

Mn 和 N 共掺 ZnO 稀磁半导体薄膜的研究^{*}

邹文琴^{1)†} 路忠林²⁾ 王 申¹⁾ 刘 圆¹⁾ 陆 路¹⁾ 郇 莉¹⁾ 张凤鸣¹⁾ 都有为¹⁾

1) 南京大学物理系, 固体微结构物理国家实验室, 南京 210093)

2) 东南大学物理系, 南京 210096)

(2008 年 11 月 21 日收到, 2008 年 12 月 25 日收到修改稿)

使用对 $Zn_3N_2:Mn$ 薄膜热氧化的方法成功制备了高含 N 量的 Mn 和 N 共掺 ZnO 的稀磁半导体薄膜. 在没有 N 离子共掺的情况下 ZnO:Mn 薄膜的铁磁性非常微弱. 如果进行 N 离子的共掺杂, 就会发现 ZnO:Mn 薄膜在室温下表现出非常明显的铁磁性, 饱和离子磁矩为 $0.23 \mu_B - 0.61 \mu_B$. 这说明 N 的共掺激发了 ZnO:Mn 薄膜中的室温铁磁性, 也就是受主的共掺引起的空穴有利于 ZnO 中二价 Mn 离子的铁磁性耦合. 这和最近的相关理论研究符合很好.

关键词: 磁性半导体, 受主掺杂, 空穴媒介的铁磁性

PACC: 7550P, 7530H, 7630P

1. 引 言

ZnO 是一种透明的宽带隙半导体材料, 其禁带宽度约为 3.37 eV, 室温下具有 60 meV 的激子结合能使得其在光电应用方面有着广阔的前景^[1-3]. 而近几年来兴起的稀磁半导体是指在普通非磁性半导体材料中进行磁性离子的掺杂, 引起载流子的自旋极化并导致铁磁性的半导体材料, 这为半导体中的自旋注入和控制提供了可能, 也为进一步开发出新一代的自旋电子学材料和器件打下基础. 最近, 世界上不同的研究小组陆续在磁性离子掺杂的 ZnO 半导体材料中发现了室温铁磁性, 使其有望成为一种理想的稀磁半导体材料, 并引起学术界的高度关注^[4-6]. 其实, 早在 2000 年 Dietl 等就从理论上预测 p 型 Mn 掺杂 ZnO 具有居里点高于室温的铁磁性^[7,8]. 然而本征的 ZnO 却是 n 型, 并且容易通过 III 族的离子进行施主掺杂得到高的电子浓度, 因而目前已经报道的 ZnO 基的稀磁半导体基本上都是 n 型, 并且不同研究小组报道的实验结果往往相差很大. 例如, 有些研究结果显示磁性离子掺杂的 ZnO 具有铁磁性, 但居里温度却很不一样, 更有一些研究结果在类似的实验中却没有观测到任何铁磁性^[9-17]. 结构缺陷(如 O 空位或者 Zn 的间隙位)被

一些研究小组认为是造成上述不同结果的主要原因^[18,19]. 进一步的研究表明, 一些氧化物稀磁半导体的铁磁性可以很好的用束缚磁极子理论来解释^[20-22]. 然而导致 ZnO 基的稀磁半导体的铁磁性耦合机制还没有真正搞清楚.

近年来, 很多的研究小组都在精心设计方案, 准备用实验来深入研究 ZnO 基的稀磁半导体. 一些研究小组通过掺杂 V 族元素(如 N, P 和 As 等)进行 p 型受主掺杂, 已成功地从 ZnO:Mn 薄膜中获得了高居里温度的铁磁性, 并且将此归因于受主共掺引起的空穴作为磁性耦合的媒介^[9-14]. 考虑到 N^{3-} 的离子半径和 O^{2-} 的离子半径相差不多, N^{3-} 离子可能更适用于作为 p 型 ZnO 的受主杂质. 事实上, 掺杂 N 的 ZnO 薄膜已经被广泛地研究并用不同的方法成功制备, 如分子束外延法^[23]、化学气相沉积法^[24]、溅射法^[25]、脉冲激光沉积法^[3]及 Zn_3N_2 热氧化法等^[26,27]. 其中 Zn_3N_2 热氧化的方法相对简便易行, 并且可以增强 N 在 ZnO 中的溶解度. 所以我们期望通过热氧化的方法进行高的 N 受主掺杂, 并且获得 p 型导电特性的 (Mn, N) 共掺杂 ZnO 薄膜. 在本工作中我们通过热氧化 $Zn_3N_2:Mn$ 薄膜的方法成功制备了具有高 N 掺杂量的 ZnO (Mn, N) 薄膜, 并在其中发现了显著的室温铁磁性. 此外, 我们详细地研究了薄膜的电学性质和磁性性质, 并深入讨论了

