

Co 掺杂 ZnO 薄膜的局域结构和 电荷转移特性研究*

刘学超^{1)†} 陈之战^{1)†} 施尔畏¹⁾ 严成锋¹⁾ 黄 维^{1)‡}
宋力昕¹⁾ 周克瑾³⁾ 崔明启³⁾ 贺 博⁴⁾ 韦世强⁴⁾

1) 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

3) 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

4) 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2008 年 4 月 17 日收到, 2008 年 6 月 19 日收到修改稿)

采用磁束缚电感耦合等离子体溅射沉积法在不同的氧气分压下制备了 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 和 $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$ 薄膜. 利用 X 射线吸收精细结构技术对薄膜 O-K, Co-K 和 Co-L 边进行了局域结构研究, 结果表明: Co^{2+} 取代了四配位晶体场中的 Zn^{2+} 而未改变 ZnO 的六方纤锌矿结构, 高真空条件下制备的薄膜具有较多的氧空位缺陷. 利用共振非弹性 X 射线散射研究了薄膜 Co-L 和 O-K 边电荷转移情况, 结果表明 $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$ 薄膜中 Co-3d 与传导电子之间的电荷转移强度明显强于 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜, 在较低氧气分压下制备的 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ 薄膜的电荷转移强度强于高氧气分压下制备的薄膜.

关键词: Co 掺杂 ZnO, 稀磁半导体, X 射线吸收精细结构, 共振非弹性 X 射线散射

PACC: 7280E, 6110, 7870D

1. 引 言

近几年来, 随着自旋电子学的发展, 稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMSs) 受到广泛的关注. DMSs 材料一般是在非磁性化合物半导体中通过掺杂引入部分磁性过渡金属 (TM) 或稀土金属离子所形成的一类新型功能材料. 由于磁性离子的局域电子和半导体导带中载流子之间的相互作用, 使得 DMSs 具有新颖的磁光和磁电性能. DMSs 能将磁性的效能和半导体的功能相结合, 在自旋电子器件领域具有广泛的应用, 已成为新材料研究的热点之一^[1-4]. ZnO 是一种常见的宽禁带化合物半导体, 具有优良的综合特性和广泛应用. 由于 TM 和 Zn 位于化学元素周期表中的同一周期, 从掺杂角度考虑更容易实现 TM 在 ZnO 中的掺杂. Dietl^[5] 和 Sato^[6] 等人从理论上预测 TM 掺杂 ZnO 可以实现居里温度高于

室温的铁磁性, 激发了人们的研究兴趣, 其中 Co 掺杂 ZnO 是研究最多的体系^[7-9]. 该体系存在的主要问题是铁磁性来源和产生机理还没有统一的认识. 在磁性来源方面, 一部分研究认为 Co 掺杂 ZnO 并不能获得室温以上的铁磁性, 另一部分研究表明可以获得室温以上的铁磁性^[10, 11]. 对于具有铁磁性的 Co 掺杂 ZnO, 也有实验证明铁磁性来源于少量的、具有铁磁性第二相引起, 如 Co 团簇^[12]. 因此, 在澄清 DMSs 的磁性来源方面, 有必要深入研究 Co 在 ZnO 中的掺杂机理, Co 是倾向形成晶格替代位置、间隙位置还是形成第二相. 基于同步辐射的 X 射线吸收精细结构 (XAFS) 技术是研究材料微结构的强有力手段, XAFS 可以用于研究特定原子的局域结构信息, 尤其适用于稀释掺杂材料, 它被称为材料领域的“指纹识别”技术^[13, 14]. 在磁性机理方面, 人们对掺入的磁性离子通过何种方式实现铁磁交换一直没有统一认识, 代表性的理论有载流子调节的双交换理

* 国家自然科学基金 (批准号 50702071 和 50772122) 和教育部创新计划同步辐射研究生创新基金 (批准号 20080111S) 资助的课题.

