

非晶 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜的结构、磁性和电性能*

王锋† 潘荣萱 林海容

(泉州师范学院物理与信息工程学院, 泉州 362000)

(2012 年 5 月 7 日收到; 2012 年 7 月 5 日收到修改稿)

采用射频共溅射方法制备了 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 非晶薄膜, 该薄膜具有较强的室温铁磁性, 制备态的 $\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}$ 的饱和磁化强度 M_s 可达 333.29 emu/cm^3 , 磁性能是各向同性的. 与多晶的 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x \leq 20\%$) 不同的是样品出现了明显的异常霍尔效应 (AHE), 样品均为 n 型半导体, 载流子浓度约为 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 退火后的样品在低温 222 K 下存在着电阻极小值现象. 薄膜的低温电阻导电机理属于自旋依赖的电子变程跃迁机理, 上述实验结果表明高 Fe 含量的非晶 FeZnO 体系有作为新型自旋电子学器件材料的可能.

关键词: 非晶 FeZnO , 异常霍尔效应, 磁性半导体, 自旋极化的输运

PACS: 75.50.Kj, 71.50.Pp

1 引言

近年来, 人们期待通过稀磁半导体作为载体, 可以同时控制电子的电荷和自旋, 来制作自旋发光二极管、新型的存储器、传感器等自旋电子学光电器件, 以及应用于自旋量子计算机等领域, 因此迅速成为凝聚态物理研究的热点 [1–3]. 2000 年 Dietl [4] 在 RKKY 理论上结合 Zener 模型 [5], 提出了平均场理论, 并计算出 13 种 p 型半导体实现稀磁半导体的居里温度 (T_c), 结果表明 ZnO 和 GaN 可以实现室温 (300 K) 以上的铁磁序. 同年, Sato [6] 通过基于局域密度近似 (LDA) 的从头算 (ab initio) 计算了过渡金属原子掺杂 ZnO 的电子结构, 结果表明 V, Cr, Fe, Co, Ni 都有铁磁序. 由此以 ZnO 基的为代表的新型的稀磁氧化物半导体材料研究如火如荼的展开了 [7].

目前 Fe 掺杂 ZnO 基磁性半导体的研制有不少研究成果报道, 各国研究小组通过离子注入法 [8]、化学电火花法 [9]、固相反应法 [4,10]、溶胶凝胶法 [5]、水热法 [6] 等不同的实验制备方法来制

备 FeZnO 样品, 也已经发现部分样品具有高于室温的铁磁性 [5,9]. 但是由于 Fe 在 ZnO 中低固溶度, 造成了 FeZnO 体系较易出现 Fe 或者 ZnFe_2O_4 第二相 [5,11,12], 而低 Fe 含量的 FeZnO 样品铁磁性较弱, 一般饱和磁化强度 M_s 约为 10^{-1} emu/g , 给实际应用和理论分析都造成了困难 [13–17], 因此把 Fe 更多地掺入 ZnO 体系而不出现第二相的制备方法是相关研究小组重点探索之处.

2011 年颜世申研究小组提出了浓磁半导体的概念 [18], 通过不均匀相的镀膜方式, 把 Fe 更多地掺入 ZnO 基体中而不出现第二相. 与之不谋而合的是: 我们与颜世申研究小组同步开展了非平衡方式镀膜的相关研究工作, 但镀膜方式有区别, 我们采用共溅射, 他们采用分层镀膜.

本文使用射频共溅射法制备了非晶 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 薄膜. 测试了该系列样品的微观结构、成分比例、磁性和电学性能, 发现非晶的 FeZnO 薄膜, Fe 含量可以高于 80% 的而不出现第二相, 这使得 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 样品具有明显的室温铁磁性. 与低含量 Fe 体系 ($x \leq 20\%$) 相比饱和磁化强度 M_s 大了 2 个

* 福建省自然科学基金 (批准号: 2010J01305, E0510027)、泉州市科技项目计划 (批准号: 2009G8) 和福建省高校服务海西建设重点项目 (批准号: A100) 资助的课题.

† E-mail: wangf@qztc.edu.cn

数量级, 且具有异常霍尔效应, 具备作为新型室温磁性半导体材料的可能.

2 实验材料及方法

本文采用沈阳科仪的 JGP560H 型高真空多功能磁控镀膜机, 利用射频共溅射法来制备 FeZnO 薄膜. 靶为高纯铁片和 ZnO 两个独立靶 (99.99%). 薄膜沉积于普通玻璃衬底上, 溅射前先加偏压 200 V, 轰击基片 5 min, 然后预溅射 5 min, 通过调节两个射频电源的功率来改变薄膜中的 Fe 和 ZnO 成分比例, 溅射过程中对基底始终通水冷却. 本底真空 3.5×10^{-4} Pa, 镀膜时充氩气至 0.5 Pa.

