

文章编号: 1000-7032(2011)04-0383-04

# NH<sub>3</sub>等离子体后处理 Co 掺杂 ZnO 的薄膜结构及磁学性能

曹 萍<sup>1</sup>, 白 越<sup>2</sup>, 赵东旭<sup>3</sup>, 申德振<sup>3</sup>

(1. 长春工程学院, 吉林 长春 130012

2 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033

3 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 通过电化学沉积方法成功生长了 Co 掺杂 ZnO 的薄膜, 但并没有实现室温下的铁磁性。通过 NH<sub>3</sub> 等离子体的后处理, 导致有一部分 N 原子进入了 ZnO 晶格替代了一部分 O 格位, 从而在 ZnO 中产生空穴。在空穴间接交换作用下, ZnO 薄膜中产生了被束缚的磁极子, 产生了室温下的铁磁性。

**关键词:** ZnO; 铁磁性; Co 掺杂

中图分类号: O472.3

PACS 75.70.Ak

PACC: 7570A

文献标识码: A

DOI 10.3788/j.issn.1000-7032.2011.04.0383

## 1 引 言

稀磁半导体可以同时利用电子的电荷属性和自旋属性, 呈现出强烈的自旋相关的光学性质和输运性质, 被认为是下一代制作微电子器件的主要材料。在所有稀磁半导体的材料中, 宽带隙-族稀磁半导体材料引起了人们的广泛重视。自从 2000 年 Dietl<sup>[1]</sup> 预言在 p 型条件下才能实现室温铁磁性以来, 很多研究人员都致力于这方面的研究。Co 掺杂 ZnO 方面的研究结果表明, 可得到室温下具有铁磁性的 ZnCoO<sup>[2-3]</sup>; 但是还有一些研究表明, 即使掺杂摩尔分数达到 10% 也无法实现室温下的铁磁性<sup>[4]</sup>。由于理论预测要有 p 型载流子的存在才能实现室温铁磁性, Marcel 和 Shuter 等人<sup>[5]</sup> 采用 Li/Co 共掺的方法得到了 Co 掺杂 ZnO 室温下的铁磁性, 铁磁性的出现主要归因于 Li 的掺杂引起的空穴诱导作用。

N 是很好的 p 型掺杂源, 本文研究了 N 引入条件下 ZnO/Co 薄膜的结构和磁学性质。通常 N 掺杂 p-ZnO 的制备是通过直接生长后退火处理, 我们采用 NH<sub>3</sub> 等离子体后处理方法, 在 Co 掺杂 ZnO 薄膜中引入 N, 产生空穴, 然后分析空穴的引入对掺杂薄膜结构及磁性的改变。

## 2 实 验

电解液由 50 mmol Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 10 mmol 乌洛托品 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) 的水溶液构成。在该溶液中添加 0.1 mol/L 的 KNO<sub>3</sub> 作为辅助电解液, 再分别加入 7% 的 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 以生长出 Co 掺杂的 ZnO 薄膜。以 p 型 (111) 晶向的 Si 衬底作为工作电极, 其电阻率为 0.01 Ω/cm<sup>2</sup>; 铂片为对电极, 参比电极为 Ag/AgCl。本文给出的工作电极的电势均相对于 Ag/AgCl 参比电极。沉积温度为 65 ℃, 在恒电位为 -800 mV 的条件下沉积 1 h。NH<sub>3</sub> 等离子体后处理是利用等离子体增强的化学气相沉积方法, 用高纯 NH<sub>3</sub> 作为氮源, 在功率 10 W、温度 100 ℃ 的条件下进行沉积, NH<sub>3</sub> 流量是 10 cm<sup>3</sup>/min, 压力保持在 250 Pa。

X 射线光电子能谱 (XPS) 由 VG Scientific Escalab Mark 型电子能谱仪测试, 激发源为 Al K (1486.6 eV), 分析室压力为 5 × 10<sup>-6</sup> Pa 以 C 1s (284.6 eV) 校正。磁学参数测量使用的是美国 Lakeshore 公司制造的振动样品磁强计。