† E-mail: lzxchen@mail.sic.ac.cn

论和磁极子理论. Sato^[6]采用第一性原理计算详细研究了 ZnO:TM 体系的电子结构,并提出了载流子调节的双交换理论,该理论基于磁性离子和电子产生直接的交换,即电子可以“跳跃”到磁性离子的 d 轨道上,相邻磁性离子的铁磁交换通过电子调节. Coey 等人^[15]针对氧化物稀磁半导体提出了束缚磁极子 (bound magnetic polaron, BMP) 理论. BMP 理论认为半导体材料中的杂质能级 (缺陷、施主、受主能级) 形成相互独立的束缚极子,在一定的范围内束缚极子与掺入的磁性离子发生交换作用形成束缚磁极子. 共振非弹性 X 射线散射 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) 是一种基于同步辐射的新型技术,它通过探测依赖于入射 X 射线能量的共振退激发射,来获得材料的电子结构信息. RIXS 是二次光子过程,能够提供比 X 射线吸收谱 (XAS) 和光电子能谱 (XPS) 更多的信息^[16]. 因此, RIXS 可应用于 C, N 和 O 元素的 K 边,以及 3d 过渡金属的 L 边,前者可研究宽带半导体或者化学分子材料的价带结构,后者可研究强关联体系的电子库仑相互作用以及电子与配位体的相互作用,特别是对 3d 过渡金属强关联体系,通过激发 2p 电子到 3d 空带后探测 3d 态退激发回 2p 空穴的光子过程可用来研究局域的 d—d 电子跃迁以及非局域的配位体到中心离子的电荷转移 (charge transfer, CT). d—d 电子跃迁和 CT 对于理解巨磁阻材料和稀磁半导体的自旋轨道和电荷转移等特性非常有用,有助于深入理解稀磁半导体磁性来源和机理^[17].

本文利用 XAFS 技术研究了 Co 掺杂 ZnO 薄膜中 Co 原子的局域结构,定性地分析了 Co 的价态和所处的环境与位置. 采用 RIXS 对 Co 掺杂 ZnO 薄膜的电子结构进行了研究,得到了 RIXS 谱中两类非弹性峰 d—d 电子跃迁和 CT,这对理解 Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体的磁性机理很有帮助.

2. 实 验

Co 掺杂 ZnO 薄膜采用磁束缚电感耦合等离子体溅射沉积系统制备,系统的本底真空为 1×10^{-4} Pa,采用高纯 (99.999%) 氩气 (或氩气和氧气的混合气体) 作为工作气体,在氩气气氛下制备了 $Zn_{0.95}Co_{0.05}$ (ZCO1) 和 $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}$ (ZCAO1) 薄膜,此时的氧气分压近似为零;在氩气和氧气混合气氛下制备了 $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$ (ZCO2) 和 $Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O$

(ZCAO2) 薄膜,此时的氧气分压为 5 Pa. 掺入 Al 是为了提高薄膜中的电子浓度,以针对性研究 Co-3d 电子与载流子之间的相互作用,在高真空和氧气气氛下分别沉积薄膜是为了研究薄膜中氧空位缺陷的作用. 薄膜制备过程中溅射的射频功率为 200 W,磁束束缚螺旋线圈的功率为 40 W,电磁体束缚电流为 0.5 A,溅射时间为 2 h,薄膜厚度为 $\sim 1.5 \mu\text{m}$. Co-K 边 XAFS 实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7c 光束线上完成,采用七路荧光固体探测器在 Ar/N₂ 混合气体的电离室里测试. O-K 边和 Co-L 边 XAS 以及 RIXS 实验在日本 Photon Factory 同步辐射实验室的 BL-2C 光束线上完成. XAS 吸收谱在全电子模式下通过测量样品的漏电流获得. RIXS 采用高分辨的掠入射光栅谱仪,通过光栅收集样品发射出的荧光,然后经单色器分辨,最后由灵敏探测器获得测试信号. 在 XAS 和 RIXS 测试中,束线的入、出射狭缝均为 $100 \mu\text{m}$,对应单色器的分辨率好于 0.1 eV. 在 RIXS 测试中,为了减弱自吸收效应,入射光子的角度固定为 25° ,发射光子的角度与入射光子的角度固定为 90° . 为提高光子接受效率,谱仪置于非偏振模式,即发射光子的极化方向和入射光子的极化方向垂直,吸收谱由 Au 的 4f PES 进行标定.

3. 结果与讨论

我们采用常规的测试研究了薄膜的物相和磁性, X 射线衍射表明上述薄膜都为单一物相并且表现出良好的 C 轴取向生长特点, ZCO1, ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜都表现出室温以上的铁磁性, ZCO2 表现为顺磁性^[18].