通过日本岛津 EPMA-1610 型电子探针仪微区分析 FeZnO 成分. 薄膜厚度由 KLA-tencor(科磊)D-100 型台阶仪测量. 使用 Y-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 测量样品的结构, 使用日本电子 (JEOL) 的 JSM-6360 型扫描电镜观测样品的表面形貌, 使

用 HH-10 型振动样品磁强计 (VSM) 对样品进行磁性的测量, 使用自行组建的六端法霍尔效应、磁电阻效应实验仪测量样品的电学性质.

3 实验结果和讨论

3.1 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜样品的成分、表面形貌和结构

FeZnO 薄膜的平均化学成分和均匀性通过电子探针 (EPMA) 进行微区分析 (见表 1), 每个样品取三个微区进行分析, 从表中可以看出薄膜的三个微区的成分很接近, 说明薄膜成分均匀性良好, 三个样品成分的原子比分别为 $\text{Fe}_{0.80}\text{Zn}_{0.20}\text{O}$, $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$, $\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}$. Fe 含量最高样品为 $\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}$, 次之是 $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$, 最后是 $\text{Fe}_{0.80}\text{Zn}_{0.20}\text{O}$, 这个结果与实验中 Fe 靶、ZnO 靶的溅射功率是对应的 (见表 1).

表 1 FeZnO 薄膜电子探针 (EPMA) 分析结果和双靶共溅射的功率

元素成分	样品 1			样品 2			样品 3		
	第一微区	第二微区	第三微区	第一微区	第二微区	第三微区	第一微区	第二微区	第三微区
Fe/at%	0.808	0.801	0.805	0.863	0.861	0.860	0.927	0.923	0.928
Zn/at%	0.192	0.199	0.195	0.137	0.139	0.140	0.073	0.077	0.072
Fe 靶功率/W	88			88			110		
ZnO 靶功率/W	27			24			20		

把制备的样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 进行了退火处理, 退火温度分别为 803 K 和 753 K, 退火时间 15 min. 然后把制备态的样品和退火后的样品进行了 X 射线衍射测量. 图 1 为样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 在制备态和不同退火温度下的 XRD 衍射谱, 在图 1 中, 制备态的样品和退火处理后的样品 2 均没有出现 Fe 与 ZnO 晶体对应的 XRD 衍射峰, 同时在衍射角 2θ 为 20° — 35° 间有非晶包的出现, 由于样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 经台阶仪测量得到薄膜厚度为 130 nm, 因此, 我们认为这个非晶包因是由 FeZnO 的非晶相和 SiO_2 玻璃基片共同组成的. 通过进一步的 XRD 衍射实验测量了样品 1— $\text{Fe}_{0.80}\text{Zn}_{0.20}\text{O}$ (薄膜厚度 500 nm), 样品 3—

$\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}$ (薄膜厚度为 90 nm) 的也没有出现 Fe 与 ZnO 晶体对应的衍射峰出现, 故判断该三个薄膜样品均属于非晶态.

图 2 为样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 在 753 K 退火温度下的扫描电镜 (SEM) 图像. 薄膜样品的结构是比较致密和平整的, 薄膜表面没有发现有序排列的结晶颗粒. 与上述 XRD 衍射谱测量结果相对应, 通过扫描电镜 (SEM) 图像分析, 进一步验证了薄膜样品为非晶的结论.

我们分析了射频共溅射法所制备的 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 薄膜样品属于非晶态的原因是: 由于样品的基片温度采用循环水冷却方式, 射频共溅射的 Fe, ZnO 双靶溅射沉积速率不

高 (0.6—4.0 nm/min), 溅射到水冷玻璃基片上时会急冷, 导致薄膜难以结晶.

需要说明的是, 从台阶仪测量得到三个样品的厚度并不相等, $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 非晶薄膜厚度分别为 500, 130, 90 nm. 但是我们认为并不影响其之间磁性能和电学性能的比较. 这是因为样品为非晶无序结构, 而对膜厚敏感的一般为有序结构^[19], 同时由于样品最薄有 90 nm 厚, 按照 FeZnO 的单层厚度约为 0.486 nm, 其可以堆积 185 ML, 因此薄膜的表面和界面效应对磁性、电性影响不大^[20].

