

Zn_{0.97}Cr_{0.03}O的PLD制备及其铁磁性*

谢玲玲 陈水源 刘凤金 张建敏 林应斌 黄志高†

(福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福州 350108)

(2013年10月16日收到; 2013年12月19日收到修改稿)

采用脉冲激光沉积(PLD)的方法在石英基片上制备了不同氧分压(0, 0.05, 0.15和0.20 Pa)下 Zn_{0.97}Cr_{0.03}O薄膜, 并测量了它们的磁性、XRD谱、PL谱及XPS谱等. 实验结果表明, 所有的样品都具有良好的结晶性, 且都沿 c 轴高度取向; 磁测量结果表明, 四个样品都具有铁磁性, 且在氧压为0.15 Pa下沉积的薄膜磁性最强; 四个样品都存在 V_{Zn} , O_i , Zn_i , V_{Zn}^- , V_O 缺陷, 尤其是 V_{Zn} 对应共振峰面积占有所有缺陷总面积的百分比和样品的饱和磁化强度具有相同的变化趋势, 表明Zn_{0.97}Cr_{0.03}O磁性与锌空位密切相关; 四个样品中都存在 Cr^{3+} 离子, 且在0.15 Pa时 Cr^{3+} 的含量最多. 上述实验结果表明, Cr^{3+} 和 V_{Zn} 的缺陷复合体是ZnO:Cr样品具有稳定的铁磁有序的最有利条件, 它证实了早先的基于第一性原理的计算结果.

关键词: Zn_{0.97}Cr_{0.03}O薄膜, 铁磁性, 脉冲激光沉积, 光致发光谱

PACS: 71.55.Gs, 75.50.Pp, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.63.077102

1 引言

ZnO是一种新型的直接宽带隙半导体($E_g = 3.30$ eV), 是一种很重要的光电子材料^[1-4]. 特别是, 2000年Dietl等从理论上预言ZnO基稀磁半导体具有铁磁性且其居里温度超过室温以后^[5], 进一步激发了人们对ZnO稀磁半导体的研究兴趣. Sato等通过第一性原理的计算预测了Zn_{1-x}TM_xO ($TM = V, Cr, Fe, Co, Ni$)的铁磁有序性^[6,7], 认为这些材料的铁磁性起源于磁性离子的双交换铁磁耦合和超交换反铁磁耦合间的竞争. 他们的计算结果还表明, 电子和空穴浓度对居里温度有重要的影响. 到目前为止, 掺Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni的Zn_{1-x}TM_xO的铁磁性实验上都得以证实^[8-22]. 冯元平小组在实验和理论上证实了C掺杂可以使ZnO_{1-x}C_x具有室温铁磁性^[23], 我们的计算结果也证明了ZnO_{1-x}C_x具有室温铁磁性^[24]. 最近, 有关缺陷态对掺杂ZnO的磁性的影响同样是人们关注的热点. Zhan等研究了氧空位诱导纯ZnO薄膜的铁磁性^[25]. Phadnis等发现Al

掺杂ZnO引起的氧空位诱导了ZnO纳米晶的铁磁性^[26]. Zhang等在Li-N共掺杂的p型ZnO薄膜中证明了正离子空位诱导室温铁磁性^[27]. Kataoka等研究了Cu掺杂ZnO纳米线的电子结构和磁性, 发现磁性来源于块体区域(~ 100 nm)中的 Cu^{2+} 和 Cu^{3+} , 提出氧空位是产生磁性的重要来源^[28]. Xiong等发现中等量的氧分压(气氛)能弛豫晶格中的应力从而增强铁磁性, 其铁磁性主要来自 Cr^{3+} 和 Cr^{6+} 之间的转变. 然而, 过渡的氧会抑制氧空位和铁磁交换^[29]. Liu等发现氧缺陷, 特别是单离子氧空位对传递铁磁性起关键性作用^[30]. 综上所述, 微结构和缺陷态对掺杂ZnO的磁性起关键性作用.

