

Mn-Na 共掺 ZnO 非极性薄膜的结构及其光电磁性能研究*

叶颖惠 吕斌† 张维广 黄宏文 叶志镇

(浙江大学材料科学与工程学系硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2011年3月23日收到; 2011年5月14日收到修改稿)

非极性方向生长的 ZnO 基多量子阱消除了量子限域 Stark 效应, 可以提高光电器件的发光效率. 据此我们采用脉冲激光沉积方法在 r 面蓝宝石衬底上生长了高质量的 a 面 (11 $\bar{2}$ 0) 单一取向非极性 Zn(Mn,Na)O 薄膜. X 射线衍射、场发射扫描电子显微镜、Hall 测试、X 射线光电子能谱等测试结果表明: 衬底温度和生长气压对 Zn(Mn,Na)O 薄膜的非极性生长影响很大, 在 600 °C 和 0.02 Pa 条件下实现了 Mn-Na 共掺, 得到了高结晶质量并具有良好光电性能的非极性 Zn(Mn,Na)O 薄膜. 此外, 我们还利用超导量子干涉仪研究了 Zn(Mn,Na)O 薄膜的生长取向对其室温铁磁性能的影响规律, 并对引起磁性变化的机理进行了讨论.

关键词: Zn(Mn,Na)O 薄膜, 非极性生长, 室温铁磁性

PACS: 67.80.dm, 71.55.Gs, 75.50.Pp

1 引言

ZnO 具有无毒、原料易得、良好的热稳定性等诸多优良性质, 在相当长的时间内, 成为人们研究的热点. 作为一种直接宽禁带半导体, ZnO 常温下带隙宽为 3.37 eV^[1], 激子束缚能高达 60 meV^[2,3], 这样使得它可以用于蓝/紫外区域的光电器件, 包括发光二极管 (LED)、激光器和光探测器等^[4,5].

在自然条件下, ZnO 热力学稳定相是六方纤锌矿型的晶体结构, 且通常沿着 c 轴 [0001] 方向优先生长, 而纤锌矿型材料 (如 ZnO, GaN) 沿 c 轴生长具有很强的晶格极化效应, 这就导致在其异质结构体系, 如多量子阱 (MQW) 的阱层和垒层中产生内建电场^[6]. 在内建电场作用下, 量子阱的能带发生畸变, 造成电子空穴波函数空间重叠减少, 削弱了辐射复合的效率, 同时产生量子约束 Stark 效应, 造成发光峰位的红移^[7], 结果是严重影响了器件的发光效率. 为了克服这些问题, 有必要让 ZnO 材料沿非极性方向, 如 m 面 (10 $\bar{1}$ 0) 或 a 面 (11 $\bar{2}$ 0) 生长, 制备非极性的 ZnO 薄膜, 这样的薄膜在表面声波 (saw)、压电等器件方面也有重要的应用^[8].

Waltereit 等报道了基于非极性薄膜的 GaN 基 LED, 其发光效率有明显提高^[9]. Chauveau 等采用分子束外延方法在 r 面蓝宝石衬底上外延生长了非极性 (Zn,Mg)O/Zn OMQW, 分析结果表明非极性方向生长的 OMQW 消除了量子限域 Stark 效应^[10]. 目前, 有关 ZnO 非极性生长的报道逐渐增多, 主要集中在通过选择晶格匹配但价格昂贵的单晶衬底外延生长非极性薄膜, 却很少有关于掺杂 ZnO 非极性薄膜生长方面的报道^[11-16]. 根据 Kajikawa 的报道, 影响多晶薄膜择优取向的因素除了衬底的诱导作用外, 还包括生长条件和掺杂等^[17]. 实际上, 我们注意到在 3d 过渡金属掺杂的 ZnO 稀磁半导体 (DMS) 研究当中, 与非极性面相关的衍射峰在 XRD 图谱中能够经常性地被观测到^[18], 或大或小, 与生长条件有关. 由此, 我们推测引入 Mn, Co 等掺杂剂并控制生长条件也可能会促进 ZnO 薄膜的非极性生长. 先前, Ye 等^[19] 在石英衬底制备 Mn-Na 共掺 ZnO 薄膜, 成功获得 m 面 (10 $\bar{1}$ 0) 非极性 ZnO 薄膜.

在 3d 的过渡金属掺杂的 ZnO 基 DMSs 中, 由于 Mn 和 Co 在 ZnO 中具有较高的固溶度 (> 15%),

* 国家自然科学基金 (批准号: 51002134) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2010QNA4002) 资助的课题.

† E-mail: binlu@zju.edu.cn

在理论上能够较高的磁矩, 具有更为广阔的应用前景, 因此大量实验研究也主要集中在这两种材料上. Gu 等^[20] 采用溶胶凝胶法制备了 Co-Na 共掺 ZnO 稀磁半导体, 并具有较好的室温铁磁性. 他们指出 Na 作为 IA 族元素没有 3d 电子来干扰磁序, 更便于研究由于 Na 共掺引起的缺陷对 ZnO 基稀磁半导体磁性的影响.

