文章编号:1009-4822(2014)06-0731-04

DOI: 10. 11713/j. issn. 1009-4822. 2014. 06. 006

# ZnO 共掺杂 Al、Fe 纳米磁性复合材料的合成及磁性能研究

# 何海 $\pi^1$ 刘 力<sup>1</sup> 孙 铭<sup>12</sup>

(1. 北华大学物理学院, 吉林 吉林 132033; 2. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要: 应用球磨方法制备出纳米氧化锌共掺杂 Al 及 Fe 的复合材料 对纳米复合材料的磁性能进行研究 通过振动样品磁强计分析得出纳米 ZnO 掺 Al 球磨样品具有室温铁磁性 800 ℃高温热处理使样品趋于顺磁性. 关键词: 纳米 ZnO 掺杂; 高能球磨; 磁性复合材料 中图分类号: 0469 文献标志码: A

# Research of ZnO Doped Al and Fe Nano Magnetic Composite's Materials-synthesis and Their Magnetic Properties

He Hailong<sup>1</sup> Liu Li<sup>1</sup> Sun Ming<sup>12</sup>

( 1. School of Physics Beihua University Jilin 132033 ,China;

2. Changchun Institute of Optical Precision Machinery and Physics Chinese Academy of Science Changchun 130033 China)

**Abstract**: Nano composite of ZnO doped Al and Fe is prepared by ball milling. The magnetic property of the nano composite was explored. The analysis of test results obtained by vibrating sample magnetometer shows that the ball-milled sample of ZnO doped Al exhibits room temperature ferromagnetism. A high temperature of 800 degrees celsius also tends to make the sample paramagnetism.

Key words: nano ZnO doping; high-energy ball milling; magnetic composite

氧化锌(ZnO) 是一种具有压电和光电特性的半导体材料,它在室温下的禁带宽度为3.37 eV,是典型 的宽禁带半导体,在光致发光、透明导电、压电和气敏材料等方面都有着广泛的应用.而基于 ZnO 磁性半 导体的研究将有利于发展集成光、电、磁于一体的器件的开发和研制,近年来成为人们关注的焦点<sup>[1-2]</sup>.对 于氧化锌的适当掺杂,其导电性能将有大幅度提高<sup>[3]</sup>,氧化锌的掺杂对于光性能的研究也比较广泛,而磁 性研究却很少.本文通过高能球磨法合成 ZnO 掺杂 Al、Fe 的复合材料,通过 XRD 测试技术、高温综合热分 析仪、振动样品磁强计对复合材料样品进行结构表征及热分析和磁性分析,研究 ZnO 掺杂 Al、Fe 在不同 条件下样品的结构及性能变化.

# 1 样品制备及测试方法

1.1 主要原料及分析仪器

原料: 还原氧化锌粉(ZnO 纯度 99.9%),还原铝粉(Al 纯度 99.99%). 分析仪器: 沈阳新科仪 GN-2 型高能球磨机、不锈钢球、不锈钢罐,德国 bruker \D8 Focus X-射线衍射

作者简介:何海龙(1987-),男,硕士研究生,主要从事纳米复合材料制备及性能研究;

收稿日期:2014-07-20

基金项目: 吉林省教育厅科学技术研究项目(2011069).

通信作者:刘 力(1962 - ),女(满族)教授,博士,硕士生导师,主要从事纳米复合材料制备及性能研究.

仪(XRD) ,上海高温综合热分析仪(zry-2p) 美国 Lake Shore 7410 振动样品磁强计.

#### 1.2 样品制备方法

将 ZnO 与 Al 粉原料进行混合,混合后的总质量为 12 g 其中按Al<sup>+</sup>占总料的 0.02% 的比例掺杂.选钢 球与配料的质量比为 15:1.将钢球与配料共同放到球磨罐中,封闭球磨罐将其抽真空后充入保护气体, 然后将罐固定到球磨机上进行球磨.总球磨时间为 81 h,每隔 3 h 取一次球磨样品粉末.

