

文章编号: 1000-7032(2012)04-0417-05

## H 掺杂对 ZnCoO 稀磁半导体薄膜结构及磁性能的影响

叶展通, 朱德亮\*, 马晓翠, 吕有明, 柳文军, 曹培江, 贾 芳

(深圳大学材料学院 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 利用磁控溅射法, 采用亚分子分层掺杂技术交替溅射 Co 靶和 ZnO 靶, 在 Si 衬底上制备了不同氢氩流量比的 H: ZCO 薄膜样品, 研究了氢氩流量比对薄膜结构特性和磁学性能的影响。所制备的薄膜样品具有 *c* 轴择优取向。由于 H 对表面和界面处悬挂键的钝化作用, 随 H<sub>2</sub> 流量比的增加, 薄膜的择优取向变差。磁性测量结果显示, 薄膜样品的铁磁性随着氢氩流量比的增大而增强。XPS 结果表明, 随着 H 含量的增大, 金属态 Co 团簇的相对含量逐渐增加, 而氧化态 Co 离子的相对含量逐渐减小。H: ZCO 样品中的铁磁性可能来源于 Co 金属团簇, H 的掺入促使 ZnO 中的 Co 离子还原成 Co 金属团簇, 从而增强了薄膜样品的室温铁磁性。

**关键词:** 磁控溅射法; ZnCoO 稀磁半导体; H 掺杂; Co 金属团簇

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20123304.0417

## Effect of H Doping on The Structural and Magnetic Properties in ZnCoO Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films

YE Zhan-tong, ZHU De-liang\*, MA Xiao-cui, LV You-ming,

LIU Wen-jun, CAO Pei-jiang, JIA Fang

(College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University,

Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen 518060, China)

\* Corresponding Author, E-mail: deliangzhu@163.com

**Abstract:** H: ZCO thin films were prepared with different  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  by using submolecule doping technique, where the magnetic sputtering of Co and ZnO were alternatively performed onto silicon substrates. The effect of  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  on the structural and magnetic properties in films was investigated. All the prepared thin films have a *c*-axis preferential orientation, and the intensity of (002) diffraction peak decreases with the increase of  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  in films because the doping hydrogen can passivate the dangling bonds at the surfaces and grain boundaries. Magnetic measurement shows that the ferromagnetism is enhanced with the  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  increasing. XPS results exhibit that the relative content of Co metal clusters gradually increases, and the relative content of oxidized Co ions gradually decreases with the increase of H<sub>2</sub> ratio. According to the above results, it is suggested that the ferromagnetism in H: ZCO thin film originates from Co metal clusters, and more oxidized Co ions is reduced to Co metal clusters with H<sub>2</sub> doping, therefore the ferromagnetism is enhanced.

**Key words:** magnetron sputtering method; ZnCoO diluted magnetic semiconductor; H doping; Co metal clusters

收稿日期: 2012-01-17; 修订日期: 2012-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(60976036); 广东省千百十工程项目; 深圳市科技计划项目; 深圳市特种功能材料重点实验室开放基金(T0901, T201101)资助项目

作者简介: 叶展通(1985-), 男, 广东汕尾人, 主要从事 ZnO 基稀磁半导体的研究。

E-mail: yezhantong@126.com

## 1 引 言

ZnO 基稀磁半导体材料在自旋场效应晶体管、自旋发光二极管以及磁传感器等方面有着广阔的应用前景。目前,关于这类材料的铁磁性机理还存在着较大的争议,其磁性来源存在以下几种观点:载流子中介交换理论<sup>[1]</sup>、BMP 理论<sup>[2-3]</sup>和磁性金属团簇的影响等。