结合以上几个方面, 本文采用脉冲激光沉积法在 *r* 面蓝宝石衬底上制备了 Mn-Na 共掺 ZnO 非极性薄膜, 探索了实现非极性 Zn(Mn,Na)O 薄膜生长的最优工艺参数. 结果表明在 600 °C 和 0.02 Pa 条件下实现了有效的 Mn-Na 共掺, 且生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜 (11 $\bar{2}$ 0) 非极性取向最好, 薄膜的晶体质量以及光学、电学性能都比较优异. 超导量子干涉结果显示, 扣除蓝宝石衬底结果后, Zn(Mn,Na)O 非极性薄膜没有室温铁磁性. 然而在同样条件下在石英衬底上制备的 Zn(Mn,Na)O 极性薄膜扣除衬底影响后表现出良好的室温铁磁性.

2 实验

本实验采用脉冲激光沉积法在 *r* 面蓝宝石衬底上制备了 *a* 面 Zn(Mn,Na)O 非极性薄膜. 选用高纯的 ZnO, MnO₂ 和 Na₂CO₃ 粉末为原料, 球磨均匀后通过固相反应烧结制得陶瓷靶, Zn(Mn,Na)O 靶材中 Mn 含量为 3 at.%, Na 含量为 1 at.%. KrF 准分

子激光器 (Compex102, 248 nm, 25 ns) 作为烧蚀源, 激光能量为 310 mJ, 频率为 5 Hz, 生长室本底真空为 1.0×10^{-4} Pa. 薄膜沉积在氧气气氛下进行, 氧压在 0.02—20 Pa 之间变化, 衬底温度在 200—700 °C 范围内调控. 为了对比研究, 本实验还在石英衬底上也同位生长了 Zn(Mn,Na)O 薄膜. 通过 60 min 的沉积, 获得了厚度约为 250 nm 的薄膜.

利用 Bede D1 型 ($\text{CuK}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$) X 射线衍射仪 (XRD) 表征样品的晶体结构和生长取向; 样品的表面形貌和薄膜厚度等则通过 HITACH S4800 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 以及原子力显微镜 (AFM) 获得; 样品的电学性能由 HL5500 型霍尔测试仪进行分析; 利用 U-4100 型紫外 - 可见 - 红外分光光度计分析样品的光学性能; 采用能谱仪 (EDS) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对薄膜进行元素分析; 此外, 还利用超导量子干涉仪 (MPMS-XL, 测量精度达到 10^{-8} emu) 对样品的室温磁学性能进行了研究.

3 结果与讨论

3.1 薄膜晶体结构分析

图 1 为在 *r* 面蓝宝石衬底上, 采用脉冲激光沉积法在氧压 (P_{O_2}) 为 0.02 Pa, 衬底温度 (T_S) 在 200—700 °C 变化时生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的

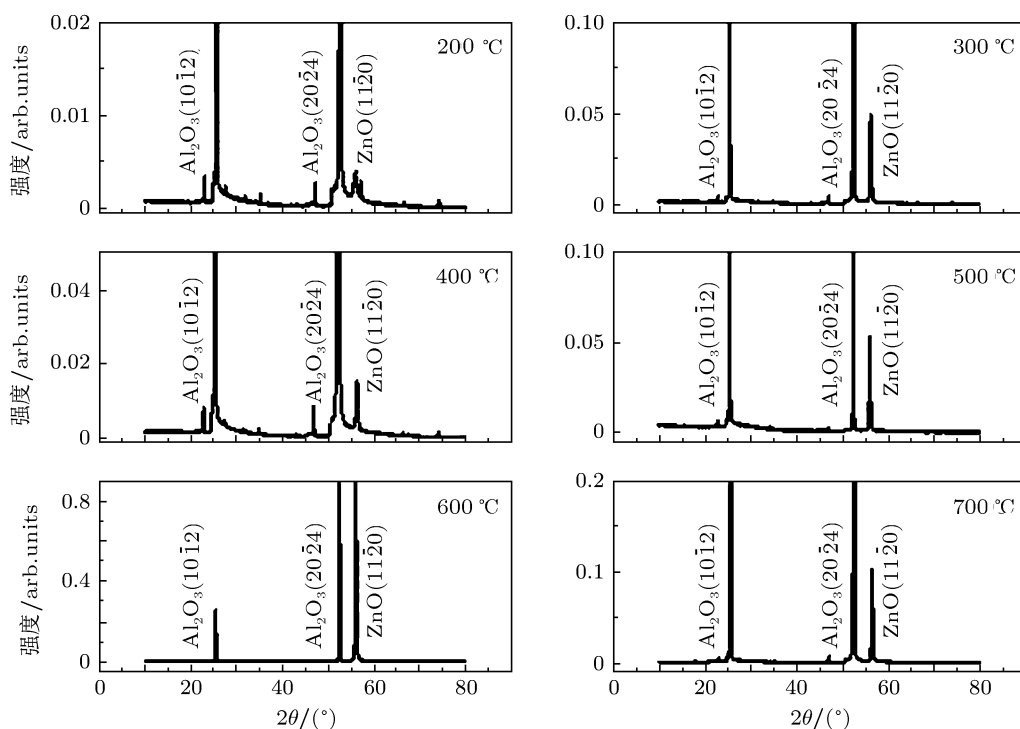


图 1 在 $P_{\text{O}_2} = 0.02 \text{ Pa}$, T_S 在 200—700 °C 变化时生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的 X 射线衍射图