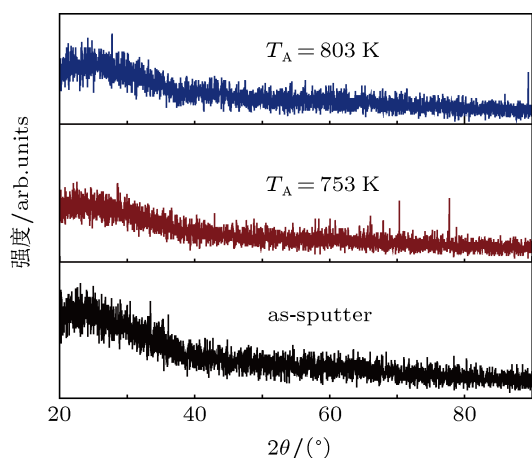


图1 样品2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 的 XRD 衍射谱

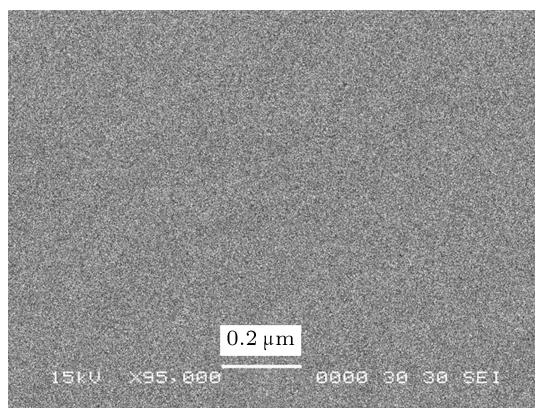


图2 样品2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ ($T_A = 753\text{ K}$) 的扫描电镜图像

3.2 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜样品的磁性能

在室温下对 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 薄膜样品的进行磁性能测量. 图3为室温下制备态和退火态的薄膜样品磁滞回线. 由图中可知, 一是对于制备态样品, 在磁场强度 $H = 2.8\text{ kOe}$ ($1\text{ Oe} =$

79.5775 a/m) 时, 样品1到样品3的饱和磁化强度 M_s 分别为 116.56 emu/cm^3 , 191.69 emu/cm^3 , 333.29 emu/cm^3 , 通过计算得到对应 Fe 离子磁矩分别为 $0.22u_B$, $0.33u_B$, $0.49u_B$, 而 Fe 单质中的 Fe 离子磁矩为 $2.22u_B$. 样品1— $\text{Fe}_{0.80}\text{Zn}_{0.20}\text{O}$ 的矫顽力 $H_c = 90\text{ Oe}$ 和样品3— $\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}$ 的矫顽力 $H_c = 120\text{ Oe}$, 样品1的剩磁 $M_r = 10.0\text{ emu/cm}^3$ 和样品3的剩磁 $M_r = 130.0\text{ emu/cm}^3$, 可以看出随着 Fe 含量的增加, 样品的饱和磁化强度 M_s 、矫顽力 H_c 和剩磁 M_r 都随之增加, 这说明了样品的铁磁性在增强.

二是对薄膜样品2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 进行了退火处理, 在 $T_A = 753\text{ K}$ 下退火 15 min, 然后测量其磁性能, 图3显示退火后, 样品2的饱和磁化强度 M_s 和剩磁 M_r 增加明显, 样品2的饱和磁化强度 $M_s = 265.41\text{ emu/cm}^3$, 对应 Fe 离子磁矩分别为 $0.45u_B$, 比制备态样品2的 M_s 和 Fe 离子磁矩分别增加了 39% 和 36%. 这说明退火处理有利于样品的铁磁性的增强.

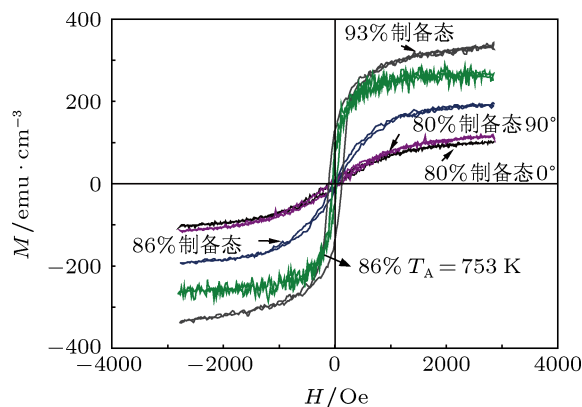


图3 制备态与退火处理后的 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 薄膜样品的磁滞回线

三是在磁场平行于膜面的情况下, 分别选择互为 90° 角的两个方向, 测试样品1— $\text{Fe}_{0.80}\text{Zn}_{0.20}\text{O}$ 的磁性能. 如图3所示, 测量结果显示样品1在不同角度下的矫顽力 H_c 、剩磁 M_r 和饱和磁化强度 M_s 都是接近一致的, 因此样品的磁性能应是各向同性的. 前面用 XRD 和 SEM 测量出样品1—3是非晶态的, 由于样品都是非晶态, 样品的原子无规则的堆砌, 在平行于膜面的方向上, 样品不存在易磁化和难磁化方向, 所以样品在平行于膜面方向上是各向同性的.

