

Al/ZnO/Al 薄膜的结构与磁性分析*

岂云开¹⁾²⁾³⁾ 顾建军¹⁾²⁾³⁾ 刘力虎¹⁾²⁾ 张海峰¹⁾²⁾ 徐芹¹⁾²⁾ 孙会元^{1)2)†}

1) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

2) (河北省新型薄膜材料重点实验室, 石家庄 050016)

3) (河北民族师范学院物理系, 承德 067000)

(2010年11月16日收到; 2010年12月8日收到修改稿)

采用直流磁控溅射的方法制备了 Al/ZnO/Al 纳米薄膜, 并对薄膜分别在真空及空气中进行退火处理. 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和物理性能测量仪 (PPMS) 分别对薄膜样品的结构和磁性进行了表征. XRD 分析表明, 不同的退火氛围对薄膜的微结构有着很大的影响. 采用了一种新的修正方法对磁测量结果进行修正, 计算了基底拟合误差的最大值, 并对修正后样品的磁性进行了分析. 结果显示, 室温铁磁性可能与 Al 和 ZnO 基体之间发生的电荷转移以及在不同退火氛围下 Al 在 ZnO 晶格中的地位变化有关.

关键词: Al/ZnO/Al 薄膜, 铁磁性, 磁性表征

PACS: 75.50.Pp, 75.75.-c, 75.70.-i

1. 引言

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^[1-3].

2000 年, Dietl 等人^[4] 通过利用 Zener 模型对 Mn 掺杂的 ZnO 进行了理论计算, 预言以该类宽禁带半导体为基体的稀磁半导体将具有室温铁磁性 (RTFM), 由此掀起了人们对 ZnO 基稀磁半导体的研究热潮. 而后, 人们对过渡元素掺杂 ZnO 半导体材料做了大量研究, 并发现该类材料具有明显的室温铁磁性^[5-9], 这为稀磁半导体的理论和实验研究注入了新的活力. 目前, 对于 Co, Ni, Mn 等过渡金属掺杂 ZnO 室温铁磁性的研究相对较多^[10-12]. 但是, 有的掺杂金属及其氧化物本身就具有铁磁性, 这就很难分辨掺杂 ZnO 的磁性究竟是来源于材料本身、

还是过渡族金属的析出团簇或其氧化物. 最近 Ma 等人^[13] 对非磁性金属 Al 掺杂的 ZnO 薄膜进行了研究, 并观察到了室温铁磁性; Hou 等人^[9] 则在 Cu 掺杂的 ZnO 薄膜中也发现了室温铁磁性. 一些报道称磁性是由杂质相或金属团簇引起的, 有的则认为磁性是本征的. 总之, 其中磁性的来源仍然是一个有争议的热点问题.

基于上述讨论, 我们对 ZnO 基稀磁半导体进行了实验研究. 首先, 采用直流磁控溅射法, 在玻璃基底上制备了 Al/ZnO/Al 复合薄膜, 并对其结构及磁学性质进行了表征. 实验的设计主要是考虑在真空退火条件下, 使得 Al 层向 ZnO 层扩散, 并形成替代或间隙原子或离子. 然后, 把在真空中退火后的薄膜再在空气中相同温度下进行退火, 研究富氧氛围对薄膜样品的结构与磁特性的影响, 进而分析不同条件下样品的磁特性. 由于薄膜样品磁信号相对较弱, 所以实验中所用的玻璃基底无疑会对纯薄膜的磁信号产生较大的影响, 所以本文采用了一种新的磁性修正方法对测量结果进行了修正, 并计算了拟合误差. 根据修正结果, 对 Al 掺杂 ZnO 薄膜中的磁特性产生机理进行了分析.

* 河北省自然科学基金 (批准号: A2009000254), 河北师范大学博士基金 (批准号: L2006B10), 河北省新型薄膜材料重点实验室开放课题项目资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: huiyuansun@126.com

2. 实验方法

实验采用直流共溅射方法,溅射靶材是纯度均为 99.99% 的 Zn 靶和 Al 靶,基底为玻璃,高纯氩气(纯度为 99.99%)为工作气体,反应气体为氧气(纯度为 99.99%). 本底真空度优于 10^{-5} Pa,工作压力为 1.5 Pa,基底温度保持在 200 °C. 首先在玻璃上制备了底 Al 层,然后在 Ar/O₂ 比为 1:1 条件下在铝表面制备了 ZnO 层(中间层),最后在 ZnO 表面溅射一层 Al. 其中 Al 层厚度均为 10 nm, ZnO 厚度约为 100 nm. 之后将制备的薄膜样品分别在 200 °C 和 500 °C 下进行真空退火 30 min,然后将真空退火后的样品在空气氛围中、相同温度下退火 30 min.

