

氧空位对钴掺杂氧化锌半导体磁性能的影响*

陈 静^{1)†} 金国钧¹⁾ 马余强¹⁾

¹⁾ 南京大学物理系, 南京 210093)

²⁾ 淮阴师范学院物理系, 淮安 223001)

(2008 年 6 月 10 日收到, 2008 年 9 月 18 日收到修改稿)

从实验和理论上阐述了氧空位对 Co 掺杂 ZnO 半导体磁性能的影响. 采用磁控溅射法在不同的氧分压下制备了 Zn_{0.95}Co_{0.05}O 薄膜, 研究了氧分压对薄膜磁性能的影响. 实验结果表明, 高真空条件下制备的 Zn_{0.95}Co_{0.05}O 薄膜具有室温铁磁性, 提高氧分压后制备的薄膜铁磁性逐渐消失. 第一性原理计算表明, 在 Co 掺杂 ZnO 体系中引入氧空位有利于降低铁磁态的能量, 铁磁态的稳定性与氧空位和 Co 之间的距离密切相关.

关键词: Co 掺杂 ZnO, 稀磁半导体, 第一性原理计算, 氧空位缺陷

PACC: 7280E, 6170B, 7360F

1. 引 言

稀磁半导体(diluted magnetic semiconductor, 简记 DMS)一般是通过在非磁性半导体(如 III-V 族, II-VI 族半导体等)中引入部分磁性过渡金属离子(TM, TM = Cr²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ 等)所形成的一类新型功能材料. 磁性离子的 3d 电子和半导体导带 sp 电子之间的耦合相互作用(sp-d)以及磁性离子之间的耦合交换作用(d-d)使得 DMS 材料具有新颖的磁光和磁电性能^[1,2]. DMS 的晶体结构和化学键能与现有电子器件中的半导体材料相匹配, 在居里温度 T_C 以下其能带的塞曼分裂可以产生很大的自旋偏极化, 可为自旋电子器件提供理想的自旋极化注入源. 所以 DMS 材料是自旋电子器件的理想支撑材料^[3,4], 在高密度非易失性存储器、磁感应器、光隔离器、半导体集成电路、半导体激光器和自旋量子计算机等领域有广阔的应用前景, 已经成为材料领域的一个研究热点^[5-7].

ZnO 是一种具有优良的光电、压电和气敏等性质的直接带隙化合物半导体材料, 文献^[8,9]预言, TM 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料的 T_C 可以达到室温以上, 这为自旋电子器件的发展提供了光明的前景. 已有很多研究小组开展了 Co 掺杂 ZnO 体系的实验

和理论研究^[10-12]. 实验研究的目的是获得本征的 T_C 高于室温的铁磁性材料, 虽然已经有很多实验报道了 T_C 高于室温的铁磁性材料^[13-16], 但磁性的稳定性还有待提高. Ueda 等^[13]采用 PLD 法制备的 Zn_{1-x}Co_xO 薄膜的 T_C 为 280 K, 但薄膜的重复率仅为 10% 左右. Kim^[17]详细研究了制备条件对 Zn_{1-x}Co_xO 薄膜质量和性能的影响, 发现薄膜的磁性对氧分压非常敏感. Liu 等^[18]发现在高真空条件下制备的 Zn_{1-x}Co_xO 薄膜具有室温铁磁性, 随着氧分压的提高, 薄膜的铁磁性消失. Belghazi 等^[19]发现空气气氛退火也可以使 Zn_{1-x}Co_xO 薄膜的磁性消失. Philipi 等^[20]在研究 Co 掺杂 In₂O₃ 体系时指出, 氧空位缺陷对体系的磁性有决定性的影响. 因为 ZnO 及其掺杂薄膜的缺陷与制备的气氛密切相关, 不同气氛下氧空位和锌间隙等很容易生成^[21], 因此我们认为 Co 掺杂 ZnO 半导体的磁性可能与 ZnO 中存在的某种缺陷有关. Liu 等^[22]采用扩展 X 射线吸收精细结构证明了 Co 掺杂 ZnO 体系在高真空条件下制备的薄膜, 氧空位是主导的缺陷. 然而, 氧空位缺陷对磁性的影响在理论研究方面一直没有统一的认识. 第一性原理计算可以用来研究材料的电子结构和磁态的稳定性. Sato 等^[9]最早采用第一性原理计算了 V, Cr, Fe, Co, Ni, Mn 掺杂 ZnO 体系的电子结构和磁性, 并在上述体系中引入电子和空穴研究了铁磁态

* 国家自然科学基金(批准号: 60371013, 10674058)和江苏省自然科学基金(批准号: BK2002086)资助的课题.