在众多3d过渡金属掺杂中, 本实验选择Cr为掺杂对象是基于以下两点考虑: 之一, 在温度低于311K时Cr金属是反铁磁性, 且Cr的氧化物中只有CrO₂是铁磁性的, 但是在低的氧分压的条件下中难以形成CrO₂^[31], 故容易辨别铁磁性来源; 之二, Cr离子的半径和Zn离子的半径比较接近, Cr比较容易替代Zn的晶格位置^[32]. 另一方面, 理

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2011CBA00200)和国家自然科学基金(批准号:11004039)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn

论上已经预言Cr掺杂ZnO具有铁磁性^[33–35],尤其是我们小组通过第一性原理计算得到了 Cr^{3+} 和 V_{Zn} 的缺陷复合体是 $\text{ZnO}:\text{Cr}$ 样品具有稳定的铁磁有序的最有利条件^[34].但是,关于 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 的铁磁性实验上还颇具争议,例如Lee等^[36]用溶胶凝胶法制备的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 薄膜中未发现铁磁性行为;Liu等^[37]在用磁控溅射制备的Cr掺杂的ZnO薄膜中发现铁磁性来源于 Zn_i ;Hu等^[38]认为 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ 的磁性来源于 V_{Zn} ;Wang^[39]认为 V_{O} 是 $\text{Zn}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}$ 纳米线铁磁性来源;Xiong等发现Ga掺杂能使 Cr^{3+} 与 Cr^{2+} 转化从而提高了饱和磁化强度^[40].因此,非常有必要进一步从实验上澄清其磁性来源,验证 Cr^{3+} 和 V_{Zn} 的缺陷复合体是否为 $\text{ZnO}:\text{Cr}$ 样品具有稳定的铁磁有序的最有利条件.本文采用PLD的方法在石英基片上制备了不同氧分压(0, 0.05, 0.15和0.20 Pa)下 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜,并测量了它们的磁性质、XRD谱、PL谱及XPS谱等,重点研究了缺陷态对 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜磁性的影响.

2 实验

采用脉冲激光沉积的方法在石英基片上制备了系列不同氧压($P_{\text{O}_2} = 0, 0.05, 0.15, 0.02$ Pa) $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜.实验所使用的靶是采用固相法制备的.实验的具体参数如下:本底真空: 3.0×10^{-4} Pa;沉积温度: 550°C ,沉积时间: 30 min.实验过程和测量过程用的是无磁性塑料镊子,特别注意避免对样品造成磁性污染.采用MiniFlex-II X射线衍射仪(Cu靶, $K\alpha$ 线, $\lambda = 0.15406$ nm)进行结构分析;采用Verslab分析了样品的磁性.使用荧光光谱仪对样品的光致发光(PL)性质进行分析,激发波长为325 nm.采用XPS对样品进行价态分析,仪器型号为ESCALAB 250.

3 结果与讨论

图1给出了不同氧压下制备的 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜的XRD图谱.从图中可以看出所有样品只在 34.4° 附近存在对应于纤锌矿ZnO的(002)衍射峰,在XRD的测量误差范围内并没有发现Cr团簇或者是Cr的氧化物对应的衍射峰.这些结果表明Cr的掺杂和氧压的改变并没有改变ZnO纤锌矿的结

构,且所有的四个样品都具有高度 c 轴取向.这些结果与Xiong等的结论相一致^[29].

