

N 掺杂 SiO_2 纳米薄膜的制备及其磁性^{*}

周鸿娟 甄聪棉[†] 张永进 赵翠莲 马 丽 侯登录

(河北省新型薄膜材料实验室, 河北师范大学物理科学与信息工程学院, 石家庄 050016)

(2009 年 8 月 9 日收到; 2009 年 9 月 7 日收到修改稿)

利用射频磁控反应溅射技术, 制备了氮掺杂的 SiO_2 纳米薄膜. 发现 N 掺杂 SiO_2 体系纳米薄膜具有铁磁性. 较小的氮化硅颗粒均匀分布在氧化硅基质中有利于磁有序的形成. 基底温度为 400°C 时, 样品薄膜具有最大的饱和磁化强度和矫顽力, 分别为 35 emu/cm^3 和 75 Oe . 薄膜的磁性可能产生于氮化硅和氧化硅的界面. 理论计算表明, N 掺杂 SiO_2 体系具有净自旋. 同时, 由氮化硅和氧化硅界面之间的电荷转移导致的轨道磁矩也会对样品的磁性有贡献.

关键词: N 掺杂 SiO_2 薄膜, 射频磁控反应溅射, 界面磁性, 基底温度

PACC: 7550P, 7560

1. 引 言

近年来, 半导体自旋电子学由于其将电子自旋自由度与电子电荷自由度有机地结合起来, 吸引了众多研究者的目光^[1]. 人们首先想到将磁性元素掺入到半导体中形成磁性半导体^[2]. 但是由于磁性离子在其中的固溶度都很低, 电子器件中应用的磁性材料和半导体材料的晶体结构通常存在差异, 所以一般很难具有相容性.

最近, 在一些未掺杂的氧化物, 如 HfO_2 , ZnO , SnO_2 , CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , 和 MgO 纳米颗粒中观察到了稳定的铁磁性. 大部分研究者认为颗粒表面对于形成铁磁性有重要作用, 纳米颗粒表面的氧空位造成的局域电子自旋磁矩之间的交换作用导致了它们的室温铁磁性^[3-7]. 氮化物如 GaN , 和硫化物如 CdS , CdSe 非磁性纳米体系中观察到了室温铁磁性, 也被认为与纳米颗粒表面的缺陷有关^[8]. 而吸附在金属^[9-11]和碳^[12]表面上的有机分子里存在的这种磁性被解释为与抗磁界面的物质有关. 也有一些研究者从理论上计算了非磁性元素掺杂半导体的铁磁性^[13,14]. 虽然对以上体系中观察到的铁磁性还没有给出明确的物理机理, 但它给研究者提供了一个新的思路: 不掺杂任何磁性元素, 研究纯半导体的铁磁性. 由于与现有成熟的半导体技术兼容, Si 基

材料的磁性研究备受关注. 2007 年, Kopnov 等人^[15]报道了 Si 片表面先用 HF 再用 KOH 处理, 形成一层氧化物时具有明显的磁性. 他们发现这种磁性与表面粗糙度有复杂的关系. 而且, 他们还发现这种磁现象只存在于掺杂 Si 中, 但与掺杂类型(n 或 p 型)无关. 他们没有对这种新现象给出准确的物理机理和相关的理论解释. 目前, 关于 Si 基材料的磁性报道还很少见.

我们利用射频共溅射制备了 Si/SiO_2 复合薄膜, 研究了其磁特性, 明显观察到了蜂窝状的磁畴结构. 随着样品制备条件的变化, 发现磁性逐渐从抗磁转向铁磁. 作为包埋纳米颗粒的母体材料, SiO_2 薄膜由于其稳定的化学性质, 完全与现有半导体工艺兼容备受青睐. 但是 SiO_2 有较高的载流子限制势垒, 限制了其在一些领域的应用. 将 N 原子引入 SiO_2 系统, 可有效调制 SiO_2 的能带结构, 在一定程度上降低其势垒作用. 本工作中我们将非金属 N 掺杂于 SiO_2 中形成纳米薄膜. 研究了基底温度对这种体系微结构的影响. 从应用于自旋器件考虑, 主要探究了样品的磁特性, 分析了这种完全由非磁性元素组成的体系中铁磁性来源. 有关 N 掺杂 SiO_2 的磁性研究还未见报道.