X 射线衍射图. 图中的 $(10\bar{1}2)$ 峰和 $(20\bar{2}4)$ 峰为衬底的衍射峰, $(11\bar{2}0)$ 为 ZnO 的衍射峰, 没有其他的衍射峰出现, 说明没有分相或二次相出现. 实验结果表明, 在所有温度范围内, 我们均制备得到了 a 面 $(11\bar{2}0)$ 单一取向的非极性 ZnO 薄膜. 表明我们制备得到了 a 面 $(11\bar{2}0)$ 单一取向的非极性 ZnO 薄膜. 比较生长温度对于薄膜质量的影响, 可以发现, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下 $(11\bar{2}0)$ 衍射峰的强度最大且半高宽最小, 约为 0.27° , 表明该沉积温度下生长的薄膜晶体质量最好. 此外, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜 $(11\bar{2}0)$ 峰对应的峰位为 56.02° , 相比纯 ZnO $(11\bar{2}0)$ 峰的标准衍射角 56.6° (PDF Card No. 36—1451), 向小角度方向发生了偏移. 实际上, 对其他所有在温度范围内生长的样品, 其 $(11\bar{2}0)$ 峰也都发生了类似的偏移. 这可以根据布拉格方程 $2d\sin 2\theta = n\lambda$ 来解释. Mn^{2+} 离子半径为 0.08 nm , 比 Zn^{2+} 离子半径 (0.074 nm) 大^[21], 掺杂进去会导致晶格膨胀, d 值增大, 衍射角

就会变小. 这表明 Mn^{2+} 离子已经进入 ZnO 晶格, 取代了 Zn^{2+} 离子实现了 Mn 掺杂.

在此基础上, 我们进一步研究了氧压对于薄膜晶体质量的影响规律. 保持衬底温度在 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 在 $0.02\text{--}20\text{ Pa}$ 范围内改变氧压, 生长制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的 X 射线衍射图如图 2 所示. 从图中可以看出, 在 0.02 Pa 下生长的薄膜的 $(11\bar{2}0)$ 峰最强且半高宽最小, 说明此时得到的薄膜的晶体质量最好. 在更高的氧压下, 除了出现 ZnO $(11\bar{2}0)$ 峰外, 还将伴随着 ZnO (0001) 和 $(10\bar{1}0)$ 峰以及一些混合相的杂峰, 薄膜的晶体质量明显下降. 这说明, 要获得高晶体质量的非极性薄膜, 需要采用相对较低的氧压生长条件.

综上所述, 在衬底温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 氧压为 0.02 Pa 下制备的薄膜晶体质量最好, 这一结果相比先前文献报道所制得的未掺杂 a 面 $(11\bar{2}0)$ ZnO 薄膜的非极性取向更好, 晶体质量有所提高, 表明 Mn-Na 共掺能够促进 ZnO 非极性生长.

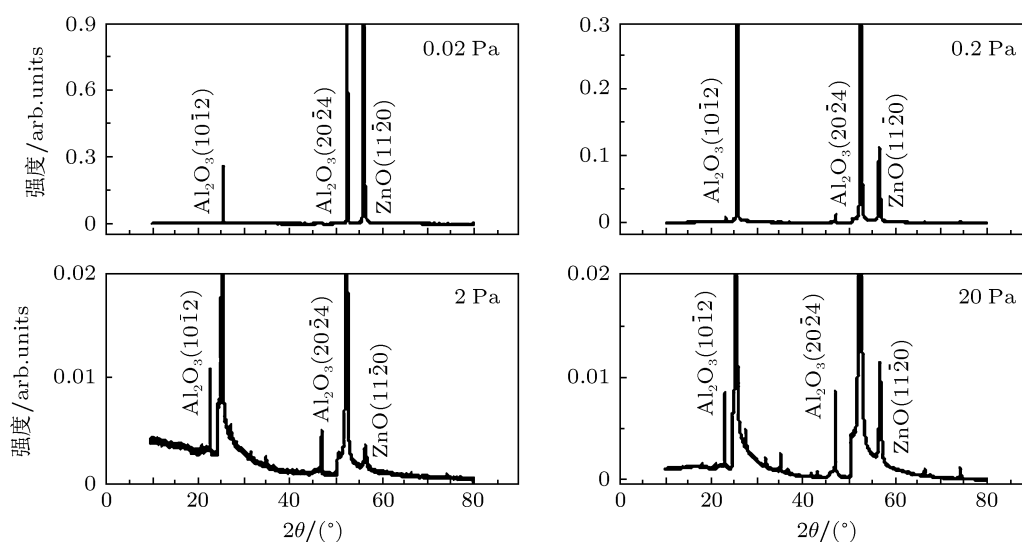


图2 $T_S = 600\text{ }^\circ\text{C}$, P_{O_2} 在 $0.02\text{--}20\text{ Pa}$ 之间变化时所生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的 X 射线衍射图

3.2 薄膜的表面形貌分析

图 3 为 Zn(Mn,Na)O 薄膜随温度和氧压变化的扫描电镜图片. 为了更好地表征样品的表面形貌和粗糙度, 我们对衬底温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 氧压为 0.02 Pa 下生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜进行了 AFM 测试, 如图 4 所示. 从图 3(a)、(b) 和 (c) 中我们分析得到, 在衬底温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 氧压为 0.02 Pa 条件下制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜晶体质量最优, 表面非常光滑平整, 并呈现出拉长的条状. 结合图 4 的 AFM 图 ($5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$) 可以清晰地看到该薄膜的条纹形