如上所述, 图3显示 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80,$

0.86, 0.93) 薄膜样品制备态和退火态都具有明显的室温铁磁性, 而且这个铁磁性应是由非晶相的 Fe 磁性离子和结构缺陷 (氧空位、阳离子间隙位、阳离子空位等) 形成的束缚极子之间的铁磁交换作用引起的. 因为铁磁性强弱与 Fe 的含量直接对应. 同时从图 3 也可以观测到退火处理有利于铁磁性的提高, 我们认为这是由于退火降低了 Fe 在 ZnO 中的无序度, 从而利于 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 样品的 Fe 磁性离子和结构缺陷 (氧空位、阳离子间隙位、阳离子空位等) 形成的束缚极子之间的铁磁交换作用增强.

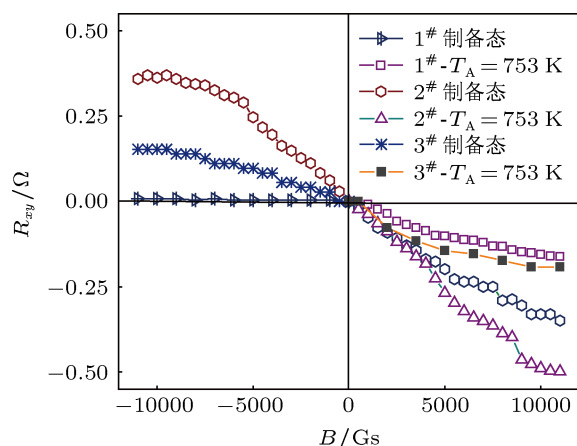


图 4 制备态与退火处理后 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80$ (1#), 0.86 (2#), 0.93 (3#)) 薄膜样品异常霍尔效应曲线

3.3 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜样品的异常霍尔效应

对制备态和退火态的 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 样品进行了霍尔效应测量, 得到霍尔电阻 R_H -磁感应强度 B 实验曲线 (见图 4), 从图 4 中可看出如下现象: 一是样品 1, 2, 3 退火处理后的霍尔效应都比制备态要强, 其中样品 2—— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 在 753 K 退火处理后, 霍尔电阻 R_H 变化最大, 在 $B = 1.1 \times 10^4$ Gs ($1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$) 时, 达到了 $R_H = 0.489 \Omega$. 我们分析这是由于霍尔效应的大小与样品的电阻率有关, 由于退火态样品的电阻率要低于制备态的样品, 因而出现了退火态霍尔效应要强于制备态的情况.

二是在磁感应强度 B 为 1.1×10^4 Gs 范围内, 样品 1, 2, 3 的霍尔电阻 R_H 与外加的磁感应强度 B 出现了非线性关系, 属于异常霍尔效应 (anomalous Hall effect, AHE), 满足如下公式^[21]:

$$R_H = R_0 B + R_S (\mu_0 M), \quad (1)$$

式中, R_0 为正常霍尔系数, B 为磁感应强度, R_S 为异常霍尔系数, μ_0 为真空磁导率, M 为样品的磁化强度. 实验测量出该系列样品都具有铁磁性 (见图 3), 而磁性半导体常伴有异常霍尔效应^[21-24], 但是异常霍尔效应不是本征磁性半导体的充要条件^[21], Han 等人的测试固相反应法制备的 $\text{Fe}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 未观测到 AHE 现象^[25]. 我们小组测量 $\text{Fe}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}$ 也未观测到 AHE 现象^[26]. 但是当 Fe 含量高达 80% 以上, 非晶的 FeZnO 薄膜出现了 AHE 效应. 我们认为这与非晶的高 Fe 含量的 FeZnO 薄膜的磁化强度 M ($14.7\text{--}42.3 \text{ emu/g}$) 远大于低 Fe 含量的多晶体样品的 M ($0.02\text{--}0.15 \text{ emu/g}$) 有关^[26]. 结合图 3 显示的铁磁性强弱和图 4 显示的霍尔电阻 R_H 大小可以判断, 异常霍尔效应 (AHE) 的出现应要求样品的铁磁性要足够的强, 但是霍尔效应的大小并不随着样品的铁磁性增强而单调增大. 因此出现了在这三个样品中样品 2 的退火处理后霍尔效应最强的现象.