在 ZnCoO(ZCO)中引入缺陷,如氧空位、锌空位和氢杂质等,会影响材料的室温铁磁性<sup>[4]</sup>。其中 ZCO 薄膜中掺 H 会对薄膜磁性能产生显著影响,导致薄膜铁磁性增强。对此存在以下几种解释:一是 H 扩散到晶粒内部,使得 ZCO 薄膜缺陷增多,晶界缺陷和晶粒缺陷增强了薄膜的铁磁性<sup>[5]</sup>;二是 H 促使 ZnO 中的 Co 离子还原成 Co 团簇,从而使薄膜的铁磁性增强<sup>[6]</sup>;三是 H 占据氧空位形成了多中心浅施主缺陷,导致薄膜的铁磁性增强<sup>[7]</sup>。Park 等<sup>[8]</sup>通过第一性原理计算,对 H 与 Co 离子之间的相互作用进行了研究,认为 H 在 H:ZCO 薄膜中存在以下两种位置关系:一是 H 位于 Co 与 O 的键中心位置;二是 H 位于 Co 与 Co 之间成为 Co—H<sub>AB</sub>—Co 复合体的键中心,位于这个位置的 H 稳定性更强,同时 H 的掺入增强了 Co 原子之间铁磁的自旋-自旋相互作用。Lee 等<sup>[9]</sup>采用射频磁控溅射法制备了 ZCO 和 H:ZCO 薄膜样品,其中 ZCO 薄膜样品没有显示出铁磁性,而掺 H 后的 H:ZCO 样品显示出了铁磁性,其原因是 H 的掺入使得薄膜中形成了 Co 的金属相,磁性来源于 Co 团簇。

综上所述,掺氢对 ZCO 稀磁半导体的磁性能有显著的影响,但影响的机理还存在争议。本文旨在研究在 H 气氛下制备的 H:ZCO 薄膜样品的结构及磁性能,探讨 H 掺杂对 ZCO 薄膜磁性来源的影响。

## 2 实 验

H:ZCO 样品的制备采用 JPG560C III 型超高真空多功能磁控溅射设备,溅射靶材使用 Co 靶和 ZnO 靶,靶的直径为 60 mm,厚度为 4 mm。使用超声波清洗机对基底(Si 片)进行清洗,先在丙酮中振动清洗 10 min,然后在无水乙醇中振动清洗 10 min,最后用去离子水冲洗干净并用高纯度的氮气吹干。采用亚分子分层掺杂技术交替溅射

Co 靶和 ZnO 靶,在 Si 衬底上制备了不同氢氩流量比的 H:ZCO 薄膜样品。具体溅射过程按以下步骤进行:首先溅射 ZnO 靶 350 s;然后分别溅射 Co 靶 10 s 和 ZnO 靶 260 s,这一步骤重复 5 次;最后分别溅射 Co 靶 10 s 和 ZnO 靶 350 s。这种分层掺杂技术被证明是制备 ZnCoO 稀磁半导体薄膜的一种非常好的方法,可有效实现 Co 在 ZnO 中的掺入<sup>[10]</sup>。溅射气体使用 99.999% 的高纯氩气及 99.99% 的高纯氩气和氢气混合气体,氩气和氢气混合气体的总流量为 20 cm<sup>3</sup>/min,选取  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  分别为 0,1%,2%,3%,4%,5%。腔体内部的本底真空度为  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa,溅射时的工作气压选定在 1.0 Pa。衬底温度为室温。ZnO 靶的溅射功率为 40 W,溅射时间为 2 000 s;Co 金属靶的溅射功率为 40 W,溅射时间为 60 s。

为了研究 H:ZCO 薄膜样品的结构特性和磁学性能,采用 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance SS 18 kW, Cu 靶 K $\alpha$  线)表征了 H:ZCO 薄膜样品的晶体结构。采用振动样品磁强计(VSM)测量薄膜样品的磁性能,采用 X 射线光电子能谱(XPS)对其进行元素化学态分析。

## 3 结果与讨论

图 1 为不同  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  的 ZCO 薄膜样品的 XRD 衍射图谱。由图 1 可知,所有的薄膜样品均出现了衬底峰 Si(111)及 ZnO(002)衍射峰,衬底峰位置在  $2\theta = 28^\circ$  左右,ZnO(002)衍射峰位置在  $2\theta = 34^\circ$  左右。Co 的掺入并没有改变 ZnO 的晶体结构,薄膜样品沿  $c$  轴择优取向生长。随着掺 H 比例的增大,(002)衍射峰强度逐渐减

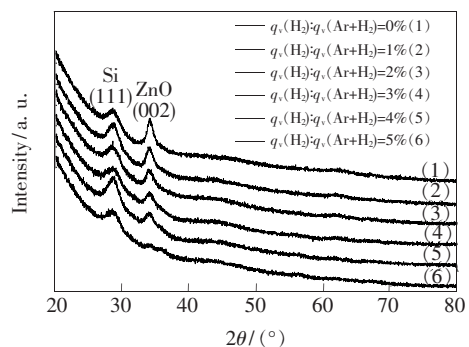


图 1 不同  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  的 ZCO 薄膜样品的 XRD 衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZCO thin films prepared with different  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$

