

Al 掺杂 ZnO 薄膜的厚度对其结构及磁学性能的影响*

邕云开¹⁾²⁾³⁾ 顾建军¹⁾²⁾³⁾ 刘力虎¹⁾²⁾ 张海峰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 12 月 30 日收到; 2011 年 2 月 14 日收到修改稿)

采用直流磁控共溅的方法在玻璃基底上制备了不同厚度的 Al 掺杂 ZnO 薄膜, 并在真空和空气中分别退火. 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和物理性能测量仪 (PPMS) 对系列薄膜的结构和磁性进行了表征. XRD 结果显示: 随着膜厚的增加, 晶粒尺寸逐渐增大, 薄膜的内应力逐渐减小. 在空气退火的薄膜样品中观察到了室温的铁磁性, 薄膜的饱和磁化强度 M_s 随着膜厚的增加而增大, 而矫顽力 H_c 却随着膜厚的增加而减小.

关键词: Al 掺杂 ZnO 薄膜, 薄膜厚度, 应力, 铁磁性

PACS: 75.50.Pp, 75.75.-c, 81.40.-z

1. 引言

稀磁半导体 (DSM) 兼具磁性材料和半导体材料的双重特性, 将磁性材料的信息存储功能与半导体的信息处理融合在一起, 具有优异的磁、磁光、磁电性能, 可以在存储器、磁感应器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等方面得到应用. 但要使 DSM 材料在实际中得以应用就要求制备具有室温铁磁性的稀磁半导体材料. Dietl 等^[1] 理论计算了各种 DSM 材料的居里温度, 其结果表明宽带隙半导体 ZnO 可能是室温或更高温度下实现铁磁性的材料. 目前, 关于 ZnO 基稀磁半导体材料的研究很多, 而且确实有一些过渡金属掺杂的 ZnO 稀磁半导体中得到了铁磁性^[2-11]. 但是关于其铁磁性的来源存在着争议, 有报道认为 ZnO 基稀磁半导体的铁磁性是由金属团簇或者杂质相引起的, 而其他报道认为材料的铁磁性是其本质特性. 近些年来, 关于非磁性金属掺杂 ZnO 的研究也多有报

道, Hou 等^[12] 采用直流反应磁控溅射方法在 Cu 掺杂 ZnO 薄膜中发现了室温铁磁性. 最近 Ma 等^[13] 采用脉冲激光沉积方法对非磁性金属 Al 掺杂的 ZnO 薄膜进行了研究, 在真空退火的薄膜中也观察到了室温铁磁性, 而在随后的空气退火后消失. 文献^[14] 采用直流反应磁控溅射的方法做了 Al/ZnO/Al 纳米复合薄膜, 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, 在空气退火后, 间隙 Al 原子向替代 Al^{3+} 离子转变导致了铁磁性的出现. 大量的实验研究集中在薄膜的制备方法、生长条件、退火工艺等对其结构和磁性的影响上, 而针对膜厚对薄膜样品结构和磁性的影响研究还很少.

基于上述分析, 我们采用直流磁控共溅射法, 在玻璃基底上制备了不同厚度的 Al 掺杂 ZnO 薄膜, 并对样品在不同氛围下退火, 然后对样品进行了结构和磁性的表征. 采用了我们先前工作中的数据处理方法^[14,15] 对磁测量结果进行了修正, 根据修正后的结果, 针对膜厚对薄膜结构和磁性的影响进行了分析.

* 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和河北民族师范学院 2010 年度项目 (批准号: 201004) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: huiyuansun@126.com

2. 实验方法

实验采用直流反应磁控共溅方法,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%). 实验过程中,本底真空度优于 10^{-5} Pa,工作压强为 1.6 Pa,基底温度为 200 °C. 溅射时氩氧的流量通过自动流量计控制,溅射过程中保持氩氧比为 6:1 (17.2 ml/min: 2.8 ml/min) 不变. 共溅过程中 Zn 靶的功率为 16 W, Al 靶功率为 5 W, Al 的掺杂量约 3at%. 膜的厚度通过溅射时间来控制,制备了厚度分别约为 100, 150, 200 nm 的 3 个样品. 沉积结束后,样品在 500 °C 下真空原位退火 30 min,然后将真空退火后的样品分为两份,对其中的一份在 500 °C 下空气中再退火 30 min,最后得到不同厚度的薄膜在不同退火氛围下的样品.