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10804017, 50802041)和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-05-0452)资助的课题.

[†] E-mail: wqzou@nju.edu.cn

铁磁性的来源以及磁性耦合机制.

2. 实 验

$Zn_3N_2:Mn$ 薄膜通过射频磁控共溅射的方法沉积在室温的 Si 基片上,使用 α 台阶仪检测薄膜厚度为 250 nm.高纯度的 Zn 圆盘(直径为 80 mm)上均匀放置了一些小的高纯薄 Mn 片作为溅射靶材.实验中 Mn 的掺杂量通过调整小 Mn 片的面积来控制.溅射腔预先由分子泵抽真空至 1×10^{-5} Pa 以下,溅射时工作气体是由 10% 的 Ar 和 90% 的 N_2 组成的混合气体,溅射时气压一直保持在 1.0 Pa,溅射速率为 0.06 nm/s 左右.沉积过程完成后,样品在纯 O_2 气氛中热氧化 1 h,退火温度为 450—650 $^{\circ}C$.最后得到对应不同热氧化温度的 $ZnO(Mn,N)$ 薄膜.作为对比,实验中用几乎相同的处理方法制备了纯的 ZnO 薄膜和只掺杂了 Mn 的 ZnO 薄膜,方法是分别将 Zn 和 Zn(Mn) 薄膜在 550 $^{\circ}C$ 温度下在 O_2 气氛中进行 1 h 的氧化退火处理.

$ZnO(Mn,N)$ 薄膜的结构和组成通过 X 射线衍射(XRD)和高分辨 X 射线光电子能谱(XPS)的方法分别测定.薄膜的电学特性由标准的四探针方法测得,磁学性质则通过 MPMS XL-7T 型超导量子干涉仪(SQUID)测得,温度范围为 5—300 K.

3. 结果和讨论

图 1 为溅射得到的 $Zn_3N_2:Mn$ 薄膜和经过热氧化退火后形成的 $ZnO(Mn,N)$ 薄膜的 XRD 谱.热氧化前只有对应 $Zn_3N_2(001)$ 取向的宽衍射峰,说明了溅射得到的 $Zn_3N_2:Mn$ 薄膜由尺寸非常细微的晶粒组成或者还有部分非晶成分.标记为 S450, S550 和

S650 的三种 $ZnO(Mn,N)$ 薄膜则是 $Zn_3N_2:Mn$ 薄膜分别通过在 450, 550 和 650 $^{\circ}C$ 下氧化退火得到的.从 $ZnO(Mn,N)$ 薄膜的 XRD 谱中可以看出,所有的薄膜都是典型的多晶 ZnO 六角晶体结构,在(001)方向有一定的择优取向,此外没有发现其他相或者杂质形成的衍射峰,说明 Mn^{2+} 和 N^{3-} 已经成功掺杂并被分别替换进了 Zn 和 O 的格点位置.另外,我们可以观察到峰位有明显的左移,表明 $ZnO(Mn,N)$ 薄膜的晶格常数比纯 ZnO 有显著的增加,进一步说明在此薄膜中 Mn^{2+} 和 N^{3-} 已经替代进入了 ZnO 的晶格,因为 Mn^{2+} 的离子半径(80 pm)和 N^{3-} 离子半径(146 pm)都分别要大于 Zn^{2+} 的离子半径(74 pm)和 O^{2-} 的离子半径(138 pm).通过 XPS 的定量分析,得到了在不同共掺型薄膜中 Mn 和 N 的浓度(表 1).显然,不同热氧化温度下样品中 Mn 离子的浓度基本相同,但对应高温热氧化的样品 S650 中 N 的浓度要比其他样品中的 N 浓度小得多,这是因为过高的热氧化温度使样品中剩余的 N^{3-} 继续被活性更强的 O^{2-} 所替代.