通过霍尔效应测量, 判断出 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 非晶薄膜样品均为 n 型半导体, 根据图 4 数据, 对样品 1, 2, 3 制备态与退火态进行载流子浓度计算, 得到载流子浓度约为 $10^{19}\text{--}10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 该电子载流子浓度处于半金属范围^[27], 高于半导体的 10^{17} cm^{-3} , 低于金属的 10^{22} cm^{-3} . 2000 年 Dietl^[4] 在 RKKY 理论上结合 Zener 模型^[5], 提出了平均场理论, 并计算出 p 型 ZnO 稀磁半导体的空穴浓度要达到 10^{20} cm^{-3} , 才可以获得室温铁磁性, 有意思的是我们制备的高 Fe 含量掺杂 ZnO 的非晶 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 样品的载流子浓度与之一致, 不同之处是我们的薄膜样品是 n 型半导体. 这个矛盾之处随着近几年对磁性起源的深入研究而得到解决, Pan 等人通过对绝缘态的 CoZnO 体系^[28] 和单相稀磁 Co 掺杂 LiNbO_3 体系^[29] 的研究, 揭示出载流子调制机理应该不是磁性起源的原因, 该小组验证了基于结构缺陷 (氧空位、阳离子间隙位、阳离子空位等) 的束缚磁极子 (BMP) 机理^[30] 是磁性半导体铁磁性的真正起源, 载流子调制仅仅是结构缺陷的副产物. 当然对于非晶的 FeZnO 体系的磁性起源是否由于非晶相的 Fe 磁性离子和结构缺陷 (氧空位、阳离子间隙位、阳离子空位等) 形成的束缚极子之间的铁磁交换作用引起的仍需要进一步的实验探索验证.

3.4 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 薄膜样品的电阻率与温度关系

在无外加磁场作用下, 测量了制备态和退火态的样品 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86$) 电阻率随温度变化情况, 得到图 5(a) 所示: 非晶态薄膜样品的温度系数为负值, 样品 1— $\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$ 制备态的温度系数 $\alpha = -7.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$, 样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 制备态的温度系数 $\alpha = -2.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$. 说明了薄膜样品的电阻率随温度下降而上升, 导电特性为半导体类型.

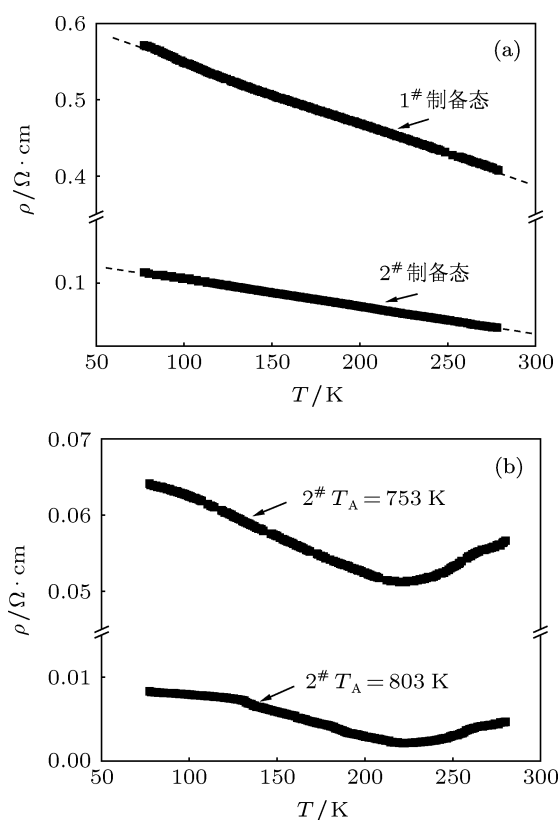


图5 (a) 制备态 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80$ (1#), 0.86 (2#)) 薄膜在无外加磁场作用下低温电阻率曲线; (b) 无外加磁场作用下, $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 在退火处理后 ($T_A = 753 \text{ K}$, 803 K) 低温电阻率曲线

通过四端法测量了制备态样品 1, 2, 3 的电阻率大约为 $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$, 753 K 退火处理后, 电阻率大约为 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 803 K 退火处理后, 电阻率大约为 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. 该室温的电阻率数值属于半导体范围 [27]. 测量了样品的磁电阻效应, 发现样品具有微弱的正常磁电阻效应 (AMR), 没有发现负磁电阻效应.

对退火处理后的样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 进行低温电阻率测量, 得到图 5(b). 退火后的样品在低温

下电阻率随温度变化关系存在着电阻率极小值的异常现象, 低温电阻率曲线在 77.4 K 到 222 K 温度范围内呈现负温度系数, 只有在大约 222 K 之后开始转变为正温度系数, 电阻极小值出现在 222 K . 对于此现象, 我们认为这表明该无序系统发生了金属—绝缘体转变, 属于安德森 (Anderson) 转变效应 [31]. 非晶 $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 薄膜这个无序系统的电子运动存在扩展态和定域态两种. 样品未退火前, 无序度高, Fermi 能级位于定域态区域, 由于样品所处的温度 $T > 0 \text{ K}$ 时, 电子可以通过热激发从一个定域态跃迁到另外一个定域态或者扩展态, 因此呈现半导体导电特性, 温度系数为负值 (样品所处温度等于绝对零度, $T = 0 \text{ K}$ 时, 呈现出绝缘体的导电性); 当样品退火后, 无序度下降, 使得 Fermi 能级穿越了迁移率边进入扩展态区域, 从而使得样品呈现出金属导电性因而在低温出现了电阻极小值.