采用荷兰 Panalytic 公司生产的 X 射线衍射仪(Cu-K α 射线)来表征薄膜样品的结构,样品的磁特性用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-6700

型物理性能测试系统进行表征. 界面处 Al 扩散的深度分布由能量色散 X 射线光谱仪(EDS)测定.

3. 结果和讨论

3.1. 薄膜结构

图 1(a) 给出了 200 °C 和 500 °C 真空及空气再退火得到的 Al/ZnO/Al 薄膜的 XRD 图谱. 图 1(b) 为该相应样品(002)衍射峰放大图谱. 从图中可以看到,纯 ZnO 样品表现为多晶六方纤锌矿结构,而相对于纯 ZnO 薄膜, Al/ZnO/Al 的薄膜样品的(002)衍射峰在 200 °C 真空退火时明显向左偏移,且偏移角度最大,约为 0.2°,500 °C 真空退火的衍射峰相对于 200 °C 真空退火的衍射峰向左偏移较小. 在之后的空气退火后,衍射峰相对各自真空退火的衍射峰又向右略有回移.

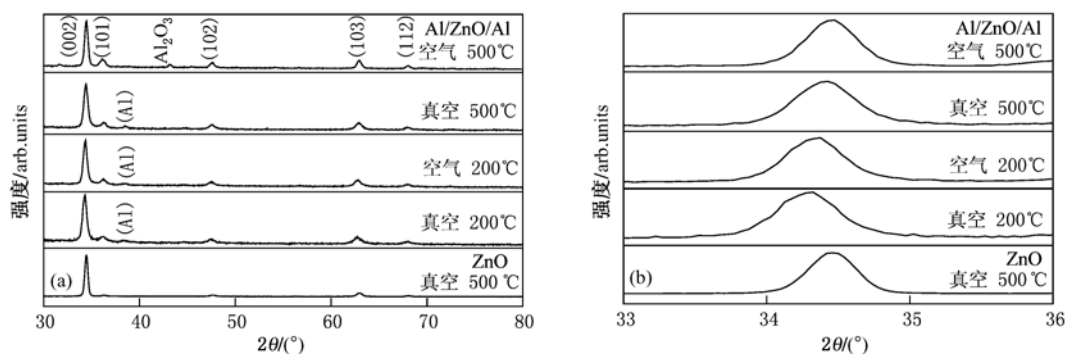


图 1 (a)200 °C 和 500 °C 真空及空气再退火的 Al/ZnO/Al 薄膜的 XRD 图谱;(b)为相应(002)衍射峰放大图谱

通常认为薄膜样品中 c 轴的变化可能与 Al³⁺ 对 Zn²⁺ 的替代、薄膜中的残余应力以及间隙 Al 原子有关. 在真空退火的过程中, Al 原子会向 ZnO 层扩散,形成一薄层扩散层,结构示意图见图 2(a), (b). 通过能谱的结果分析, Al 的浓度由界面向内逐渐降低,扩散层深度在 30 nm 左右,这说明 Al 原子已经进入到了 ZnO 的基体中. 考虑到 Al³⁺ 的离子半径与 Zn²⁺ 相差较大,而且 ZnO 薄膜具有 c 轴择优生长的六角形纤锌矿结构,晶格结构由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向嵌套而成,这种结构比较开放,所以我们可以推断 Al 原子在真空退火过程中更容易通过扩散成为间隙原子,从而引起晶格膨胀,导致 c 轴拉长,表现为衍射峰左移. 此时扩散到 ZnO 基体中的 Al 主要以间隙原子的形式存在,少量的 Al 是以替代形式存在的. 作为间隙原子的 Al 在 ZnO 晶格中会导致其晶格畸变,薄膜内应力增大,随着

退火温度的升高,晶粒内应力逐渐得到释放,缺陷减少,这可能是 500 °C 真空退火薄膜的衍射峰相对于 200 °C 真空退火的衍射峰向左偏移较小的原因.