貌, 这正是 ZnO 非极性薄膜的典型形貌特征, 且其粗糙度仅为 1.31 nm . 当衬底温度较低时, 薄膜表面呈现锯齿形条状 (如图 3(a)), 这可能是由于到达衬底表面的烧蚀物能量较低, 原子扩散速度较慢, 导致薄膜的晶粒尺寸小, 晶体质量不好; 随着衬底温度的升高, 靶材表面剥离的物质具有很高的动能, 使到达衬底的物质具有较高的迁移率, 有助于晶体薄膜的生长, 所以薄膜的结晶质量得到了提高. 但是从图 3(c) 中可见, 衬底温度过高 ($700\text{ }^\circ\text{C}$) 时, 薄膜晶粒开始团聚, 表面分散存在一些大尺寸晶粒, 导致薄膜的均匀性不好, 粗糙度变大, 薄膜晶体质

量反而变差. 在图 3(d) 中出现许多六角形缺陷坑, 图 3(e) 和 (f) 中出现了许多六角形晶粒, 这是因为在较高气压下, 靶材表面喷射出来的物质与气体分子发生多次碰撞导致到达衬底时动能较低, 原子迁

移较为困难, 外延生长受到抑制. 而 ZnO 在自然条件下的热力学稳定相就是六方纤锌矿结构, 所以高压下会产生一些六角形的晶粒. 可以看出, 扫描电镜的研究结果和 XRD 数据完全一致.

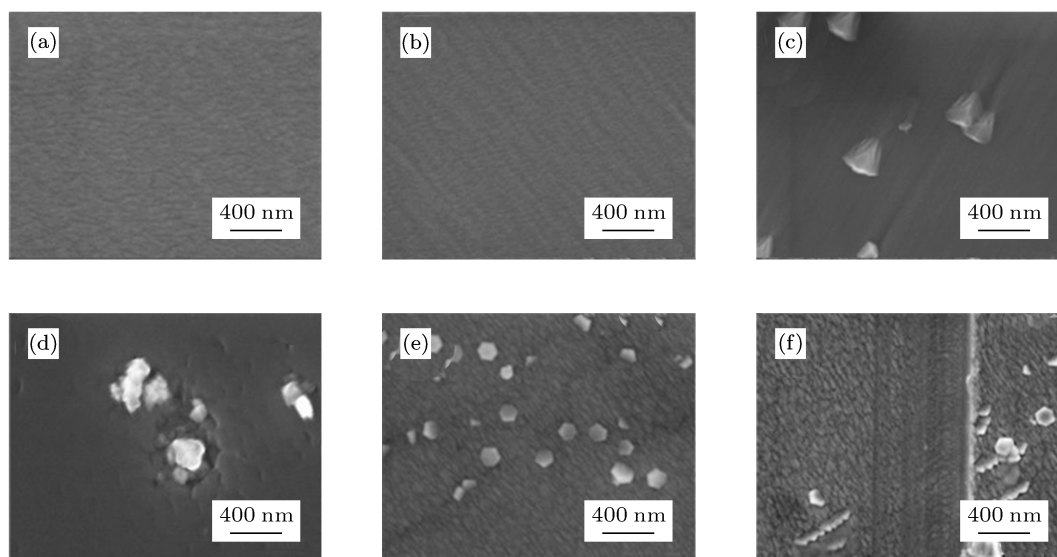


图 3 $P_{O_2} = 0.02$ Pa, T_S 分别为 (a) 300 °C, (b) 600 °C 和 (c) 700 °C 下制备的薄膜的扫描电镜图片以及 $T_S = 600$ °C, P_{O_2} 分别为 (b) 0.02 Pa, (d) 0.2 Pa, (e) 2 Pa 和 (f) 20 Pa 下制备的薄膜的扫描电镜图片

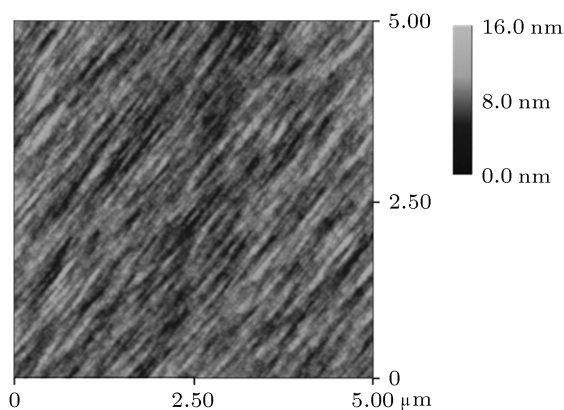


图 4 $P_{O_2} = 0.02$ Pa, $T_S = 600$ °C 下制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的原子力显微镜图 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)

3.3 薄膜的元素分析

为了进一步验证 Mn, Na 是否被成功掺入 ZnO 薄膜, 并确认其化学状态, 我们进行了 XPS 研究. 图 5 是在衬底温度为 600 °C, 氧压为 0.02 Pa 下制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的 XPS 图谱. 从图 5(a) 中可以观察到明显的 Mn $2p_{1/2}$ (654.9 ± 0.3 eV) 和 Mn $2p_{3/2}$ (641 ± 0.3 eV) 的特征峰以及卫星峰. 在仪器的灵敏度范围内, 没有金属 Mn (637.7 eV)

或 Mn⁴⁺ (642.4 eV)^[22] 的 XPS 信号出现. 此外, 由于自旋分裂形成的 Mn $2p_{1/2}$ 与 Mn $2p_{3/2}$ 的能量差值为 13 eV, 与金属 Mn 和 MnO₂ 中的分别对应的 11.05 eV 和 11.7 eV^[23] 都不匹配. 这表明 Mn 在 ZnO 中是以 Mn²⁺ 离子形式存在. 谱图中出现的卫星峰正是 3d 过渡金属 - 氧化物能带结构的典型特征^[24].