2. 实 验

本实验用高真空多功能射频及对靶磁控溅射

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10804026 和 10774037) 和河北省自然科学基金(批准号:E2007000280) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: cmzhen@hebtu.edu.cn

设备 (OTMS 560) 制备样品. 选用纯度为 99.999% 的高纯硅靶, 基底为 (110) 取向的 Si 单晶片. 溅射之前的本底真空为 3×10^{-5} Pa. 溅射沉积时, 工作气体为氩气, 反应气体为氧气和氮气, 通过 3 个质量流量计分别控制 Ar, O₂, N₂ 三种气体的流量比例分别为 2:1:1, 溅射时室内混合气体的压强为 2 Pa. 沉积时对基底进行加热, 基底温度为 300—500℃, 溅射结束样品真空中自然冷却到室温, 得到所需要的 N 掺杂的 SiO₂ (N-SiO₂) 薄膜.

用荷兰帕纳科公司的 X'Perd Pro 型 X 射线衍射仪 (XRD) 和 Perkin-Elmer 公司的 PHI 5600 ESCA system 型 X 射线光电子谱 (XPS) 确定薄膜物相和成分. 用美国 LAKESHORE 公司的 7310 型振动样品磁强计 (VSM) 测试样品的磁性. 采用美国 Digital Instrument 公司的 Nanoscope IV 型扫描探针显微镜观察薄膜表面形貌和磁畴结构.

3. 结果和讨论

图 1 为不同基底温度加热样品的室温磁滞回线. 插图是基底温度为 400℃ 样品的室温磁滞回线放大图. 磁性测试时, 磁场方向平行于膜面. 所有样品的基底信号已经扣除. 可以看出, 随样品基底温度的升高, 样品的磁信号先增强后减弱, 基底温度为 400℃ 时样品的磁性最强, 最大饱和磁化强度是 35 emu/cm³, 矫顽力为 75 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m).

不同基底温度下沉积薄膜样品 XRD 图谱, 如图 2 所示. 经 ICDD 卡片库查询, 26.4° 峰来自六方相 SiO₂ (011) 衍射峰, 34.5° 峰是氮化硅 (101) 衍射峰, 56.0° 峰位来自于样品的 Si 基底, 没有其他杂质相

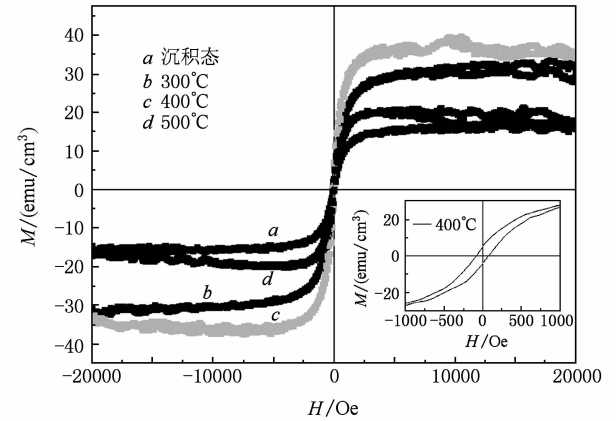


图 1 不同基底温度下 N-SiO₂ 样品的室温磁滞回线, 插图是基底温度为 400℃ 的 N-SiO₂ 样品磁滞回线的放大图

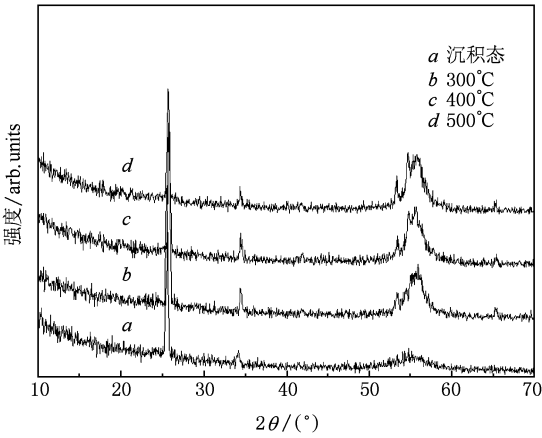


图 2 不同基底温度下 N-SiO₂ 样品的 XRD 图

的出现. 从峰强度可以明显地看出在我们的实验环境中 Si 容易与 O 结合形成 SiO₂, 不容易与 N 结合. 而且从图中还可以看出, 较高基底温度有利于氮化硅的形成.