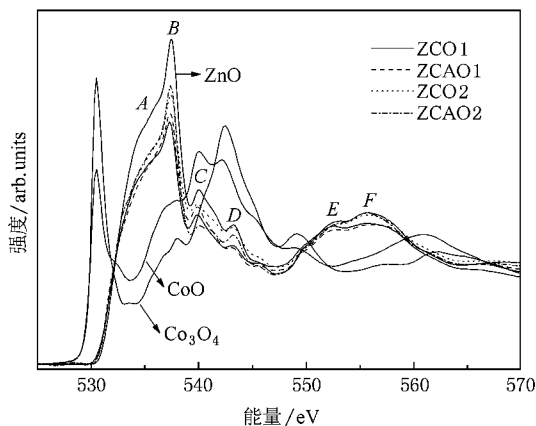


图1 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 样品的 O-K 边 XAS 谱

图 1 为 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 样品的 O-K 边 XAS 图谱, CoO, Co₃O₄ 和未掺杂的 ZnO 也显示在其中. 图中标出了 528—570 eV 范围内的吸收峰 (A—F), 其中处于 530—539 eV 范围内的 A 和 B 峰主要是由于 O-1s 到 O-2p 与 Zn-4s 杂化态的电子跃迁; 539—550 eV 范围内的 C 和 D 峰是由于 O-1s 到 O-2p 与 Zn-4p 杂化态的电子跃迁; 大于 550 eV 范围内的 E 和 F 峰是由于 O-2p 与 Zn-4d 之间的电子跃迁^[19]. 从图谱中可以看出, 掺杂的 ZnO 薄膜的各峰

位置和峰形与 CoO 和 Co₃O₄ 的特征峰表现出很大的差异, 这主要是由于氧原子所处的化学结构环境不同造成的, 而与 ZnO 的峰位和峰形基本一致. 除了 A 峰的强度降低之外, 其余各峰的强度变化不明显. A 峰强度的降低说明了 O-1s 到 O-2p 与 Zn-4s 杂化轨道的电子跃迁降低, 这是由于 Co 的掺入降低了 O-2p 与 Zn-4s 杂化, 产生了 O-1s 到 O-2p 与 Co-4s 杂化轨道的电子跃迁^[20]. O-K 边 XAS 结果表明在 ZnO 中掺入 Co 或 Al 并未改变 ZnO 的六方纤锌矿结构.