† E-mail: jquiet@hytc.edu.cn

和反铁磁态的稳定性. Lee 等^[23]详细研究了 Co 掺杂浓度、替代取向、电子和空穴对 Zn-Co-O 体系磁性的影响. Gopal 等^[24]研究了 Li 受主缺陷对铁磁交换作用的调节, 张涛等^[25]研究了 Al 施主掺杂对磁性的影响. 本文有针对性地对 ZnO 基 DMS 中的热点问题进行了实验和理论研究. 在实验方面, 采用磁控溅射制备了 Co 掺杂 ZnO 薄膜, 通过改变制备过程中的氧分压控制薄膜中的氧空位缺陷, 在计算方面, 采用第一性原理计算了氧空位对 Co 掺杂 ZnO 体系的磁性的影响.

2. 实 验

采用磁控溅射法制备 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜. 靶材采用固相烧结法获得, 直径为 50 mm, 厚度为 4 mm. 衬底采用石英玻璃和 Si(111), 石英玻璃衬底上的薄膜样品用于研究薄膜的光学透过性能和霍尔测试, 石英玻璃片用丙酮和无水乙醇超声清洗 10 min, Si 片采用标准的 RCA 半导体清洗工艺. 溅射系统的本底真空为 1×10^{-4} Pa, 采用高纯氩气和氧气作为工作气, 通过改变氩气和氧气的比例控制制备过程中的氧分压, 溅射功率为 150 W, 溅射时间 1 h, 衬底温度为 400 °C, 薄膜厚度约为 400 nm. 薄膜的物相表征采用 D/MAX-2550V 型 X 射线衍射 (XRD) (Cu 靶 $K\alpha$, 工作条件为 40 kV, 50 mA), 样品的磁性测试使用的是 SQUID 公司生产的 XL-T 型超导量子干涉仪磁强计 (MPMS), 采用四探针范德堡法在 Lake Shore 7600 型霍尔测试系统上测试了薄膜的半导体特性.

我们基于第一性原理使用 VASP 软件研究了 Co 掺杂 ZnO 体系的电子结构, 基于密度泛函理论利用第一性原理的平面波赝势法分别计算了不同掺杂条件下体系的铁磁态和反铁磁态的能量和电子结构^[26, 27]. 对离子实和价电子之间的相互作用, 采用缀加投影波方法 (PAW) 来描述, 交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation) 方法^[28]. 在计算中以 Co 掺杂 ZnO 的单胞为基本模型, 根据计算要求周期性设置了数个单胞, 对于 $2 \times 2 \times 2$ 的体系 k 点采用 $5 \times 5 \times 3$ 的 Monkhost-pack 格子. 在确定 k 点之前, 我们对 k 点数目的选取进行了收敛以及精度测试, 从而在确保计算结果可靠的前提下尽量减少计算量. 平面波基矢的截断势均设定为 400 eV, 总能量以及 Hellmann-Feynman 力的收敛条件分别为 10^{-4} eV 和 10^{-2} eV/nm, 以保证计算结果的精度

达到 1 meV. 在进行单点能计算之前所有体系均经过充分的结构优化, 优化过程中晶格体积以及原子位置同时发生弛豫. 首先对铁磁态和反铁磁态体系的总能量进行计算, 然后在体系中引入氧空位, 通过比较铁磁态能量 E_{FM} 和反铁磁态能量 E_{AFM} 的能量差 ΔE ($\Delta E = E_{FM} - E_{AFM}$) 来判断体系的磁属性在能量上倾向于形成何种磁态. 当 $\Delta E < 0$ 时, 表示体系形成铁磁态的能量低于形成反铁磁态的能量, 体系在能量上倾向形成铁磁态, 体系表现为铁磁性; 反之, 当 $\Delta E > 0$ 时, 体系在能量上倾向形成反铁磁态, 体系表现为反铁磁性. 我们计算了 ΔE 与氧空位和 Co 原子距离的关系, 以研究氧空位缺陷对 Co 之间的铁磁交换的调节作用.