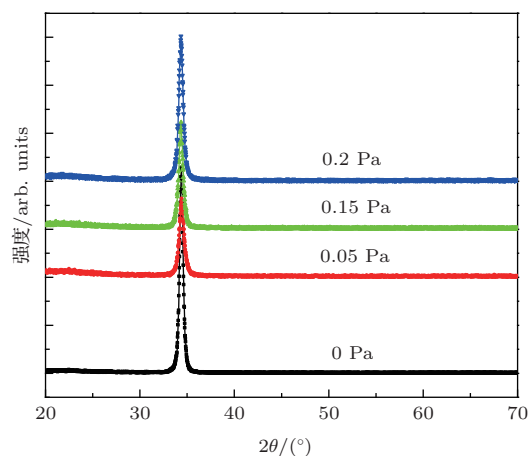


图1 不同氧压下制备的 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜的XRD图谱

为了研究氧压对 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜缺陷的影响,对样品进行了光致发光测量.图2给出了氧压为0, 0.05, 0.15和0.20 Pa下 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜的室温PL谱,从图中可以看到所有的样品都出现波长为383 nm (3.24 eV)的紫外发光峰,即ZnO本征紫外发光峰,其发射的光子能量和ZnO的带隙宽度3.37 eV较为接近,这与Ghosh等实验上获得的峰位是一致的^[41].普遍认为383 nm附近的发光是来源于ZnO的激子发光,源于带边跃迁^[42,43].为了能够清晰地研究氧压对缺陷的影响,根据Djurisic等关于ZnO的缺陷态对应PL谱峰位置的取值^[44–46]对PL谱进行高斯拟合.图3(a)–(d)给出了 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜在不同氧压下PL谱高斯拟合结果.从图中,发现四个样品都在405 nm, 418 nm, 438 nm, 466 nm, 490 nm处都存在共振峰,它们分别对应于 V_{Zn} , O_i , Zn_i , V_{Zn}^- 和 V_{O} 引起的PL谱.图4给出了图3中四种氧分压下样品的

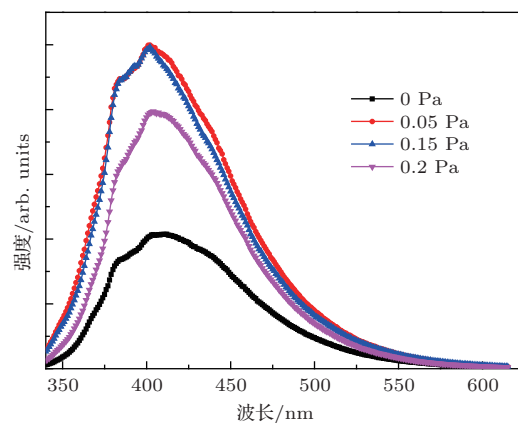


图2 不同氧压下 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜的室温PL谱

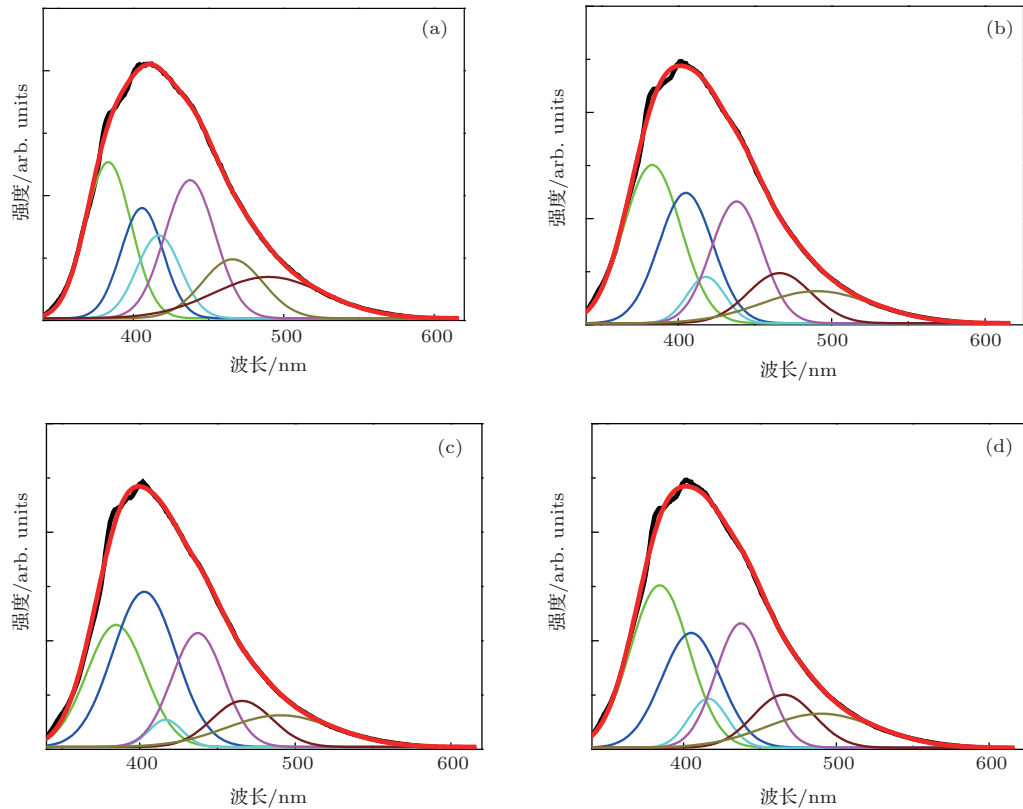


图3 不同氧压下沉积的 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜 PL 谱高斯拟合结果 (a) 0 Pa; (b) 0.05 Pa; (c) 0.15 Pa; (d) 0.20 Pa

