

Research Progress of Origin of Ferromagnetic in Nanoparticle CeO₂*

Jingjing Luo¹, Gensheng Zha¹, Kunkun Wang¹, Fanning Meng^{1,2#}

¹School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei

²Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices, Anhui University, Hefei

Email: #mrmeng@ahu.edu.cn

Received: Dec. 26th, 2012; revised: Jan. 8th, 2013; accepted: Jan. 19th, 2013

Abstract: CeO₂ has a broad application prospect in electronic spin devices due to its ferromagnetic. The research achievements of scholars domestic and overseas in recent years about the origins of the ferromagnetic of CeO₂ were discussed in this paper briefly, mainly including oxygen vacancies, doping magnetic ions, Ce³⁺/Ce⁴⁺ pairs on surface, cerium vacancies, consistence of Ce³⁺ on surface, size of grains, et al. Meanwhile, the problems of the research and research direction about the origin ferromagnetic of CeO₂ were summed up in this article and looked into the distance.

Keywords: CeO₂; Ferromagnetic; Origin

纳米 CeO₂ 的铁磁性起源研究进展*

罗婧婧¹, 查根胜¹, 王坤坤¹, 孟凡明^{1,2#}

¹安徽大学物理与材料科学学院, 合肥

²安徽大学安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥

Email: #mrmeng@ahu.edu.cn

收稿日期: 2012 年 12 月 26 日; 修回日期: 2013 年 1 月 8 日; 录用日期: 2013 年 1 月 19 日

摘要: CeO₂ 因其具有铁磁性, 在电子自旋器件方面有着广泛的应用前景。本文简要概述了近年来国内外学者关于 CeO₂ 铁磁性起源的研究成果, 主要包括氧空位、磁性离子掺杂、表面 Ce³⁺/Ce⁴⁺对、铈空位、表面 Ce³⁺浓度、晶粒尺寸等原因。同时, 对目前 CeO₂ 铁磁性起源研究存在的问题和未来研究方向进行总结和展望。

关键词: CeO₂; 铁磁性; 起源

1. 引言

作为一种廉价的稀土氧化物, 二氧化铈(CeO₂)因其独特的 4f 电子结构, 在磁、电、光、催化等方面呈现出许多特有的性能, 广泛应用于发光^[1]、抛光^[2]、紫外吸收^[3]、汽车尾气净化^[4]、固体氧化物燃料电池^[5-7]、光学涂层^[8]等领域。另外, CeO₂ 是一种典型的宽禁带氧化物半导体, 属于立方萤石型结构, 晶格常数

与 Si 匹配, 因此被看作 Si 半导体的潜在替换对象。

纳米 CeO₂ 具有室温铁磁性, 在自旋电子器件方面具有潜在的应用和巨大经济效益, 因而受到广泛关注。稀磁半导体呈现出的与电子自旋相关的光学性质和运输性质, 如巨塞曼效应^[9,10]、巨法拉第旋转效应^[11]以及巨负磁阻效应^[12,13]等, 都是制备半导体电子器件的物理基础。CeO₂ 作为新兴的稀磁氧化物半导体有着极大地研究和应用价值, 而室温铁磁性是它作为稀磁半导体的关键所在。然而, 对于 CeO₂ 纳米粒子室温铁磁性的来源, 学术界存在较大分歧, 弄清铁磁性的产生机制对 CeO₂ 的改进及应用都有重大意义。本文

*基金项目: 安徽省自然科学基金项目(1208085ME81); 安徽省教育厅重点项目(KJ2011A010, KJ2012A029); 安徽大学 2012 年大学生创新训练计划项目。