## 2 结果和讨论

### 2.1 ZnO 掺杂 AI 粉末不同球磨时间样品的 XRD 图谱分析

由图 1 可见,球磨 3 h 时,出现 Fe 的衍射峰,这是由球磨介质碰撞掉下的 Fe 屑造成的.球磨 6 ~ 9 h, ZnO 第一强峰开始向左偏移,同时 Al 峰峰强逐渐减弱,这说明样品中所掺杂的 Al 以替代形式扩散到 ZnO 中,由于 Al 原子半径为 1.43 Zn 原子半径为 1.39,Al 大于 Zn 的原子半径,导致晶格膨胀,从而引起 ZnO 晶格 c 轴变长,所以出现 ZnO 第一强峰向左偏移的现象.球磨 12 ~ 15 h,ZnO 第二强峰、第三强峰向右偏 移,峰位变化的原因是由于 Fe<sup>3+</sup> 替换 Zn<sup>2+</sup> 所致.因为 Fe 原子半径 1.27 小于 Zn 的原子半径 1.39,所以 Fe 的替代导致晶格常数变小,造成峰位右移.因为随球磨时间增加,由于球磨介质碰撞不断掉下铁屑,铁含量 应该越来越多,但在图 1 中我们观察到,球磨 3 ~ 18 h 的 Fe 峰峰强逐渐减弱,这说明有Fe<sup>3+</sup> 以替换 Zn<sup>2+</sup> 的 形式固溶至 ZnO 晶格中.与此同时,应该也有少量 Al<sup>3+</sup> 替换了 Zn<sup>2+</sup>.所以此阶段 ZnO 峰位并没有看到变 化.球磨至 39 h,ZnO 第一强峰向右偏移,这是因为球磨过程中不断掉落铁屑,铁含量增多,此时的偏移还 是由于Fe<sup>3+</sup> 替换Zn<sup>2+</sup>造成的.球磨 39 ~ 48 h,第一强峰向左偏移,这是由于出现新相(Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>0.65</sub>) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,而 新相第一强峰与 ZnO 第一强峰有部分叠加造成的.球磨 60 ~ 81 h,峰位变化很小,峰强逐渐降低并宽化, 说明晶格趋于稳定,晶粒尺寸随球磨时间增加而不断减小,样品得到进一步的细化.



图 1 ZnO 掺杂 Al 混合粉末球磨 Fig. 1 Mixture of ZnO doped Al ball milling

2.2 掺杂 Al 的 ZnO 球磨过程中晶粒尺寸变化选取 ZnO(101) 峰研究相应的 ZnO 晶粒尺寸随

球磨时间的变化,如图 2. 晶粒尺寸由 Scherrer 方程

 $D = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta}$ 计算得到

从图 2 中我们观察到晶粒尺寸随球磨时间增加, 整体趋势是下降的. 球磨至 12 h 就达到 19.23 nm,其 间有两次增大的现象,第 1 次是在球磨 6 ~ 9 h 时,对 比 XRD 图知此时对应峰位左移有 Al 的固溶. 第 2 次 是在 39 ~ 48 h 过程,XRD 图显示此阶段恰好刚形成 新相(Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>0.65</sub>) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

2.3 球磨时间对样品磁性能的影响 利用振动样品磁强计对 ZnO 掺 Al 混合粉末球



图 2 ZnO 掺杂 Al 球磨粉末的晶粒尺寸随球磨时间的变化 Fig. 2 Change of grain size of ZnO doped Al milled powder with various time intervals of ball milling

第6期

0.06

0.04

0.02

-0.04

-0.06

-10 000

图 3

Fig. 3

-5 000

0

ZnO 掺 Al 球磨 0 h 样品的磁滞回线 Hysteresis loop of 0 h-milled sample

H/Oe

for ZnO doped Al

5 000

6 000

10 000

10 000

-0.02

0

磨0,39,60h的样品进行磁滞回线测量.

图 3 为 ZnO 掺 Al 球磨 0 h 样品的磁滞回线. 单质 Al 属于顺磁性物质,图 3 中我们可以看出,ZnO 掺 Al 球磨 0 h 具有抗磁性. 由于 ZnO 具有抗磁性,少量的 Al 在未球磨时还没有溶入 ZnO 晶格中,所以呈现的应是 ZnO 的抗磁性.

图 4 左、图 4 右分别为 ZnO 掺 Al 球磨 39 h 和 60 h 样品的磁滞回线 图 4 中我们观察到磁滞现象,且测量 温度为室温,所以此时样品存在室温铁磁性.由于球磨 过程掉落铁屑,并且 39 h 生成新相( $Zn_{0.35}Fe_{0.65}$ )  $Fe_2O_4$ , 这可能是产生室温铁磁性的两个主要原因.





