

Zn_{1-x}Co_xO 稀磁半导体薄膜的结构及其磁性研究^{*}

吴文清 史同飞 张国斌[†] 符义兵 潘志云 孙治湖 闫文盛 徐彭寿 韦世强[‡]

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室,合肥 230029)

(2007 年 5 月 6 日收到 2007 年 11 月 27 日收到修改稿)

利用 X 射线吸收精细结构、X 射线衍射和磁性测量等技术研究脉冲激光气相沉积法制备的 Zn_{1-x}Co_xO ($x = 0.01, 0.02$) 稀磁半导体薄膜的结构和磁性. 磁性测量结果表明 Zn_{1-x}Co_xO 样品都具有室温铁磁性. X 射线衍射结果显示其薄膜样品具有结晶良好的纤锌矿结构. 荧光 X 射线吸收精细结构测试结果表明, 脉冲激光气相沉积法制备的样品中的 Co 离子全部进入 ZnO 晶格中替代了部分 Zn 的格点位置, 生成单一相的 Zn_{1-x}Co_xO 稀磁半导体. 通过对 X 射线吸收近边结构谱的分析, 确定 Zn_{1-x}Co_xO 薄膜中存在 O 空位, 表明 Co 离子与 O 空位的相互作用是诱导 Zn_{1-x}Co_xO 产生室温铁磁性的主要原因.

关键词: Zn_{1-x}Co_xO 稀磁半导体, X 射线吸收精细结构谱, 脉冲激光气相沉积法

PACC: 6110, 7550P, 7280E

1. 引 言

稀磁半导体(DMS)一般是指在化合物半导体中,由磁性过渡金属(TM)离子部分地取代非磁性阳离子所形成的一类新型半导体材料.通过改变杂质 TM 离子浓度和生长条件可以有效控制它们的光电、磁光、光吸收和输运特性.由于在新型半导体集成电路中,自旋电子学器件具有重要的应用价值,稀磁半导体作为一种重要的自旋电子材料而受到广泛关注和研究^[1-3].尤其是 ZnO 基 DMS 被理论预测为具有室温铁磁性和较大的磁化率^[4],更是成为一个国际研究热点.对于掺 Co 的 ZnO 材料,实验上已有许多实现了室温铁磁性的报道^[5-7].例如, Liu 等人报道了用等离子体辅助的分子束外延方法制备出具有室温铁磁性的 Zn_{1-x}Co_xO 材料^[6]; Lee 等人用溶胶凝胶方法制备出了居里温度超过 300 K 的高 Co 掺杂 ZnO 薄膜^[7].

脉冲激光气相沉积法(PLD)具有生长条件可控,生长时衬底温度低等优点,它作为一种成熟的物理方法已经被广泛应用于半导体薄膜的制备.利用 PLD 制备室温铁磁性 Zn_{1-x}TM_xO 稀磁半导体薄膜已

有报道^[8,9].但对于 Zn_{1-x}Co_xO 铁磁性的来源,则存在相当大的争议.有的研究者认为铁磁性是其本征特性^[8,9],有的认为铁磁性是由于其中存在的基体半导体材料的缺陷如氧空位诱导的^[10],还有的认为其铁磁性起源于 Co 离子所形成的磁性团簇或第二相^[11].由于稀磁半导体材料的磁学性质与掺杂 TM 磁性离子的结构是密切相关的,为了深入地认识 Zn_{1-x}Co_xO 的铁磁性来源,就必须了解 Co 离子在 ZnO 晶格中的占位情况和结构特点.而传统的 XRD 技术由于其探测精度的限制,已不能有效地判断样品中是否存在与掺杂元素相关的杂相,而 XPS 技术也只能间接地反映出在样品表面区域内掺杂元素的信息.X 射线吸收精细结构(XAFS)技术由于其具有极低浓度的探测能力和几个微米的探测深度以及元素选择特性和短程有序敏感的特点^[12],而成为判断稀磁半导体材料中 TM 离子团簇、第二相等的存在与否方面已经发挥了重要作用^[11,13].例如, Shi 等人已利用 XAFS 技术表明了,在 Zn_{1-x}Co_xO 中,随着 Co 含量的增加,样品中逐渐形成了与 Co 相关的二次相^[14]. Song 和 Yuhas 等人的 XAFS 结果明确表明,在低掺杂的 Zn_{1-x}Co_xO 中,Co 原子替代了 Zn 原子,样品中不存在与 Co 相关的杂相^[15,16].

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10575099,10635060,10605024)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: gzhang@ustc.edu.cn

[‡] E-mail: sqwei@ustc.edu.cn

本文将利用 XAFS 技术研究 PLD 方法制备的、具有室温铁磁性的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01, 0.02$) 薄膜样品中 Co 原子周围的局域结构. 从实验和理论计算的 X 吸收近边结构谱(XANES), 证实 $Zn_{1-x}Co_xO$ 稀磁半导体样品中有氧空位的存在. 讨论了氧空位对 PLD 方法制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 的铁磁性的影响.