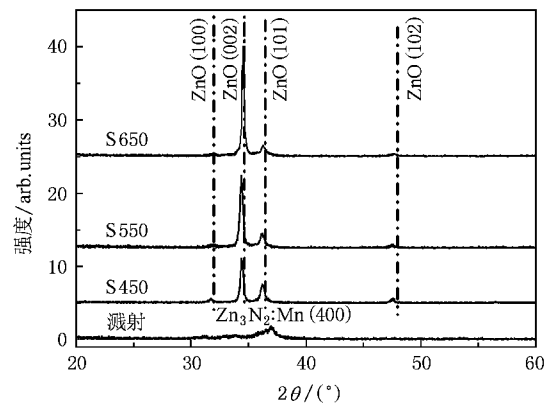


图 1 在不同的温度下经过热氧化退火后 $ZnO(Mn,N)$ 薄膜的 XRD 谱

表 1 $ZnO(Mn,N)$ 薄膜样品在不同温度热氧化后的磁学与电学性质

样品	退火温度/ $^{\circ}C$	Mn 含量/at. %	N 含量/at. %	载流子类型	300 K $F\sigma/\Omega^{-1} cm^{-1}$	载流子浓度/ cm^{-3}	300 K $F\sigma_s/\mu_B$
S450	450	5.6	8.2	n	0.35	1.9×10^{17}	0.38
S550	550	5.4	7.8	p	0.09	2.8×10^{16}	0.61
S650	650	5.3	2.3	p	0.013	1.7×10^{15}	0.23

热氧化后薄膜的电学性质测量结果列在表 1 中.通过室温的霍尔效应测量,样品 S550 和 S650 被证实是 p 型导电,而样品 S450 尽管 N^{3-} 浓度较大但仍然表现出了 n 型导电性质,说明 S450 样品有更多

的电子补偿效应,这主要是因为过低的热氧化退火温度使得薄膜中 O 空位 V_O 的浓度过大造成.另一方面,样品 S550 表现出了相对较高的空穴浓度,说明 550 $^{\circ}C$ 可能是比较理想的热氧化温度,一方面具

有相对较少的 O 空位的形成,另一方面残留的受主 N^{3-} 浓度还相对较高,从而在 $ZnO (Mn, N)$ 薄膜中产生较高的空穴浓度.进一步升高热氧化温度到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,继续升高的氧化温度就会减少薄膜中受主 N^{3-} 的数量并导致薄膜中空穴浓度的显著减少和电阻率的急剧上升.图 2(a) 显示了温度为 300 K 时 $ZnO :Mn$ 和 $ZnO (Mn, N)$ 薄膜的 $M-H$ 曲线.为了消除衬底的影响,硅基底的抗磁信号已从原始数据中扣除.从图 2(a) 容易看出,只有 Mn 掺杂的 $ZnO :Mn (Zn_{0.95}Mn_{0.05}O)$ 薄膜的饱和磁化强度很小,铁磁性非常微弱,相反在不同温度热氧化后得到的 $ZnO : (Mn, N)$ 薄膜都有着明显的磁滞回线.显然, N^{3-} 的共掺显著地增强了样品的铁磁性,这也与之前^[10,11] 的一些研究相符合.考虑到可能的“杂质”都是反铁磁性,如 Mn 金属单质和 Mn 的氧化物除了 Mn_3O_4 , $T_C \approx 43\text{ K}$,我们可以确定 $ZnO (Mn, N)$ 薄膜中观察到的铁磁性应该是本征的.另一方面,由图 2(b) 可以看出,不同的热氧化温度得到的 $ZnO (Mn, N)$ 薄膜饱和