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. Al 的掺杂量由 X 射线能谱仪 (EDS) 来确定.

3. 结果和讨论

3.1. 薄膜结构

图 1(a) 给出了薄膜厚度 100, 150 和 200 nm 真空退火的 Al-ZnO 薄膜和 500 °C 真空退火的纯 ZnO 薄膜的 XRD 图谱,图 1(b) 为 (002) 衍射峰放大图谱. 从图中可以看到,薄膜均为六角纤锌矿结构,没有观察到其他杂质相的出现. 相对于纯 ZnO 薄膜,真空退火后的 Al-ZnO 的衍射峰明显的向左偏移,约 0.13° 左右. 掺杂的 ZnO 薄膜样品衍射峰的偏移通常认为与 Al³⁺ 对 Zn²⁺ 的替代、间隙 Al 原子以及薄膜内应力有关. 由于 Al³⁺ 的离子半径 (0.053 nm) 小于 Zn²⁺ (0.072 nm) 的离子半径,并且相差较大,如果 Al³⁺ 对 Zn²⁺ 替代为主会使 c 轴压缩,衍射峰右移,这与我们的实验结果相反. 因此 Al 在掺杂样品中可能主要是以间隙原子的形式存在,从而引起晶格膨胀,导致 c 轴拉长,表现为衍射峰左移. 形成以间隙 Al 原子为主的原因可能是:溅射时 Al 靶功率较低,溅射出的 Al 粒子能量也较小,同时氩氧比较

高,即氧分压较小,不易形成 Al 的氧化物;再有 ZnO 薄膜具有 c 轴择优生长的六角形纤锌矿结构,由氧的六角密堆积和锌的六角密堆积反向嵌套而成. 由于这种结构比较开放,Al 原子更容易成为间隙原子.

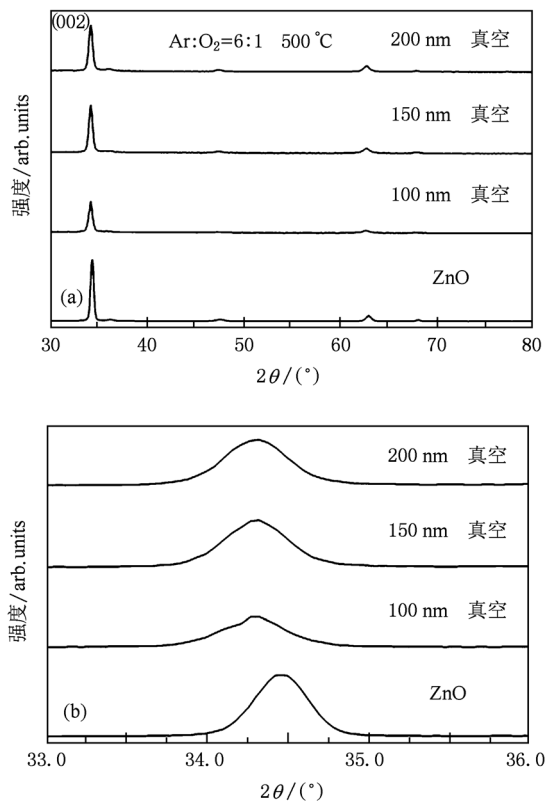


图 1 XRD 图谱 (a)真空退火的 Al-ZnO 薄膜和纯 ZnO 薄膜的 XRD 图谱;(b)为相应(002)衍射峰放大图谱

图 2 (a) 给出了薄膜厚度 100, 150, 200 nm 真空和空气再退火的 Al-ZnO 薄膜 XRD 比较图谱, (b) 为相应(002)衍射峰放大图谱. 比较相同厚度的 (002) 衍射峰,空气退火的衍射峰相对于真空退火的衍射峰向右略有偏移. 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⁺ 的离子半径小于 Zn²⁺ 的离子半径,所以就导致了衍射峰向右偏移.

3.2. 磁性分析与表征

我们采用先前工作中的磁性修正方法^[14,15]对系列薄膜样品进行了修正,得到基底的“矫顽力”大约为 $80 \times 10^3 \cdot (4\pi)^{-1} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$,基底拟合误差最大值约为 $3.0 \times 10^{-9} \text{ A} \cdot \text{m}^2$.