3. 结果和讨论

对 ZnO 和 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的物相进行了 XRD 表征 (图谱未给出). 从 XRD 谱中可看出 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜只有 (002) 和 (004) 的衍射峰, 与未掺杂的 ZnO 的衍射峰一致. 除此之外, 没有其他物相的衍射峰出现. XRD 结果表明 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜具有单一的物相, 并且表现出良好的 c 轴取向生长的特点. 图 1 为在不同氧分压下制备的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的磁性表征. 从磁化强度随磁场的变化 ($M-H$) 曲线可以看出, 当 $P = 0$

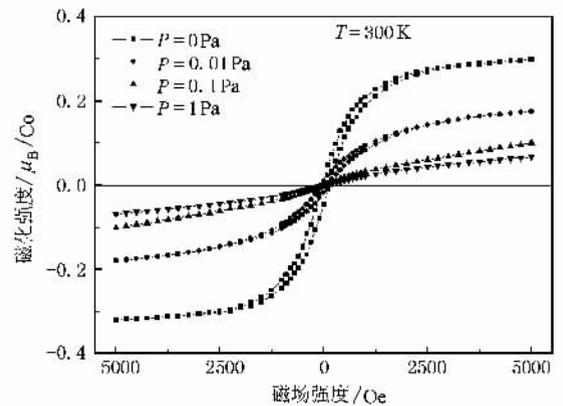


图 1 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的 $M-H$ 曲线

Pa 时, 薄膜在 300 K 时的 $M-H$ 曲线表现出明显的磁滞回线特征, 这是典型的铁磁性特征, 其中饱和磁化强度 M_s 平均每个 Co 原子为 $0.32 \mu_B$, 矫顽力 H_c 为 8800 A/m. 当氧分压增加至 $P = 0.01$ Pa 时, $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜仍表现为铁磁性, 但 M_s 和 H_c 减小到 $0.18 \mu_B$ 和 6400 A/m. 随着氧分压增加至 0.1 Pa 以上时, 薄膜的铁

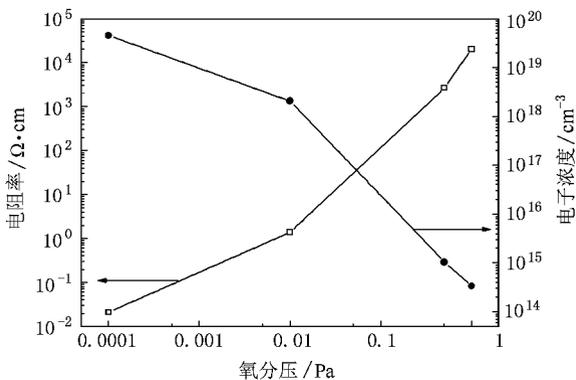


图2 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的霍尔测试结果

磁性基本消失,除了为零磁场附近的非线性特征之外, $M-H$ 曲线近似为过原点的直线.磁性结果表明在较低氧分压下制备的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜铁磁交换占主导,随着氧分压的增加,铁磁交换逐渐变弱.图2为不同氧分压下制备的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的霍尔测试结果.从图2可以看出,虽然所有的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜都表现出 n 型导电特性,但薄膜的电阻率和电子浓度受氧分压的影响非常大.随着氧分压的增大,薄膜的电阻率迅速增大,当氧分压从0 Pa增高至1 Pa时,薄膜的电阻率从 $10^{-2} \Omega\text{cm}$ 升至 $10^4 \Omega\text{cm}$.随着氧分压的增大薄膜中电子浓度则迅速降低,当氧分压从0 Pa增高至1 Pa时,电子浓度从 10^{19}cm^{-3} 降至 10^{14}cm^{-3} .霍尔测试结果间接表明,随着氧分压的改变,Co掺杂ZnO薄膜的微结构发生了很大的变化,至少某种主导的施主缺陷发生了很大的变化.

$Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的磁性和半导体性能受氧分压影响非常大.从表面上看在氧分压较低时,薄膜具有较高的电子浓度和室温的铁磁性;当氧气分压提高时,电子浓度降低并且铁磁性消失.刘学超等^[21]采用扩展X射线精细结构研究了氧分压对Co掺杂ZnO薄膜微结构的影响,结果表明在高真空下制备的薄膜主要缺陷是氧空位,随着氧分压的提高,氧空位缺陷得到了一定的补偿. Borseth等^[29]在研究ZnO时也得到了类似的结果,认为氧分压影响ZnO中氧空位的施主缺陷.因此,我们认为影响 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的磁性和半导体性能内因应该是氧分压不同造成的氧空位缺陷的浓度不同,有必要计算研究氧空位对Co掺杂ZnO体系磁性的影响.