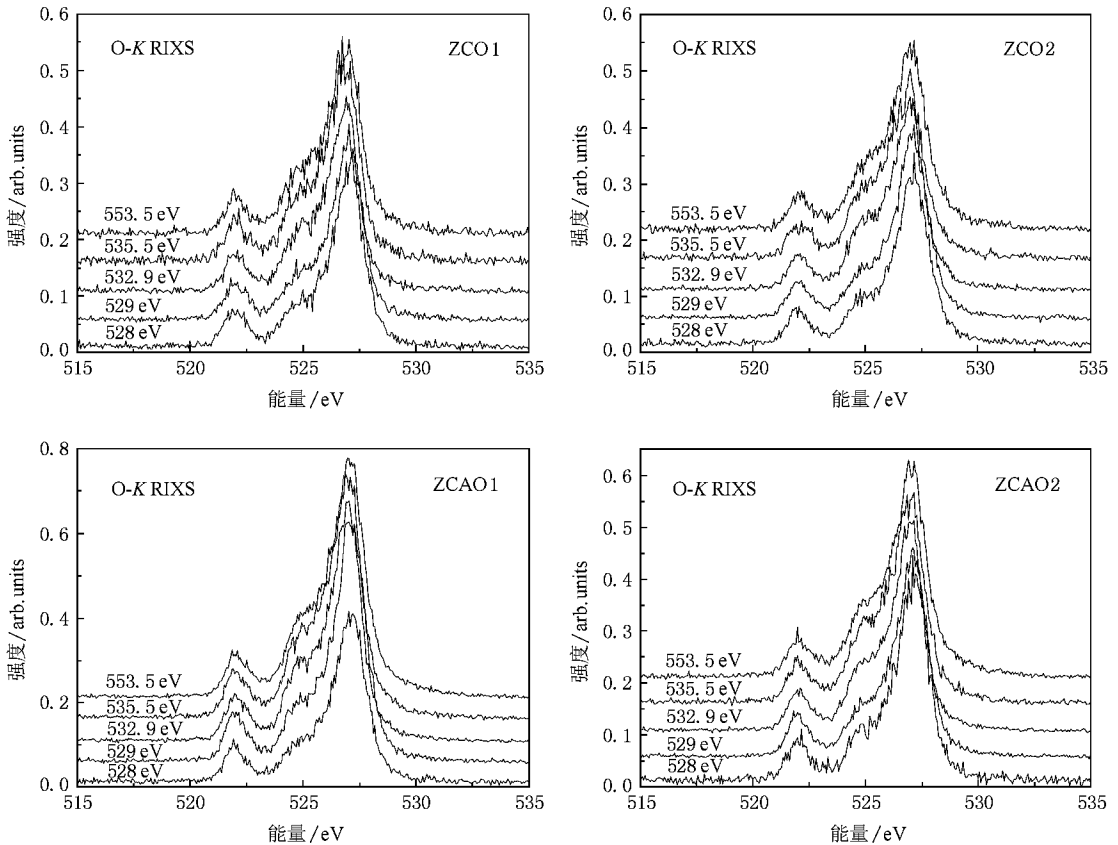


图 2 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜在不同激发能量下的 O-K 边 RIXS 谱

图 2 为 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜在不同激发能量下的 O-K 边 RIXS 谱. 从图中可以看出每个样品都有三个明显的特征发射峰, 一个峰位于 ~ 527 eV, 它对应 O-2p 与 Zn-4p 之间的电子跃迁; 一个峰位于 ~ 525 eV, 它对应于 O-2p 与 Zn-4s 的电子跃迁; 还有一个发射峰位于 ~ 522 eV, 它对应于 O-2p 与 Zn-3d 之间的电子跃迁. 从 O-K 边 RIXS 谱可以看出, 四个薄膜在不同能量激发下的发射谱没有明显差别, 也没有观测到 O-2p 与 Co-3d 之间的电荷转移信息.

图 3(a) 为 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜的

Co-K 边 X 射线近边吸收结构图谱 (XANES). 其中, ZnO, Co, CoO 和 Co₃O₄ 标样的图谱也显示在其中. ZnO 的 XANES 是测试的 Zn-K 边, 并平移到 Co-K 边的位置. 从 Co 掺杂 ZnO 薄膜的 Co-K 边的吸收位置可以看出上述薄膜的吸收边都在同一位置 ~ 7712 eV, 相比 Co₃O₄ 的吸收边 (~ 7714 eV) 略微向低能侧移动, 相比于 Co 的吸收边 (~ 7709 eV) 略微向高能侧移动, 与 CoO (~ 7712 eV) 的吸收边位置基本一致. 一般来说, 某元素的吸收边位置是由该元素的价态所决定, 价态越高, 吸收边位置越向高能侧偏移, 反之则向低能侧偏移. XANES 图谱表明 ZCO1,

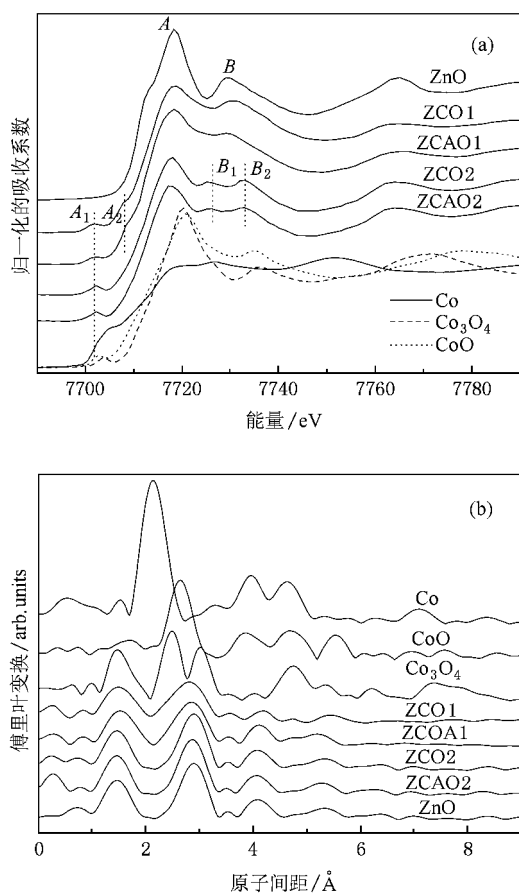


图3 (a) ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜的 Co-K 边 XAFS 谱; (b) 实空间的径向结构函数图谱

ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜中的 Co 为 +2 价. 此外, 在图谱中我们标出了两个主吸收峰 A 和 B. A 峰是由 Co 的 $1s-4p$ 跃迁形成的, 因为 Co-4p 轨道是未占据的, 所以出现强吸收. 此外, 在 XANES 图谱中可以发现在 A 吸收峰的低能侧出现了 A_1 弱的吸收特征峰, 对于 CoO 和 Co_3O_4 这是由于 Co 的 $1s-3d$ 电子跃迁所致, 这种跃迁在过渡金属族化合物中比较常见. 金属 Co 的 A_1 特征峰的强度和位置有所不同, 这是由 Co 的 $1s-4s$ 跃迁所至, 这在金属或合金中比较常见^[21]. 与 CoO, Co_3O_4 相比, Co 掺杂 ZnO 薄膜样品的 A_1 峰的强度增加, 位置也略有偏移, 上述变化是由于 Co-1s 电子到 Co-3d 与 O-2p 杂化轨道的跃迁, 上述杂化轨道形成四面体晶格场, 结构对称性降低, 使得 A_1 位置和强度发生变化. 此外, ZCO1 和 ZCAO1 样品 XANES 谱的跳边附近出现了卫星峰 A_2 , ZCO2 和 ZCAO2 的 B 峰是两个分裂明显的 B_1 和 B_2 峰, 上述 A_2 峰的出现和 B 峰的变化是由于薄膜样品中存在较多的氧空位缺陷所致. Hsu^[22] 在研究

Co 掺杂 ZnO 薄膜时发现, 在高真空条件下制备薄膜的主要缺陷是氧空位. 随着氧气分压的提高, 氧空位缺陷可以得到补偿. Shi 等人^[23] 从理论和实验两方面研究了氧空位对 Co 掺杂 ZnO 薄膜 Co-K 边 XANES 的影响. 结果表明, 在 Zn-Co-O 体系引入氧空位时 XANES 计算谱与低氧气分压制备薄膜的 XANES 实验谱基本一致, 作者也同样得出薄膜制备过程中的氧气分压对 Co 掺杂 ZnO 薄膜中的氧空位缺陷有很大影响. 在我们的实验中, ZCO1 和 ZCAO1 薄膜是在高真空条件下沉积, 此时氧空位缺陷很容易形成, 氧空位的存在破坏了 Co-O 四面体的对称性, 从而破坏了 p 轨道的简并, 引起向能量不同的 p 轨道跃迁, 导致了 A_2 峰的出现和 B 峰变化. 图 3(b) 是薄膜样品和各标样的 Co-K 边在实空间的径向结构函数 (RDF) 图谱. ZnO 有两个位于 1.45 \AA 和 2.88 \AA 的最强峰, 分别对应于 Zn 的第一配位层 (Zn-O) 和第二配位层 (Zn-Zn); Co 掺杂 ZnO 薄膜在相同的位置也有两个最强峰, 分别位于 1.44 \AA 和 2.80 \AA , 第一个峰对应于 Co 近邻配位壳层 (Co-O), 第二峰对应于 Co 次近邻配位壳层 (Co-Zn). ZCO1 和 ZCAO1 样品的 Co-Zn 键长略小于未掺杂 ZnO, 这可能是由于 Co^{2+} 和 Al^{3+} 取代了 ZnO 晶格位置上的 Zn^{2+} 造成晶格畸变所致, 因为 Co^{2+} (0.58 \AA) 和 Al^{3+} (0.39 \AA) 的离子半径均小于 Zn^{2+} 的离子半径 (0.60 \AA)^[24]. 此外, 上述体系的氧空位等缺陷也会造成 Co-O 和 Co-Zn 键长的缩小. ZCO2 和 ZCAO2 的 Co-O 和 Co-Zn 峰的位置和强度更接近 ZnO. 上述四样品的 RDF 图谱与 Co, CoO 和 Co_3O_4 在峰的位置和强度上完全不同, 说明 Co 所处的化学环境与金属 Co, CoO 和 Co_3O_4 中的 Co 完全不同, 而与 ZnO 中的 Zn^{2+} 相同.

