对 high K 绝缘栅的介绍或综述性评论, 实际开展的研究工作很有限。因此, 及时开展对 high K 绝缘层成分与制备工艺方面的研究, 对于我国集成电路制造业跟上国际集成电路技术的发展方向和先进水平、打破国外的技术垄断是非常必要的。

季振国研究员

(杭州电子科技大学电子信息学院; 浙江大学硅材料国家重点实验室)

E-mail: jizg2@zju.edu.cn