

文章编号: 1005-0523(2008)01-0133-03

氧化锌掺钴薄膜铁磁特性的研究

余萍

(华东交通大学 基础科学学院 江西南昌 330013)

摘要: 采用电子束反应蒸发法(REBE)生长钴掺杂的氧化锌($Zn_{1-x}Co_xO$, $x=0.1$)薄膜, 研究薄膜的铁磁特性. 对 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的磁特性测量结果表明: 薄膜具有室温(300 K)铁磁性; $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜, 无论外部磁场平行或垂直于薄膜平面, 其室温矫顽力均仅为6~7 G, 呈现典型的稀磁及磁各向同性特征; 而对于多晶 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜, 其室温矫顽力在200~370 G之间展示出显著的磁化各向异性特征; 同时讨论了薄膜的铁磁性起源及其各向异性机理.

关键词: 电子束反应蒸发技术; $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜; 铁磁特性

中图分类号: O481

文献标识码: A

自上世纪80年代末以来,对稀磁半导体(DMS)材料的研究引起了国内外学者的广泛关注并高度重视^[1-10]. 与非磁性半导体材料相比, DMS材料的显著特征是它同时具有可以调节的电子电荷和电子自旋二种自由度, 因此可以预期, 与传统半导体材料固有的光学、电学特性相结合的新型DMS材料的成功制备将造就出新型的磁光、磁电器件. 近年来, 国际上采用氧化锌作为基体材料进行过渡金属掺杂以实现其铁磁特性的研究相当活跃, 这是因为氧化锌具有带隙宽(室温下3.37 eV, 因而对可见光是透明的)、激子束缚能大(60 meV)等特点, 从而, 采用氧化锌基DMS材料所制造的磁光、磁电器件将同样具有对可见光透明等特点. 尽管人们对氧化锌材料的过渡金属掺杂进行了广泛研究, 但不同课题组的实验结果很不一致, 迄今没能得出一个明确的结论. 制备方法的不同, 甚至同种制备方法下工艺参数的不同也会导致薄膜磁特性的差异^[9]. 采用电子束反应蒸发法(REBE)在没有对载流子浓度进行刻意调制的条件下, 生长了具有室温铁磁性的钴离子掺杂的氧化锌($Zn_{1-x}Co_xO$)薄膜, 研究薄膜的铁磁特性.

1 实验方法

采用REBE技术生长钴掺杂的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.1$)薄膜. 蒸发源为多晶 $(ZnO)_{1-y}(Co_3O_4)_y$ (y 为质量百分比)陶瓷靶, 系用高纯度(99.99%)的氧化锌ZnO与四氧化三钴 Co_3O_4 粉末按一定的质量百分比(10% wt)均匀混合、压制, 并在600℃下烧结10小时而成. 衬底为经过抛光并清洗的、电阻率 $10\sim 30\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的硅Si(001)单晶片. 生长参数除了衬底温度 T_s 在250℃~500℃之间变化之外, 其余参数均保持恒定: 生长室本底气压为 1.0×10^{-2} Pa, 生长过程中充入的 O_2 的分压强为 2×10^{-2} Pa, 总气压控制在 6.0×10^{-2} Pa. 室温磁特性由Lake Shore 7407型振动样品磁场计(VSM)测量, 低温磁特性由PPMS-9型物理特性测量系统测量.

2 结果和讨论

(1) $T_s=250\ \text{℃}$, (2) $T_s=500\ \text{℃}$.

收稿日期: 2007-09-05

基金项目: 华东交通大学校立科研基金(06ZKJC05)

作者简介: 余萍(1978-), 女, 江西临川人, 助教, 硕士, 从事光电子材料制备与特性研究.

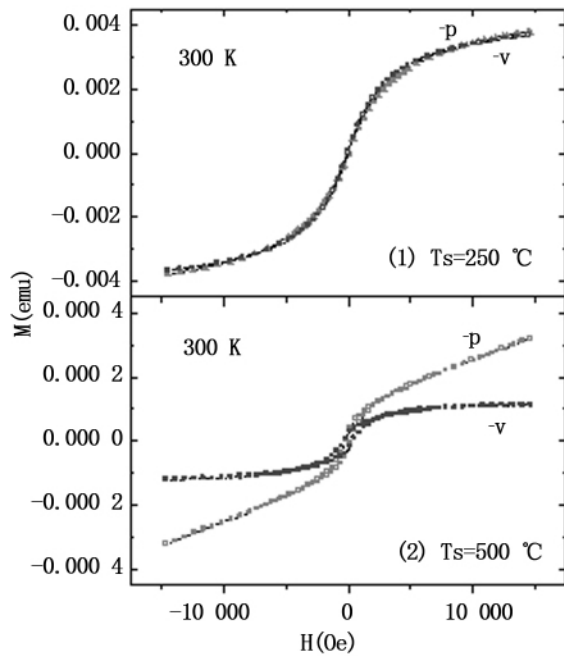


图1 不同衬底温度下生长的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.33$)