弱,在  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  为 5% 时, ZnO 的 (002) 衍射峰几乎消失。这是因为掺 H 后, (002) 晶面的表面能降低, H 钝化了表面和界面的悬挂键, 阻止了 (002) 晶面的生长, 择优取向变差<sup>[11]</sup>。

图 2 是薄膜样品 (002) 衍射峰的半高宽和峰位随  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  的变化曲线。随着  $\text{H}_2$  流量比的增加, ZCO 薄膜的衍射角与半高宽均呈增大趋势。利用谢乐公式:

$$D = 0.9\lambda/(\beta \cdot \cos\theta), \quad (1)$$

可以计算薄膜样品中的晶粒尺寸。其中  $D$  是晶粒尺寸,  $\lambda$  为 X 射线的波长,  $\theta$  为布拉格衍射角,  $\beta$  是衍射峰的半高宽。从表 1 可以看出, 随着  $\text{H}_2$  流量比的增大, 晶粒尺寸  $D$  逐渐减小, 薄膜的结晶质量变差。当  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  为 5% 时, 由于衍射峰很弱, 其半高宽和峰位不易确定, 因此图 2 和表 1 中未对该样品进行讨论。

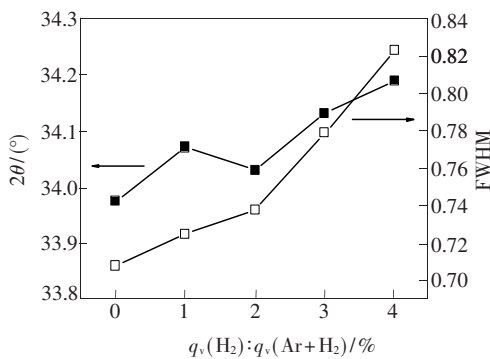


图 2 不同  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  的 ZCO 薄膜衍射峰位与半高宽的变化

Fig. 2 The variation of FWHM and diffraction angle of ZCO thin films with different  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$

表 1 不同  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  的 ZCO 薄膜的晶粒尺寸  
Table 1 Crystallite size in ZCO thin films with different  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$

$q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$	$2\theta/(\circ)$	FWHM/ $(\circ)$	$D/\text{nm}$
0	33.975	0.708	11.73
1%	34.071	0.725	11.46
2%	34.030	0.738	11.22
3%	34.132	0.779	10.66
4%	34.189	0.823	10.10
5%	-	-	-

图 3 是在室温条件下采用 VSM 测得的薄膜样品的磁滞回线图。由图 3 可知, 随着掺 H 比例的增大, 样品的磁滞现象更加明显, 饱和磁化强度

增大, 表明薄膜的铁磁性逐渐增强。为了能够更直观地比较 ZCO 薄膜样品之间磁性能的差异, 我们作了最大磁化强度 ( $M_s$ )、剩磁 ( $M_r$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 随 H 含量变化的曲线图, 如图 4 所示。显然, 薄膜样品的  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  随着掺 H 含量的增大均呈现逐渐增大的趋势, 在  $\text{H}_2$  流量比为 5% 时,  $M_s$ 、 $M_r$  和  $H_c$  的值最大。由此可见, 掺 H 对薄膜磁性能有着明显的影响。

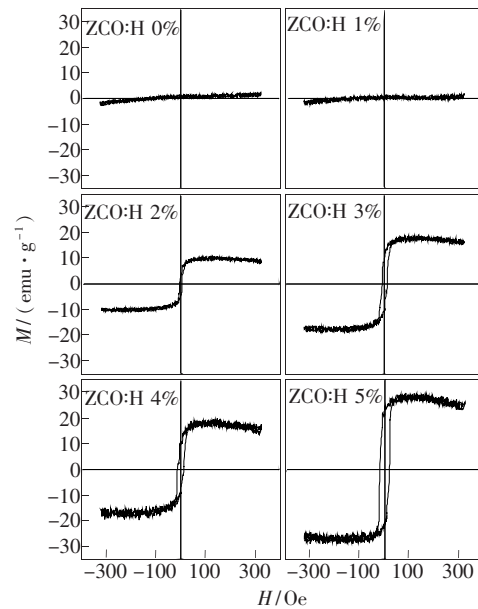


图 3 不同  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  的 ZCO 薄膜样品的磁滞回线曲线

Fig. 3 Hysteresis curves for ZCO thin films with different  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$