与相同温度下真空退火的薄膜相比,空气中退火后的薄膜衍射峰向右回移. 这可能是在富氧条件下,位于 ZnO 晶格间隙的 Al 原子更多的替代了 Zn 的位置,转变为了替代离子,由于 Al³⁺ 的离子半径 0.053 nm 小于 Zn²⁺ 的离子半径 0.072 nm,所以就导致了衍射峰向右回移,结构图见图 2(c).

此外,我们发现,除了空气 500 °C 退火的样品之外,在其他的样品中,都观察到了 Al 的衍射峰. 在空气中 200 °C 退火的样品观察到 Al 的峰,这可能是由于在较短的时间内低的退火温度没有使 Al 层完全氧化. 而在空气中 500 °C 下退火后, Al 的峰消失了,出现了 Al₂O₃ 的衍射峰,表明在富氧条件下 Al 层被氧化了,此时扩散层中间隙 Al 原子更多的向替

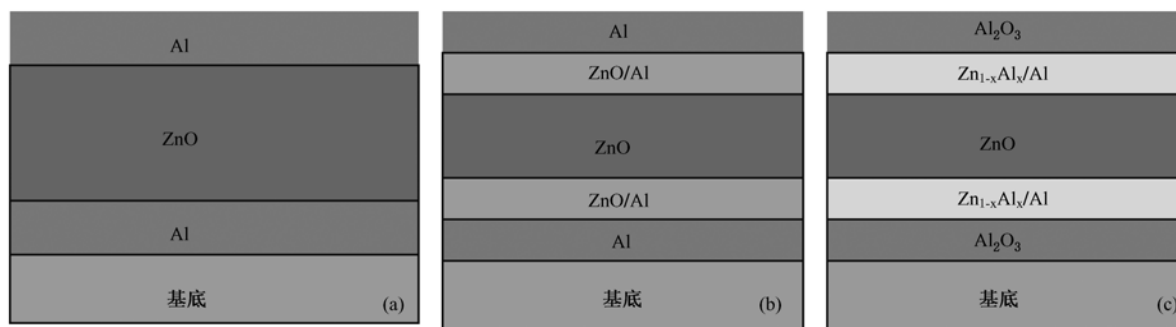


图2 Al/ZnO/Al 薄膜结构示意图 (a)退火前;(b)真空退火;(c)真空退火后空气退火

代 Al^{3+} 离子转变. 此外,从图中还可以看到,无论是真空还是空气中退火,Al/ZnO/Al 薄膜都具有高度(002)择优取向和良好的结晶状态.

3.2. 磁性分析与表征

表1 不同退火温度与氛围下样品的磁矩、磁化强度和矫顽力

样品	退火温度/°C	磁矩/emu	磁化强度/(emu/cm ³)	矫顽力/Oe
a	200 ^V	3.6×10^{-6}	2.0	180
b	200 ^A	8.6×10^{-6}	4.8	70
c	500 ^V	3.4×10^{-6}	1.9	185
d	500 ^A	7.6×10^{-6}	4.2	65

注:V表示真空中退火;A表示空气中退火,1 Oe = 79.5775 A/m.

基于稀磁半导体中测量所得到的磁信号比较微弱,基底影响较大且不容易扣除这一问题,本文采用了一种新的磁性修正方法对所得数据进行了修正,并计算了修正中产生的最大绝对误差.新的磁性修正方法如下:先对玻璃衬底测量的 $M-H$ 数据用最小二乘法做直线拟合,得到线性相关系数为 $r = 0.99985$,斜率 $b = -2.065467 \times 10^{-8}$. 然后用样品(基底+薄膜)的磁矩 $M_{\text{样品}}$ 减去拟合后玻璃衬底的数据 $M_{\text{基底拟合}}$ (拟合斜率 b 与外加磁场 H 的乘积),从而得到薄膜材料的磁矩 $M_{\text{薄膜}}$,即 $M_{\text{薄膜}} = M_{\text{样品}} - M_{\text{基底拟合}}$. 这里需要注意一个重要的问题,就是在对玻璃基底数据拟合时把它拟合成了一条直线,而实际测量值并不是一条直线,这里还存在一个拟合误差,这个误差可采用下面的方法来计算.用基底的测量磁矩 $M_{\text{基底}}$ 减去基底的拟合数据 $M_{\text{基底拟合}}$,得到的就是直线拟合的误差 $M_{\text{拟合误差}}$,即 $M_{\text{拟合误差}} = M_{\text{基底}} - M_{\text{基底拟合}}$. 对于我们的样品,通过计算得到这个误差最大值约为 3.0×10^{-6} emu. 此外,

由于基底的 $M-H$ 曲线并不是过原点的,所以对于 M 为零时, H 的值并不为零,从而出现一个类似于磁性材料所具有的“矫顽场”要从样品的原始数据中扣除.我们对所有薄膜样品进行了如上所述的磁性修正,测量时保持基底和所有薄膜样品测试面积相同.