图 5(b) 为 O 1s 芯态能级谱图, 可以看出, O 1s 峰很宽且不对称, 通过高斯拟合可得到三个峰位, 其结合能分别对应为 530.4 eV, 531.7 eV 和 532.8 eV 左右. 其中结合能最低的峰位 530.4 eV (即图中 O_{intr}) 对应的是六方纤锌矿结构中的 Zn-O 键, Mn-O 键和 Na-O 键中的 O²⁻, 也就是本征氧; 结合能为 531.7 eV 的峰 (即 O_{def}) 对应的是 ZnO 基体中的缺陷氧; 而结合能最高的峰位 532.8 eV (即 O_{surf}) 被认为源于 Zn(Mn,Na)O 薄膜的吸附态氧, 比如表面吸附物中 H-O 的氧, 游离氧等^[25]. 图 5(c) 中 Zn $2p_{3/2}$ 对应的结合能为 1021.2 eV, 表明薄膜中只含有单一的 Zn²⁺ 离子^[26]. 在图 5(d) 中, 对 Na 1s 的扫描, 在 1071—1072 eV 范围内只观察到很弱的信号峰 (宽肩峰), 表明 Na 在 ZnO 中掺杂浓度不高, 并且可能以置换态和间隙态两种形式存在.

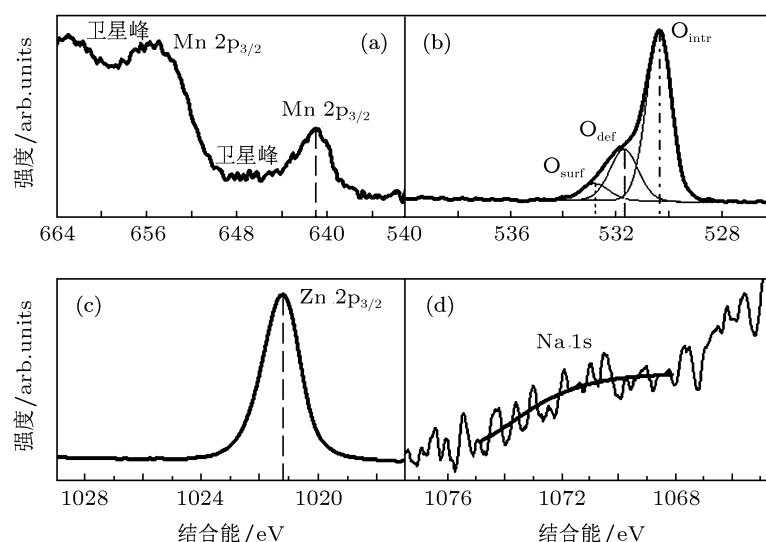


图5 $T_S = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $P_{O_2} = 0.02\text{ Pa}$ 下制备的 $\text{Zn}(\text{Mn,Na})\text{O}$ 薄膜的 (a) Mn 2p, (b) O 1s, (c) Zn $2p_{3/2}$ 和 (d) Na 1s 的 X 射线光电子能谱图 (详细说明及谱峰拟合参看正文)

3.4 薄膜的光电性能分析

对于制备获得的薄膜样品, 采用 HL5500 型霍尔测试仪对薄膜的电学性能进行了研究. 霍尔测试结果显示, 在不同氧压和不同衬底温度下制备的 $\text{Zn}(\text{Mn,Na})\text{O}$ 薄膜显示 n 型导电. 随着氧压的增大, 样品的迁移率和载流子浓度都急剧变小, 这是因为氧气气氛对氧空位的抑制作用加强. 而样品的迁移率和载流子浓度随衬底温度的变化并不明显. 薄膜在高压下依然显示 n 型导电, 一方面是由于 ZnO 薄膜中存在较强的自补偿机制, 另一方面是因为 Na 在 ZnO 中可能部分以间隙态形式存在, 所以很难有效的实现 p 型转变. 尽管 Na 未能完全进入 ZnO 晶格实现 p 型掺杂, 但是 Na 的掺入却有效地改善了薄膜样品的电学性能, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 0.02 Pa 下制备的 $\text{Zn}(\text{Mn,Na})\text{O}$ 薄膜其载流子浓度为 $6.8 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$, 迁移率达到 $25\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$, 电阻率约为 $5 \times 10^{-3}\text{ }\Omega/\text{cm}$, 相比未掺杂 ZnO 和单掺 Mn 的 ZnO 薄膜样品的电学性能都有很大改善. 良好的电学性能是 ZnO 基半导体材料发展到真正实用地步的重要保证.