同时综合图 5(a), (b) 来看, 随着 Fe 含量增加和退火处理后, 样品电阻值都在减小, 特别是退火处理改变了 FeZnO 体系中的无序度, 降低了电阻率, 提高了非晶样品中磁性离子的相互交换作用, 这与图 3 的磁化曲线中退火后铁磁性增强相对应; 也与图 4 的样品退火后, 霍尔效应增强相符合.

为了进一步判断低温电阻的导电机理, 我们对样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 在 803 K 温度下的低温电阻率曲线进行了处理, 得到图 6, 在无外加磁场作用下方块电阻的对数 ($\ln \rho$) 与温度平方根 ($T^{-1/2}$) 的倒数的关系曲线.

根据颜世申等人提出的内禀铁磁半导体体系的自旋依赖的电子变程跃迁理论模型 [18,32,33], 其中样品的电阻率 ρ 可以用下式表示:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 + P^2 \cos \theta} \exp \left[\frac{T_H}{T} + \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

式中 ρ_0 为无外加磁场作用下电阻率 (即无外加磁场作用下, 方块电阻 ρ 在 $\ln \rho - T^{-1/2}$ 曲线的截距所对应的电阻率), P 为输运电荷的自旋极化率, T 为温度, T_H 为与刚性带隙有关的值项, T_{ES} 为与电子电荷之间的库仑作用相关的项, θ 为跃迁电子自旋方向初态与末态之间的夹角.

图 6 中的退火态 ($T_A = 803 \text{ K}$) 的样品 2— $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 在 117 K 以下的低温区, 方块电阻的对数 ($\ln \rho$) 与温度平方根 ($T^{-1/2}$) 的倒数成线性关系. 按照 (2) 式, 图 6 中的线性关系表示退火态 ($T_A = 803 \text{ K}$) 的样品 2 具有自旋依赖的 Efros

变程跃迁特性. $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 样品具有变程跃迁导电特性与图 5(b) 中的安德森 (Anderson) 转变效应相对应, 变程跃迁是无序系统的 Fermi 能级处于定域态区域. 导电电子借助于声子作用, 可以从一个定域态跃迁到另一个定域态, 产生的变程跃迁导电机理在其他非晶半导体的实验也有出现 [34,35]. 我们得到无外加磁场的 $\rho_0 = 337 \Omega$. 田云峰等 [33] 分别在无外加磁场 (ρ_0) 和低温下外加磁场达 $5 \times 10^4 \text{ Gs}$ 下得到的 ρ , 通过 (2) 式进行计算得到非晶 $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 的自旋极化率 P 为 30%. 这表明高 Fe 含量的非晶 FeZnO 体系有作为新型自旋电子学器件材料的可能.

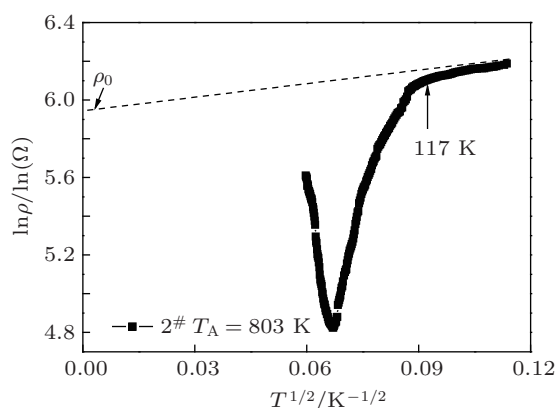


图 6 $\text{Fe}_{0.86}\text{Zn}_{0.14}\text{O}$ 在无外加磁场作用下方块电阻的对数 ($\ln \rho$) 与温度平方根的倒数 ($T^{-1/2}$) 的曲线图

最近 Chambers 小组用氧等离子体辅助分子束外延方法 (oxygen plasma-assisted molecular beam epitaxy, OPA-MBE) 制备了 n 型高 Fe 含量的 $(\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ ($x \leq 0.09$) 晶体薄膜 [36], 其载流子浓度约为 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 其导电机理也为变程跃迁 (variable-range hopping, VRH) 这些电学性能都与我们的 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 非晶薄膜相似. 但遗憾的是未见其报道 $(\text{Ti}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ 薄膜的磁性能这说明通过高 Fe 含量掺杂氧化物半导体来实现非晶或者晶体的磁性半导体的研发路径也是值得探索研究的, 而不一定仅限于低 Fe 含量的掺杂.