表1给出了不同退火条件下的修正后磁矩、磁化强度和相应矫顽力的数值,图3和图4分别给出了200 °C和500 °C不同退火氛围下的相应的 $M-H$ 曲线.可以看到,空气退火样品的磁距明显高于真空退火的样品,而且也大于拟合误差,矫顽力在几十 Oe,呈现出了明显的室温铁磁性.对于真空退火的样品,磁矩与拟合误差相差不大,但是呈现了较大矫顽力,据此我们也可以认定真空退火的薄膜也具有较弱的室温铁磁性.

比较不同退火温度和退火氛围下的磁测量结果,我们发现,空气退火后的样品磁性增强了.在空气中退火,富氧条件使得薄膜内氧空位相对减少,但却表现出强的铁磁特性,这说明氧空位在此系列样品中并不是铁磁性来源的主要因素,类似的结果文献[14]也有报道.对于真空退火的样品,Al通过扩散主要以间隙原子存在于ZnO晶格中,替代的Al离子较少.在随后的空气退火中,间隙Al原子更多的向替代 Al^{3+} 离子转变,由于Al的电负性小于Zn的电负性,因此,我们合理的推断,电子会更容易的从Al转移到 Zn^{2+} 进而形成 Al^{3+} ,此时部分 Zn^{2+} 的化合价会降低为 Zn^{1+} 或 Zn^0 [13].在Al和ZnO基体之间发生的这种电荷转移会导致Al和Zn的电子结构发生改变,进而导致铁磁性的出现[13].从图中还可以看到,在相同退火氛围下,随着退火温度的升高,饱和和磁化强度略有减小,这说明还有其它因素影响着薄膜的铁磁性.由XRD图谱可以看到,相比于纯ZnO,掺杂的薄膜(002)峰的半高宽明显增大,

这说明掺杂造成了 ZnO 晶格失配度增大,晶粒内应力增加,晶格发生畸变,晶化变差,缺陷增多,而这些因素也可能是导致铁磁性出现的一个原因^[15].薄膜中的内应力会随着退火温度的升高逐渐得到释

放,进而对铁磁性的贡献逐渐减少,最终导致在高温下磁化强度降低.但是我们看到,磁化强度随着退火温度的升高降低的不大,这说明,内应力对薄膜样品铁磁性的贡献要远低于 Al 原子和 ZnO 基体之间的电荷转移对铁磁性的贡献.对于真空退火的样品,Al 主要以间隙原子存在于 ZnO 晶格中,替代的 Al 离子较少,Al 原子和 ZnO 基体之间的电荷转移较少,所以和空气再退火的样品相比磁性较小.

4. 结 论

采用直流磁控溅射的方法,在玻璃基底上沉积了 Al/ZnO/Al 系列薄膜,然后在不同温度和氛围下进行了退火处理,并对所有薄膜样品进行了结构和磁性的表征.采用了一种新的磁性修正方法对样品的磁测量数据进行了处理,根据修正结果,分析了退火温度和氛围对复合薄膜磁性的影响.结果显示,真空退火过程中,Al 层扩散进入 ZnO 层,主要以间隙原子的形式存在,替代形式的 Al 离子较少,呈现了较弱的铁磁性.在空气退火后,间隙 Al 原子更多的向替代 Al³⁺ 离子转变导致了增强的铁磁性.样品室温铁磁性的来源可能与 Al 和 ZnO 基体之间发生的电荷转移有关.

