

退火氛围对掺杂 ZnO 薄膜磁性的影响*

李志文¹⁾³⁾ 岂云开¹⁾³⁾ 顾建军¹⁾³⁾ 孙会元^{2)3)†}

1) (河北民族师范学院物理系, 承德 067000)

2) (河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

3) (河北省新型薄膜材料重点实验室, 石家庄 050016)

(2011 年 10 月 31 日收到; 2011 年 12 月 2 日收到修改稿)

采用直流磁控反应共溅法制备了非磁性元素 Al 和磁性元素 Co 掺杂的 ZnO 薄膜, 样品原位真空退火后再空气退火处理. 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. XRD 和 PPMS 结果表明, 不同的退火氛围对掺杂薄膜的结构和磁性有着很大的影响. 真空退火的 Al 掺杂 ZnO 薄膜没有观察到铁磁性, 而空气退火的样品却显示出明显的室温铁磁性, 铁磁性的来源与空气退火后导致 Al 和 ZnO 基体间电荷转移增强有关. 而对于 Co 掺杂 ZnO 薄膜, 真空退火后再空气退火, 室温铁磁性明显减弱. 其磁性变化与 Co 离子和 ZnO 基体间电荷转移导致磁性增强和间隙 Co 原子被氧化导致磁性减弱有关.

关键词: 稀磁半导体, 铁磁性, 退火氛围

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

1 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种具有压电和光电特性的宽禁带半导体材料, 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. 基于 ZnO 基稀磁半导体的研究将有利于发展集光、电、磁于一体器件的开发和研制, 近年来成为人们关注的焦点 [1-3].

对于过渡金属掺杂 ZnO 纳米材料的磁性研究, 已经有了很多工作 [2-5], 但对于其铁磁性的来源一直存在争议. 有的研究者认为铁磁性是本征的 [6,7], 而有的研究表明铁磁性源于掺杂粒子所形成的磁性团簇或第二相 [8]. 此外, 关于非磁性元素掺杂 ZnO 薄膜的室温铁磁性也有报道, 如 Ma 等 [9] 对采用 PLD 方法制备的 Al/ZnO 复合薄膜进行了研究, 在真空退火的样品中观察到了室温铁磁性, 而在空气退火后磁性消失; Qi 等 [10] 采用直流反应磁控溅射法制备了 Al/ZnO/Al 纳米复合薄膜, 真空退火后再空气退火, 出现了铁磁性. 这些实验结果

表明, 退火氛围对薄膜样品的磁性有着很大的影响, 但是其影响机理仍不清楚. 因此, 深入研究退火氛围对掺杂 ZnO 薄膜磁性的影响并分析其机理对于阐明稀磁半导体中磁性来源是非常重要的.

基于上述分析, 我们采用直流磁控共溅法, 在相同的制备条件下, 在玻璃基底上沉积了非磁性元素 Al 和磁性元素 Co 掺杂的 ZnO 薄膜, 对样品原位真空退火, 而后再空气退火处理, 并分别对不同退火氛围下的样品进行了结构和磁性的表征, 分析了退火氛围对薄膜结构的影响以及结构对其磁性变化的影响机理.

2 实验方法

实验采用直流磁控共溅法, 溅射靶材是纯度均为 99.99% 的 Zn 靶、Co 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, 工作压力为 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

* 河北省自然科学基金 (批准号: A2012205038, A2012101001, A2009000254) 河北民族师范学院科研基金 (批准号: 201105) 和河北省高等学校科学研究项目 (批准号: Z2011101) 资助的课题.

† E-mail: jjungu@126.com

中保持氩氧比为 6:1 不变. 膜的厚度通过溅射时间来控制, 均溅射 40 min. 金属掺杂量的大小通过调节溅射功率来实现, Co 靶功率为 9.2 W, Al 靶功率为 6.4 W. 沉积结束后, 样品在 300 °C 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 300 °C 真空原位退火 30 min, 最后得到不同退火氛围下的 Al 掺杂 ZnO 和 Co 掺杂 ZnO 薄膜样品.

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.

3 结果和讨论

3.1 结构分析

图 1(a) 给出了纯 ZnO 薄膜、Al 掺 ZnO 薄膜 300 °C 真空退火以及真空退火后再空气退火的 XRD 图谱. 图 1(b) 为相应 (002) 衍射峰放大图谱.