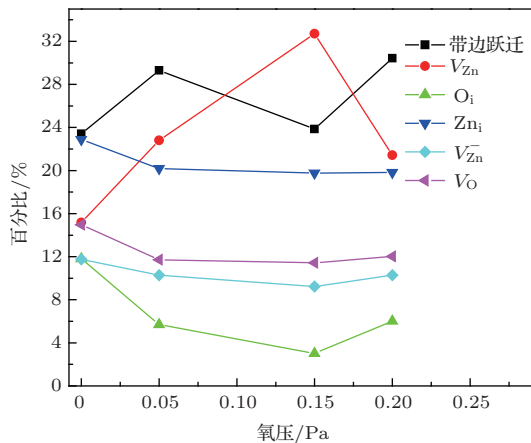


图4 图3中四种 0, 0.05, 0.15 及 0.20 Pa 氧分压下带边跃迁 V_{Zn} , O_i , Zn_i , V_{Zn}^- 和 V_{O} 引起的 PL 谱的 6 个峰的面积百分比随氧压的变化

带边跃迁、 V_{Zn} , O_i , Zn_i , V_{Zn}^- 和 V_{O} 引起的 PL 谱的 6 个峰的面积百分比随氧压的变化。从图中发现, 随着氧分压增加, Zn 间隙位和 O 空位的数目减少, 这些将使电子载流子的浓度减少, 其结果是整体上使电子载流子浓度减少。为了证实这个结果, 我们测量了四个样品的霍尔效应, 实验结果表明四个样品都属于 n 型半导体, 它们的电子浓度分别为

$7.26 \times 10^{18} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, $5.86 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, $5.29 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, $2.94 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$, 即随着氧分压的增加, 电子浓度减少。同时, 也发现随着氧压的增加, 可能使 V_{Zn}^- 中 1 个电子被 O 夺走, 其结果会让 V_{Zn}^- 转化为 V_{Zn} 。所以, 对于氧压小等于 0.15 Pa 情况, 随着氧压的增加, V_{Zn} (Zn 空位) 的作用相对增强。然而, V_{Zn} 与 O_i 始终沿相反方向变化, 即当氧分压从 0 增加到 0.15 Pa 时, V_{Zn} 对应的峰面积增加, 而 O_i 对应的面积减小; 而当 O 分压进一步增加时, V_{Zn} 对应的峰面积减小, 而 O_i 对应的面积增加。可以认为 0.20 Pa 情况下, Zn 空位的减少与 O 间隙位增加有关。这一实验结果与理论研究结果相符合。Zhang 等发现富氧氛围下 Zn 空位出现的同时伴随着 O 间隙的增加^[47]; 同样报道也出现在文献^[48], 即随着 O 分压的增大, O 间隙也会增加, 它的出现一定程度上抑制了 Zn 空位的形成。对于氧压等于 0.2 Pa 情况, 其 Zn 空位数显著减少, 而 Zn_i 和 V_{O} 又基本不变, 但载流子浓度却明显下降。产生这一结果应该主要与 O_i 的明显增加有关。当氧分压较高时, 一方面, 薄膜中 Cr 原子接触氧原子的机会增大, 容易形成 Cr_2O_3 ; 另一方面, 薄膜中过剩的氧存在于晶界间隙中, 有利于小晶粒的形成, 两者都可能使载流子

浓度下降.