对样品进行 XPS 全谱扫描 (图 3) 后发现除 Si, N 和 O 有关的 XPS 特征峰以及表面吸附 C 谱线以外, 没有检测到其他杂质的光电子信号, 表明样品中除表面吸附碳外, 没有其他杂质. 这说明样品中的磁性是本征的, 并非来源于任何磁性元素.

基底温度为 400℃ 的 N-SiO₂ 薄膜样品的 Si 2p 电子的 XPS 谱如图 4 (a) 所示. Si 2p 谱图峰位位于 103.26 eV, Si 2p 分峰拟合后得到两个特征峰, 一个位于 103.47 eV, 这个峰位相应于氧化的 Si 2p, 另外一个峰位于 102.39 eV, 对应于氮化的 Si 2p^[16]. 该图中并没有出现对应单质 Si 2p 电子的特征峰 99.30 eV 的峰位, 说明薄膜样品中的 Si 主要以氧化物和氮化物的形式存在. 基底温度为 400℃ 的 N-

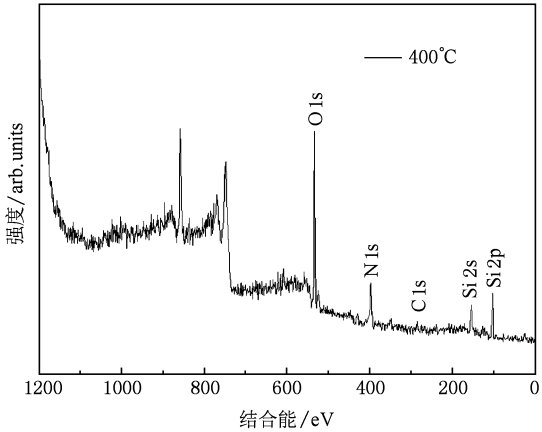


图 3 基底温度 400℃ N-SiO₂ 样品的 XPS 全谱图

SiO₂ 薄膜样品 N 1s 的 XPS 谱如图 4(b) 所示. 将 N 1s 的 XPS 进行高斯拟合, 发现它的特征峰位在 398.07 eV, 这个峰位相应于 N(—Si—)₃^[17]. 在这个图上并没有观察到分别对应 O—N(—Si—)₂ 和 O₂—N(Si) 的 399.7 eV, 402.8 eV 峰位, 这就表明 N 主要是与 Si 结合的, 生成 Si₃N₄, 而不是与 O 结合的. 这和我们在 O 1s 的 XPS 图中没有观察到与 N—O 键对应的峰位的结果相一致.

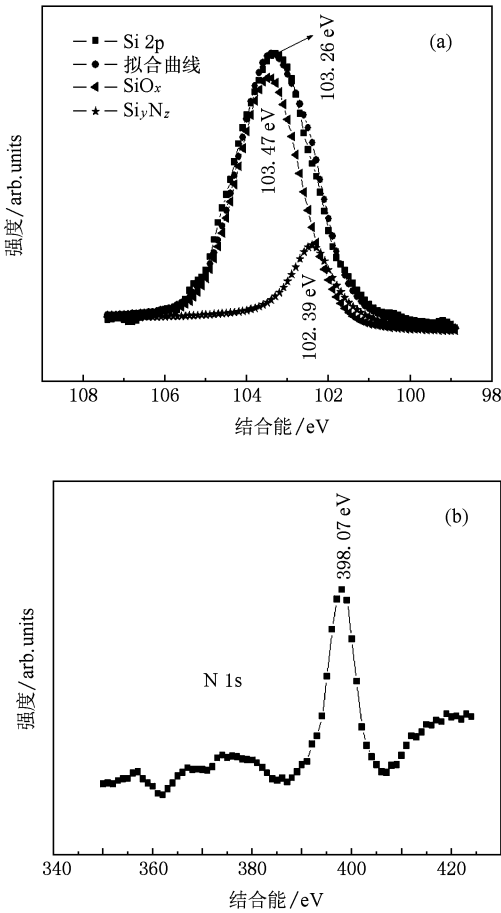


图4 基底温度为400℃的N-SiO₂样品XPS分谱图 (a)Si 2p; (b)N 1s

利用扫描探针显微镜(SPM)观测了样品的表面形貌特征和磁畴结构. 检测前将探针磁化1 h, 测试过程中保持探针与薄膜表面垂直, 样品的扫描尺寸为1 μm×1 μm. 图5是沉积态和不同基底温度下生长的 N-SiO₂ 系列样品的形貌图(a(i), i=沉积态, 300℃, 400℃, 500℃)和磁畴图(b(i), i=沉积态, 300℃, 400℃, 500℃). 从图中可以看出样品在沉积态时具有蜂窝状的磁畴. 当基底加热到400℃时, 氮化硅颗粒比较均匀的镶嵌在 SiO₂ 基质中. 随着沉积时基底温度的升高, 氮化硅的颗粒增大, 磁