## 3 结果与讨论

图 1 给出了样品处理前后 Zn 2p<sub>3/2</sub>、O 1s 和

收稿日期: 2010-06-10 修订日期: 2010-12-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50905174); 吉林省科技发展计划 (201101090) 资助项目

作者简介: 曹萍 (1982-), 女, 辽宁人, 博士, 主要从事半导体材料制备、表征及应用的研究。

E-mail: caoping8233@yaho.com.cn Tel: (0431) 85711459

N 1s 的 X 射线光电子能谱。从图 1(a)中可以看出,处理后的样品 Zn 2p<sub>3/2</sub>束缚能光电子峰与原位生长样品相比,从 1021.9 eV 向低能侧移动到 1021.4 eV。根据泡利理论<sup>[6]</sup>,一个化学键的离子性由组成该化学键两种元素的电负性之差来决定,即两种元素之间电负性差别越大,那么由这两种元素组成的化学键的离子性就越强,束缚能就越大。由于 O 的电负性(3.50)大于 N 的电负性(3.04)<sup>[7]</sup>,所以 Zn-O 键的离子性强于 Zn-N 键,Zn-O 中的 Zn 2p<sub>3/2</sub>态的束缚能大于 Zn-N 中的 Zn 2p<sub>3/2</sub>的束缚能。通过上面的分析,原位生长的样品是 ZnCoO 薄膜为主,因此薄膜中应该存在大量的 Zn-O 键,故样品中 Zn 2p<sub>3/2</sub>的束缚能高。而处理之后的 Zn-O 键部分被 Zn-N 键代替,Zn 2p<sub>3/2</sub>的束缚能也随之变小,说明 N 进入了 ZnCoO 的晶格中占据了部分 O 格位。

图 1(b)是 O 1s 态的光电子能谱。所有样品的 O 1s 态光电子谱峰都可以分解为两个高斯线形,位于高能侧的 532.4 eV 谱峰,通常归因为表面吸附的氧源,包括 CO<sub>3</sub>、吸附的 O-H 或 O<sub>2</sub><sup>[8]</sup>;而低能侧的谱峰对应的束缚能为 530.3 eV,可归因于六角纤锌矿结构 ZnO 晶格中接近化学配比的 O<sup>2-</sup> 离子。也就是说,低能侧谱峰的强弱表示了 ZnO 晶格中氧含量的多少。从图 1(b)中可以发现,处理后的样品的 O 1s 态光电子能谱中,低能侧的对应于 ZnO 中近化学配比的 O<sup>2-</sup> 离子的谱峰较弱,而对应于高能侧的谱峰线形较强。从 XPS 的分析结果可知,处理后的样品部分 O 的位置被 N 原子所替代,因此,对应于 ZnO 中近化学配比的 O<sup>2-</sup> 离子的谱峰比较弱。

为了研究处理后 N 在 ZnO 中的价态,对样品的 N 1s 态进行了 X 射线光电子能谱分析。图 1(c)为处理后刻蚀深度为 60 nm 样品中 N 1s 的 X 射线光电子能谱图。从图中可以看出,束缚能为 398.4 eV 的峰对应于薄膜中的 N-Zn 键,是由 N 替代 O 成为有效受主而引起的;束缚能为 403.5 eV 的峰对应于薄膜中的 N-N 键。但是,样品中有效受主的数量不足以补偿薄膜中的施主,所以没能使样品转型。

表 1 给出了本征 ZnO 处理前后的电学性质的测量结果。霍尔效应的测量结果表明,原位生长的样品为 n 型,而经过 NH<sub>3</sub> 等离子体处理后的样品也没能实现转型。载流子浓度在处理后将降低