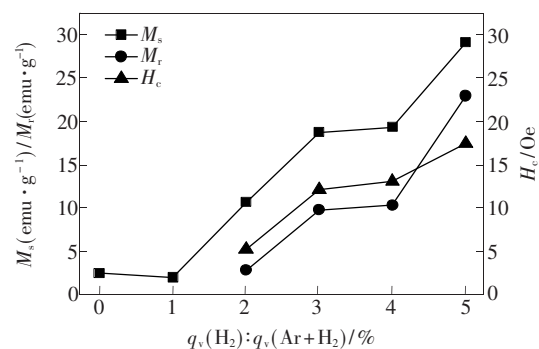


图 4 不同  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$  的 ZCO 薄膜样品的  $M_s$ 、 $M_r$  及  $H_c$ 。

Fig. 4 The evolution of  $M_s$ ,  $M_r$  and  $H_c$  for ZCO thin films with different  $q_v(\text{H}_2):q_v(\text{Ar} + \text{H}_2)$ .

为了进一步验证 H 在薄膜样品中的作用, 对薄膜样品进行 XPS 分析。从图 5 可以看出, 在结合能 780 eV 附近明显存在 Co 2p<sub>3/2</sub> 的两个特征

峰,根据文献报道,在 CoO 材料中,Co—O 键的 Co  $2p_{3/2}$  的结合能约为 780.5 eV,而金属 Co  $2p_{3/2}$  的结合能为 778.3 eV 左右<sup>[12-13]</sup>。我们对图 5 中 XPS 的结果进行双峰拟合,峰位  $P_1$  处结合能为 778.5 eV,对应的是 Co 金属团簇  $2p_{3/2}$  的特征峰;峰位  $P_2$  处的结合能为 781 eV,对应的是 Co—O 键 Co 离子  $2p_{3/2}$  的特征峰。特征峰的积分强度即面积反映了不同化学态 Co 的含量。因此,我们作图分析  $P_1$  和  $P_2$  峰积分强度比值随 H 含量的变化,即金属 Co 含量与氧化态 Co 含量比值随 H 含量的变化,如图 6 所示。由图 6 可知,随着  $H_2$  比例的增加,Co 金属团簇的含量增加,而氧化态 Co 的含量逐渐减少。联系图 4 中薄膜样品的铁磁性随着

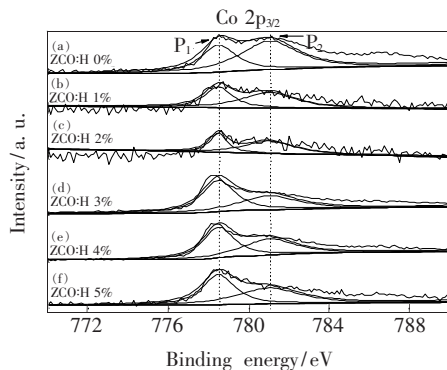


图 5 不同  $q_v(H_2):q_v(Ar+H_2)$  的 ZCO 薄膜样品 Co  $2p_{3/2}$  的结合能

Fig. 5 The BEs of Co  $2p_{3/2}$  in ZCO thin films with different  $q_v(H_2):q_v(Ar+H_2)$

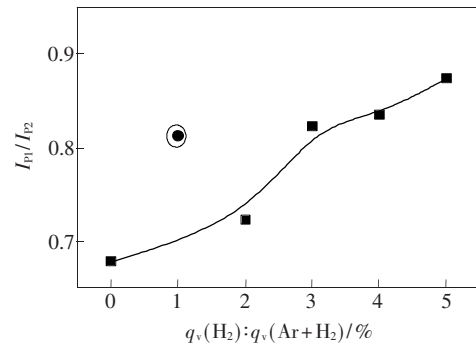


图 6  $P_1$  与  $P_2$  峰积分强度随  $q_v(H_2):q_v(Ar+H_2)$  的变化  
Fig. 6 The evolution of  $P_1/P_2$  intensity with  $q_v(H_2):q_v(Ar+H_2)$

掺 H 比例的增大而呈现增强的变化趋势,我们认为所制备的 H:ZCO 样品中的磁性可能来源于 Co 金属团簇。H 的掺入增加了 Co 金属团簇在样品中的含量,从而导致样品的磁性增强。这与文献[6,9]所述薄膜磁性来源于 Co 团簇的报道一致。