薄膜的室温磁滞回线 (M-H 回线) 比较

表1 250 °C 和 500 °C 衬底温度下生长得到的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.33$) 薄膜的 M-H 回线特性比较

生长温度 (T_s): °C	磁场方向	矫顽力 (H_c): G	饱和磁矩 (M_s): $\times 10^{-4}$ emu	剩磁 (M_r): $\times 10^{-6}$ emu
250(1#号样品)	-p	6.66	37.754	7.430
250(1#号样品)	-v	6.67	36.766	7.687
500(2#号样品)	-p	214.02	3.220	24.450
500(2#号样品)	-v	366.14	1.185	22.323

图1 相对应的在 250 °C 和 500 °C 温度下生长的 2 个 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜样品的室温磁滞回线 (M-H 回线, 已经扣除了 Si 衬底的本底信号影响), 由 VSM 测得. 其中“-p”表示回线测量时外加磁场方向与薄膜平面平行,“-v”表示外加磁场与薄膜平面垂直. 表1 列出的是与图1 中的 4 条 M-H 回线相关的磁学特性参数. 由图1 及表1 可见 250 °C 温度下生长的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜 (以下称之为 1 号样品), 它的 2 个不同磁场方向 (-p 和 -v) 测量得到的磁滞回线几乎是重合在一起的, 其矫顽力非常小 (为约 6 ~ 7 G), 但其饱和磁矩 (约为 3.7×10^{-3} emu) 相对于 500 °C 生长的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜 (以下称之为 2 号样品, 其饱和磁矩仅为约 $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}$ emu) 要大 12 倍以上. 相比之下 2#号样品的 2 个不同方向 (-p 和 -v) 的磁滞回线明显地相互分离, 其 -p 和 -v 方向上的矫顽力、饱和磁矩及剩磁等参数差异显著, 并且其 -p 和 -v 方向上的矫顽力 (分别为 214.02 G 和 366.14 G) 分别比 1#号样品的大 30 倍和 52 倍, 剩磁也是 1 号样品的 3 倍左右, 但其饱和

磁矩却比 1 号样品小 12 倍以上, 表现出明显的磁各向异性. 并且对于 2 号样品, 由图1 可见, 在外磁场与薄膜平面垂直情况下, 当外磁场 $H = 5000$ Oe 时就已经达到磁饱和.

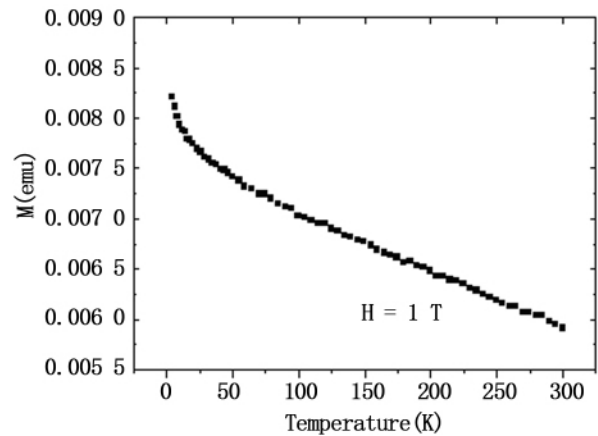


图2 250 °C 生长的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 M-T 曲线

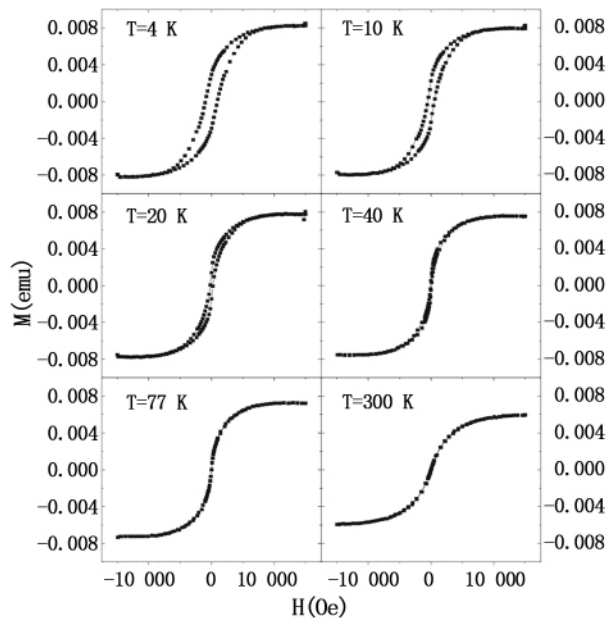


图3 250 °C 下生长的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜 (1 号样品) 在不同温度下的磁滞回线

对于在 250 °C 下生长的 1 号样品, 我们还在 PPMS-9 型物理特性测量系统上测量了 M-T 曲线及其在低温下的 M-H 回线, 如图2 和 3 所示. 测量时外加磁场为 1 T, 方向与薄膜平面平行. 由图3 可见, 在 4 ~ 40 K 温度范围内该样品的饱和磁化强度 M_s 随测量温度 T 的增大急剧减小, 在 40 ~ 300 K 范围内 M_s 的减小相对缓慢并趋于线性. 由于在 4 ~ 300 K 温度范围内没有检测到相变点, 因而可以推断, 该 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0.33$) 薄膜的居里温度在 300 K 以上. 另一方面, 随着测量温度从 4 K 逐步上升, 其矫顽力 H_c 也迅速减小, 在 4 K、10 K、20 K、40 K