从图 1 中可以看到, 薄膜为六方纤锌矿结构, 没有观察到 Al 及其氧化物杂质相的出现. 观察 1(b) 发现, 与纯 ZnO 薄膜相比, 真空退火后样品的衍射峰明显的向左偏移, (002) 衍射峰偏移角度为 0.3208°. 在掺杂的 ZnO 薄膜样品中, c 轴的变化通常认为与掺杂离子的替代、薄膜中的残余应力以及间隙掺杂原子有关. 由于 Al³⁺ 的离子半径 (0.053 nm) 小于 Zn²⁺ (0.074 nm) 的离子半径, 而且 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, 这种结构比较开放, 所以 Al 原子在制备过程中很容易成为间隙原子, 从而引起晶格膨胀, 导致 c 轴拉长, 表现为衍射峰左移. 此外, 我们还发现, 与真空退火的样品相比, 空气退火样品的衍射峰向右偏移, 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. 相比于纯 ZnO 薄膜, 空气退火样品的衍射峰还是偏左, 这可能是 ZnO 晶格中还存在着少量的 Al 间隙原子所致.

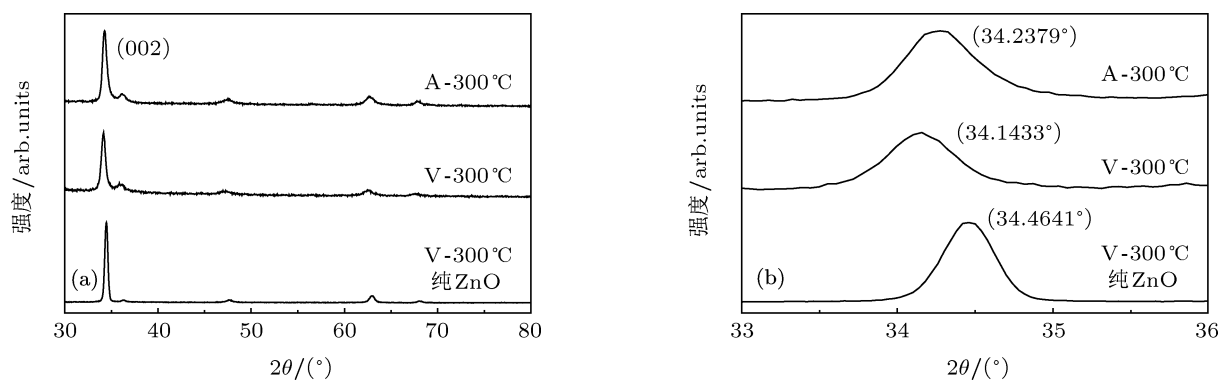


图 1 (a) 纯 ZnO 薄膜、Al 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱; (b) (002) 衍射峰放大图谱 A: 空气退火 V: 真空退火