磁化强度相差很大,说明热氧化温度对 $ZnO (Mn, N)$ 薄膜的磁学性质有着很大的影响.随着热氧化温度从 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $ZnO (Mn, N)$ 薄膜的室温饱和磁矩从平均每个 $Mn^{2+} 0.38\text{ }\mu_B$ 增加到 $0.61\text{ }\mu_B$,而后随着热氧化温度进一步升高到 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, $ZnO : (Mn, N)$ 薄膜的饱和磁矩又剧减到平均每个 $Mn^{2+} 0.23\text{ }\mu_B$.在此实验中, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 氧化的样品 S550 既拥有相对最高的空穴浓度,同时也具有最大的饱和磁化强度.我们还对 S550 样品的低温磁性进行了测量,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,即使在 5 K 的低温下, $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜样品中也依然没有明显的磁滞行为,而呈现典型的低温顺磁曲线,而对于样品 S550 薄膜,其磁化强度对外磁场和温度的依赖关系都说明薄膜对磁化强度有贡献的应该有以下两项:一是居里温度高于 300 K 的铁磁相(Mn^{2+} 处于铁磁性耦合的部分),二是在低温时占主导的顺磁相(Mn^{2+} 离子磁矩处于无序状态).进一步对样品中顺磁/反铁磁与铁磁成分的比例进行定量估算,首先假设样品中 Mn^{2+} 铁磁性耦合部分在外磁场为 $4 \times 10^5\text{ A/m}$ 的时候已经达到饱和,而顺磁部分满足 $S =$

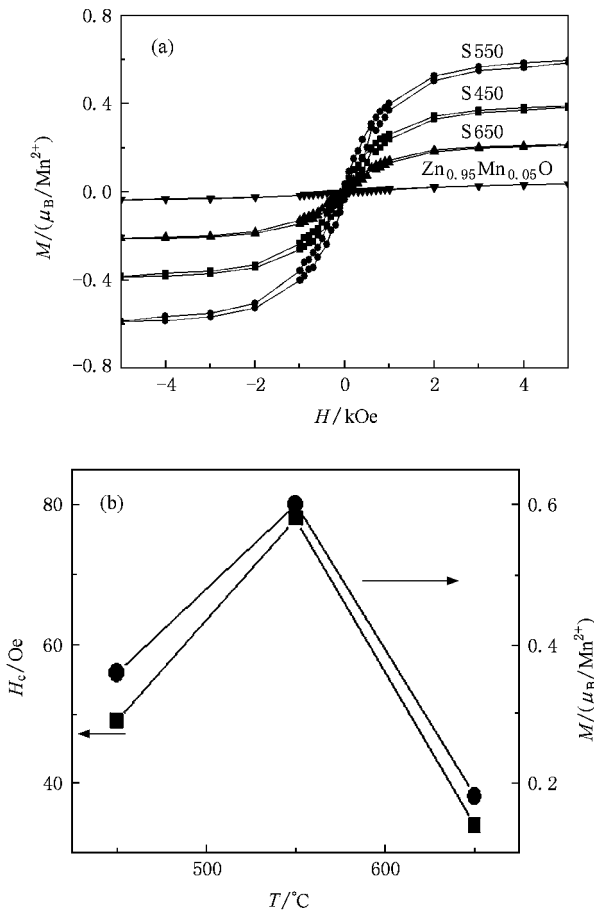


图 2 温度为 300 K 时 $ZnO :Mn$ 和 $ZnO (Mn, N)$ 薄膜的磁化曲线 (a) 和不同温度下的磁饱和强度 (b)

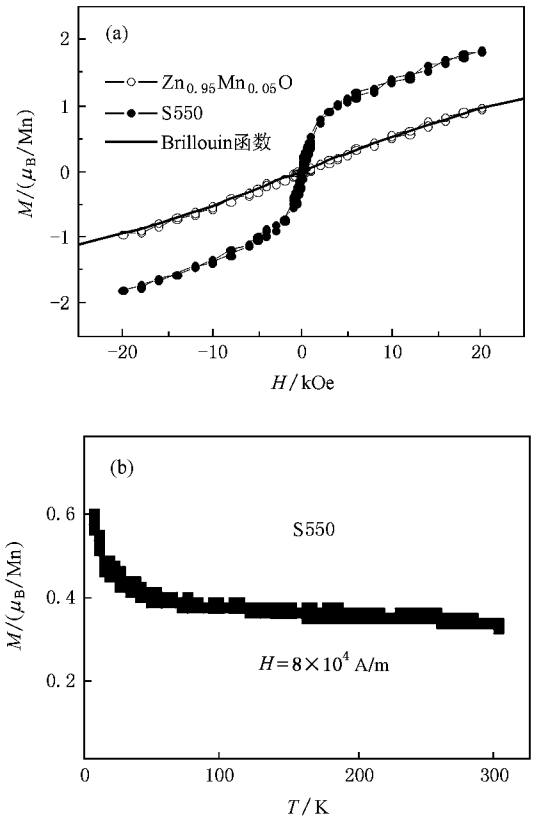


图 3 温度为 5 K 时 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火前后的磁化曲线 (a) 和样品 S550 在磁场为 $8 \times 10^4\text{ A/m}$ 时的 $M-T$ 曲线 (b)