为了确定 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜中 Cr 原子的化合价态, 对所有样品进行了 XPS 测量. 图 5 给出了 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ (0 Pa) 样品的典型的 XPS 全谱. 从谱中可以看到样品中只存在 Zn, Cr 和 O 元素, 而 C 是由基底所引起的. 在 XPS 精度范围内并没有测到其他元素存在, 可以排除其他铁磁性杂质对磁性的影响. 图 6 给出了氧压为 0, 0.05, 0.15 和 0.20 Pa 下 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜的 Cr2p 能谱图, 其中 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 的峰位于 576.7 eV 附近, 区别于 Cr 金属的 574.2 eV 的峰, 说明薄膜中不存在 Cr 金属单质, Cr 元素以化合态存在. 样品的 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 的峰位和 Cr_2O_3 的 $2p_{3/2}$ 的峰位 (576.7 eV)^[39] 一致, 这表明 Cr^{3+} 是以替位的形式进入了 ZnO 的晶格位置. 从图中还可以看出, 在沉积氧压为 0.15 Pa 时 $\text{Cr}2p_{3/2}$ 的峰位最尖锐, 说明 Cr^{3+} 的含量在 0.15 Pa 时最多.

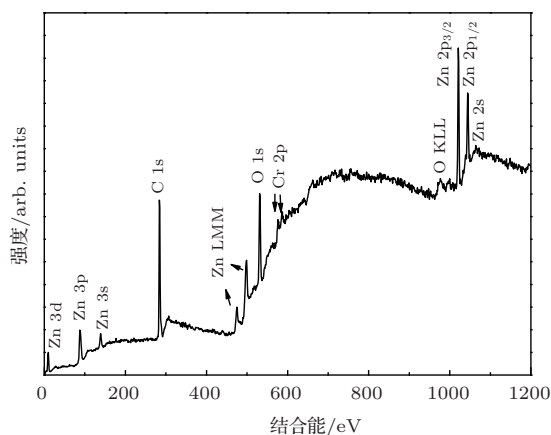


图 5 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ (0 Pa) 样品的 XPS 全谱

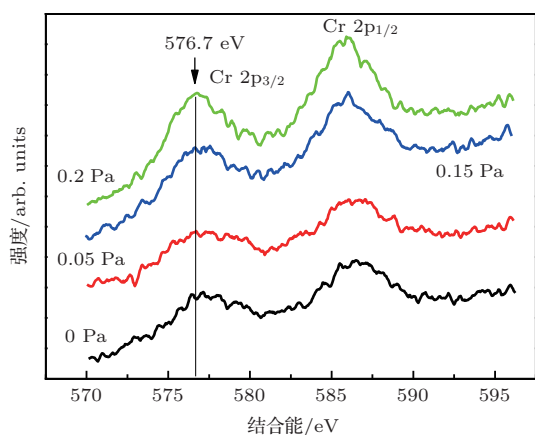


图 6 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 样品中 Cr 元素的 XPS 谱图

图 7 给出了 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜的室温磁滞回线. 从图中可以看出, 样品均表现出室温铁磁性.

在氧压为 0 Pa 时样品的饱和磁化强度 M_s 最小为 3.8 emu/cm^3 , 随着氧压的增加样品的饱和磁化强度先增加后减小. 饱和磁化强度在 0.15 Pa 时达到最大值 18 emu/cm^3 . 图 8 给出了 0, 0.05, 0.15 及 0.20 Pa 下沉积的 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜在有场和零场冷却下 $M-T$ 曲线, 其中有场冷却时的磁场为 2000 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m), 升温测磁化强度施加的外加磁场也为 2000 Oe. 从图中可以看出, 在室温下仍有相当大的磁化强度, 表明四个样品都具有高于室温的居里温度. 关于铁磁性的测量结果类似于 Yilmaz, Hui 和 Lin 等的结果^[49-51]. XRD 和 XPS 的测量结果都表明并未发现其他铁磁杂质和铁磁杂相存在, 而且 Cr 的氧化物中只有 CrO_2 是铁磁性的, 但是在传统的溅射工艺中难以形成 CrO_2 ^[31], 因此可以认为样品的铁磁性是内禀的.