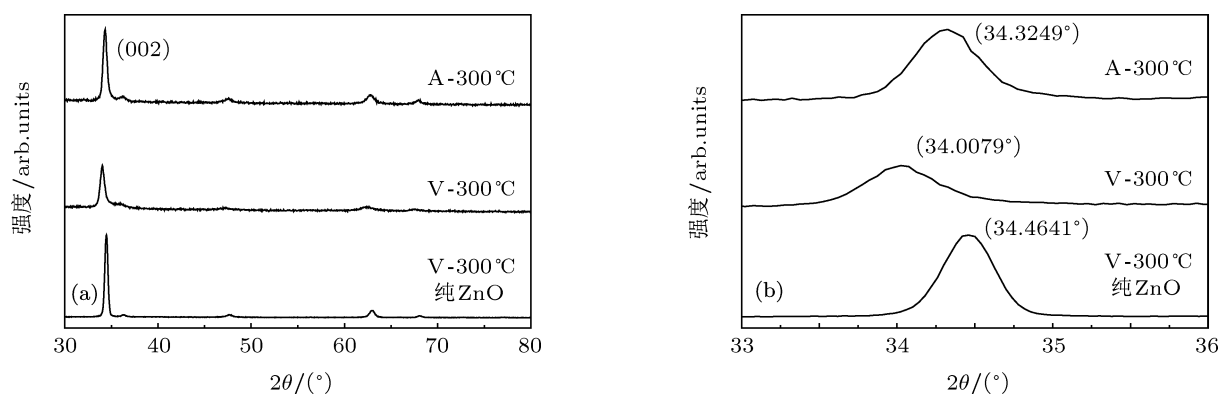


图 2 (a) 纯 ZnO 薄膜、Co 掺杂 ZnO 薄膜的 XRD 图谱; (b) (002) 衍射峰放大图谱 A: 空气退火 V: 真空退火

图 2(a) 为纯 ZnO 薄膜、Co 掺 ZnO 薄膜在真空和空气中退火后的 XRD 图谱. 图 2(b) 为相应 (002) 衍射峰放大图谱. 从图中可以看到薄膜为六方纤锌矿结构, 而且, (002) 衍射峰的变化规律类似于 Al 掺杂 ZnO 薄膜. 不同的是真空退火后的 Co 掺杂 ZnO 薄膜的衍射峰向左偏移角度 (0.4562°) 明显大于真空退火的 Al 掺杂 ZnO 薄膜的偏移角度 (0.3208°). 这是由于 Co 离子半径 (0.072 nm) 大于 Al 离子半径 (0.053 nm), 所以部分间隙 Co 原子会引起晶格更大的膨胀, 导致 c 轴拉长的更长, 使得 (002) 衍射峰向左偏移更多. 而对于真空退火后再空气退火的薄膜, (002) 衍射峰向右回移, 但是其回移角度略小于相应的 Al 掺杂的 ZnO 薄膜. 这可能是由于空气退火后更多的间隙 Co 原子替代了 Zn 的位置, 导致 (002) 衍射峰右移, 由于 Co 的离子半径大于 Al 离子半径, 所以导致其右移角度略小于 Al 掺杂的 ZnO 薄膜.

3.2 磁性分析

磁测量数据采用文献 [11] 的方法修正. 表 1 给出了不同退火氛围下掺杂 ZnO 薄膜的磁距、饱和磁化强度、矫顽力. 由于真空退火的 Al 掺杂 ZnO 薄膜的磁距和基底拟合误差接近, 所以不能认定其具有室温铁磁性. 空气退火的 Al 掺杂 ZnO 薄膜显示了明显的室温铁磁性, $M-H$ 曲线如图 3 所示. 结合 XRD 结果, 我们合理的推测, 真空退火后, 薄膜中 Al 主要是以间隙原子的形式存在, Al 和 ZnO 基体之间的电荷转移较少, 所以导致薄膜没有表现出铁磁性, 在空气退火后, 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+} , Al 与 ZnO 基体之间的电荷转移增强, 此时部分 Zn^{2+} 的化合价会降低为 Zn^{1+} 或 Zn^0 [9]. 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

表 1 薄膜的磁距、饱和磁化强度、矫顽力 (1 Oe=79.5775 A/m)

样品	退火氛围	M/emu	$M_s/(\text{emu}/\text{cm}^3)$	H_c/Oe
Al 掺杂 ZnO	真空退火	不具有室温铁磁性		
	空气退火	1.7×10^{-5}	9.4	62
Co 掺杂 ZnO	真空退火	5.0×10^{-5}	27.8	60
	空气退火	1.0×10^{-5}	5.6	50

结构发生改变, 进而导致铁磁性的出现. 对于

某些金属, 如 Ag 和 Au 掺杂 ZnO [12] 的研究也表明, 在 ZnO 基体中 Ag 和 Au 是以原子形式存在的, 没有观察到室温铁磁性, 其原因就是 Ag 和 Au 与 ZnO 基体之间的电荷转移较弱. 关于电荷转移导致室温铁磁性的物理机理研究还在进行中.

对于真空退火和空气退火后的 Co 掺杂的 ZnO 薄膜, 均观察到了明显的室温铁磁性. $M-H$ 曲线如图 4 所示. 从图中可以看到, 相比于真空退火的样品, 空气退火后的样品磁性明显减弱了. 结合 XRD 图谱的分析, 这可能是由于真空退火的样品中 Co 主要以间隙原子形式存在, 贡献磁矩, 显示为较强的铁磁性. 空气退火后, 一方面, 间隙 Co 原子更多的向替代 Co^{2+} 离子转变, 使 Co 与 ZnO 基体之间的电荷转移增强, 进而导致铁磁性增强; 另一方面, 在富氧条件下间隙 Co 原子易被氧化为 CoO 或 Co_3O_4 , 而 CoO 和 Co_3O_4 为反铁磁性, 所以会导致样品铁磁性减弱, 二者之间存在竞争. 相比于 Co 的磁矩贡献, 样品中电荷转移的磁矩贡献要弱一些, 所以空气退火后样品的铁磁性明显减弱.