畴变成了条状. 当基底温度升高到500℃时, 样品的磁畴消失. 说明基底温度为400℃时, 自旋有序程度最高. 较小的纳米氮化硅颗粒在 SiO₂ 基质中能产生较大面积的界面, 氮化硅颗粒与二氧化硅基质之间的界面可能与我们样品的磁性有关.

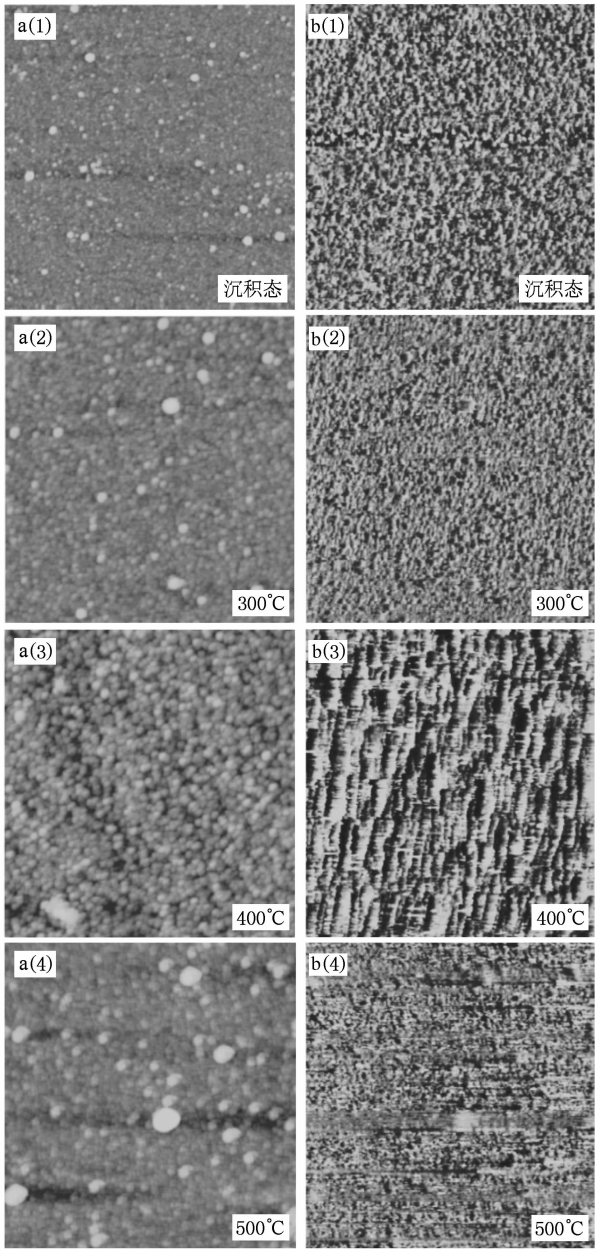


图5 沉积态和不同基底温度生长的 N-SiO₂ 系列样品的形貌图(a(i), i=沉积态, 300℃, 400℃, 500℃)和磁畴图(b(i), i=沉积态, 300℃, 400℃, 500℃)

为了进一步说明样品的磁性来源, 我们采用基于密度泛函理论的第一性原理计算了 N 掺入 SiO₂ 系统的分波态密度(PDOS). 由上面分析, SiO₂ 具有六方相结构, 计算中我们采用 SiO₂ 原胞的晶格常数

的实验值($a=b=4.965\text{ \AA}$, $c=5.424\text{ \AA}$)构建结构. 由前面的分析, N 掺入 SiO_2 主要是占据 O 位与 Si 成键, 这样 O 被挤到间隙, 整个系统处于富 O 态. 图 6(a) 给出了 N 掺入 SiO_2 体系前、后结构示意图. 虽然图中给出了一个 O 原子被替位, 但它在表征 N 掺入 SiO_2 具有普遍意义. 图 6(b) 给出了上述情况下计算的 PDOS. 可以看出, 在 N 掺入 SiO_2 前 s 和 p 态的 PDOS 几乎处于对称状态, 计算得到的积分态密

度为零. N 掺入后, s 态自旋出现了能量上的不对称, p 态在费米面附近具有很明显的自旋向下的总体趋势, 计算得到的积分态密度为 $0.5\mu_B$. 这说明 N 掺入的确在系统中引入了净自旋. 这与我们的推测: 样品的磁性来源于氮化硅颗粒与二氧化硅基质之间的界面是一致的. 另外, 在氮化硅和氧化硅之间形成的界面上, 界面之间发生电荷转移, 从而产生共有轨道磁矩, 也会对样品的宏观磁性产生影响.