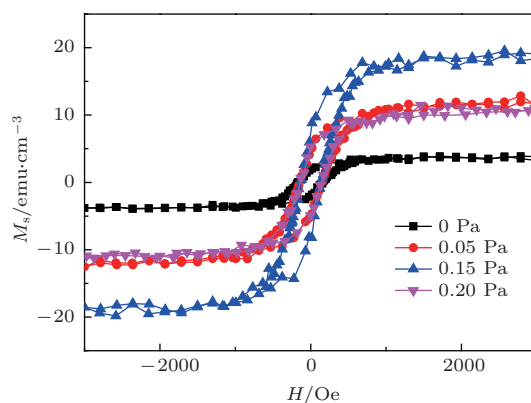


图 7 不同氧压下 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 样品的磁滞回线

图 9 给出了饱和磁化强度和图 4 中各样品的 V_{Zn} 对应共振峰面积比随氧压的变化. 从图中可以看出, V_{Zn} 的峰面积和饱和磁化强度的变化密切相关, 二者随氧压的变化有相同的变化趋势, 说明样品的磁化强度与 Zn 空位密切相关. 0.20 Pa 下, Zn 空位的减少与过大的氧压导致的 O 间隙位增加有关. 同时, XPS 谱测量结果表明在沉积氧压为 0.15 Pa 时 Cr^{3+} 的含量最多, 其对应于饱和磁化强度在 0.15 Pa 时最强. 上述磁学、光学和 XPS 分析结果表明, 氧压的变化会引起 V_{Zn} 和 Cr^{3+} 的变化从而影响薄膜的铁磁性. 我们小组在之前的第一性原理计算中, 发现 Cr^{3+} 和 V_{Zn} 的缺陷复合体是 $\text{ZnO}:\text{Cr}$ 样品具有稳定的铁磁有序的最有利条件^[34], 且认为 $\text{ZnO}:\text{Cr}$ 体系稳定的长程铁磁有序主要来源于 p-d 杂化作用以及具有 d 轨道特征的 n 型巡游载流子为媒介的铁磁交换作用. 通过与上述理论比较, 不难发现本工作的实验结果与理论结果是非常符合的.

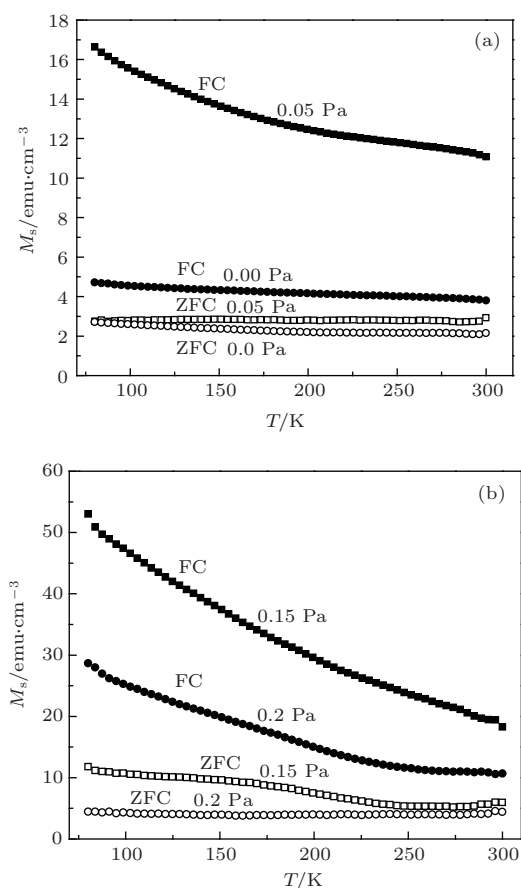


图8 0, 0.05, 0.15 及 0.20 Pa 下沉积的 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜在有场 (FC) 和零场 (ZFC) 冷却下 M - T 曲线

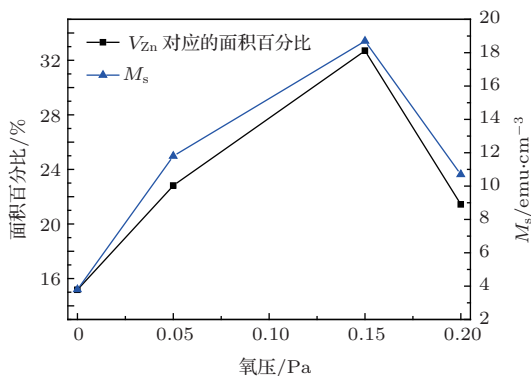


图9 饱和磁化强度和 V_{Zn} 对应共振峰面积占总面积的百分比随氧压的变化

4 结 论

采用脉冲激光沉积的方法在不同的氧压下制备了 $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ 薄膜, 研究了它们的结构、光学、磁学性质. 所有的样品具有良好的结晶性, 且都沿 c 轴高度取向; XPS 测量结果表明了 Cr^{3+} 是以替位的形式掺杂进入了 ZnO 的晶格位置; PL 谱分析显