5/2 的顺磁 Brillouin 函数关系. 结果可以很好地拟合 (表 2). 有趣的是我们发现处于顺磁状态的 Mn^{2+} 在两种样品中的含量比较接近, 而处于铁磁态或者反铁磁态的 Mn^{2+} 数量却有显著差异. 也就是随着 N^{3-} 离子的共掺杂, $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜中部分 (约 15%) Mn^{2+} 离子由反铁磁耦合转变为铁磁性耦合.

表 2 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜和 S550 薄膜样品中的 Mn^{2+} 离子磁性状态

样品	铁磁有序/%	顺磁态比例/%	反铁磁有序/%
$Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$	0	37	63
S550	15	40	45

上述结果说明 N^{3-} 的共掺杂对激发 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜的铁磁性起到了关键作用, 这也与最近的一些理论研究相符. Wang 等^[8]用第一性原理计算表明, 随着 N^{3-} 离子的共掺杂, Mn 掺杂 ZnO 半导体的基态从反铁磁有序态转变为铁磁有序态. 而我们的实验结果表明, 如果 ZnO 薄膜只掺杂了 Mn ($Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ 薄膜), 那么几乎所有的 Mn^{2+} 都是处在顺磁态或者反铁磁态的. 相反, 共掺杂受主 N 离子后, 由此引进空穴载流子使得高居里温度的铁磁性被激活, 并且 Mn 离子的平均磁矩适中. 尽管 Mn 掺杂 ZnO 的铁磁性机制还不是很清楚, 并且存在一定的争议, 但最近很多研究小组将铁磁性机制归因为束缚磁性极化子模型^[20]. 这一模型也可以用来解释我们的实验结果, 当我们掺杂了受主 N^{3-} 后, 薄膜中就

会产生大量的局域空穴, 发生在一个局部空穴和很多周围的 Mn^{2+} 之间的交换相互作用使得此局部空穴中心周围的 Mn^{2+} 自旋有序排列, 形成了束缚磁性极化子^[23]. 邻近束缚磁性极化子的叠加进一步导致了薄膜中的铁磁长程有序. 当然, 随着空穴浓度的增加, 产生了更多的束缚磁性极化子, 从而导致更多的 Mn^{2+} 转变为铁磁性耦合. 这样也就很容易理解为什么此实验中在适中的热氧化条件下, 拥有最高空穴浓度的 (Mn, N) 共掺杂的 ZnO 薄膜同时具有最强的铁磁性.

4. 结 论

通过热氧化的方法成功地在 Si 基片上制备了未共掺 N 和高掺 N 的 ZnO:Mn 稀释磁性半导体薄膜. 研究发现未共掺 N^{3-} 的 ZnO:Mn 薄膜的铁磁性非常微弱, 如果共掺受主 N^{3-} 后 ZnO:Mn 薄膜在室温下可以表现出较强的铁磁性, 并有适中的饱和磁化强度. 进一步的研究发现, 适中的热氧化温度可以较好地减少电子的补偿效应, 从而成功制备出相对较高空穴浓度的 p 型 ZnO 基稀磁半导体薄膜, 并且在本实验研究中发现最高空穴浓度的 (Mn, N) 掺杂 ZnO 薄膜具有相对最强的铁磁性. 以上结果表明, Mn 掺杂型 ZnO 半导体的高居里温度铁磁性可以由 N 的共掺来激活, 这与近期的理论工作相符.