图 6 为在氧压 0.02 Pa , 衬底温度分别为 $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的 $\text{Zn}(\text{Mn,Na})\text{O}$ 薄膜的透射光谱图. 从图中可以看到, 薄膜在可见光区域平均透射率高于 90% , 具有良好的光学透过性, 其在紫外区的吸收截止边陡峭. 此外, 在可见光波段也出现了较宽的吸收峰, 是由四配位晶体场中 Mn^{2+} -d-d 跃迁导致, 从基态 6A_1 跃迁到激发

态 4T_2 , 4E , 4A_1 , 表明 Mn^{2+} 替代了 Zn^{2+} , 实现了有效掺杂.

由于薄膜的紫外吸收截止与电子在导带和价带间的直接跃迁有关, 我们可以通过短波区的透射光谱数据得到薄膜的光学带隙 E_g . 直接带隙半导体的光学带隙 E_g 与吸收系数 (α) 的理论关系式如下 [27,28]:

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (1)$$

其中, h 为普朗克常数, ν 为入射光子的频率, α 为吸收系数, 它与透过率 T 之间的关系为 $\alpha = \frac{1}{D} \ln T$, 其中 D 为薄膜的厚度. 做出 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系图, 将图中直线部分进行外推在横坐标的截距即薄膜的光学带隙.

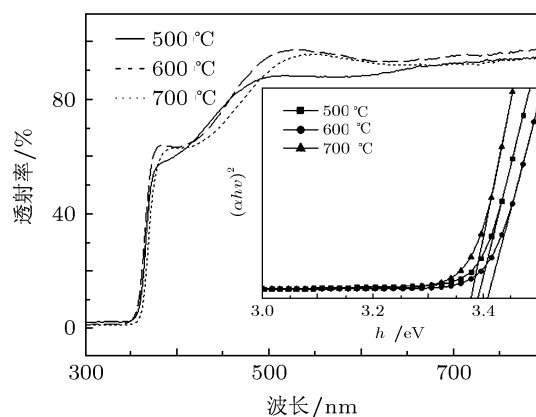


图6 $P_{O_2} = 0.02\text{ Pa}$, T_S 分别为 $500\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备的 $\text{Zn}(\text{Mn,Na})\text{O}$ 薄膜的透射光谱, 插图为对应薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 关系图

图 6 插图为对应 $\text{Zn}(\text{Mn,Na})\text{O}$ 薄膜的 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$

$h\nu$ 关系图. 从图中可见薄膜的光学带隙相对于纯 ZnO 发生了蓝移, 这是因为 MnO 体单晶的光学带隙为 4.2 eV, 比 ZnO 体单晶的光学带隙 3.32 eV 大^[29], 所以 Zn(Mn,Na)O 的带隙比 ZnO 大, 由此进一步表明 Mn^{2+} 取代了 Zn^{2+} . 而 600 °C 下生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜样品的蓝移量最大, 表明该条件更利于 Mn^{2+} 进入 ZnO 晶格并实现对 Zn^{2+} 的置换.

3.5 薄膜的磁学性能分析

采用超导量子干涉仪 (SQUID) 对薄膜样品进行磁性测量, 磁场方向与薄膜表面相平行. 在 r 面蓝宝石衬底上, 氧压为 0.02 Pa, 衬底温度分别为 400 °C, 500 °C 和 600 °C 条件下制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的室温 $M-H$ 曲线如图 7 所示, 其中插图显示为低场区 $M-H$ 曲线的放大图. 由图 7 可知, 在衬底温度分别为 400 °C, 500 °C 和 600 °C 时生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜具有较弱的室温铁磁性, 对应的饱和磁化强度 (M_S) 分别为 1.17 emu/g, 0.39 emu/g 以及 0.38 emu/g, 表明随着衬底温度的升高, 虽然非极性择优取向加强, 薄膜的晶体质量得到了提高, 但是薄膜的室温铁磁性却有所下降. 而我们按传统的公式 $M_{\text{layer}}(H) = M_{\text{total}}(H) - \chi_{\text{substrate}} \cdot H$ ^[30] 扣除 r 面蓝宝石衬底的磁滞回线后所有薄膜样品的 $M-H$ 曲线均显示为抗磁性, 这与 Mofor^[30] 等在研究 ZnO

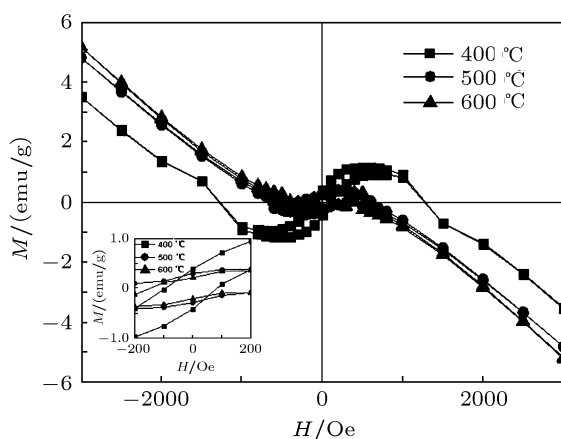


图 7 $P_{O_2} = 0.02$ Pa, T_S 分别为 400 °C, 500 °C 和 600 °C 条件下以 r 面蓝宝石为衬底制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的室温 $M-H$ 曲线, 插图为按比例放大的 $M-H$ 曲线

Sato^[31] 等人理论预测 Mn 掺杂的 ZnO 只有在 p 型环境下才具有室温铁磁性, 但 Yang^[32] 等人在 n 型环境下也观察到了 ZnO:Mn 薄膜的室温铁