## 4 结 论

采用亚分子分层掺杂技术在不同氢氩流量比条件下制备了 H:ZCO 薄膜样品。随着 H 含量的增加,薄膜样品的衍射峰强度变弱,结晶质量变差。样品的铁磁性随着  $H_2$  流量比的增大而逐渐增强。H 的掺入促使 ZnO 中的 Co 离子还原成 Co 金属团簇,从而增强了样品的铁磁性。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287(5455):1019-1022.
- [ 2 ] Kaminski A, Sarma S D. Polaron percolation in diluted magnetic semiconductors [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88(24):247202-1-4.
- [ 3 ] Zhuo Shiyi, Liu Xuechao, Xiong Ze, *et al.* Defect study at the surface of (Cu, Al)-doped ZnO thin film by Raman spectra [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(1):109-113 (in Chinese).
- [ 4 ] Pan F, Song C, Liu X J, *et al.* Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2008, 62(1):1-35.
- [ 5 ] Hsu H S, Huang J C, Chen S F, *et al.* Role of grain boundary and grain defects on ferromagnetism in Co:ZnO films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(10):102506-1-3.
- [ 6 ] Deka S, Joy P A. Ferromagnetism induced by hydrogen in polycrystalline nonmagnetic  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89(3):032508-1-3.
- [ 7 ] Roberts B K, Pakhomov A B, Krishnan K M. Effect of hydrogen codoping on magnetic ordering and conductivity in Cr:ZnO thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 103(7):07D133-1-3.
- [ 8 ] Park C H, Chadi D J. Hydrogen-mediated spin-spin interaction in ZnCoO [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94(12):127204-1-4.

- [ 9 ] Lee H J, Park C H, Jeong S Y, *et al.* Hydrogen-induced ferromagnetism in ZnCoO [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88 (6):062504-1-3.
- [ 10 ] Huang B, Zhu D L, Ma X C. Great influence of the oxygen vacancies on the ferromagnetism in the co-doped ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, 253(16):6892-6895.
- [ 11 ] Cai P F, You J B, Zhang X W, *et al.* Enhancement of conductivity and transmittance of ZnO films by post hydrogen plasma treatment [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(8):083713-1-6.
- [ 12 ] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, *et al.* *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. Eden Prairie: Perkin-Elmer, 1992:82-84.
- [ 13 ] Yang Ming, Gong Jian, Li Henian, *et al.* Spin-polarized tunnel in II-VI group diluted magnetic semiconductors with a multilayer structures [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(4):515-520 (in Chinese).



## 《中国光学》征稿启事

《中国光学》,双月刊,A4开本;刊号:ISSN 2095-1531/CN22-1400/O4;国内外公开发行,邮发代号:国内 12-140,国外 BM6782。

- ★中国科技核心期刊
- ★中国光学学会会刊
- ★中国学术期刊(光盘版)源期刊
- ★万方数字化期刊全文数据库源期刊
- ★中国科技期刊数据库源期刊
- ★美国《化学文摘》(CA)源期刊
- ★美国乌利希国际期刊指南(Ulrich LPD)源期刊
- ★俄罗斯《文摘杂志》(AJ)源期刊
- ★波兰《哥白尼索引》(IC)源期刊

**报道内容:**基础光学、发光理论与发光技术、光谱学与光谱技术、激光与激光技术、集成光学与器件、纤维光学与器件、光通信、薄膜光学与技术、光电子技术与器件、信息光学、新型光学材料、光学工艺、现代光学仪器与光学测试、光学在其他领域的应用等。

**发稿类型:**学术价值显著、实验数据完整的原创性论文;研究前景广阔,具有实用、推广价值的技术报告;有创新意识,能够反映当前先进水平的阶段性研究简报;对当前学科领域的研究热点和前沿问题的专题报告;以及综合评述国内外光学技术研究现状、发展动态和未来发展趋势的综述性论文。

欢迎投稿、荐稿,洽谈合作。

**主管单位:**中国科学院

**主办单位:**中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

**编辑出版:**《中国光学》编辑部

**投稿网址:**<http://www.chineseoptics.net.cn>

**邮件地址:**[chineseoptics@ciomp.ac.cn](mailto:chineseoptics@ciomp.ac.cn), [zgxcn@126.com](mailto:zgxcn@126.com)

**联系电话:**(0431)86176852;(0431)84627061      **传 真:**(0431)84613409

**编辑部地址:**长春市东南湖大路 3888 号(130033)

《中国光学》编辑部