图3为采用32个原子体系Co掺杂ZnO的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞,其中两个Zn原子被Co原子取代,图中深灰色的实心大球代表Zn原子,浅灰色的实心大球代

表Co原子,黑色的实心小球代表O原子.首先计算了Co原子取代不同Zn原子位置的情况,其中一个Co原子固定在0位置,另一个Co原子分别位于1位置—8位置.图4为计算得到不同构型的Co掺杂ZnO铁磁态和反铁磁态之间能量差 ΔE 的结果.从计算结果看,构型1和构型2的 ΔE 值最大,这说明Co原子与Co原子形成铁磁态的能量要高于反铁磁态的能量,上述体系的反铁磁态是稳定的基态.随着Co原子之间的距离增大, ΔE 减小但仍为正值,即铁磁态和反铁磁态的能量比较接近,但铁磁态的能量仍比反铁磁态的能量高.构型2为Co原子与Co原子之间通过O原子相连,Co原子取代 Zn^{2+} 后失去2个4s电子形成 Co^{2+} ,失去的2个电子分别与 O^{2-} 离子成键,构成 sp^3 杂化轨道.此时 $Co^{2+}-O-Co^{2+}$ 之间的超交换作用最强,因此体系的反铁磁态最稳定.对于构型1,Co原子与Co原子之间近邻,虽没有通过 O^{2-} 连接,但彼此之间的直接耦合交换也不会发生,因为它们分属两个四面体.Co原子与Co原子之间的d轨道电子不会发生重叠,而 O^{2-} 的超交换耦合作用也会使得反铁磁态成为稳定的基态.随着Co原子之间距离的增加,上述的反铁磁超交换作用逐渐变弱,但Co原子之间也没有有效的铁磁耦合交换,因此在能量上表现出铁磁态和反铁磁态比较接近.

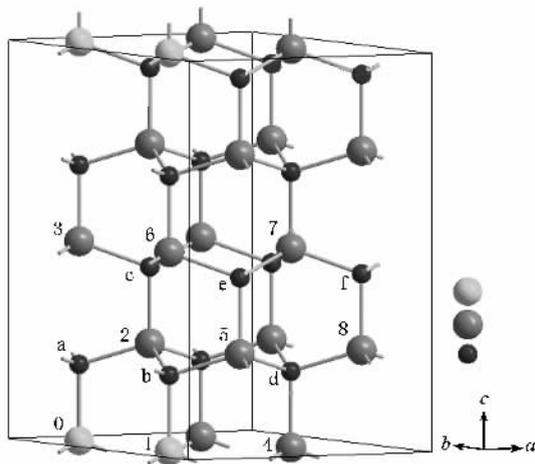


图3 Co取代两个Zn情况下的 $ZnO 2 \times 2 \times 2$ 超晶胞

直接在Zn-Co-O体系中加入电子,这个电子是理想的、完全自由的, Sato等在文献[9]的计算中也是这样处理的,因此提出了载流子调节的双交换机制,但这样的电子在金属体系可行,在半导体体系则与实际情况差别很大.我们引入了更实际的电子,在Co掺杂ZnO体系通过引入氧空位缺陷并计算了铁