时的 H_c 分别为 941 G、524 G、213 G、58 G; 当测量温度 ≥ 77 K 时, 其 H_c 已与室温下的 H_c 趋近一致 (6 ~ 7 G)。图 3 显示的是 1 号样品在 4 K、10 K、20 K、40 K、77 K 和 300 K 温度下的 $M-H$ 回线。

对于钴 Co 掺杂的氧化锌 ZnO 薄膜, 通常认为其铁磁有序态的形成有以下几种机理: 一种是所谓的双交换机制(铁磁性起源于局域 Co^{2+} 离子之间的双交换相互作用)^[5] 或载流子诱发铁磁性的 $sp-d$ 交换作用机制(即氧化锌基体材料的 sp 带电子与局域于 Co^{2+} 杂质离子周围的 Co^{2+} 的 3d 电子之间的交换耦合作用) 或者是这二种机制的共同作用^[11]; 另一种是由于形成 Co 团簇从而导致铁磁性的所谓“团簇机制”^[7, 12]。从上面的测试结果我们只能知道用 REBE 方法得到的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 具有室温铁磁性, 而且各实验小组关于铁磁性的起源仍存在争议, 因此关于铁磁性起源问题还有很多工作要做。

3 结论

采用 REBE 技术, 在没有对载流子浓度进行刻意调制的条件下生长了具有室温铁磁性的纤锌矿结构 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜。对不同温度下生长的薄膜室温下的磁特性测量表明, 温度高的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的铁磁特性表现出明显的磁各向异性特征, 即当外磁场平行和垂直于薄膜平面时测得的磁滞回线明显地相互分离, 其矫顽力、饱和磁化强度等磁学特性参量差异显著; 另一方面 $M-T$ 曲线及其在低温下的 $M-H$ 回线表明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜具有室温铁磁特性, 这使得其在电子器件中有很好的应用前景。

参考文献:

[1] Fazzio A, Caldas M J, Zunger A. Many - electron multiple

- effects in spectra of 3d impurities in heteropolar semiconductors [J]. Phys. Rev. B, 1984 (30): 3430 - 3044
- [2] Fiederling R, Keim M, Reuscher G *et al.* Injection and detection of a spin - polarized current in a light - emitting diode [J]. Nature, 1999 (402): 787
- [3] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductor ferromagnetism [J]. Science, 1998 (281): 951 - 956
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al.* Model description of ferromagnetism in Zinc - Blend Magnetic Semiconductor [J]. Science, 2000 (287): 1019 - 1022
- [5] Sato K, Yoshida H K. Ferromagnetism in a transition metal atom doped ZnO [J]. Phys. E, 2000 (10): 251 - 255
- [6] Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M *et al.* High throughput fabrication of transition - metal - doped epitaxial ZnO thin films: A series of Oxide - diluted Magnetic semiconductors and their properties [J]. Appl. Phys. Lett., 2001 (78): 3824 - 3826
- [7] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition - metal - doped ZnO films [J]. Appl. Phys. Lett., 2001 (79): 988 - 990
- [8] Jung S W, An S J, Yi G C *et al.* Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films [J]. Appl. Phys. Lett., (80): 4561 - 4563
- [9] Sharma P, Gupta A, Ovens F J, *et al.* Room temperature spintronic material - Mn - doped ZnO revisited [J]. J. Magn. Mater., 2004 (282): 115 - 121
- [10] Yin Z G, Chen N F, Chai C L *et al.* Structural and magnetic properties of insulating $Zn_{1-x}Co_xO$ [J]. J. Appl. Phys., 2004 (96): 5093 - 5096
- [11] Jalbout A F, Chen H, Whittenburg S L. Monte Carlo simulation on the indirect exchange interactions of Co - doped ZnO film [J]. Appl. Phys. Lett., 2002 (81): 2217 - 2219
- [12] Park J H, Kim M G, Jang H M *et al.* Co - metal clustering as the origin of ferromagnetism in Co - doped ZnO thin films [J]. Appl. Phys. Lett., 2004 (84): 1338 - 1340

Research of Ferromagnetic Property for $Zn_{1-x}Co_xO$ Thin Films

YU Ping

(School of Basic Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: ZnO doped Co thin films are grown by reactive electron beam evaporation (REBE), and the magnetic properties are investigated. The results show that thin films took on ferromagnetic properties with room temperature (above 300 K). $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films, when the exterior magnetic fields are parallel or vertical for the face of films, the room temperature coercive force are only 6 ~ 7 G, show the characters of diluted magnetic semiconductor (DMS) and isotropy. However, when the coercive force is 200 ~ 370 G, the films indicate anisotropy. The origin for ferromagnetic properties and the anisotropism mechanism are discussed here.

Key words: REBE; $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films; ferromagnetic property

(责任编辑: 刘棉玲)