由图 5 可以直观地看出混合粉末饱和磁化强度和剩余磁化强度随球磨时间的增加而增加. 这是因为随球 磨时间的增加,一部分 Al<sup>3+</sup>和 Fe<sup>3+</sup> 替换了 Zn<sup>2+</sup>, 替换出的 Zn<sup>2+</sup> 含量增加, Fe 氧化后又有 Zn 溶入晶格生成 铁氧体的新相,会使得饱和磁化强度和剩余磁化强度增加. 从 XRD 分析可看到,此阶段样品结构和成分发 生了一些变化. 一方面球磨掉下铁屑,可能是铁磁性增加的一个原因. 另一方面 在球磨 39 h 时, XRD 上看 Fe 峰减弱,而出现新相铁氧体,所以新相的出现应是铁磁性增加的另一个原因. 在这个过程发生了 Al、Fe 替代 Zn 后在 ZnO 中的固溶,这些也可能导致铁磁性的变化<sup>[4-5]</sup>.





#### 2.4 热处理温度对样品磁性能的影响

图 6 是 ZnO 掺 Al 球磨 60 h 样品室温 20 ℃(左)、加热至 500 ℃(中) 和加热至 800 ℃(右) 热处理后的 样品磁滞回线

由图 7 可看到 ZnO 掺 Al、Fe 混合粉末球磨 60 h 经热处理后,室温 20 ~500 ℃阶段剩余磁化强度呈减 少趋势,饱和磁化强度和矫顽力都随温度的增加而减少,这说明对于同样的球磨时间,温度的增加降低了混 合粉末的铁磁性能.这是由于温度升高,热运动增加,使得磁矩趋于不定向排列,并且 800 ℃高温时只具有较 小的铁磁性已趋于顺磁性,也就是800℃接近样品铁磁性的临界温度.由于 Fe 的居里温度是770℃,而我们800℃热处理的样品中仍具有一定的铁磁性,说明铁磁性不只来源于样品中的 Fe.



图 6 ZnO 掺 Al 球磨 60 h 样品室温 20 ℃( 左)、加热至 500 ℃( 中) 和加热至 800 ℃( 右) 处理后的样品磁滞回线 Fig. 6 Hysteresis loop of the annealed samples for the 60 h-milled at room temperature 20 ℃ ( left) , 500 ℃ ( middle) and 800 ℃ ( right)



图 7 ZnO 掺 Al 混合粉末球磨 60 h 的剩余磁化强度(左)、饱和磁化强度(中)和矫顽力(右) 随温度变化的关系 Fig. 7 Residual magnetization(left) saturation magnetization(middle) and coercivity(right) of ZnO doped Al mixed powder for 60 h with change of room temperature

## 3 结 论

1) 通过 X 射线衍射(XRD) 分析得出 ZnO 掺 Al 混合粉末球磨样品在球磨 3 h 时出现 Fe 峰 ZnO 峰变 宽变弱. 球磨 9 h 时 Al 峰消失 ZnO 峰位左移 ,有 Al 的固溶开始. 球磨 39 h ,峰位右移 ,有 Fe 的固溶开始. 球磨 48 h 时出现新相(Zn<sub>0.35</sub>Fe<sub>0.65</sub>) Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF #86-510),球磨 60 h 以后 样品趋于稳定.

2) 利用 XRD 结果及 Scherrer 方程计算出不同球磨时间 ZnO 的晶粒尺寸变化 ,发现随球磨时间的增加 ,晶粒尺寸整体呈减小的趋势.

3) 通过振动样品磁强计分析得出 ZnO 掺 Al 球磨样品具有室温铁磁性. 生成的新相( Zn<sub>0.35</sub> Fe<sub>0.65</sub>) Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub>及球磨掉落 Fe 屑是使样品具有室温铁磁性的主要原因. 磁化强度的大小与二者的含量相关,也与热处 理温度有关 温度越高,磁化强度越低. 800 ℃高温时铁磁性趋于向顺磁性转变.

#### 参考文献:

- Dietl T ,Ohmo H ,Matsukura F *et al.* Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors [J]. Science 2000 287: 1019-1023.
- [2] Lee H Jeonga S Y. Study of Diluted Magnetic Semiconductor Co-doped ZnO [J]. Appl Phys Lett 2002 \$1(21):4020-4022.
- [3] 刘力 郭秀芝 起婷婷. 用 RF 磁控溅射法制备锂氮共掺 p 型氧化锌[J]. 吉林大学学报: 理学版 2010 48(4):667-671.
- [4] 严国清 湖凯旋 莫伸荣 為. 共沉淀法制备 Co 掺杂 ZnO 的室温铁磁性的研究 [J]. 物理学报 2009 58(2): 1237-1241.
- [5] 邹文琴 ,路忠林 ,王申 ,等. Mn 和 N 共掺 ZnO 稀磁半导体薄膜的研究 [J]. 物理学报 ,2009 58(8): 5763-5767.