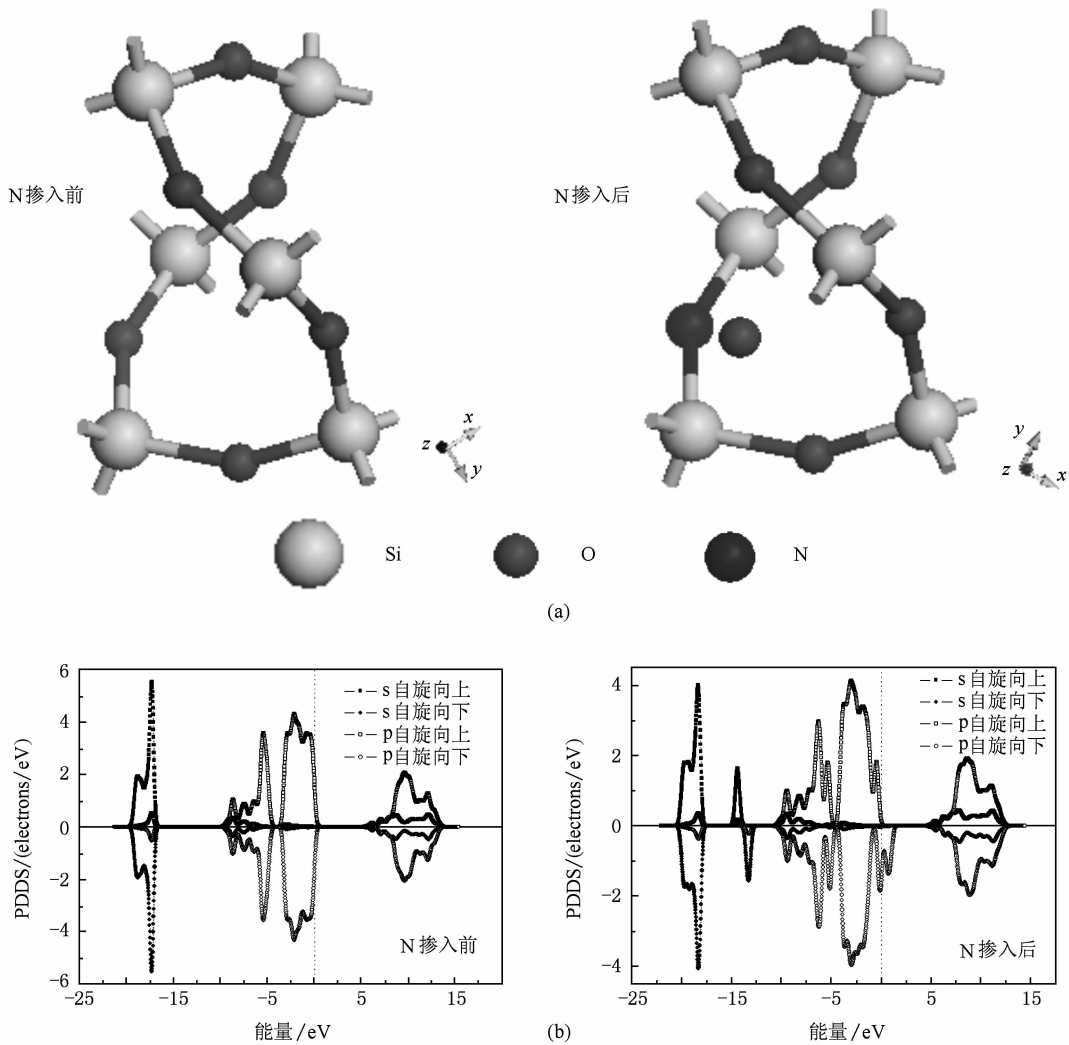


图6 N 掺入 SiO_2 体系前、后变化 (a)结构示意图;(b)PDOS图

4. 结 论

采用高真空射频磁控反应溅射方法,在 Si 基底上制备了 N 掺杂的 SiO_2 薄膜样品. 测量表明所有薄膜样品都具有铁磁行为,较小氮化硅颗粒均匀分布在氧化硅基质中的体系具有最大的饱和磁化强度.