#通讯作者。

通过调研大量文献,对 CeO₂ 纳米粒子铁磁性的起源进行了详细分析与讨论。

2. 纳米 CeO₂ 粒子铁磁性起源

2.1. 氧空位

许多实验结果表明纯 CeO₂ 纳米粒子具有铁磁性,比如 Han 等^[14]采用第一性原理计算表明未掺杂的 CeO₂ 纳米粒子具有铁磁性。在此类文献中,都提到了 CeO₂ 纳米粒子具有铁磁性的原因。由于二氧化铈具有立方萤石结构,由 O²⁻ 构成的简单立方点阵位于面心立方堆积的 Ce⁴⁺ 离子次晶格内, O²⁻ 位于阳离子构成的四面体的中心,如图 1 所示, O²⁻ 和 Ce⁴⁺ 的配位数分别是 4 和 8。因此, CeO₂ 晶格在通常条件下存在一定量的氧空位,这些氧空位就是引起铁磁性的原因。

Ge 等^[15]通过实验并用第一性原理计算得到的结果显示,纯 CeO₂ 纳米粒子中,氧空位导致铈离子的 4f 电子在氧空位周围自旋,如图 2 所示,最终导致了 CeO₂ 的净磁矩,从而产生铁磁性。而且,晶粒表面比晶粒内部的氧空位更易诱发铁磁性。

Singhal 等^[16]研究了纳米 CeO₂ 室温铁磁性的可逆性,结果发现顺磁性物质 CeO₂ 经 600℃ 真空退火后产

生铁磁性。在室温铁磁性转变过程中,氧空位浓度随着 Ce⁴⁺ 向 Ce³⁺ 的转变而增加,自由电子占据氧空位,这对磁化过程起着重要作用。

2.2. 磁性离子掺杂

有些学者通过实验否认氧空位能引发铁磁性,认为纳米 CeO₂ 粒子本身不具有铁磁性,其铁磁性可通过掺杂磁性离子获得。比如 Yang 等^[17]研究发现具有一定氧空位(V_O)的未掺杂 CeO₂ 并不显示铁磁性,Co 离子掺杂使其具有铁磁性,且饱和磁化强度随着 Co 离子浓度的增加先增后减,这是由于 Co~V_O~Co 之间的铁磁交换耦合^[18],从而在宏观上体现铁磁性,说明磁性离子掺杂是 CeO₂ 铁磁性的产生原因。Wen 等^[19]通过固相反应法在 1250℃ 低温烧结获得纯 CeO₂ 纳米粒子也证实了这种说法,实验结果表明纯 CeO₂ 纳米粒子是反铁磁性的,而 Fe 掺杂的纳米 CeO₂ 样品呈现明显的室温铁磁性,这是由于掺杂 Fe 离子诱发了巨大的介电常数,从而导致了磁极化子形成和 CeO₂ 强的室温铁磁性,随着 Fe 含量的增加,饱和磁化强度先急剧增加然后又以指数形式剧烈减小,这说明磁性离子的浓度对铁磁性有重要影响。Thurber 等^[20]采用 sol-gel 法制备 Ni 掺杂的 CeO₂ 纳米粒子,结果表明纯 CeO₂ 纳米粒子和过量掺杂 Ni 的 CeO₂ 都不具有铁磁性,而掺杂少量 Ni 的 CeO₂ 具有铁磁性,这说明纳米 CeO₂ 的铁磁性是通过掺杂 Ni 而获得的,其本身或者金属离子杂质都不对铁磁性有贡献。上述表明,纳米 CeO₂ 粒子可通过磁性离子掺杂获得铁磁性。

2.3. CeO₂ 表面 Ce⁴⁺ 与 Ce³⁺ 的双交换相互作用

有些文献中提到纳米 CeO₂ 的铁磁性与其表面 Ce⁴⁺ 与 Ce³⁺ 双交换相互作用有密切关系。Li 等^[21]采用超声共沉淀法制备了 CeO₂ 纳米粒子,先分别在纯氩气和氢气、氩气混合气体(H₂/Ar = 1:90)中从 200℃ 到 500℃,每升温 100℃ 等温还原 2 h,待样品降至室温后测量其磁性,然后在纯氩气、氢气/氩气混合气体(H₂/Ar = 1:90)和氢气混合气体(H₂/Ar = 10:90)三种还原条件下等温(350℃)还原,还原时间每次增加 1 h,降至室温后测量其磁性。对还原操作过的 CeO₂ 纳米粒子采用高分辨 XPS 测量其表面 Ce³⁺ 浓度。结果表明, CeO₂ 纳米粒子表面 Ce³⁺/Ce⁴⁺ 混合价电子对对样品的铁磁性有显著贡献, Ce³⁺/Ce⁴⁺ 离子对的浓度越高,