[1] Cho S, Ma J, Kim Y, Sun Y, Wong G K L, Ketterson J B 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2761

[2] Cao H, Xu J Y, Seeling E W, Chang R P H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5584

[3] Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M 2005 *Nat. Mater.* **4** 42

[4] Zhao Y Z, Chen C, Gao G M, Yang X G, Yuan X, Song Z M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3132

[5] Xu H Y, Liu Y C, Mu R, Shao C L, Lu Y M, Shen D Z, Fan X W 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 123107

[6] Liu X C, Shi E W, Song L X, Zhang H W, Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557

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

[8] Wang Q, Sun Q, Jena P, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 052408

[9] Kittilstved K R, Norberg N S, Gamelin D R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 147209

[10] Xu H Y, Liu Y C, Xu C S, Liu Y X, Shao C L, Mu R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242502

[11] Gu Z B, Lu M H, Wang J, Wu D, Zhang S T, Meng X K, Zhu Y Y, Zhu S N, Chen Y F, Pan X Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 082111

[12] Yan W, Sun Z, Liu Q, Li Z, Shi T, Wang F, Qi Z, Zhang G, Wei S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 242509

[13] Wan Q 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 082515

[14] Xu Q Y, Schmidt H, Hartmann L, Hochmuth H, Lorenz M, Setzer A, Esquinazi P, Meinecke C, Grundmann M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092503

[15] Hong N H, Brize V, Sakai J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082505

[16] Ramachandran S, Narayan J, Prater J T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242503

[17] Alaria J, Bouloudenine M, Scherber G, Colis S, Dinia A, Turek P, Bernard M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08M118

[18] Khare N, Kappers M J, Wei M, Blamire M G, MacManus-Driscoll J L 2006 *Adv. Mater.* **18** 1449

- [19] Kaspar T C , Heald S M , Wang C M , Bryan J D , Droubay T , Shutthanandan V , Thevuthasan S , McCready D E , Kellock A J , Gamelin D R , Chambers S A 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 217203
- [20] Kaminski A J , Das S S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 247202
- [21] Coey J M D , Venkatesan M , Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [22] Jang J I , Sun Y , Watkins B , Ketterson J B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235204
- [23] Oh D C , Kim J J , Makino H , Hanada T , Cho M W , Yao T , Ko H J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 042110
- [24] Du G , Ma Y , Zhang Y , Tang T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 213103
- [25] Lu J G , Ye Z Z , Zhuge F , Zeng Y J , Zhao B H , Zhu L P 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 3134
- [26] Kaminska E , Piotrowska A , Kossut J , Barcz A , Butkute R , Dobrowolski W , Dynowska E , Jakiela R , Przewdziecka E , Lukasiewicz R , Aleszkiewicz M , Wojnar P , Kowalczyk E 2005 *Solid State Commun.* **135** 11
- [27] Yoshitaka N , Takeshi M , Takeshi O , Yasunori T 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 172103

Activation of room-temperature ferromagnetism in Mn doped ZnO thin films by N codoping *

Zou Wen-Qin^{1)†} Lu Zhong-Lin²⁾ Wang Shen¹⁾ Liu Yuan¹⁾ Lu Lu¹⁾ Li Li¹⁾
Zhang Feng-Ming¹⁾ Du You-Wei¹⁾

1) *National Laboratory of Solid State Microstructure , Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China*

2) *Department of Physics , Southeast University , Nanjing 210096 , China*

(Received 21 November 2008 ; revised manuscript received 25 December 2008)

Abstract

Mn doped ZnO films with and without N codoping have been fabricated by oxidative annealing of sputtered Zn :Mn and Zn₂N₃ :Mn films on silicon substrates in flowing O₂ ambient. It was found that the ZnO :Mn films show very weak ferromagnetic behavior, while for those with N codoping, significant ferromagnetism with a moderate saturation magnetization of about 0.23—0.61 μ_B per Mn²⁺ ion was observed at room temperature. It suggests that significant ferromagnetism in ZnO :Mn films could be activated by N codoping. The results indicate that holes are favorable for ferromagnetic ordering of the doped Mn²⁺ ions in ZnO, in agreement with the recent theoretical studies.

Keywords : magnetic semiconductor , p-type conduction , hole-mediated ferromagnetism

PACC : 7550P , 7530H , 7630P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804017 , 50802041) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China (Grant No. NCET-05-0452).

† E-mail : wqzou@nju.edu.cn