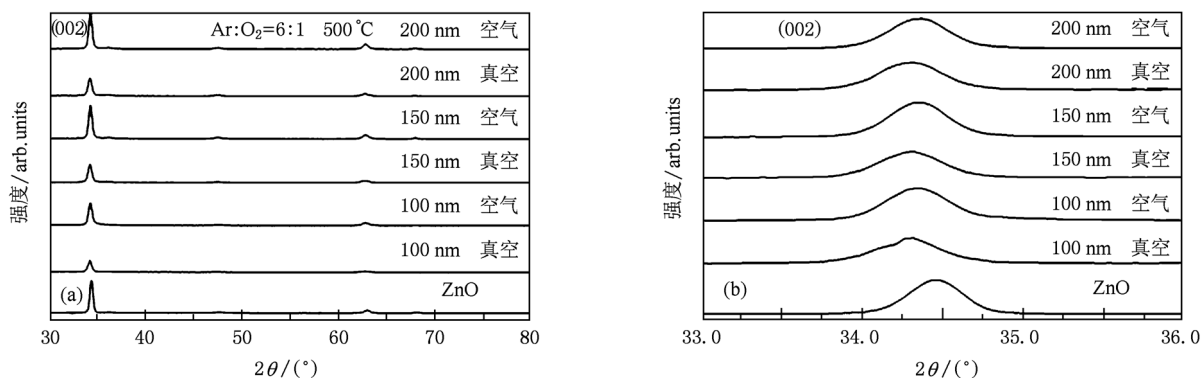


图2 XRD 图谱 (a)真空、空气再退火的 Al-ZnO 薄膜 XRD 比较图谱;(b)为相应(002)衍射峰放大图谱

表1 不同厚度的薄膜在不同退火氛围下的矫顽力和磁矩

薄膜厚度/nm	真空退火		空气退火		
	矫顽力 $/10^3 \cdot (4\pi)^{-1} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	磁矩 $/10^{-9} \text{A} \cdot \text{m}^2$	磁化强度 $/10^{-3} \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	矫顽力 $/10^3 \cdot (4\pi)^{-1} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$	磁矩 $/10^{-8} \text{A} \cdot \text{m}^2$
100	4.5	3.2	6.1	120	1.1
150	11	3.7	6.7	100	1.8
200	10	3.5	8.1	38	2.9

表1 给出了修正后不同退火氛围下不同厚度薄膜的矫顽力和磁矩的数值. 可以看到, 真空退火薄膜的磁矩都在 10^{-6} 数量级, 与我们计算的拟合误差最大值相差不大, 而且矫顽力在修正误差范围内. 因此, 结合磁矩和矫顽力分析的结果, 认定这3个薄膜样品具有室温铁磁性是不能让人信服的.

与真空退火的样品相比, 空气再退火磁矩和矫顽力明显增大了(见表1). 3个样品的磁矩明显大于拟合误差最大值, 矫顽力最大达到 $120 \times 10^3 \cdot (4\pi)^{-1} \cdot \text{A} \cdot \text{m}^{-1}$, 因此可以确定空气退火后的薄膜具有室温铁磁性. 图3 给出了室温下不同厚度的薄膜真空退火再空气退火的 $M-H$ 曲线.