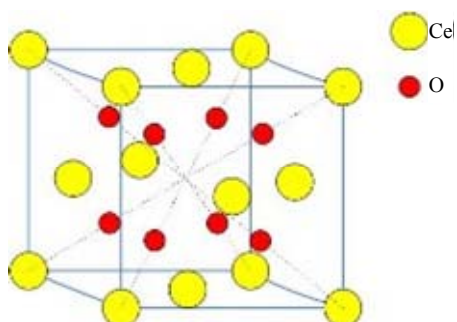


Figure 1. Cubic fluorite structure of CeO₂
图 1. CeO₂ 立方萤石结构

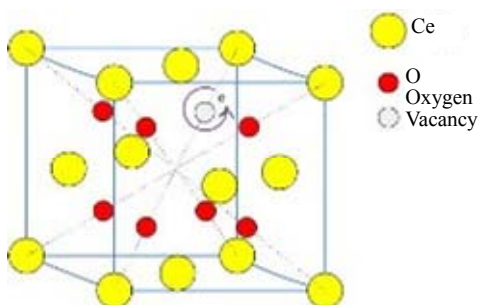


Figure 2. Electronic spin around oxygen vacancy
图 2. 电子绕氧空位自旋

样品铁磁性越强,这是由于 Ce³⁺和 Ce⁴⁺之间可能通过 O²⁻产生双交换相互作用,从而导致了 CeO₂ 纳米粒子的室温铁磁性。

2.4. 尺寸效应

当粒子维度降低到纳米尺寸时,粒子会出现超常的磁、光、声、热、电和超导性能,这种现象称为量子尺寸效应。近几年有报道提出当粒子尺寸达到纳米量级时纯 CeO₂ 具有室温铁磁性,而微米级以上的 CeO₂ 粒子是顺磁性的,这说明晶粒的尺寸对 CeO₂ 的磁性能有显著影响。

Liu 等^[22]在不同溶剂中采用均相沉淀法制备了纳米 CeO₂,实验结果表明,只有粒径在 20 nm 以下的 CeO₂ 粒子具有室温铁磁性。实验过程中 Liu 等通过对饱和磁化强度的计算对比排除了 Fe、Co 等磁性粒子对 CeO₂ 铁磁性的影响,又通过还原退火方法排除了氧空位对其铁磁性的影响,最终得出纳米 CeO₂ 的尺寸效应引起了铁磁性,粒子尺寸在 20 nm 以下都能观察到室温铁磁性。

2.5. 晶格中的铈空位

CeO₂ 晶格中存在氧空位和铈空位,许多报道称纳米 CeO₂ 的铁磁性是由氧空位引起的,然而近来有报道称铈空位与 CeO₂ 的铁磁性紧密相关。

Fernandes 等^[23]通过实验和密度泛函计算结果显示未掺杂 CeO₂ 纳米粒子具有铁磁性,样品中的氧空位和铈空位都具有磁矩,分别为 2 μ_B 和 4 μ_B,这是由于每一个铈空位和 O2p 态相联系,而每一个氧空位又与 Ce4f 态相联系,彼此的相互作用产生了磁矩。通过激光剥离方法制备的高度结晶化样品呈现顺磁性以及使用电沉积法制备的高度无序的样品呈现铁磁性可知,氧空位引起的铁磁性很小,铈空位对样品的铁磁性有重要贡献。

2.6. CeO₂ 表面 Ce³⁺浓度

Chen 等^[24]采用热分解法制备了纳米 CeO₂,实验结果表明大部分 Ce³⁺离子都分布在粒子表面,纳米 CeO₂ 的铁磁性与其表面 Ce³⁺的浓度有着密切关系,如图 3 所示,当 Ce³⁺浓度为 43%时,其饱和磁化强度达到最大值,这个最大值是在没有添加表面活性剂的样品中测得的,因此可知 Ce³⁺浓度与 CeO₂ 铁磁性之间