在基底温度为 400°C 时,样品的饱和磁化强度大小为 35 emu/cm^3 ,矫顽力为 75 Oe . XRD 和 XPS 表明样品中除 Si, N, O 外没有其他任何杂质, Si 以氮化硅和氧化硅的形式存在,适量的基底加热温度有利于 N 和 Si 的结合生成颗粒较小的氮化硅. 理论计算表明, N 掺入 SiO_2 系统,造成富 O 态,同时引入了净自旋. 与观察到的磁性产生于氮化硅和氧化硅界面

的推论是一致的. 界面之间的电荷转移造成的轨道磁矩, 也对我们样品的磁性有贡献.

[1] Wolf S A , Awschalom D D , Buhrman R A , Daughton J M , Molnár S von , Roukes M L , Chtchelkanova A Y , Treger D M 2001 *Science* **294** 1488

[2] Song H Q , Wang Y , Yan S S , Mei L M , Zhang Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4534 (in Chinese) [宋红强、王 勇、颜世申、梅良模、张泽 2008 物理学报 **57** 4534]

[3] Venkatesan M , Fitzgerald C B , Coey J M D 2004 *Nature* **430** 630

[4] Xu Q , Schmidt H , Zhou S , Potzger K , Helm M , Hochmuth H , Lorenz M , Setzer A , Esquinazi P , Meinecke C , Grundmann M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 082508

[5] Hong H N , Poirot N , Sakai J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 033205

[6] Hong N H , Sakai J , Poirot N , Brize V 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132404

[7] Sundaresan A , Bhargavi R , Rangarajan N , Siddesh U , Rao C N R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 161306R

[8] Sundaresan A , Rao C N R 2009 *Nano Today* **4** 96

[9] Carmeli I , Leitus G , Naaman R , Reich S , Vager Z 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 10372

[10] Crespo P , Litran R , Rojas T C , Multigner M , de la Fuente J M , Sanchez-Lopez J C , Garcia M A , Hernando A , Penades S , Fernandez A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 087204

[11] Yamamoto Y , Miura T , Teranishi T , Hori H , Suzuki M , Kawamura N , Miyagawa H , Nakamura T , Kobayashi K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 116801

[12] Esquinazi P , Spemann D , Höhne R , Setzer A , Han K H , Butz T 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 227201

[13] 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]

[14] Guan L X , Tao J G , Huan C H A , Kuo J L , Wang L 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 012509

[15] Kopnov G , Vager Z , Naaman R , 2007 *Adv. Mater.* **19** 925

[16] Bouvet D , Clivaz P A , Dutoit M 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7114

[17] Kaluri S R , Hess D W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 1053

Preparation and magnetism of the N doped SiO₂ thin film^{*}

Zhou Hong-Juan Zhen Cong-Mian[†] Zhang Yong-Jin Zhao Cui-Lian Ma Li Hou Deng-Lu

(Hebei Advanced Thin Films Laboratory, College of Physics Science and Information Engineering, Shijiazhuang 050016, China)

(Received 9 August 2009; revised manuscript received 7 September 2009)

Abstract

The N doped SiO₂ thin films were prepared by radio frequency magnetron reaction sputtering technique. It is found that the N doped SiO₂ thin films have ferromagnetism. Magnetic order is easy to form in the system in which silicon nitride particles with relatively small sizes are distributed uniformly in silicon oxide matrix. When the substrate temperature of the film was 400℃, the N doped SiO₂ thin film possesses the largest saturation magnetization and coercivity, being 35 emu/cm³ and 75 Oe, respectively. The magnetism of the film may originate from the interfaces between silicon nitride and silicon oxide. Calculations based on the first principles show that net spins exist in the N doped SiO₂ film. The orbit magnetic moments caused by the charge transfer through the interface between silicon nitride and silicon oxide also contribute to the ferromagnetism of the film.

Keywords: N doped SiO₂ thin films, radio frequency magnetron reaction sputtering, interface magnetism, substrate temperature

PACC: 7550P, 7560

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804026 and 10774037) and the Natural Science Foundation of Hebei Province (Grant No. E2007000280).

[†] Corresponding author. Email: cmzhen@hebtu.edu.cn