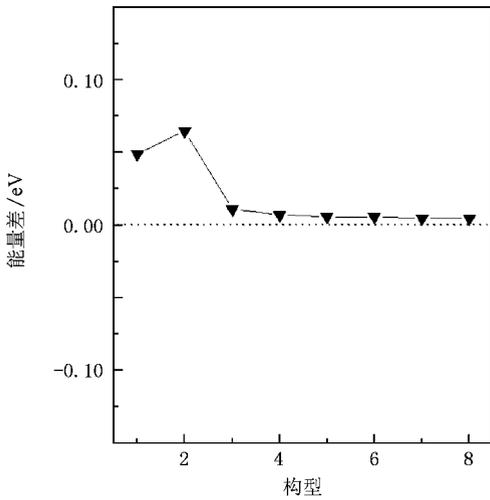


图 4 Co 原子在不同位置上时铁磁态与反铁磁态之间能量差

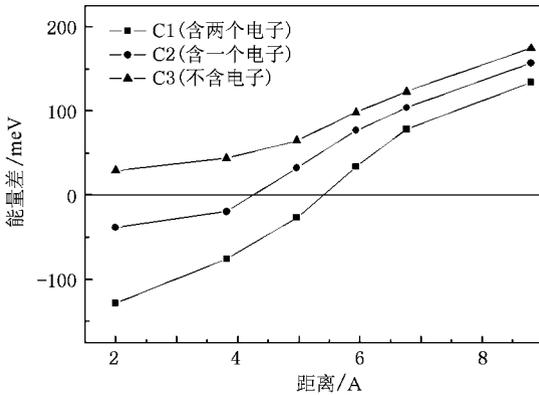


图 5 氧空位缺陷与铁磁态和反铁磁态之间能量差的关系

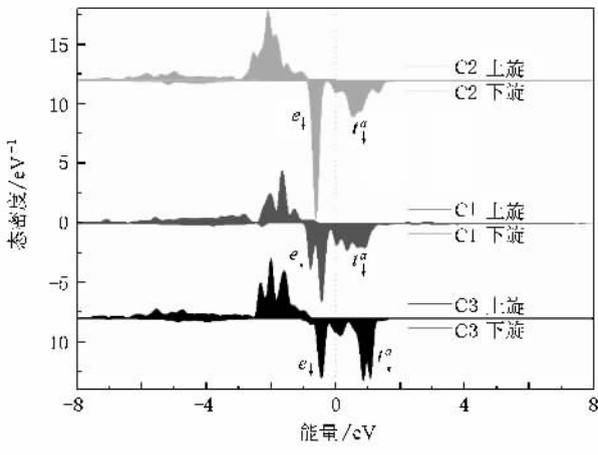


图 6 氧空位存在时 Co 的 3d 投影能态密度

图 3 中的 a 位置—f 位置. 由于 $O2p$ 轨道平均有两个 Zn 的 $4s$ 电子, 若直接去掉一个 O 原子, 这与实际情况不符. 去掉 O 原子会在原来的位置形成氧空位缺陷 V_o , V_o 是带有电荷的, 电子数分别为 0, 1 和 2. 按这三种情况分别计算了上述体系的铁磁态和反铁磁态的能量. 因为氧空位缺陷的能级可以发生电离, 因此上述三种价态都可能存在. 计算结果如图 5 所示. 引入氧空位后, 体系的铁磁态和反铁磁态的能量发生了很大的变化. 对于不带电子的情况(直接移去 O 原子), 铁磁态的能量仍高于反铁磁态. 但是对于带有电子的氧空位缺陷, 情况发生了根本性的转变. 对于含有 1 个电子的情况, 当氧空位与 Co 原子的距离小于 0.424 nm 时, 铁磁态的能量小于反铁磁态的能量. 随着距离的增加, 铁磁态的能量又高于反铁磁态的能量. 对于含有 2 个电子的氧空位情况, 当氧空位与 Co 原子的距离小于 0.540 nm 时, 铁磁态的能量小于反铁磁态的能量. 随着距离的增加, 铁磁态的能量又高于反铁磁态的能量. 值得指出的是, 随着氧空位的引入, 体系的能量差增大. 我们认为主要原因是氧空位的引入使得体系的晶格发生了一定的畸变, 因而造成总能量的增加. 图 6 为氧空位在 a 位置时体系铁磁态 $Co-3d$ 分波态密度, 可以发现引入氧空位后 $Co-3d$ 态密度有明显的变化, 主要表现在自旋向下的 e 轨道和自旋向下的 t_a 轨道. 随着氧空位上电荷的增多, 自旋向下的 t_a 轨道展宽, 而且随着电子的增多展宽程度越来越大. Liu 等^[14]认为这是氧空位束缚的电子与 $Co3d$ 电子相互作用的结果, Co 掺杂 ZnO 薄膜的铁磁性也与氧空位束缚的局域电子和 $Co3d$ 电子之间交换作用有关. 当氧空位与 Co 之间的距离较近时, 氧空位束缚的局域电子可以和 $Co3d$ 电子之间发生直接的铁磁交换作用; 当氧空位与 Co 原子之间距离的增大超过了氧空位对局域电子的束缚范围时, 它们之间不再发生直接交换. 因此在 Co 掺杂量一定时, 氧空位缺陷浓度越大, 体系就越表现出铁磁性, 这与实验结果相一致.