图 4 为 ZCO1, ZCO2, ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜的 Co-L 边 XAS 图谱, 其中 Co, CoO 和 Co_3O_4 的 XAS 图谱也标在其中. Co-L 边 XAS 谱的吸收峰的位置和峰形取决于 Co 的电子结构, 可以给出 Co 离子的价态和电子结构等信息. 从图谱中可以看出 Co-2p 轨道吸收峰分为 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$, 分别位于 778.1 eV 和 793.6 eV , 位于 778.1 eV 处的 Co- $2p_{3/2}$ 卫星峰则是由于自旋轨道分裂所造成的 Co-2p 与 Co-3d 轨道之间的电子跃迁, 吸收光谱是由 Co- $2p_{3/2}$ 和 Co- $2p_{1/2}$ 轨道上的电子激发至 Co-3d 空轨道, 由此两部分构成了 Co-L 边吸收谱. 除此之外, ZCO1, ZCAO1 和 ZCAO2 在 784 eV 附近有一个卫星峰, 一般来说这是由于 Co-3d 中电荷转移引起的, 这在过渡金属 3d 电子体

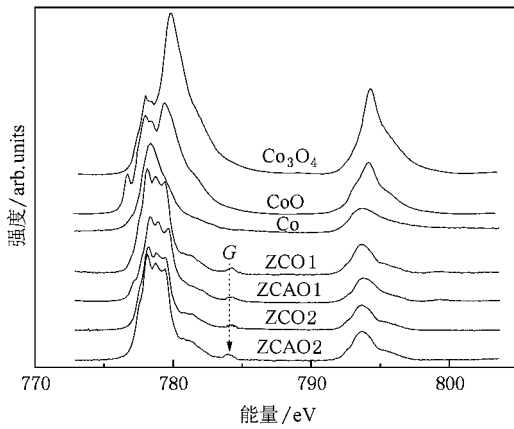


图4 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜的 Co-L 边吸收谱

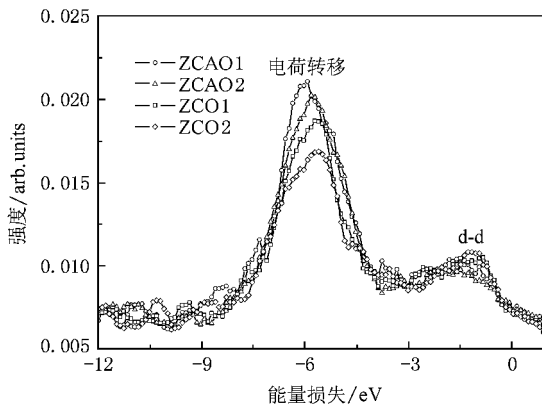


图5 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜的 Co-L 边 RIXS 谱

系比较常见^[16]. 图 5 为 ZCO1, ZCO2, ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜 Co-L 边 RIXS 谱, 激发能量选择在 Co-L 边吸收谱的伴峰处, 如图 4 中用箭头 G 所示. 图中标出的 -1 eV 处的电荷转移为 Co^{2+} 的 d-d 电子转移, -5 eV 处的峰为配位体到 Co^{2+} -3d 轨道的电荷转移. 配位体与 Co-3d 轨道之间电荷转移的电子由配位体提供. ZCO1 样品中的氧空位缺陷可以提供电子. ZCAO1 的电子则是由于 Al^{3+} 取代 Zn^{2+} 所形成的施主缺陷 (Al_{Zn}^+) 和氧空位缺陷提供, 这可由薄膜的半导体性能测试间接证明. 表 1 给出了薄膜样品的霍尔测试结果, 可以看出 ZCO1 样品的电阻率为 $2.15 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 明显低于 ZCO2 样品的电阻率 ($2.06 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$). ZCO1 的载流子 (电子) 为 $4.85 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 远大于 ZCO2 的电子浓度 ($3.42 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$). 掺入 Al 之后, 薄膜的电阻率和电子浓度变化更大, ZCAO1 的电阻率和电子浓度分别为 $5.92 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $4.02 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, ZCAO2 的电阻率和电子浓度分别

为 $3.42 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $5.59 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$.