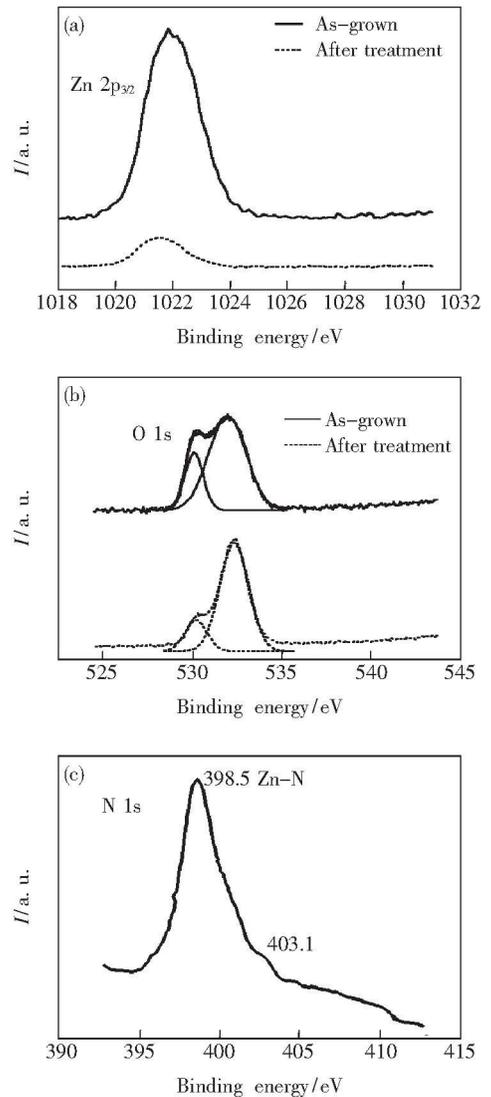


图 1 处理前后样品的 XPS 谱图, (a) Zn 2p (b) O 1s (c) N 1s

Fig 1 The XPS patterns of samples as-grown and post-treated (a) Zn 2p (b) O 1s (c) N 1s

表 1 NH<sub>3</sub> 等离子体处理前后样品的电学性质

Table 1 Electrical properties of as-grown sample and post-treated sample

	Resistivity/ ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Carrier density/ $\text{cm}^{-3}$	Type
原位生长	$3.9 \cdot 10^{-4}$	$2.63 \cdot 10^{17}$	n
处理后	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$2.35 \cdot 10^{16}$	n

了量级,从  $2.63 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  降到了  $2.35 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。处理后的电阻率增加了两个量级,主要是由于薄膜表面的缺陷被 N 原子钝化所导致。在整个过程中, N 原子可以取代 O 格位进入 ZnO 晶

格中, 补偿了由于非化学计量比所引起的一些施主, N 受主被激活了; 但是, 由于受主密度没能起主导作用, 所以样品没能实现转型。

对样品进行了室温 VSM 测量, 图 2 给出了处理后的样品的磁性曲线和磁场强度的关系。原位

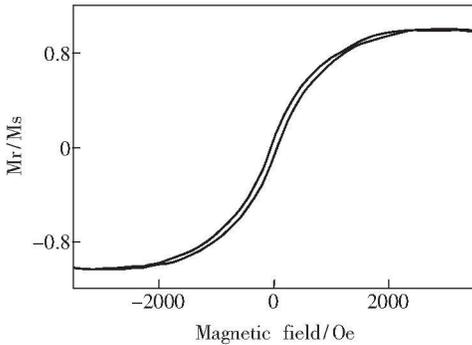


图 2 室温下  $\text{NH}_3$  等离子体处理后样品的磁滞回线

Fig 2 Room-temperature magnetization hysteresis curves of post-treated sample

生长的样品是顺磁性的, 而处理后的样品的室温磁滞回线显示样品是铁磁有序的。从上面的分析来看, 样品的铁磁性是不会来源于 Co 团簇的, 因为原位生长的样品并没有观测到室温下的铁磁性。因此, 室温下的铁磁性是来源于样品本身, 这就说明等离子体后处理对于室温下铁磁性的实现是很重要的。因为在处理前的样品是电子导电, 而处理后的样品虽然测量出是 n 型, 但是在处理过程中肯定是产生了一定的空穴。由于空穴间接交换作用, 产生了被束缚的磁极子, 诱导产生了室温下的铁磁性。