示 V_{Zn} 和铁磁性密切相关; 薄膜的磁学性质研究表明, 氧压为 0.15 Pa 时薄膜有最强的铁磁性. 实验结果表明, Cr^{3+} 和 V_{Zn} 的缺陷复合体是 $\text{ZnO}:\text{Cr}$ 样品具有稳定的铁磁有序的最有利条件, 且与理论结果是非常符合的.

参考文献

- [1] Pearton S J, Abernathy C R, Overerg M E, Thaler G T, Norton D P, Theodoropoulou N, Hebard A F, Park Y D, Ren F, Kim J, Boatner L A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 1
- [2] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [3] Liu C, Yun F, Morkoc H 2005 *J. Mater. Sci. : Mater. Electr.* **16** 597
- [4] Janisch R, Gopall P, Spaldin N A 2005 *J. Phys. : Condens. Matter* **17** R657
- [5] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [6] Sato K, Yoshida H K 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L555
- [7] Sato K, Yoshida H K 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 367
- [8] Ueda K, Tabata H, Kawai T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [9] Saeki H, Tabata H, Kawai T 2001 *Solid State Commun.* **120** 439
- [10] Han S J, Jang T H, Kim Y B, Park B G, Park J H, Jeong Y H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 920
- [11] Ramachandran S, Tiwari A, Narayan J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5255
- [12] Cheng X M, Chien C L 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7876
- [13] Gupta P S A, Rao K V, Owens F J, Sharma R 2003 *Nature Mater.* **2** 673
- [14] Kundaliya D C, Ogale S B, Lofland S E, Dhar S, Metting C J 2004 *Nature Mater.* **3** 709
- [15] Sati P, Hayn R, Kuzian R, Ré gnier S, Schäfer S, Stepanov A, Morhain C, Deparis C, Laügt M, Goiran M, Golacki Z 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 017203
- [16] Norton D P, Overberg M E, Pearton S J, Pruessner K, Budai J D, Boatner L A, Chisholm M F, Lee J S, Khim Z G, Park Y D, Wilson R G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5488
- [17] Jung S W, An S J, Yi G C, Jung C U, Lee S I, Cho S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4561
- [18] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [19] Yan L, Ong C K, Rao X S 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 508
- [20] Ando K, Saito H, Jin Z W, Jin T, Kawasaki M, Matsumoto Y, Koinuma H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 7284
- [21] Jin Z W, Fukumura T, Kawasaki M, Ando K, Saito H, Sekiguchi T, Yoo Y Z, Murakami M, Matsumoto Y, Hasegawa T, Koinuma H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3824