表1 ZCO1 ZCO2 ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜的霍尔测试结果

薄膜样品	电阻率 $/\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度 $/\text{cm}^{-3}$	导电类型 (n/p)	迁移率 $/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$
ZCO1	2.15×10^{-2}	4.85×10^{19}	n	7.62
ZCO2	2.06×10^4	3.42×10^{14}	n	3.67
ZCAO1	5.92×10^{-4}	4.02×10^{20}	n	4.78
ZCAO2	3.42×10^{-2}	5.59×10^{19}	n	4.25

由图 5 可以看出配位体和 Co^{2+} -3d 之间的电荷转移, ZCAO1 和 ZCAO2 的强度明显强于 ZCO1 和 ZCO2, 而且电子发生转移所需的能量较低, 这说明 Co^{2+} -3d 电子与传导电子之间的相互作用比较强, 霍尔测试结果也说明了薄膜中具有较高的电子浓度. 对于 ZCO1 和 ZCO2 薄膜样品, 在氧气分压较大时制备的 ZCO2 电荷转移强度最弱, 但此时的 Co^{2+} 之间的 d-d 交换作用最强, RIXS 结果说明 ZCO2 中 Co^{2+} -3d 电子与传导电子之间的相互作用比另外三个样品弱, 霍尔测试也表明 ZCO2 薄膜中的电子浓度也低于其他三个样品. 磁性测试表明 ZCO1, ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜都表现出室温以上的铁磁性, ZCO2 表现为顺磁性. 结合 RIXS 和霍尔测试测试结果我们可以发现, 具有铁磁性的薄膜中 Co^{2+} -3d 电子与传导电子之间的相互作用明显强于不具有铁磁性的薄膜, 这对理解 DMSs 材料的磁性来源和机理很有帮助. 对于 III-V 族 DMSs 半导体, 掺入的磁性离子不仅充当磁矩的供体, 而且作为受主能给半导体提供载流子, 载流子对稀磁半导体中的磁性调节起到了非常重要的作用. 对于 II-VI 族 DMSs 半导体, 掺入的磁性离子只充当了磁矩的供体, 其铁磁性的调节还需要额外的载流子供体. ZnO 中的氧空位缺陷或通过施主掺杂形成的缺陷 (Al_{Zn}^+) 都可以作为电子的供体, 我们从实验上观测到了 Co^{2+} -3d 电子与传导电子之间的电荷转移现象, 并发现 Co^{2+} -3d 电子与传导电子之间的相互作用强弱与薄膜的磁性和电子浓度密切相关.

4. 结 论

采用 XAFS 和 RIXS 对 Co 掺杂 ZnO 薄膜的局域结构和电荷转移特性进行了研究. O-K 边、Co-K 和 Co-L 边 XAS 结果表明 Co^{2+} 取代了 ZnO 晶格位上的 Zn^{2+} , Co-K 边 XANES 谱表明在氧气分压较低时氧

空位为主要缺陷,也未发现痕量第二相的存在. Co-L 边 RIXS 结果表明, ZCAO1 和 ZCAO2 薄膜中的 Co-3d 电子与传导电子之间的电荷转移强度明显强于 ZCO1 和 ZCO2, 在高真空条件下制备的 ZCO1 薄膜中的电荷转移明显强于高氧气分压下制备的 ZCO2 薄