4. 结 论

从实验和计算两个方面研究了 Co 掺杂 ZnO DMS 的磁性. 实验表明氧分压对 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的磁性有很大的影响. 当氧分压较低 ($P < 0.01 \text{ Pa}$) 时, 薄膜在室温下具有铁磁性和较高的电子浓度, 氧分压增加至 0.1 Pa 以上时薄膜的铁磁性消失并伴随着

磁态和反铁磁态的能量. 因为构型 2 的的反铁磁交换作用最强, 因此选择构型 2, 氧空位的位置分别为

电子浓度迅速降低. 第一性原理计算表明, 引入氧空位使 Co3d 自旋向下的 t_a 轨道展宽, 有利于调节 Co^{2+} 之间的铁磁交换, 但随着氧空位与 Co 之间距离

的增加, 对 Co^{2+} 之间的铁磁交换调节作用逐渐变弱.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Shama P , Gupta A , Rao K V , Owens F J , Ahuja R , Guillen J , Johansson B , Gehring G 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
- [3] Wolf S A , Awschalom D D , Buhrman R A , Daughton J M , Molnár S , Roukes M L , Chtchelkanova A Y , Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [4] Pearton S 2004 *Nat. Mater.* **3** 203
- [5] Jansen R 2007 *Nat. Phys.* **3** 521
- [6] Shama P 2005 *Science* **307** 531
- [7] Pan H , Yi J B , Shen S , 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
- [8] Dietl T , Ohno H , Matsukura F , Cibert J , Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [9] Sato K , Yoshida H K 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L334
- [10] Duan M Y , Xu M , Zhou H P , Shen Y B , Chen Q Y , Ding Y C , Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [11] Liu X C , Shi E W , Song L X , Zhang H W , Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超、施尔畏、宋力昕、张华伟、陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [12] Rode K , Mattana R , Anane A , Cros V , Coutour J P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012509
- [13] Ueda K , Tabata H , Kawai K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [14] Liu X C , Shi E W , Chen Z Z , Zhang H W , Song L X , Wang H , Yao S D 2006 *J. Cryst. Growth* **296** 135
- [15] Rode K , Anane A , Mattana R , Coutour J P , Durand O , LeBourgeois R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7676
- [16] Banerjee S , Mandal M , Gayathri N , Sardar M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 182501
- [17] Kim J H , Kim H , Kim D , Ihm Y E 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6066
- [18] Liu X C , Shi E W , Chen Z Z , Zhang T , Zhang Y , Chen B Y , Huang W , Liu X , Song L X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 042502
- [19] Belghazi Y , Schmerber G , Colis S , Rehspringer J L , Dinia A , Berrada A 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 122504
- [20] Philippi J , Punnoose A , Kim B I , Reddy K M , Layne S , Holmes J O , Satpati B , Leclair P R , Santos T S , Moodera J S 2006 *Nat. Mater.* **5** 298
- [21] Pearton S J , Norton D P , Ip K , Heo Y W , Steiner T 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293
- [22] Liu X C , Shi E W , Chen Z Z , Chen B Y , Zhang T , Song L X , Zhou K J , Cui M Q , Yan W S , Xie Z , He B , Wei S Q 2008 *J. Phys.* **20** 025208
- [23] Lee E C , Chang K J 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085205
- [24] Gopal P , Spaldin N A 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094418
- [25] Zhang T , Song L X , Chen Z Z , Shi E W , Chao L X , Zhang H W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 172502
- [26] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [27] Kohn W , Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [28] Bloechl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [29] Borseeth T M , Svensson B G , Kuzetsov A Y , Klason P , Zhao Q X , Willander M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262112

Effect of oxygen vacancy defect on the magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductor^{*}

Chen Jing^{1,2}† Jin Guo-Jun¹ Ma Yu-Qiang¹

¹ (*Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

² (*Huaiyin Teacher College, Huaiyin 223001, China*)

(Received 10 June 2008 ; revised manuscript received 18 September 2008)

Abstract

Zn_{0.95}Co_{0.05}O films were prepared under different oxygen partial pressure P by magnetron sputtering. The effect of P on the magnetic and electrical properties was investigated. The effect of oxygen vacancy on the magnetic properties was also calculated by first-principles calculation. The experimental results indicated that Zn_{0.95}Co_{0.05}O films showed room-temperature ferromagnetism and high electron concentration when they were deposited under high vacuum. The ferromagnetism disappeared and the electron concentration decreased sharply when P was increased. The calculated results indicated that the energy of ferromagnetic states could be decreased by introducing oxygen vacancy in Co-doped ZnO system. The stability of ferromagnetism was determined by the distance between oxygen vacancy and Co atoms.

Keywords : Co-doped ZnO , diluted magnetic semiconductor , first-principles calculation , oxygen vacancy defect

PACC : 7280E , 6170B , 7360F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60371013 , 10674058) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China (Grant No. BK2002086).

[†] E-mail : jquiet@hytc.edu.cn