#### 4 结 论

通过  $\text{NH}_3$  等离子体的后处理, 使 N 进入 Co 掺杂 ZnO 薄膜并替代 O 格位。N 离子提供了受主来补偿施主, 所产生的空穴诱导 Co 离子之间的铁磁作用, 使样品呈现了室温下的铁磁性。

#### 参 考 文 献:

- [ 1 ] Dittel T, Ohno H, Matsukura F, *et al*. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blend magnetic semiconductors [ J ]. *Science*, 2000, **287**( 5455 ): 1019-1022
- [ 2 ] Ye Zhigao, Zhu Liping, Peng Yingzi, *et al*. Fabrication and magnetic properties of Co-doped ZnO thin films by pulsed laser deposition [ J ]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2008, **29**( 3 ): 486-491 ( in Chinese ).
- [ 3 ] Peng Yingzi, Ye Zhigao, Ye Zhizhen, *et al*. Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO thin films [ J ]. *Chin. J. Luminescence* (发光学报), 2008, **29**( 3 ): 479-486 ( in Chinese ).
- [ 4 ] Kittilstved K R, Norberg N S, Gamelin D R. Chemical manipulation of high-TC ferromagnetism in ZnO diluted magnetic semiconductors [ J ]. *Phys Rev Lett*, 2005, **94**( 14 ): 147209-1-5.
- [ 5 ] Shuter M H F, Kawazoe Y, Sharma P, *et al*. First principles based design and experimental evidence for a ZnO-based ferromagnet at room temperature [ J ]. *Phys Rev Lett*, 2005, **94**( 18 ): 187204-1-5.
- [ 6 ] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond* [ M ]. Ithaca, New York: Cornell University, 1960, Chap. 3, 55.
- [ 7 ] Masanobu F, Katsuaki Y, Osamu T. Optical properties of zinc oxynitride thin films [ J ]. *Thin Solid Films*, 1998, **317**( 1-2 ): 322-325.
- [ 8 ] Ma J G, Liu Y C, Mu R, *et al*. Method of control of nitrogen content in ZnO films: Structural and photoluminescence properties [ J ]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2004, **22**( 1 ): 94-98.

# Structural and Ferromagnetism Properties of NH<sub>3</sub> Plasma Post-treated Co-doped ZnO Thin Film

CAO Ping<sup>1</sup>, BAI Yue<sup>2</sup>, ZHAO Dong-xu<sup>3</sup>, SHEN De-zhen<sup>3</sup>

(1. Changchun Institute of Technology, Changchun 130012, China;

2. Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China;

3. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,  
Chinese Academy of Science, Changchun 130033, China)

**Abstract** The Co-doped ZnO film was grown by electrodeposition method. The carrier concentration is  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup>, but the sample is paramagnetism. The electrons can not induce the room temperature ferromagnetism, only the introducing of additional carriers can enhance the ferromagnetic exchange action and induce the room temperature ferromagnetism. Nitrogen-doped ZnCoO film was obtained in plasma-enhanced chemical vapor deposition system, where NH<sub>3</sub> plasma provided N source. After an ammonia plasma treatment the room temperature ferromagnetism was detected on ZnCoO sample. So some holes generated by N doping play an important role for the room temperature ferromagnetic properties in Co-doped ZnO sample. In our experiments, although the sample still is n-type semiconductor, there are some holes in the crystal generated by plasma treatment. In this theory, a bound magnetic polarons (BMPs) could be formed after the introduction of p-type dopant N.

**Key words** post-treatment; ferromagnetism; doping

**CLC number** O472.3      **PACS** 75.70.Ak      **PACC** 7570A      **Document code** A

**DOI** 10.3788/fgxb20113204.0383