膜. 氧气分压通过影响氧空位缺陷进而影响 ZCO1 和 ZCO2 薄膜中的 Co-3d 和电子之间的电荷转移, 但对 Al_{Zn}^+ 为主的 ZCOA1 和 ZCOA2 中的电荷转移影响不大.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Wolf S A ,Awschalom D D ,Buhman R A ,Daughton J M ,Molnar S V ,Roukes M L ,Chitchekanova A Y ,Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Shama P ,Gupta A ,Rao K V ,Frank J O ,Renu S ,Rajeev S ,Osorio J M ,Johansson B ,Gehring G A 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
- [4] Jansen R 2007 *Nat. Mater.* **3** 521
- [5] Dietl T ,Ohno H ,Matsukura F ,Cibert J ,Ferand D 2000 *Science* **287** 1019
- [6] Sato K ,Yoshida H K 2001 *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L334
- [7] Duan M Y ,Xu M ,Zhou H P ,Shen Y B ,Chen Q Y ,Ding Y C ,Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益、徐明、周海平、沈益斌、陈青云、丁迎春、祝文军 2007 物理学报 **56** 5359]
- [8] Liu X C ,Shi E W ,Song L X ,Zhang H W ,Chen Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2557 (in Chinese) [刘学超、施尔畏、宋力昕、张华伟、陈之战 2006 物理学报 **55** 2557]
- [9] Rode K ,Mattana R ,Anane A ,Cros V ,Contour J P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012509
- [10] Ueda K ,Tabata H ,Kawai K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 988
- [11] Li X L ,Wang Z L ,Qin X F ,Wu H S ,Xu X H ,Gehring G A 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 023911
- [12] Liu Q ,Gan C L ,Yuan C L ,Han G C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 032501
- [13] Qi Z M ,Shi C S ,Wei Y G ,Wang Z ,Xie Y N ,Hu T D 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1318 (in Chinese) [戚泽民、施朝淑、魏亚光、王正、谢亚宁、胡天斗 2001 物理学报 **50** 1318]
- [14] Yan W S ,Fan J W ,Li Y Z ,Cui H B ,Liu W H ,Zhang X Y ,Wei S Q 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 758 (in Chinese) [闫文胜、范江玮、李玉芝、崔宏滨、刘文汉、张新夷、韦世强 2001 物理学报 **50** 758]
- [15] Coey J M D ,Venkatesan M ,Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [16] Akio K ,Shik S 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 203
- [17] Krishnamurthy S ,Mcguinness C ,Dorneles L S ,Venkatesan M ,Coey J M D ,Lunney J G ,Patterson H P 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08M111
- [18] Liu X C ,Shi E W ,Chen Z Z ,Zhang T ,Zhang Y ,Chen B Y ,Huang W ,Liu X ,Song L X 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 042502
- [19] Chang G S ,Kurmaev E Z ,Boukhvalov D W ,Finkelstein L D ,Colis S ,Pedersen T M ,Moewes A ,Dinia A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 195215
- [20] Chiou J W ,Jan J C ,Tsai H M ,Bao C W ,Pong W F ,Tsai M H ,Hong I H ,Klauser R ,Lee J F ,Wu J J ,Liu S C 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3462
- [21] Wang Q W ,Liu W H 1994 *X-ray Absorption Fine Structure and Application* (Beijing Science Press) p102 [王其武、刘文汉 1994 X 射线吸收精细结构及其应用(北京 科学出版社)第 102 页]
- [22] Hsu H S ,Huang J C A ,Huang Y H ,Liao Y F ,Lin M Z ,Lee C H ,Lee J F ,Chen S F ,Lai L Y ,Liu C P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242507
- [23] Shi T F ,Zhu S Y ,Sun Z H ,Wei S Q ,Liu W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102108
- [24] Pearton S J ,Norton D P ,Ip K 2005 *Prog. Mater. Sci.* **50** 293

The local structure and charge transfer properties of Co-doped ZnO thin films^{*}

Liu Xue-Chao¹⁾²⁾ Chen Zhi-Zhan^{1)†} Shi Er-Wei¹⁾ Yan Cheng-Feng¹⁾ Huang Wei¹⁾²⁾

Song Li-Xin¹⁾ Zhou Ke-Jin³⁾ Cui Ming-Qi³⁾ He Bo⁴⁾ Wei Shi-Qiang⁴⁾

¹ *Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China*

² *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

³ *Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Beijing 100049, China*

⁴ *National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China*

(Received 17 April 2008 ; revised manuscript received 19 June 2008)

Abstract

Zn_{0.95}Co_{0.05}O and Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O films were prepared by inductively coupled plasma enhanced physical vapor deposition with magnetic confinement system under different oxygen partial pressure. The local structure and charge transfer properties were investigated by X-ray absorption fine structure and resonant inelastic scattering spectroscopy at O-*K*, Co-*K* and Co-*L* edges. The Co *K*-edge and *L*-edge X-ray absorption fine structure revealed that Co²⁺ ions substituted for tetrahedrally coordinated Zn²⁺ ions without changing the wurtzite structure. The main defects were oxygen vacancies when the films were deposited under very low oxygen partial pressure. The resonant inelastic scattering spectroscopy indicated that the charge transfer between Co-3d and the electrons in Zn_{0.94}Co_{0.05}Al_{0.01}O films was much stronger than that in Zn_{0.95}Co_{0.05}O. The oxygen partial pressure had an important effect in the charge transfer of Co-doped ZnO films.

Keywords : Co-doped ZnO , diluted magnetic semiconductors , X-ray absorption fine structure , resonant inelastic X-ray scattering spectroscopy

PACC : 7280E , 6110 , 7870D

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50702071 and 50772122) and Synchrotron Radiation Fund of Innovation Project of Ministry of Education (Grant No. 20080111S).

[†] E-mail : zchen@mail.sic.ac.cn