磁性. 为了确定择优取向对室温铁磁性的影响, 我们还在石英衬底上也生长 Zn(Mn,Na)O 薄膜. 图 8 是在氧压为 0.02 Pa, 衬底温度为 600 °C 条件下, 在石英衬底上制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的室温 $M-H$ 曲线 (已经扣除石英衬底的影响), 左上角的插图为该薄膜样品的 XRD 图, 右下角的插图为该薄膜样

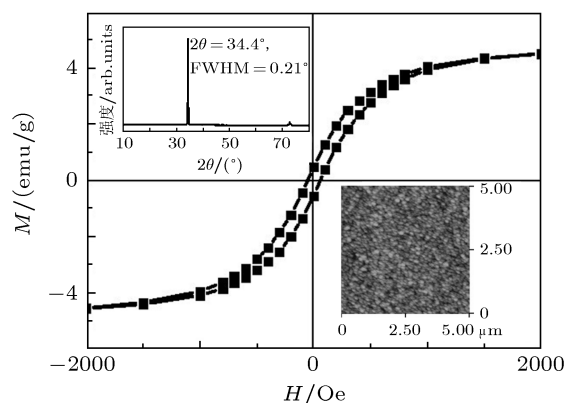


图 8 $P_{O_2} = 0.02$ Pa, $T_S = 600$ °C 条件下以石英为衬底制备的 Zn(Mn,Na)O 薄膜的室温 $M-H$ 曲线. 左上角的插图为该薄膜样品的 XRD 图, 右下角的插图为该薄膜样品的 AFM 图 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$)

品的 AFM 图 ($5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$). 从插图 XRD 的结果中可以看出, 石英衬底上生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜具有明显的 c 轴择优取向, (0001) 峰半高宽只有 0.21° , AFM 的测试结果显示, 薄膜表面呈现紧密排列的圆形晶粒, 与非极性生长的薄膜表面形貌有明显不同. 从图 8 中可以看到薄膜呈现明显的室温铁磁性, 其饱和磁化强度为 4.514 emu/g , 远大于 r 面蓝宝石衬底上生长的 Zn(Mn,Na)O 薄膜. 从 Hall 测试结果来看, 该薄膜仍然为 n 型导电, 但与 r 面蓝宝石上生长的薄膜相比, 电子迁移率变小了, 可见薄膜生长的择优取向会对其电学和磁学性能产生影响. 对于 ZnO 基 DMS 的铁磁形成机制及来源, 目前尚存很大的争议. 无论是载流子调节机制, 还是束缚磁激子理论^[33], 都有实验结果的支持和验证, 同时也都与相当多的实验结果存在矛盾. 不同的制备方法、制备条件及制备参数对材料的稳定性及磁性性质都有相当大的影响. 有研究表明, 共掺和缺陷会明显改善磁性, 但其详细机理仍有待研究. 就本研究而言, 由于制备的材料并非良好的单晶结构, 要了解结构和磁性间的关联性还相当困难. 欣慰的是, 从我们对于不同沉积温度制备的非极性薄膜的磁性进行对比研究中可以看出, 薄膜的室温铁磁性与薄膜的结晶质量成负对应关系, 这意味着该薄膜的铁磁有序与薄膜中的缺陷有关. 但同时,

由于非过渡金属 (Na) 的共掺效应, 所观察到的磁性是由于 Na 掺杂产生缺陷引起还是通过其作用过渡金属产生磁矩等, 都还有待进一步研究.

4 结论

通过 Mn-Na 共掺技术, 改变氧压和衬底温度等生长条件, 采用脉冲激光沉积法在 r 面蓝宝石衬底上制备了高质量的 a 面 (11 $\bar{2}$ 0) 非极性 Zn(Mn,Na)O 薄膜. 其中, 在氧压为 0.02 Pa, 衬底温度为 600 °C 时制得的薄膜比先前所有文献报道的纯 ZnO 非极性薄膜的非极性择优取向更好, 晶体质量也有所提高. SEM 和 AFM 观察到该非极性薄膜具有拉长

的条状形貌; XPS 确认了 Mn 在 ZnO 中以二价 Mn 离子的形式存在并成功地取代了 Zn, 而 Na 以间隙态和置换态两种形式存在; Hall 测试表明所制得的 Zn(Mn,Na)O 为 n 型导电并具有良好的电学性能; 通过对样品的光学透射谱分析, 进一步证实我们实现了 Mn 掺杂, 同时, 薄膜样品在可见光区域的平均透射率高于 90%; SQUID 测试表明, 相比于 r 面蓝宝石上生长的 Zn(Mn,Na)O 非极性薄膜, 石英衬底上生长的极性薄膜的室温铁磁性更好. 且 r 面蓝宝石上生长的非极性薄膜的室温铁磁性也随着单一非极性取向和薄膜晶体质量的增强而逐渐减弱, 表明薄膜的生长取向会影响室温铁磁性. 我们推测这可能与不同取向薄膜中的缺陷有关.