4 结 论

本文系统的研究了采用射频共溅射方法制备的 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 薄膜的结构、磁性和电性能, 得到了以下六点结论:

1. 通过 X 射线衍射仪分析了样品的微结构, 发现制备态和退火态的样品在 XRD 衍射谱中只有非晶包的存在, 而无结晶相的衍射峰; 扫描电镜图像中也观察不到结晶颗粒, 故确定该系列的薄膜样品为非晶态, 且 Fe 含量高于 80% 以上, 也不会出现第二相.

2. 高 Fe 含量的非晶 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 样品具有明显的室温铁磁性, 饱和磁化强度 M_s 随着 Fe 含量的增加而增加, 制备态的样品 3— $\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}$ 的 M_s 可达 333.29 emu/cm^3 , 对应非晶相的单个 Fe 离子磁矩为 $0.49 \mu_B$. 该非晶薄膜样品的铁磁性在平行于膜面方向上是各向同性的. 我们认为样品的铁磁性来源于非晶相的 Fe 磁性离子和结构缺陷 (氧空位、阳离子间隙位、阳离子空位等) 形成的束缚极子之间的交换作用引起的. 退火处理降低了 Fe 在 ZnO 中的无序度, 使得 Fe 磁性离子和结构缺陷 (氧空位、阳离子空位等) 形成的束缚极子之间的交换作用增强, 从而引起铁磁性增强. 该磁性起源机制仍待进一步的实验验证.

3. 与多晶的低含量 Fe 体系 ($x \leq 20\%$) 不同之处是: 非晶的高 Fe 含量样品出现了明显的异常霍尔效应 (AHE). 我们认为这与非晶的高 Fe 含量的 FeZnO 薄膜的磁化强度 M_s 大于低 Fe 含量的多晶体样品的 M_s 两个数量级有关. 退火处理降低了样品的电阻率, 从而有利于样品异常霍尔效应的增强.

4. 通过霍尔效应测量, 判断出 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 薄膜样品均为 n 型半导体, 载流子浓度约为 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

5. 样品的低温电阻测量显示: 制备态薄膜样品的电阻率随温度下降而上升, 温度系数为负值; 退火后的样品在低温下存在着电阻率极小值的异常现象, 电阻极小值出现在 222 K, 这是由于非晶薄膜退火后, 无序度下降, 发生了金属—绝缘体转变 (安德森 (Anderson) 转变) [31] 造成的. 我们认为样品的低温电阻导电机理符合内禀铁磁半导体体系的自旋依赖的电子 Efros 变程跃迁机理.