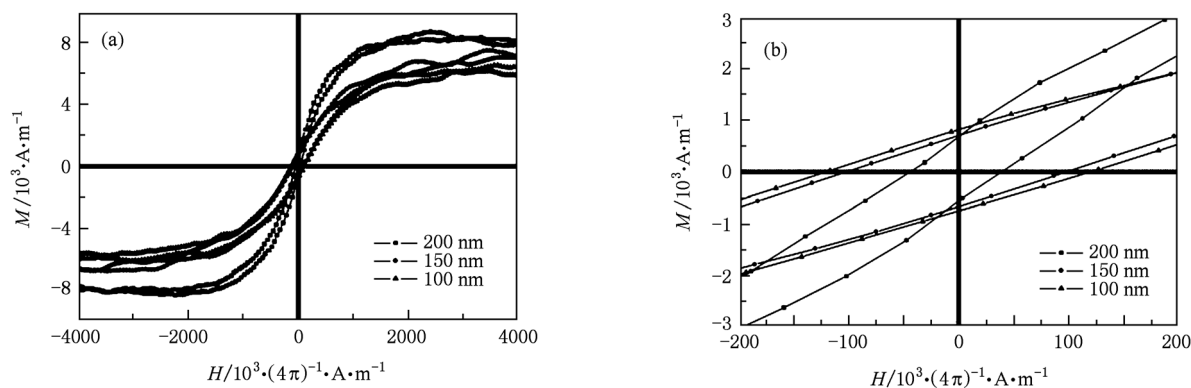


图3 $M-H$ 曲线 (a)不同厚度的真空退火再空气退火的 $M-H$ 曲线;(b)(a)图局部放大图谱

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, 这与文献[16]报道一致. 由样品的 XRD 图谱可以看到, 没有观察到 Al 的氧化物和其他杂质相的出现,

可以排除杂质引起室温铁磁性的可能. 对于真空退火的样品, Al 主要以间隙原子存在于 ZnO 晶格中. 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,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].

此外,空气退火后的薄膜样品矫顽力随膜厚的增加而减小, 而饱和磁化强度随膜厚的增加而增加. 我们的样品是在相同的制备条件下沉积生长的, 如相同的衬底、沉积温度、氧分压、退火温度等, 只是厚度不同, 所以, 可以认为样品磁性的变化宏观上是厚度影响所致. 厚度的变化实际上引起了薄膜晶粒的平均尺寸 D 、内应力 σ 微观量的变化.

厚度 100, 150 和 200 nm 薄膜的晶粒尺寸、半峰全宽和薄膜内应力等参数见表 2. 由谢乐公式计算得到晶粒的平均尺寸. 根据晶面间距和布拉格公式计算出 c 值, 进而再根据公式估算出薄膜内应力^[17]

$$\sigma = -453.6 \times 10^9 \left(\frac{c - c_0}{c_0} \right). \quad (1)$$

其中, $c_0 = 0.5205$ nm 为 ZnO 标准粉末的点阵常数.

从表 2 中可以看到, 随膜厚的增加, 薄膜样品的晶粒尺寸增大, 半峰全宽减小, 薄膜内应力 σ 减小, 矫顽力减小, 饱和磁化强度增加. 对于 ZnO 薄膜, 由于 Al 的掺杂, 导致晶格畸变, 膜内应力增加, 导致了一个大的矫顽力, 随薄膜厚度的增加, 内应力逐渐得到释放, 晶格畸变减小, 矫顽力逐渐减小. 相反, 饱和磁化强度随着膜厚的增加而增加. 当薄膜厚度较薄时, 由于薄膜内应力的夹持作用阻碍了晶粒的长大, 晶粒普遍很小, 影响了薄膜的磁性能, 导致了饱和磁化强度偏小, 随着薄膜厚度的增大, 薄膜晶粒逐渐长大, 增强了薄膜的磁化能力, 因此饱和磁化强度也随之提高. 矫顽力和饱和磁化强度随膜厚的变化规律如图 4 所示, 这相反的变化规律与应力理论是一致的.

表 2 不同厚度的 Al-ZnO 薄膜的晶粒尺寸、峰强和应力

薄膜厚度/nm	100	150	200
衍射角 $2\theta/(\circ)$	34.3387	34.3445	34.3562
半峰全宽 $B/(\circ)$	0.4428	0.4180	0.3936
(002) 峰强/arb. units	8925	13550	14352
晶粒尺寸 D/nm	18.579	19.682	20.902
薄膜内应力 $\sigma/10^9 N \cdot m^{-2}$	-1.21	-1.14	-0.99