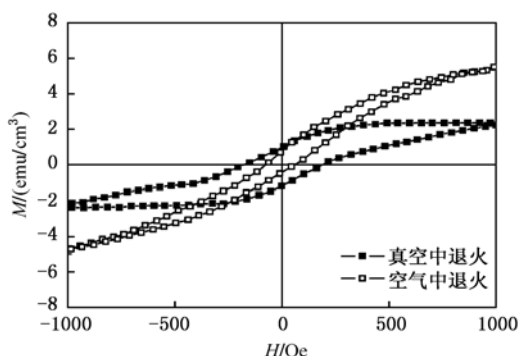


图3 200 °C退火 Al/ZnO/Al 薄膜样品的 M-H 曲线

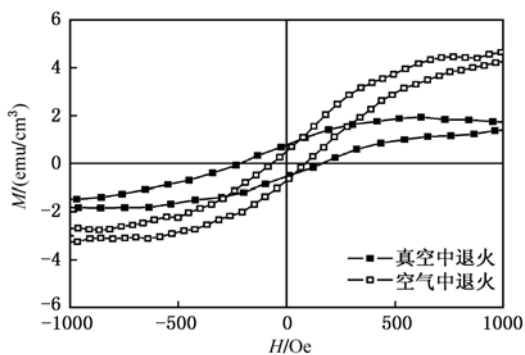


图4 500 °C退火 Al/ZnO/Al 薄膜样品的 M-H 曲线

[1] Liu G L, Cao Q, Deng J X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052504

[2] Hsu H S, Huanget J C A, Huang Y H, Liao Y F, Lin M Z, Lee C H, Lee J F, Chen S F, Lai L Y, Liu C P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242507

[3] Sharma V K, Varma G D 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C510

[4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019

[5] Wang D F, Park S Y, Lee Y S 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 07D126

[6] Wang C Z, Chen Z, He Y 2009 *Applied Surface Science* **255** 6881

[7] Lu Z L, Zou W Q, Xu M X, Zhang F M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8467 (in Chinese) [路忠林、邹文琴、徐明祥、张凤鸣 2009 物理学报 **58** 8467]

[8] Liu E, Xiao P, Chen J S, Lim B C, Li L 2008 *Current Applied Physics* **8** 408

[9] Hou D L, Ye X J, Meng H J, Zhou H J, Li X L, Zhen C M, Tang G D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 142502

[10] Lu Z L, Zou W Q, Xu M X, Zhang F M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056101

[11] Yu W, Yang L H, Teng X Y 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 093901

[12] Liu X C, Zhang H W, Zhang T, Chen B Y, Chen Z Z, Song L X, Shi E W 2008 *China. Phys. B* **17** 1371

[13] Ma Y W, Ding J, Yi J B, Zhang H T, Ng C M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C503

[14] Zhang Y B, Li S, Goh G K L, Tripathy S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 102510

[15] Ney V, Ye S, Kammermeier T, Ney A, Zhou H, Fallert J, Kalt H, Lo F Y, Melnikov A, Wieck A D 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 083904

Microstructures and magnetic analyses of Al/ZnO/Al thin films^{*}

Qi Yun-Kai¹⁾²⁾³⁾ Gu Jian-Jun¹⁾²⁾³⁾ Liu Li-Hu¹⁾²⁾ Zhang Hai-Feng¹⁾²⁾ Xu Qin¹⁾²⁾ Sun Hui-Yuan^{1)2)†}

1) (*College of Physics Science & Information Engineering, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China*)

2) (*Key Laboratory of Advanced Films of Hebei Province, Shijiazhuang 050016, China*)

3) (*Department of Physics, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde 067000, China*)

(Received 16 November 2010; revised manuscript received 8 December 2010)

Abstract

Al/ZnO/Al thin films are prepared on the glass substrates by dc magnetron sputtering and annealed in vacuum and atmosphere, separately. The crystal structures are analyzed by X-ray diffraction (XRD), and the magnetic properties are measured by a Physical Properties Measurement System (PPMS) with a magnetic field parallel to the films plane. The XRD results indicate that the microstructures of thin films are greatly influenced by the annealing aura. In this paper, an improved corrected method to subtract the signal of the substrate is suggested. Simultaneously, the maximum fitting error of substrate is calculated, and the magnetic properties of the modified films are discussed. The results show that the room temperature ferromagnetism may be related to the charge transfer between Al and Zn and the variational position of Al in ZnO films in different annealing conditions.

Keywords: Al/ZnO/Al films, ferromagnetic, magnetron characterization

PACS: 75.50.Pp, 75.75.-c, 75.70.-i

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2009000254), the Ph. D. Fund from Hebei Normal University, China (Grant No. L2006B10) and Hebei Advanced Thin Films Laboratory Open Topic Projects.

[†] Corresponding author. E-mail: huiyuansun@126.com