6. 单相的非晶 $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) 薄膜具有较高的室温铁磁性, 良好的半导体导电性能, 以及自旋依赖的电子导电机理 (导电电子自旋极化率 P 可达 30% [32]), 这些性能都表明高 Fe 含量的非晶 FeZnO 体系有作为新型自旋电子学器件材料的可能.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovský J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633
- [3] Editorial Staff 2005 *Science* **309** 82
- [4] Dietal T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J and Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [5] Zener C 1951 *Phys. Rev.* **81** 440
- [6] Sato K, Yoshida H K 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L555
- [7] Chambers S A 2006 *Surf. Sci. Reports* **61** 345
- [8] Pan F, Ding B F, Fa T, Cheng F F, Zhou Sh Q, Yao Sh D 2011 *Acta. Phys. Sin.* **60** 108501 (in Chinese) [潘峰, 丁斌峰, 法涛, 成枫峰, 周生强, 姚淑德 2011 物理学报 **60** 108501]
- [9] Kataoka T, Kobayashi M, Sakamoto Y, Song G S, Fujimori A, Chang F H, Lin H J, Huang D J, Chen C T, Ohkochi T, Takeda Y, Okane T, Saitoh Y, Yamagami H, Tanaka A, Mandal S K, Nath T K, Karmakar D, Dasgupta I 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 033718
- [10] Yoon S W, Cho S B, We S C, Yoon S, Suh B J 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7879
- [11] Shim J H, Hwang T, Lee S, Park J H, Han S J, Jeong Y H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082503
- [12] Shinagawa T, Izaki M, Inui H, Murase K, Awakura Y 2005 *J. ElectroChem. Soc.* **152** G736
- [13] Sato K, Yoshida H K 2001 *Physica B* **308-310** 904
- [14] Debernardi A, Fanciulli M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024415
- [15] Debernardi A, Fanciulli M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 212510
- [16] Deng B, Guo Zh Y, Sun H Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 172106
- [17] Park M S, Min B I 2003 *Phys. Rev. B* **68** 224436
- [18] Yan Sh Sh, Mei L M, Chen Y X, Liu G L, Song H Q, Zhang Y P, Tian Y F, Qiao R M 2011 *J. Shandong University (Natural Science)* **46** 81 (in Chinese) [颜世中, 梅良模, 陈延学, 刘国磊, 宋红强, 张云鹏, 田玉峰, 乔瑞敏 2011 山东大学学报 (理学版) **46** 81]
- [19] Liu H J, Yao K, Yang P, Du Y H, He Q, Gu Y L, Li X L, Wang S S, Zhou X T, Wang J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064108
- [20] Wang Y X, Wang J, Li H H, Li R P, Guo Y X 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 5474 (in Chinese) [王雅新, 王劫, 李红红, 李锐鹏, 郭玉献 2005 物理学报 **54** 5474]
- [21] Liu X Ch, Chen Zh Zh, Shi E W, Liao D Q, Zhou K J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 037501
- [22] Kappl R, Luttinger J M 1954 *Phys. Rev.* **95** 1154
- [23] Lee W L, Watauchi S, Miller V L, Cava R J, Ong N P 2004 *Science* **303** 1647
- [24] Philip 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
- [25] Han S J, Song J W, Yang C H, Park S H, Park J H, Jeong Y H, Rhie K W 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4212
- [26] Wang F, Huang W W, Li Sh Y, Lian A Q, Zhang X T, Cao W 2012 *J. Magn. Magn. Mater.* for submitted
- [27] Kittel C, translated by Xiang J Z, Wu X H 2005 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing: Chemical Industry Press) p132 (in Chinese) [Kittel C 著, 项金钟, 吴兴惠译, 2005 固体物理学导论 (北京: 化学工业出版社) 第 132 页]
- [28] Song C, Zeng F, Geng K W, Liu X J, Pan F, He B, Yan W S 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045215
- [29] Song C, Zeng F, Shen Y X, Geng K W, Xie Y N, Wu Z Y, Pan F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 172412
- [30] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [31] Anderson P W 1958 *Phys. Rev.* **109** 1492
- [32] Yan S S, Liu J P, Mei L M, Tian Y F, Song H Q, Chen Y X, Liu G L 2006 *J. Phys. Condensed Matter* **18** 10469
- [33] Tian Y F, Yan Sh Sh, Zhang Y P, Song H Q, Ji G, Liu G L, Chen Y X, Mei L M, Liu J P, Altuncevhair B, Chakka V 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 103901-1
- [34] Huang K, revised by Hang R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p315 (in Chinese) [黄昆原著, 韩汝琦改编 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社) 第 323 页]
- [35] Sun N K, Li Y B, Li D, Zhang Q, Du J, Xiong, D K, Zhang W S, Ma S, Liu J J, Zhang Z D 2007 *Journal of Alloys and Compounds.* **429** 29
- [36] Zhao B, Kaspar T C, Droubay T C, McCloy J, Bowden M E, Shutthanandan V, Heald S M, Chambers S A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 0245325

Structural, magnetic and electrical properties in $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ amorphous films*

Wang Feng[†] Pan Rong-Xuan Lin Hai-Rong

1) (Physics and Information Engineering school, Quanzhou Normal University, Quanzhou 362000, China)

(Received 7 May 2012; revised manuscript received 5 July 2012)

Abstract

The $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0.80, 0.86, 0.93$) amorphous films were fabricated by RF sputtering method. The films each have a strong ferromagnetism at room temperature. The saturation magnetization M_s can reach 333.29 emu/cm^3 in the as-sputtered $\text{Fe}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{O}$. Magnetism is isotropic. The sample obviously exhibits an anomalous Hall effect, which is different from the polycrystalline $\text{Fe}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x \leq 20\%$). The samples are of n-type semiconductor, with a carrier concentration of about 10^{19} — 10^{20} cm^{-3} . After being annealed, the samples each present a resistance minimum phenomenon at a low temperature (222 K). The conductive mechanism is of the spin dependent variable range hopping resistance in the low-temperature. The experimental results show that amorphous FeZnO system of high Fe composition is a potential candidate of the new spintronic device materials.

Keywords: amorphous FeZnO, anomalous Hall effect, magnetic semiconductor, spinpolarized transport

PACS: 75.50.Kj, 71.50.Pp

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant Nos. 2010J01305, E0510027), the Science and Technology Program of Quanzhou, China (Grant No. 2009G8), and the University Service West Coast of Fujian Province, China (Grant No. A100).

[†] E-mail: wangf@qztc.edu.cn