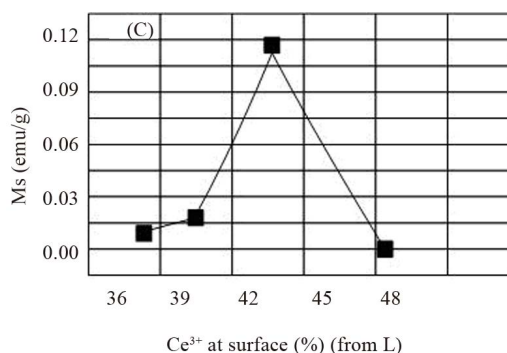


Figure 3. The relationship between concentration of Ce³⁺ and saturation magnetization strength
图 3. Ce³⁺浓度与饱和磁化强度之间的关系

有很大关系。

3. 结论

综上所述,国内外学者从理论计算、制备工艺到掺杂改进对纳米 CeO₂ 铁磁性起源做了大量研究工作并取得了许多可喜的成果,提出了氧空位、铈空位、磁性离子掺杂等可能的磁性起源机理。然而,由于实验条件、制备方法不同,得出的结论也不尽相同。作为稀磁氧化物半导体材料,CeO₂ 具有半导体性质的同时也具有铁磁性,因此可以同时运用其电荷性质和自旋性质制备新型的电子器件,在磁感应器、高密度非易失性存储器、半导体集成电路等领域具有广阔的应用前景。因而,在理论研究方面探索 CeO₂ 的铁磁性起源机理,进一步认清 CeO₂ 的结构缺陷等因素与铁磁性的内在联系,基于理论设计出更合理有效的合成手段来探究 CeO₂ 铁磁性的起源对未来自旋电子器件的发展有重大意义,是亟待解决的问题,也是未来 CeO₂ 的重要研究方向之一。

参考文献 (References)

- [1] G. C. Li, K. Chao, H. R. Peng, K. Z. Chen and Z. K. Zhang. Facile synthesis of CePO₄ nanowires attached to CeO₂ octahedral micrometer crystals and their enhanced photoluminescence properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(42): 16452-16456.
- [2] X. D. Feng, D. C. Sayle, Z. L. Wang, P. M. Sharon, B. Santora, A. C. Storik, T. X. T. Sayle, Y. Yang, Y. Ding, X. D. Wang and Y. S. Her. Converting ceria polyhedral nanoparticles into single-crystal nanospheres. *Science*, 2006, 312(5779): 1504-1508.
- [3] L. Li, Y. S. Chen. Preparation of nanometer-scale CeO₂ particles via a complex thermo-decomposition method. *Journal of Materials Science and Engineering A*, 2005, 406(1): 180-185.
- [4] R. Di Monte, J. Kaapar. Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(6): 633.
- [5] Y. P. Fu, S. H. Chen, F. Y. Tsai and S. H. Hu. Aqueous tape cast-