- [1] Mang A, Reimann K, Rübenacke St 1995 *Solid State Commun.* **94** 251
- [2] Reynolds D C, Look D C, Jogai B 1996 *Solid State Commun.* **99** 873
- [3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [4] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
- [5] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [6] Wetzel C, Zhu M, Senawiratne J, Detchprohm T, Persans P D, Liu L, Preble E A, Hanser D 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 3987
- [7] Zhang B P, Liu B L, Yu J Z, Wang Q M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 132113
- [8] Tanaka A, Yanagitani T, Matsukawa M, Watanabe Y 2008 *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **55** 2709
- [9] Waltereit P, Brandt O, Trampert A, Grahn H T, Menniger J, Ramsteiner M, Reiche M, Ploog K H 2000 *Nature* **406** 865
- [10] Chauveau J M, Morhain C, Lo B, Vinter B, Vennegues P, Laugt M, Buell D, Tesseire-Doninelli M, Neu G 2007 *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **88** 65
- [11] Wei X H, Li Y R, Jie W J, Tang J L, Zeng H Z, Huang W, Zhang Y, Zhu J 2007 *J. Phys. D Appl. Phys.* **40** 7502
- [12] Chou M M C, Hang D R, Wang S C, Chen C L, Lee C Y 2010 *J. Cryst. Growth* **312** 1170
- [13] Kashiwaba Y, Abe T, Nakagawa A, Endo H, Niikura I, Kashiwaba Y 2009 *Phys. Status Solidi A Appl. Mat.* **206** 944
- [14] Chauveau J M, Teisseire M, Kim-Chauveau H, Deparis C, Morhain C, Vinter B 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 081903
- [15] Chou M M C, Chang L W, Hang D R, Chen C L, Chang D S, Li C A 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 2073
- [16] Zhou J H, Zhou S M, Huang T H, Lin H, Li S Z, Zou J, Wang J, Han P, Zhang R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 430 (in Chinese) [周健华, 周圣明, 黄涛华, 林辉, 李抒智, 邹军, 王军, 韩平, 张荣 2008 物理学报 **57** 430]
- [17] Kajikawa Y 2006 *J. Cryst. Growth* **289** 387
- [18] Phan T L, Vincent R, Phan M H, Dan N H, Yu S C 2007 *Solid State Commun.* **144** 134
- [19] Ye Z Z, Zhang L Q, Lu B, Lu J G, He H P, Zhang Y Z, Zhu L P, Huang J Y, Jin Y Z, Zhang J, Jiang J, Wu K W, Huang J, Xie Z (in press)
- [20] Gu H, Jiang Y Z, Xu Y B, Yan M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 012502
- [21] Zhao Y Z, Chen C L, Gao G M, Yang X G, Yuan X, Song Z M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3133 (in Chinese) [赵跃智, 陈长乐, 高国棉, 杨晓光, 袁孝, 宋宙模 2006 物理学报 **55** 3133]
- [22] Xu H Y, Liu Y C, Xu C S, Liu Y X, Shao C L, Mu R 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242502
- [23] Biesinger M C, Payne C P, Grosvenord A P, Lau L W M, Gersonb A R, Smart R S C 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 2721
- [24] Chuang T J, Brundle C R, Rice D W 1976 *Surf. Sci.* **59** 413
- [25] Zhang L Q, Ye Z Z, Lu J G, Zhang Y Z, Zhu L P, Zhang J, Yang D, Wu K W, Huang J, Xie Z 2010 *J. Phys. D Appl. Phys.* **43** 015001
- [26] Yang L W, Wu X L, Huang G S, Qiu T, Yang Y M 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 014308
- [27] Srikant V, Clarke D R 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 6357
- [28] Khranovskyy V, Grossner U, Lazorenko V, Lashkarev G, Svensson B G, Yakimova R 2006 *Superlattices Microstruct.* **39** 275
- [29] Maiti U N, Ghosh P K, Nandy S, Chattopadhyay K K 2007 *Physica B* **387** 103
- [30] Mofor A C, El-Shaer A, Bakin A, Waag A, Ahlers H, Siegner U, Sievers S, Albrecht M, Schoch W, Izyumskaya N, Avrutin V, Sorokin S, Ivanov S, Stoimenos J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 062501
- [31] Sato K, Katayama-Yoshida H 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 367
- [32] Yang Z, Liu J L, Biasini M, Beyermann P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 042111
- [33] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173

Study on the structure, optical, electrical and magnetic properties of Mn-Na codoping ZnO nonpolar thin films*

Ye Ying-Hui Lu Bin[†] Zhang Wei-Guang Huang Hong-Wen Ye Zhi-Zhen

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 23 March 2011; revised manuscript received 14 May 2011)

Abstract

Nonpolar Zn(Mn, Na)O thin films with orientation (a-plane) have been successfully grown on *r*-plane sapphire substrates by pulsed laser deposition (PLD) through a Mn-Na codoping route. The *X*-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), Hall-effect and *X*-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements show that growth temperature and work pressure have significant influences on the microstructure and properties of the as-prepared nonpolar Zn(Mn, Na)O. The films prepared under the conditions of the oxygen pressure of 0.02 Pa and the growth temperature of 600 °C were of high crystallinity with fine optical and electrical properties. Moreover, the influence of the growth orientation on room temperature ferromagnetism (RTFM) of the thin films has been investigated by superconducting quantum interference device (SQUID), and the possible mechanism concerning the origin of RTFM observed in the Zn(Mn, Na)O films is discussed as well.

Keywords: Zn(Mn,Na)O thin films, nonpolar growth, room temperature ferromagnetism

PACS: 67.80.dm, 71.55.Gs, 75.50.Pp

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51002134) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. 2010QNA4002).

[†] E-mail: binlu@zju.edu.cn