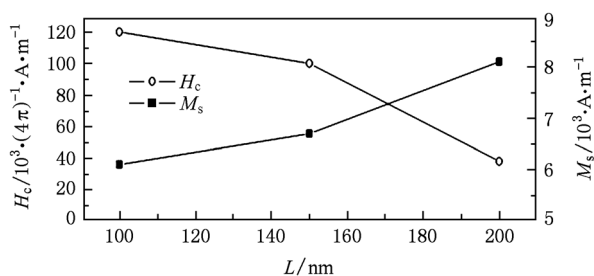


图 4 Al 掺杂 ZnO 薄膜的 M_s 和 H_c 随膜厚变化曲线

4. 结 论

采用直流磁控共溅的方法制备了不同厚度的 Al-ZnO 薄膜, 系列薄膜在不同的氛围下进行了退火处理. 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 和物理性能测量仪 (PPMS) 对薄膜的结构和磁性进行了表征. 结果表明, 空气退火处理的薄膜样品呈现了明显的铁磁性, 室温铁磁性可能与 Al 和 ZnO 基体之间发生的电荷转移导致 Al 和 Zn 的电子结构发生改变有关. 膜厚的不同改变了薄膜的晶粒的大小、衍射峰的半峰全宽、膜内应力、缺陷等, 这些可能是使矫顽力、饱和磁化强度发生变化的原因. 随着膜厚的增加, 样品的矫顽力、饱和磁化强度变化规律相反, 这与应力理论是一致的.

[1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
 [2] Hsu H S, Huang 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] Liu X C, Shi E W, Chen Z Z, Zhang H W, Xiao B, Song L X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252503
 [4] Kane M H, Shalini K, Summers C J, Varatharajan R, Nause J, Vestal C R, Zhang Z J, Ferguson I T 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 023906

[5] Liu L Q, Xiang B, Zhang X Z, Zhang Y, Yu D P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 063104
 [6] Liu X X, Lin F T, Sun L L, Cheng W J, Ma X M, Shi W Z 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 062508
 [7] Heng T S, Lau S P, Yu S F, Yu S F, Yang H Y, Wang L, Tanemura M, Chen J S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 032509
 [8] Karmakar D, Mandal S K, Kadam R M, Paulose P L, Rajarajan A K, Nath T K, Das A K, Dasgupta I, Das G P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 144404
 [9] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von

- Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Tregler D M 2001 *Science* **294** 1488
- [10] Lu Z L, Zou W Q, Ming X, Zhang F M 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056101
- [11] Liu X C, Zhang H W, Zhang T, Chen B, Chen Z, Song L, Shi E 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1371
- [12] 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
- [13] Ma Y W, Ding J, Yi J B, Zhang H T, Ng C M 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C503
- [14] Qi Y K, Gu J J, Liu L H, Zhang H F, Xu Q, Sun H Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057502 (in Chinese) [岂云开、顾建军、刘力虎、张海峰、徐 芹、孙会元 2011 物理学报 **60** 057502]
- [15] Gu J J, Liu L H, Qi Y K, Xu Q, Zhang H F, Sun H Y 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023902
- [16] Zhang Y B, Li S, Goh G K L, Tripathy S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 102510
- [17] Lim W T, Lee C H 1999 *Thin Solid Films* **353** 12

Effects of thickness for Al doped ZnO thin films on their microstructure and magnetic properties *

Qi Yun-Kai¹⁾²⁾³⁾ Gu Jian-Jun¹⁾²⁾³⁾ Liu Li-Hu¹⁾²⁾ Zhang Hai-Feng²⁾ Xu Qin¹⁾²⁾ Sun Hui-Yuan^{1)2)†}

1) (College of Physics Science and 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 30 December 2010; revised manuscript received 14 February 2011)

Abstract

Al doped ZnO films of different thickness have been prepared on glass substrates by dc magnetron sputtering, these films were annealed in different atmosphere. The crystal structures were analyzed by x-ray diffraction (XRD), and the magnetic properties were measured by a Physical Properties Measurement System (PPMS) with the magnetic field paralleled to the films plane. The results indicate that with increase of the thickness, the crystallinity of the thin films gets better and the crystallites of the Al doped ZnO thin films increase gradually, whereas the internal stresses decreased. The results show the films annealed in air shows obvious room temperature ferromagnetism. With the increase of the film thickness the saturation magnetization is enhanced, and the coercivity is weakened.

Keywords: Al doped ZnO films, film thickness, internal stresses, ferromagnetism

PACS: 75.50.Pp, 75.75.-c, 81.40.-z

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. A2009000254), the Doctoral Fund of Hebei Normal University, China (Grant No. L2006B10), the Open Foundation of Hebei Advanced Thin Films Laboratory, and the Foundation Hebei Normal University for Nationalities, China (Grant No. 201004).

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