- ing and crystallization kinetics of Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.9} powder. *Ceramics International*, 2009, 35(2): 609-615.
- [6] M. Yan, T. Mori, J. Zou, F. Ye, D. R. Ou and J. Drennan. TEM and XPS analysis of Ca_xCe_{1-x}O_{2-y} (x = 0.05 - 0.5) as electrolyte materials for solid oxide fuel cells. *Acta Materialia*, 2009, 57(3): 722-731.
- [7] X. F. Sun, S. R. Wang, Z. R. Wang, J. Q. Qian, T. L. Wen and F. Q. Huang. Evaluation of Sr_{0.88}Y_{0.08}TiO₃-CeO₂ as composite anode for solid oxide fuel cells running on CH₄ fuel. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(1): 85-89.
- [8] M. Aoki, Y. Chiang, I. Kosacki, L. J. R. Lee, H. Tuller and Y. P. Liu. Solute segregation and grain-boundary impedance in high-purity stabilized zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(5): 1169-1180.
- [9] A. Petrou, D. L. Peterson, S. Venugopalan, R. R. Galazka, A. K. Ramdas and S. Rodriguez. Zeeman Effect of the magnetic excitations in a diluted magnetic semiconductors: A raman scattering study of Cd_{1-x}Mn_xTe. *Physical Review Letters*, 1982, 48(15): 1036-1039.
- [10] A. Petrou, D. L. Peterson, S. Venugopalan, R. R. Galazka, A. K. Ramdas and S. Rodriguez. Raman scattering study of the magnetic excitations in diluted magnetic semiconductors in the presence of an external magnetic field. *Physical Review B*, 1983, 27(6): 3471-3482.
- [11] J. A. Gaj, R. R. Gatazka and M. Nawrocki. Investigations of oxide glasses with use of Faraday Effect method. *Solid State Communications*, 1978, 25(3): 193.
- [12] Y. Shapira, Jr., N. F. Oliveira, D. H. Ridgley, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold. Magnetoresistance and Hall Effect near the metal-insulator transition of Cd_{1-x}Mn_xSe. *Physical Review B*, 1986, 34(6): 4187-4198.
- [13] Y. Shapira, Jr., N. F. Oliveira, P. Becla and T. Q. Vu. Magnetoresistance and Hall Effect near the metal-insulator transition of n-type Cd_{0.95}Mn_{0.05}Te. *Physical Review B*, 1990, 41(9): 5931-5941.
- [14] X. P. Han, J. C. Lee and H. L. Yoo. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in CeO₂ from first principles. *Physical Review B*, 2009, 79(10): 100403(R).
- [15] M. Y. Ge, H. Wang, E. Z. Liu and J. F. Liu. On the origin of ferromagnetism in CeO₂ nanocubes. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(6): Article ID: 062505.
- [16] R. K. Singhal, P. Kumari, A. Samariya, S. Kumar, S. C. Sharma, Y. T. Xing and E. B. Saitovitch. Role of electronic structure and oxygen defects in driving ferromagnetism in nondoped bulk CeO₂. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(17): Article ID: 172503.
- [17] 杨许文, 宋远强, 张怀武, 苏桦. Co 掺杂对 CeO₂ 显微结构及磁性能的影响[J]. *磁性材料及器件*, 2009, 40(5): 21-25.
- [18] B. Vodungbo, Y. Zheng, F. Vidal, D. Demaille, V. H. Etgens and D. H. Mosca. Room temperature ferromagnetism of Co doped CeO_{2-x} diluted magnetic oxide: Effect of oxygen and anisotropy. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(6): Article ID: 062510.
- [19] Q. Y. Wen, H. W. Zhang, Q. H. Yang, Y. Q. Song and J. Q. Xiao. Effects of Fe doped and the dielectric constant on the room temperature ferromagnetism of polycrystalline CeO₂ oxides. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(9): Article ID: 09C307.
- [20] A. Thurber, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, M. H. Engelhard, C. Wang, J. Hays and A. Punnoose. Ferromagnetism in chemically synthesized CeO₂ nanoparticles by Ni doping. *Physical Review B*, 2007, 76(16): Article ID: 165206.
- [21] M. J. Li, S. H. Ge, W. Qiao, L. Zhang, Y. L. Zuo and S. M. Yan. Relationship between the surface chemical states and magnetic properties of CeO₂ nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(15): Article ID: 152511.
- [22] Y. L. Liu, Z. Lockman, A. Aziz and M. M. D. Judith. Size dependent ferromagnetism in cerium oxide (CeO₂) nanostructures independent of oxygen vacancies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20: Article ID: 165201.
- [23] V. Fernandes, R. J. O. Mossaneck, P. Schio, J. J. Klein, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, N. Mattoso, J. Varalda, W. H. Schreiner, M. Abbate and D. H. Mosca. Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline CeO₂. *Physical Review B*, 2009, 80(3): Article ID: 035202.
- [24] S. Y. Chen, Y. H. Lu, T. W. Huang, D. C. Yan and C. L. Dong. Oxygen vacancy dependent magnetism of CeO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(46): 19576-19581.