- [22] Weng Z Z, Zhang J M, Huang Z G, Lin W X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 027103
- [23] Pan H, Yi J B, Shen L, Wu R Q, Yang J H, Lin J Y, Feng Y P, Ding J, Van L H, Yin J H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 127201
- [24] Chen S, Wu Q Y, Chen Z G, Xu G G, Huang Z G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2011 (in Chinese)[陈珊, 吴青云, 陈志高, 许桂贵, 黄志高 2009 物理学报 **58** 2011]
- [25] Zhan P, Wang W P, Liu C, Hu Y, Li Z C, Zhang Z J, Wang B Y, Cao X Z 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033501
- [26] Phadnis C, Darshana Y I, Igor D, Arjun P, Naushad A, Shailaja M 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 114316
- [27] Zhang B Y, Yao B, Li Y F, Liu A M, Zhang Z Z, Li B H, Xing G Z, Wu T, Qin X B, Zhao D, Shan C X, She D Z 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 182503
- [28] Kataoka T, Yamazaki Y, Singh V R, Fujimori A, Chang F H, Lin H J, Chen D C, Huang T J, Xing G Z, Seo J W, Panagopoulos C, Wu T 2011 *Phys. Rev. B* **84** 153203
- [29] Xiong Z, Liu X C, Zhuo S Y, Yang J H, Shi E W, Yan W S 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 052513
- [30] Liu W J, Li W W, Hu Z G, Tang Z, Tang X D 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 013901
- [31] Punnoose A, Seehra M S, Park W K, Moodera J S 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7867
- [32] Sato H, Yoshida H K 2001 *J. Appl. Phys.* **40** 334
- [33] Yang L, Yang J H 2009 *Journal of Alloys and Compounds* **486** 835
- [34] Weng Z Z, Huang Z G, Lin W X 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 113915
- [35] Wang Q, Sun Q, Jena P, Kawazoe Y 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 162509
- [36] Lee H J, Jeong S Y, Hwang J Y, Cho C R 2003 *Europhys. Lett.* **64** 797
- [37] Liu H, Zhang X, Li L, Wang Y X, Li K H, Gao Z Q, Zheng R K, Ringer S P, Zhang B, Zhang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 072511
- [38] Hu Y M, Li S S, Chia C H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 052503
- [39] Wang B, Iqbal J, Shan X, Huang G, Fu H, Yu R, Yu D 2009 *Mater. Chem. Phys.* **113** 103
- [40] Xiong Z, Liu X C, Zhuo S Y, Yang J H, Shi E W, Yan W S, Yao S D, Pan H P 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 022414
- [41] Ghosh S, Khan G G, Das B, Mandal K 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 123927
- [42] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, Fang W, Feng S Q 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 407
- [43] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A, Gnade B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [44] Djuricic A B, Leung Y H 2006 *Small* **2** 944
- [45] Borseth T M, Svensson B G, Kuznetsov A Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262112-1
- [46] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, Xu F Q, Pan H B 2001 *Science China* **30** 358 (in Chinese)[徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 徐法强, 潘海斌 2001 中国科学 **30** 358]
- [47] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [48] Clark S J, Robertson J, Lany S, Zunger A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 115311
- [49] Yilmaz S, Parlak S, Özcan, Altunbas M, McGlynn E, Bacakasz E 2011 *Applied Surface Science* **257** 9293
- [50] Liu H L, Fei L H, Yang J H, Xin J, Liu Y, Liu X Y, Gao M 2011 *Solid State Communications* **151** 1864
- [51] Lin Y B, Yang Y M, Zhuang M, Huang S L, Wu L P, Huang Z G, Zhang F M, Du Y W 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 195007

Ferromagnetism of $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ synthesized by PLD*

Xie Ling-Ling Chen Shui-Yuan Liu Feng-Jin Zhang Jian-Min

Lin Ying-Bin Huang Zhi-Gao[†]

(College of Physics and Energy Fujian Normal University, Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, Fuzhou 350108, China)

(Received 16 October 2013; revised manuscript received 19 December 2013)

Abstract

Four $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ films were deposited on quartz wafers in various oxygen environment (0, 0.05, 0.15 and 0.2 Pa) using pulsed laser deposition (PLD). The films were characterized by XRD, PL, XPS, magnetic and electrical properties. Experimental results indicate that: (1) All the films are well crystallized and display a pure $\langle 002 \rangle$ orientation. (2) All the films have ferromagnetism, and the film deposited at 0.15 Pa has the biggest M_s . (3) There exist V_{Zn} , O_i , Zn_i , V_{Zn}^- and V_{O} defects in the four films above, and the percentage of resonance peak area for V_{Zn} to the total area of all defects as a function of oxygen pressure is similar to M_s , which means that the magnetizations of the samples are closely related to Zn vacancy V_{Zn} . There is a Cr^{3+} state in the four films when the content of Cr^{3+} is the largest at 0.15 Pa. To sum up, the experimental results indicate that the substitutive Cr in the oxidation state of t3 and the neutral Zn vacancy in the $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ films is the most favorable defect complex to maintain a high stability of ferromagnetic order, which is consistent with the calculated results by the first-principle calculations.

Keywords: $\text{Zn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}$ films, ferromagnetism, PLD, PL spectrum

PACS: 71.55.Gs, 75.50.Pp, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.63.077102

* Project supported by the National Fundamental Research Program of China (Grant No. 2011CBA00200), and the National Science Foundation of China (Grant No. 11074039).

[†] Corresponding author. E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn