

# 质子辐照对 Yb 掺杂 ZnO 稀磁半导体薄膜缺陷与磁性的影响

陈卫宾<sup>1,2</sup>, 刘学超<sup>1</sup>, 卓世异<sup>1</sup>, 柴 骏<sup>1,2</sup>, 施尔畏<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 采用电感耦合等离子体增强物理气相沉积法制备了 Yb 掺杂 ZnO 薄膜, 并采用不同剂量质子对薄膜进行了辐照实验, 重点采用 X 射线衍射、光电子能谱、正电子湮灭图谱和磁测量系统对  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜的缺陷和磁性能进行了研究。磁性测试结果表明:  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜经质子辐照后其饱和磁化强度随辐照剂量的增加逐渐增大, 当辐照剂量为  $6 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$  时, 其饱和磁化强度达到最大, 随着辐照剂量的进一步增加, 其饱和磁化强度反而变小。正电子湮灭图谱结果显示薄膜中主要存在锌空位相关的缺陷, 并且锌空位相关的缺陷随辐照剂量的变化与饱和磁化强度随辐照剂量的变化相一致。本研究从实验上揭示了在含有各种缺陷的 Yb 掺杂 ZnO 薄膜中, 锌空位缺陷是影响质子辐照  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜磁性的主要原因。

**关 键 词:** Yb 掺杂 ZnO, 质子辐照, 稀磁半导体, 铁磁性

中图分类号: O474 文献标识码: A

## Influence of Proton Irradiation on Defect and Magnetism of Yb-doped ZnO Diluted Magnetic Semiconductor Thin Films

CHEN Wei-Bin<sup>1,2</sup>, LIU Xue-Chao<sup>1</sup>, ZHUO Shi-Yi<sup>1</sup>, CHAI Jun<sup>1,2</sup>, SHI Er-Wei<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Yb-doped ZnO thin films were prepared by inductively coupled plasma enhanced physical vapor deposition method, the as-deposited  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  thin films were irradiated by proton with different doses. X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, positron annihilation spectroscopy, and magnetic property measurement were used to study the defect and ferromagnetism. The magnetic property measurement results indicate that the saturation magnetization of  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  thin films increases with the increment of irradiation doses, and reaches the maximum value at  $6 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ . With the further increase in irradiation doses, the saturation magnetization decreases. The positron annihilation measurement reveals that Zn vacancy-related defects dominate in proton irradiated  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  thin films. It is found that dependency of saturation magnetization on irradiation doses exhibits the same behavior with the amount of Zn vacancy-related defects on irradiation doses. It is experimentally demonstrated that the ferromagnetism of proton irradiated Yb-doped ZnO thin films is mainly influenced by Zn vacancy-related defects.

**Key words:** Yb-doped ZnO; proton irradiation; diluted magnetic semiconductor; ferromagnetism

收稿日期: 2017-08-30; 收到修改稿日期: 2017-12-16

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51602331); 国家重点研发计划项目(2016YFB0400401, 2017YFB0405700)

National Natural Science Foundation of China (51602331); National Key Research and Development Program of China (2016YFB0400401, 2017YFB0405700)

作者简介: 陈卫宾(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: chenweibin@student.sic.ac.cn

通讯作者: 刘学超, 研究员. E-mail: xcliu@mail.sic.ac.cn

自旋电子器件是一类可同时利用电子电荷属性和自旋属性的新型半导体器件。稀磁半导体材料作为自旋电子器件的理想材料近年来受到广泛关注<sup>[1]</sup>。以非磁性的半导体材料为基体,通过掺杂具有磁性的过渡金属或稀土金属是制备稀磁半导体材料的主要方法<sup>[2-4]</sup>。氧化锌(ZnO)的室温禁带宽度为 3.3 eV,激子结合能为 60 meV,是一种光电特性优异的直接带隙半导体材料,常被选作稀磁半导体的基体材料。人们已经对过渡金属掺杂 ZnO 稀磁半导体材料开展了广泛深入的研究,并在理论和实验方面取得了重要进展<sup>[5-6]</sup>。相比过渡金属掺杂 ZnO,稀土金属掺杂 ZnO 基稀磁半导体的研究相对较少。稀土金属比过渡金属的电子轨道更多,允许更多的未成对电子占据具有较大轨道角动量的 4f 电子层<sup>[7]</sup>,因此理论上通过掺杂稀土金属可以获得更为明显的铁磁性。与过渡金属掺杂 ZnO 体系类似,稀土金属掺杂 ZnO 体系中的主要缺陷如氧空位、锌空位和锌间隙等,对材料中电子的自旋极化发挥关键作用。Chen 等<sup>[8]</sup>在硅衬底上制备了 Er 掺杂 ZnO 薄膜,研究发现 Er 掺杂 ZnO 薄膜具有室温铁磁性,并提出锌空位和钪团簇对增强薄膜的铁磁性具有重要作用。Li 等<sup>[9]</sup>利用 ICP-PVD 法制备了具有室温铁磁性的 Yb 掺杂 ZnO 薄膜,研究表明缺陷周围的局域化电子和 Yb-4f 电子耦合产生长程铁磁有序。粒子辐照是一种可在材料内部引入缺陷并调控缺陷的有效技术手段,Werner 等<sup>[10]</sup>使用电子、质子对 Co 掺杂 ZnO 进行辐照,研究了辐照对过渡金属掺杂 ZnO 稀磁半导体的影响。目前对粒子辐照稀土金属掺杂 ZnO 基稀磁半导体的研究相对较少,辐照产生的缺陷对 ZnO 稀磁半导体磁性的影响有待深入研究。本工作以质子辐照 Yb 掺杂 ZnO 薄膜为研究对象,重点研究了质子辐照对薄膜结构、缺陷和磁学性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

采用电感耦合等离子体增强物理气相沉积法在蓝宝石(c-plane)衬底上制备  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜,制备薄膜的靶材采用固相反应烧结而成,以高纯 ZnO(99.99%)和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ (99.99%)粉体为原料,经配料、球磨、模压成型、等静压和烧结等过程制备了  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  陶瓷靶材。 $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜的制备过程如下:蓝宝石衬底片依次放入丙酮、酒精和去离子水中清洗 15 min,然后用  $\text{N}_2$  吹干,放入到薄膜制备腔室中。采用机械泵和分子泵组合将薄膜制备腔室真空度抽至  $10^{-4}$  Pa,衬底加热至 500℃并再

次将真空抽至  $10^{-4}$  Pa,然后以 30 sccm 的流量通入 Ar 气,调节挡板阀使腔室的气压维持在 1.2 Pa,最后开启射频电源,以 120 W 的功率溅射靶材 2.5 h。在中国科学院上海应用物理研究所进行质子辐照实验,质子辐照能量为 2.8 MeV,辐照剂量分别为:  $1 \times 10^{14}$ 、 $8 \times 10^{14}$ 、 $6 \times 10^{15}$ 、 $1 \times 10^{16}$  和  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>。

### 1.2 薄膜表征

采用 Veeco 公司生产的 Dimension Icon AFM 设备表征薄膜形貌。采用 X 射线衍射(XRD)表征 Yb 掺杂 ZnO 薄膜的结构,X 射线衍射仪型号为 Bruker-D2 PHASER,X 射线源为 Cu-K $\alpha$  (0.15406 nm)靶。采用 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ESCALAB 250 X 射线光电子能谱仪分析元素化学态,X 射线源为 Al-K $\alpha$  (1486.6 eV)。在中国科学技术大学正电子湮灭实验技术平台上测试正电子湮灭图谱,放射源为  $^{22}\text{Na}$ 。采用 Quantum Design 公司生产的 MPMS-XL-5 型磁学测量系统测试磁性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 质子辐照薄膜的磁性表征

图 1(a)为经不同剂量质子辐照后的  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜室温下磁化强度随磁场强度( $M-H$ )的变化曲线。从图中可见,质子辐照前后  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜的  $M-H$  曲线均具铁磁性特征,而经辐照后薄膜的磁化强度发生了明显的变化。图 1(b)给出了质子辐照的  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜饱和磁化强度随辐照剂量的变化关系,随着质子辐照剂量的增加,薄膜的饱和磁化强度逐渐增大,当质子辐照剂量为  $6 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>时,饱和磁化强度达到最大值;随着辐照剂量的进一步增加,薄膜的饱和磁化强度反而减小。从图 1(b)可知,质子辐照剂量对 Yb 掺杂 ZnO 稀磁半导体薄膜磁性的影响存在一个的阈值。

### 2.2 质子辐照对薄膜形貌的影响

为了分析辐照对薄膜形貌的影响,对不同剂量辐照后的薄膜进行原子力显微镜(AFM)测试,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,经较低剂量质子辐照( $< 1 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>)后,薄膜表面形貌(如图 2(b)~(e)所示)与辐照前(图 2(a))相比基本没有变化。当辐照剂量达到  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>时,可以看出薄膜的形貌发生了较为明显的变化,薄膜晶粒尺寸变小,表面粗糙度降低,如图 2(f)所示。Mishra 等<sup>[11]</sup>在研究 Ar 离子辐照 ZnO 薄膜时,也发现了类似的现象,并将其归因于辐照引起的热钉扎调节的晶粒再生长过程。

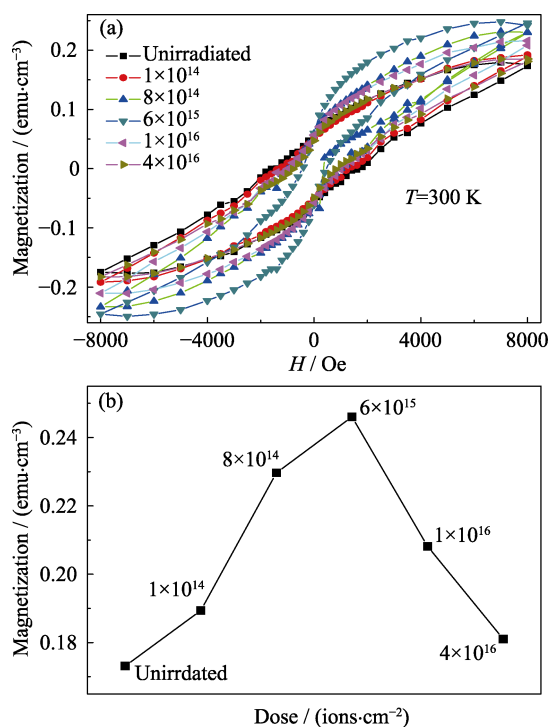


图 1 不同剂量质子辐照  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜的(a) $M$ - $H$ 曲线和(b)饱和磁化强度随质子辐照剂量的变化关系图 ( $\text{Oe} \approx 79.6 \text{ A/m}$ )

Fig. 1 (a)  $M$ - $H$  curves of  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  thin films after being irradiated by different proton doses and (b) saturation magnetization of  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  thin films after irradiation by different proton doses

### 2.3 质子辐照薄膜的结构分析

图 3 为经不同剂量质子辐照后  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜的 XRD 图谱, 与标准粉末衍射图谱(PDF#36-1451)

对比, 未辐照的薄膜以及所有被质子辐照后的薄膜均具有六方纤锌矿结构, 除  $\text{ZnO}(100)$ 和 $(002)$ 衍射峰外, 其余衍射峰均为蓝宝石衬底的衍射峰。从图 3 可以看出,  $\text{ZnO}(002)$ 衍射峰强度远远高于  $\text{ZnO}(100)$ , 所以薄膜具有明显的 $(002)$ 择优取向生长特性。在 XRD 衍射仪的检测范围内未发现 Yb 相关的氧化物或  $\text{YbZn}$  二元化合物的衍射峰, 可以初步判定 Yb 离子掺杂进入了  $\text{ZnO}$  晶格, 质子辐照并未改变  $\text{ZnO}$  薄膜的结构。利用 Scherrer 公式(公式 1)计算了  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜以及经质子辐照后薄膜的结晶质量变化情况:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

式中  $D$  为垂直于晶面方向的晶粒的大小,  $\lambda$  为 X 射线波长,  $B$  为相应晶面衍射峰的半高宽,  $\theta$  为相应晶面的衍射角。

从表 1 可以看出, 所有的  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜 $(002)$ 衍射峰与标准卡片的衍射峰位置  $2\theta=34.421^\circ$  相比均向低角度偏移, 由布拉格公式可知, 与未掺杂  $\text{ZnO}$  晶格相比, Yb 掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜的晶胞参数  $c$  变大, 这是由于 Yb 离子掺杂取代 Zn 离子进入  $\text{ZnO}$  晶格位引起了晶格膨胀(Yb 离子半径(0.0868 nm)略大于 Zn 离子半径(0.072 nm))。此外, 在高剂量质子 ( $1 \times 10^{16}$  和  $4 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ) 辐照作用下, 薄膜的晶粒略有变大, 可能是由于在高剂量的质子辐照下部分原子被活化发生了类似于高温退火的行为。

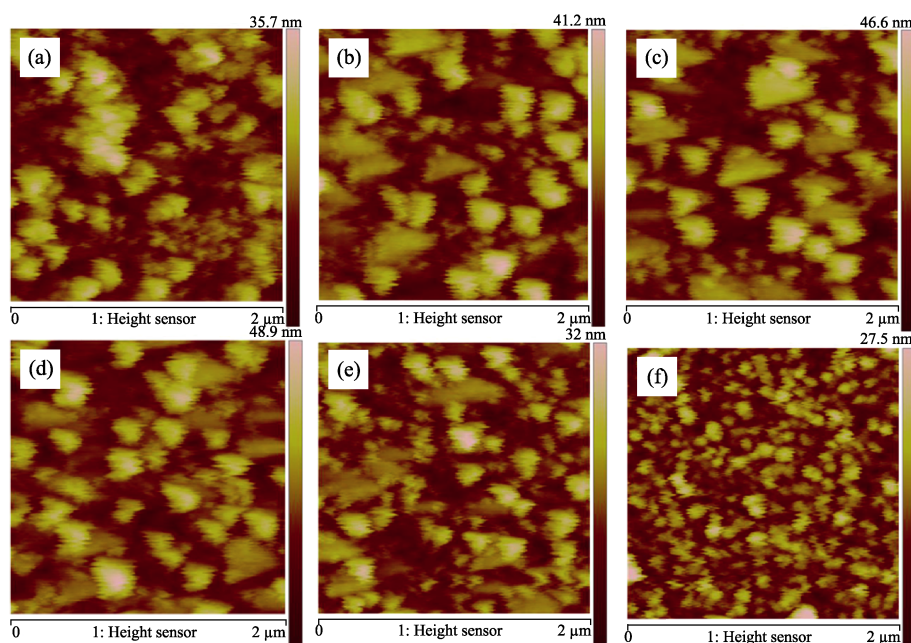


图 2 经不同辐照剂量辐照后的  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜 AFM 照片

Fig. 2 AFM images of  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  films after irradiated by different proton doses  
(a) Unirradiated; (b)  $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ ; (c)  $8 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ ; (d)  $6 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ ; (e)  $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ; (f)  $4 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$

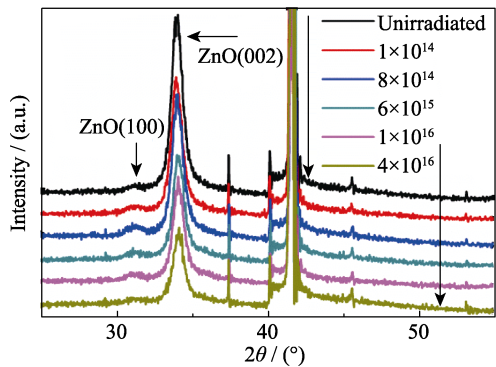


图 3 不同剂量质子辐照  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  thin films after irradiation by different proton doses

2.4 薄膜元素分析

为了研究薄膜中元素价态,对辐照剂量为  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 的薄膜进行了 XPS 测试,结果如图 4 所示。在 XPS 仪器的检测限范围内,除 Yb、Zn、O 以及测试引入的 C 元素外,并未探测到其它元素。位于 1022.16 和 1045.10 eV 的高强度峰分别对应于 Zn2p<sub>3/2</sub> 峰和 Zn2p<sub>1/2</sub> 峰,未发现金属 Zn 相关的峰(1021.50 eV)。图 4 插图为 Yb-4d 高分辨 XPS 图谱,在 180.0~210.0 eV 之间的四个峰均是 Yb<sup>3+</sup> 的峰位<sup>[12]</sup>,因此可以断定 Yb 掺杂 ZnO 薄膜中,Yb 离子是以+3 价存在的。

2.5 质子辐照对薄膜缺陷和磁性的影响

正电子湮没技术(Positron Annihilation Technique, PAT)是一种较新的核物理技术,它利用正电子在凝聚态物质中的湮没辐射带出物质内部的微观结构、电子动量分布及缺陷状态等信息,提供一种非破坏性研究材料结构和微观缺陷的方法。该技术已经进入固体物理、半导体物理和原子物理等诸多领域,特别是材料科学研究中,正电子对微观缺陷研究正发挥着日益重要的作用。首先分析质子辐照对 Yb 掺杂 ZnO 薄膜的缺陷影响,由于 ZnO 薄膜中 Yb 的掺杂浓度较低(1.5at%),假定在质子辐照的过程中,Yb 不影响质子、氧离子、锌离子的行为,利用 TRIM 程序模拟了质子辐照 ZnO 的过程,参数的选择参照文献[11]。模拟采用的 ZnO 理论密度为 4 g/cm<sup>3</sup>,氧、

锌原子位移临界能量分别为 41.4 和 18.5 eV<sup>[11]</sup>。计算结果显示在 ZnO 晶体中 100%的质子在距表面 1000 nm 范围处具有的能量仍然大于运动原子的终止能量,本实验中的 Yb 掺杂 ZnO 薄膜厚度约为 500 nm,质子最终会滞留在蓝宝石衬底中,因此可以排除经辐照后引入 H 相关缺陷的影响,此结果与文献[13]一致。

图 5(a)为未辐照和经不同剂量质子辐照的  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜正电子湮灭图谱,其中横坐标表示正电子的能量。通过多普勒(Doppor)展宽图谱可以分析材料中缺陷周围的电子动量信息,通常用参数  $S$  和参数  $W$  来描述,参数  $S$  反映的是正电子与低动量电子的湮没事件在所有湮没事件中所占的比例,参数  $W$  反映的是正电子与高动量电子的湮没事件在所有湮没事件中所占的比例。固体中的自由电子和价电子的动量都比芯电子的动量低,而缺陷处的价电子浓度比芯电子高,所以参数  $S$  的变化间接地反映缺陷数量和缺陷尺寸等方面的信息。正电子入射能量对应的平均注入深度  $\bar{z}$  (cm),可由式(2)计算<sup>[14]</sup>:

$$\bar{z} = 4.0 \times 10^{-6} E^{1.6} / \rho \tag{2}$$

其中  $\rho$  为样品密度(5.6 g/cm<sup>3</sup>),  $E$ (keV)为正电子入射能量。正电子在 ZnO 中的平均注入深度为 0~0.5 μm 时,对应的正电子束的能量变化在 0~14.2 keV。

从图 5(a)中可以看出,参数  $S$  随入射能量的升高逐渐降低,但在低能量部分和高能量部分参数  $S$  大小相差较大,这是由于正电子在低能入射时穿透深度很浅,热化后的部分正电子会扩散至表面,并在表面处湮灭,表面湮灭态呈现较大的参数  $S$  可归因于正电子捕获材料表面电子形成的电子偶素<sup>[15]</sup>。当入射能量足够高时,正电子入射深度变大,扩散到表面的概率大大降低,几乎所有的正电子会在薄膜材料内部湮灭,因此高能部分参数  $S$  的变化反映了被测样品内部缺陷信息。高能质子与 ZnO 中的原子发生碰撞后,形成的空位缺陷主要是锌空位( $V_{\text{Zn}}$ )和氧空位( $V_{\text{O}}$ ),根据有关文献报道<sup>[16-17]</sup>,  $V_{\text{O}}$  和  $V_{\text{Zn}}$  也可能是处于电离态的,其中  $V_{\text{O}}^{++}$ 带 2 个正电荷,  $V_{\text{O}}^{+}$ 带 1 个正电荷,  $V_{\text{O}}$ 不带电荷(电中性);  $V_{\text{Zn}}^{-}$ 带 2 个负电荷,  $V_{\text{Zn}}$ 带 1 个负电荷,  $V_{\text{Zn}}$ 不带电荷(电中性),

表 1 根据不同剂量质子辐照  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  薄膜的(002)衍射峰的计算参数  
Table 1 Calculated parameters according to (002) diffraction peak of  $\text{Zn}_{0.985}\text{Yb}_{0.015}\text{O}$  thin films after irradiation by different proton doses

Parameter/dose (ions/cm <sup>2</sup> )	0	$1 \times 10^{14}$	$8 \times 10^{14}$	$6 \times 10^{15}$	$1 \times 10^{16}$	$4 \times 10^{16}$
$2\theta/(\circ)$	34.222	34.104	34.163	34.163	34.241	34.300
$c/\text{nm}$	0.52360	0.52536	0.52448	0.52448	0.52332	0.52246
FWHM/ $(\circ)$	0.760	0.741	0.737	0.753	0.700	0.677
$D/\text{nm}$	109.37	112.14	112.76	110.37	118.75	122.80



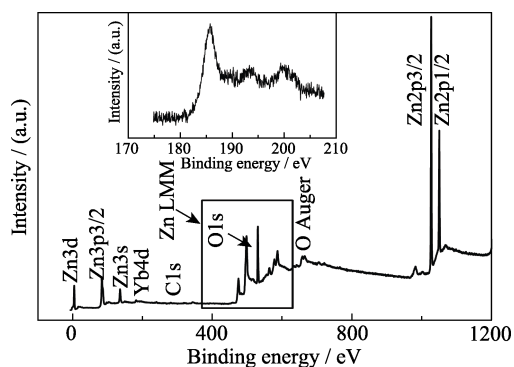
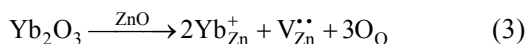


图4 经剂量为  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 的质子辐照后 Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectrum of Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O thin film after irradiation at a proton dose of  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> with the inset showing high-resolution XPS spectrum of Yb-4d

所以具有较大几率俘获正电子的是带负电荷电离态锌空位相关的缺陷。参数  $S$  在辐照后的变化, 反映了与锌空位相关缺陷的信息。锌空位缺陷的产生不仅与质子辐照有关, 而且当 Yb<sup>3+</sup> 占据晶格中 Zn 位时, 锌空位会按照缺陷反应式(3)随之产生, 在 Er 掺杂 ZnO 薄膜也出现了类似的报道<sup>[8]</sup>。



参数  $S$  的变化不仅与锌空位缺陷的数量有关, 而且与锌空位缺陷的尺寸大小有关, 即单空位、双空位和空位团簇, 目前采用正电子湮灭测试手段确定空位缺陷的尺寸大小仍然具有很大的困难。本研究将导致正电子湮灭的缺陷统称为锌空位相关 (V<sub>Zn</sub>-related) 缺陷, 它有可能是  $\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet\bullet}$ 、 $\text{V}_{\text{Zn}}^{\bullet}$ 、 $2\text{V}_{\text{Zn}}-\text{V}_\text{O}$  或者更大的带负电荷空位团簇。随着辐照剂量的增加, 参数  $S$  逐渐变大, 并且在剂量为  $6 \times 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> 时达到最大值, 随着辐照剂量进一步增加, 参数  $S$  反而减小, 图 5(b) 给出了当正电子能量为 14 keV 时参数  $S$  与薄膜辐照剂量的变化关系, 在正电子其他入射能量下参数  $S$  都表现出图 5(b) 的特性。从图 5(b) 可以看出, 参数  $S$  随辐照剂量的变化与薄膜饱和和磁化强度随辐照剂量的变化特性非常相似。图 5(c) 为经不同剂量质子辐照后的参数  $S$ - $W$  关联曲线, 由于每一种缺陷类型都有各自关联的参数  $S$  和  $W$ , 图中经不同剂量质子辐照样品的  $S$ - $W$  曲线基本没有变化, 表明样品中主要缺陷的种类未发生变化, 根据图 5(a), 参数  $S$  随辐照剂量的变化可知, 薄膜中的主要缺陷是锌空位相关缺陷<sup>[18-19]</sup>。参数  $S$  的这种变化是由于辐照剂量不超过一定的辐照剂量阈值时, 辐照剂量越大, 薄膜中产生的锌空位相关缺陷数量越多; 当辐照剂量超过一定辐照剂量阈值时, 薄膜在较高的辐照剂量作用下会发生类似于高温退火的行为,

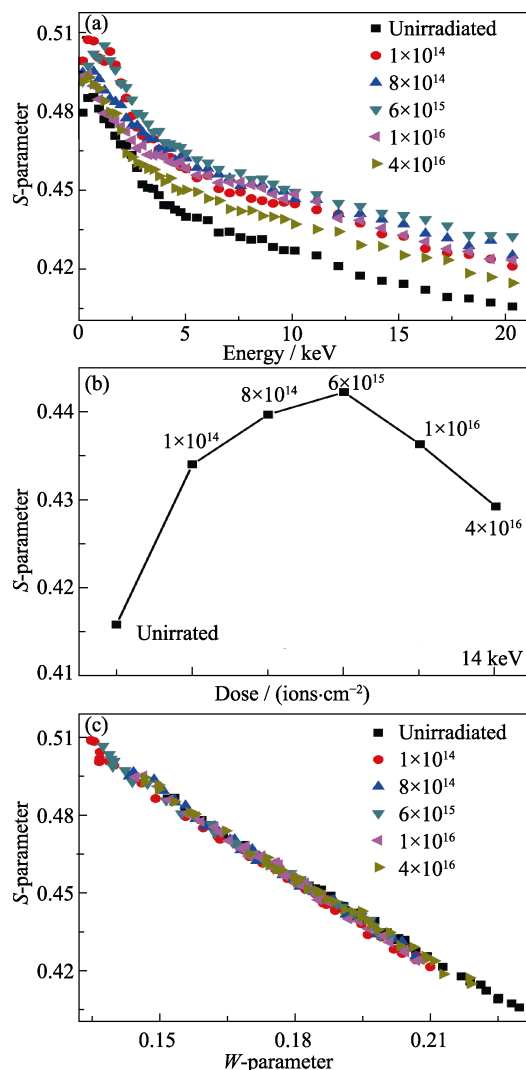


图5 不同剂量质子辐照 Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜(a)正电子湮灭图谱, (b)当正电子能量为 14 keV 时参数  $S$  与辐照剂量的关系以及(c) $S$ - $W$  关联曲线

Fig. 5 (a) Positron annihilation spectroscopy, (b) dependency of  $S$  parameter on the irradiation dose with the positron energy of 14 keV and (c)  $S$ - $W$  curves of Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O thin films after irradiation by different proton doses

缺陷发生合并形成尺寸更大的缺陷团簇, 或者缺陷发生补偿恢复。Chen 等<sup>[20]</sup>发现在 He 离子注入的 ZnO 经过 800℃ 以上退火后, 由于空位开始恢复, 缺陷数量降低, 参数  $S$  也降低。Zhou 等<sup>[21]</sup>同样发现在质子辐照的 SiC 单晶片, 参数  $S$  在不同的辐照剂量下出现类似的变化现象, 并且将这种变化现象归因于上述解释。

根据质子辐照后 Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜的磁性测试结果和正电子湮灭图谱结果可以看出, 薄膜饱和磁化强度随辐照剂量的变化趋势与正电子湮灭图谱中参数  $S$  随辐照剂量的变化相一致, 如图 1(b) 和图 5(b) 所示, 因此可以证实 Yb 掺杂 ZnO 薄膜中锌空位相关缺陷对体系中的铁磁交换有重要影响。对

于富含缺陷的 ZnO 稀磁半导体材料, 束缚磁极子理论 (Bound Magnetic Polaron, BMP) 是解释其磁性来源的模型之一。我们认为可以采用 BMP 模型解释 Yb 掺杂 ZnO 薄膜的铁磁性来源, 局域在锌空位相关缺陷周围的电子波函数与邻近的 Yb-4f 电子波函数发生交叠, 产生相互作用, 形成束缚磁极子, 这种作用在极化子半径内产生一个有效的磁场, 使得 Yb-4f 电子自旋沿着同一个方向, 虽然不同束缚磁极子的电子自旋方向不是一致的, 但是当两个相邻的束缚磁极子发生重叠时会产生相互作用, 使得电子自旋方向变为一致, Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜就会出现宏观的铁磁性。质子辐照 Yb 掺杂 ZnO 薄膜主要影响其中的锌空位相关的缺陷, 锌空位相关缺陷的变化导致薄膜的磁性变化。

### 3 结论

采用电感耦合等离子体增强物理气相沉积法制备了 Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜, 在质子辐照剂量分别为  $1 \times 10^{14}$ 、 $8 \times 10^{14}$ 、 $6 \times 10^{15}$ 、 $1 \times 10^{16}$  和  $4 \times 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> 时对薄膜进行辐照实验。正电子湮灭图谱结果表明 Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜中存在大量锌空位相关的缺陷, 磁性测试结果表明随着辐照剂量的增加, Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜饱和磁化强度逐渐增大, 当质子辐照剂量为  $6 \times 15$  ions/cm<sup>2</sup> 时饱和磁化强度达到最大值, 随着辐照剂量进一步增加, 饱和磁化强度开始减小。Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜经质子辐照的饱和磁化强度随辐照剂量的变化规律和辐照产生的锌空位相关缺陷的数量随辐照剂量的变化规律相一致。本研究揭示了在富含各种缺陷的 Yb 掺杂 ZnO 薄膜中, 锌空位相关的缺陷是影响 Zn<sub>0.985</sub>Yb<sub>0.015</sub>O 薄膜中铁磁性的主要原因。