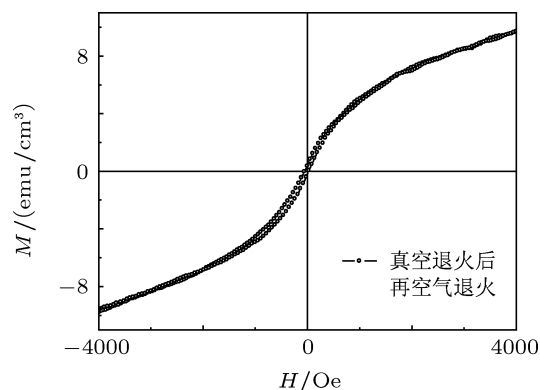


图 3 Al 掺杂 ZnO 薄膜的 $M-H$ 曲线

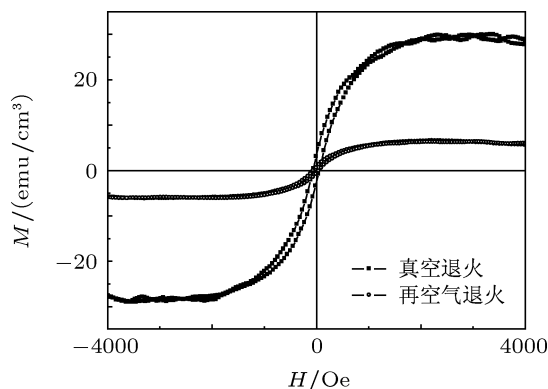


图 4 Co 掺杂的 ZnO 薄膜的 $M-H$ 曲线

在 Co 掺杂的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱中, 我们

并没有观察到 Co 及其氧化物的衍射峰,但是由于微量掺杂和 XRD 探测精度的限制,并不能排除有微量 Co 氧化物的生成.由于目前测试条件所限,我们还不能对样品中的微量元素进行测定,因此,我们合理的推测空气退火的样品中存在 Co 的氧化物,正是反铁磁性 Co 氧化物的存在,导致了样品的磁性发生了变化,这种推测与我们的磁测量的结果是一致的.

4 结论

采用直流磁控反应共溅法制备了非磁性元

素 Al 和磁性元素 Co 掺杂的 ZnO 薄膜,均原位真空退火后再空气退火处理.研究表明,退火氛围对掺杂薄膜的结构和磁性有着很大的影响.真空退火的 Al 掺杂 ZnO 薄膜没有观察到铁磁性,空气退火的样品显示了室温铁磁性.铁磁性的来源与空气退火后导致 Al 和 ZnO 基体间电荷转移增强有关.对于 Co 掺杂的 ZnO 薄膜,均观察到了明显的室温铁磁性,而且真空退火后再空气退火的样品,室温铁磁性明显减弱.磁性的变化与 Co 离子与 ZnO 基体间电荷转移导致磁性增强和间隙的 Co 原子被氧化导致磁性减弱有关.

-
- [1] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [2] Liu G. L., Cao Q., Deng J X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052504
- [3] Sharma V K, Varma G D 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C510
- [4] 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]
- [5] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [6] Ramachandran S, Tiwari A, Narayan J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5255
- [7] Rode K, Anane A, Mattana R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7676
- [8] Park J H, Kim M G, Jang H M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338
- [9] Ma Y W, Ding J, Yi J B 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 07C503
- [10] 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]
- [11] Gu J J, Liu L H, Qi Y K, Xu Q, Zhang H F, Sun H Y 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 023902
- [12] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Moulder J F, Mullenberg G E 1979 *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Eden Prairie, MN, USA: Perkin-Elmer Corp)

Influence of annealing ambience on the magnetic properties of doped ZnO films*

Li Zhi-Wen¹⁾³⁾ Qi Yun-Kai¹⁾³⁾ Gu Jian-Jun¹⁾³⁾ Sun Hui-Yuan^{2)3)†}

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

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

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

(Received 31 October 2011; revised manuscript received 2 December 2011)

Abstract

The non-magnetic element Al and magnetic element Co doped ZnO films are prepared by dc magnetron sputtering. The films were annealed first in vacuum and then in air. The crystal structures are analyzed by x-ray diffraction (XRD) and magnetic properties are measured by Physical Properties Measurement System (PPMS). The results show that annealing ambience has a great influence on structure and magnetic property of sample. Al doped ZnO films annealed in vacuum show no room temperature ferromagnetism, but the ones annealed in air show room temperature ferromagnetism. The room temperature ferromagnetism may be associated with enhanced charge transfer between Al and ZnO films annealed in air. And for Co doped ZnO films annealed in air, the ferromagnetism is weakened. The change of magnetism may be related to the competition between enhanced magnetism resulting from charge transfer between Al and ZnO and reduced magnetism resulting from interstitial Co atoms oxygenated.

Keywords: diluted magnetic semiconductors, ferromagnetism, annealing ambience

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

* Project supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. A2012205038, A2012101001, A2009000254) the Science Foundation of Hebei Normal University for Nationalities (Grant No. 201105) and the Scientific Research Project of Higher Institution Education of Hebei Province, China (Grant No. Z2011101).

† E-mail: jjungu@126.com