### 参考文献:

- [1] GUPTA S, FENWICK W E, MELTON A, *et al.* MOVPE growth of transition-metal-doped GaN and ZnO for spintronic applications. *Journal of Crystal Growth*, 2008, **310**(23): 5032–5038.
- [2] XIONG Z, LIU X C, ZHUO S Y, *et al.* Influence of Ga doping on the Cr valence state and ferromagnetism in Cr: ZnO films. *Applied Physics Letters*, 2013, **102**(2): 022414–1–4.
- [3] VENKATESH S, FRANKLIN J B, RYAN M P, *et al.* Defect-band mediated ferromagnetism in Gd-doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(1): 013913–1–5.
- [4] FUKUMURA T, JIN Z, KAWASAKI M, *et al.* Magnetic properties of Mn-doped ZnO. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(7): 958–960.
- [5] LIU X C, SHI E W, ZHANG H W, *et al.* Recent progress in developing ZnO-based thin films of diluted magnetic semiconductors. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(3): 513–520.
- [6] DAI J F, MENG C C, LI Q. First-principles study on the magnetism of Mn and Co codoped ZnO. *Physica B-Condensed Matter*, 2013, **409**: 5–9.
- [7] MA X. The magnetic properties of Gd doped ZnO nanowires. *Thin Solid Films*, 2012, **520**(17): 5752–5755.
- [8] CHEN H M, LIU X C, ZHUO S Y, *et al.* Zinc vacancy and erbium cluster jointly promote ferromagnetism in erbium-doped ZnO thin film. *AIP Advances*, 2014, **4**(4): 047121–1–7.
- [9] LI F, LIU X C, ZHOU R W, *et al.* Strong correlation between oxygen vacancy and ferromagnetism in Yb-doped ZnO thin films. *Journal of Applied Physics*, 2014, **116**(24): 243910–1–6.
- [10] WERNER Z, GOSK J, TWARDOWSKI A, *et al.* A comparison of the magnetic properties of radiation damaged or Co implanted ZnO single crystals. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, **358**: 174–178.
- [11] MISHRA D K, MOHAPATRA J, MAHATO B, *et al.* Effect of 1.2 MeV argon ions irradiation on magnetic properties of ZnO. *Applied Surface Science*, 2013, **282**: 954–959.
- [12] WANG H M, SIMMONDS M C, RODENBURG J M. Manufacturing of YbAG coatings and crystallisation of the pure and Li<sub>2</sub>O-doped Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system by a modified Sol-Gel method. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **77**(3): 802–807.
- [13] AURET F D, GOODMAN S A, HAYES M, *et al.* Electrical characterization of 1.8 MeV proton-bombarded ZnO. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(19): 3074–3076.
- [14] GU Q L, CHEUNG C K, LING C C, *et al.* Au/n-ZnO rectifying contact fabricated with hydrogen peroxide pretreatment. *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**(9): 093706–1–8.
- [15] ZHANG B Y, YAO B, LI Y F, *et al.* Evidence of cation vacancy induced room temperature ferromagnetism in Li-N codoped ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(18): 182503–1–3.
- [16] KOHAN A F, CEDER G, MORGAN D, *et al.* First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 2000, **61**(22): 15019–15027.
- [17] NING S, ZHAN P, WANG W P, *et al.* Defect characterization and magnetic properties in undoped ZnO thin film annealed in a strong magnetic field. *Chinese Physics B*, 2014, **23**(12): 127503–1–6.
- [18] CHEN Z Q, WANG S J, MAEKAWA M, *et al.* Thermal evolution of defects in as-grown and electron-irradiated ZnO studied by positron annihilation. *Physical Review B*, 2007, **75**(24): 245206–1–9.
- [19] LISZKAY L, CORBEL C, BAROUX L, *et al.* Positron trapping at divacancies in thin polycrystalline CdTe films deposited on glass. *Applied Physics Letters*, 1994, **64**(11): 1380–1382.
- [20] CHEN Z Q, ATSUKO K. Vacancy-type defects induced by He-implantation in ZnO studied by a slow positron beam. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(8): 4353–4357.
- [21] ZHOU R W, LIU X C, WANG H J, *et al.* Ferromagnetism in proton irradiated 4H-SiC single crystal. *AIP Advances*, 2015, **5**(4): 047146–1–6.