2. 实验

$Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01, 0.02$) 薄膜样品是利用 PLD 方法制备的, 其膜厚约为 100 nm. 衬底为 Si (001), 在放入生长室之前, 依次进行超声清洗, 去离子水冲洗, 高纯氮气吹干等处理. $Zn_{1-x}Co_xO$ 靶材是由不同比例的 ZnO 粉末(4N)和 CoO 粉末(4N)混和压制烧结而成. 靶和衬底的距离为 50 mm. 生长时为了保持 ZnO 薄膜的均匀, 靶和衬底都以适当的速度旋转. 实验用激光器型号是 KrF-LAMBDA PHYSIK LPX 200, 激光的波长为 248 nm. 实验过程中, 激光脉冲频率为 5 Hz, 能量 150 mJ, 本底真空度好于 1×10^{-4} Pa, 衬底温度为 650°C.

薄膜的晶体结构采用 X 射线衍射(XRD, Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$))分析; 室温下利用超导量子干涉仪(SQUID)测试样品的磁性, 所加磁场区间为 $-5000 \sim 5000$ Oe ($1 \text{ Oe} = 80 \text{ A/m}$). $Zn_{1-x}Co_xO$ 中 Co 的 K 边 XAFS 谱是在日本高亮度同步辐射装置 Spring-8 的 BL01B1 实验站上利用荧光模式采集的. 测量时, 入射光线与样品表面成 45° 角. 通过透射模式采集了标准样品 Co_3O_4 和 CoO 中 Co 的 K 边、以及 ZnO 标样的 Zn 的 K 边 XAFS 谱. XAFS 实验数据采用 UWXAFS3.0^[17]和 USTCXAFS2.0^[18]软件包进行分析处理.

3. 结果与讨论

$Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 XRD 谱如图 1 所示, 同时给出 ZnO 的 XRD 谱图作为比较. 在 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的 XRD 图中, 只出现了对应于 ZnO 的(002)和(004)晶面的衍射峰, 且(002)晶面衍射峰非常尖锐. 由此可见, 制备出的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜具有纤锌矿结构, 且(002)为优先生长方向. 尽管 XRD 中, 没有发现金属 Co 或钴氧化物的衍射峰, 但基于 XRD 的探测精度, 我们并不能有效排除样品中是否存在与 Co 离子相关的杂相.

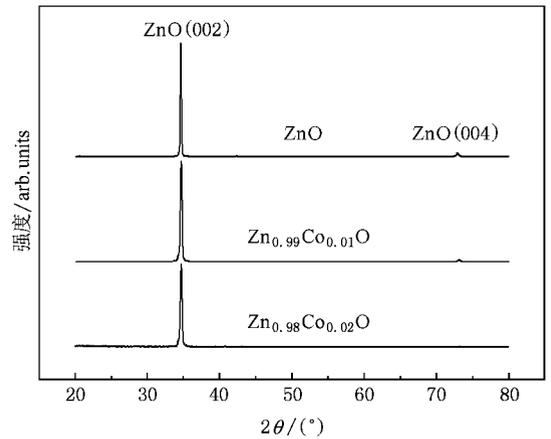


图1 $Zn_{1-x}Co_xO$ 系列样品的 XRD 图

图 2 所示为 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 样品在室温下的 $M-H$ 曲线, 图中呈现出完好的磁滞回线, 饱和磁化率约为 $0.25 \mu_B/Co$, 比一般文献报道的稍小^[9, 10]. 样品 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 呈现的磁滞回线与 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 样品的基本相同, 这说明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜都具有室温铁磁性.

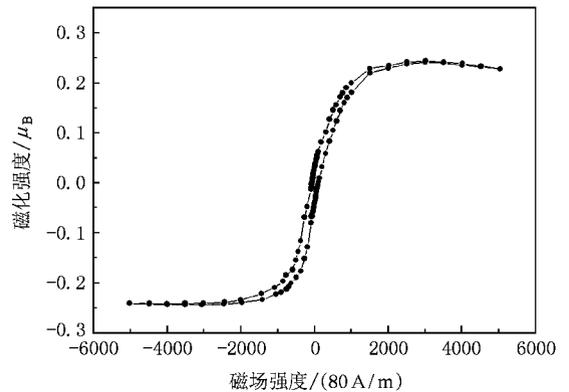


图2 样品 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 在室温下的 $M-H$ 曲线

$Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 Co 的 K 边 EXAFS 谱经背景扣除、归一化处理 and k 空间转换, 得到如图 3 所示的 $\chi(k)$ 曲线, 图中同时给出 ZnO, Co_3O_4 和 CoO 标样曲线作为对比. 从图中可以看出, $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的曲线形状和 ZnO 标样在振荡结构和振幅上没有明显的差异, 说明薄膜样品中 Co 和 ZnO 标样中 Zn 周围的结构环境很相似. 图 4 为 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜样品的 $k^3\chi(k)$ 曲线在 $2 \sim 12 \text{ \AA}^{-1}$ 的 k 范围内经傅里叶变换所得到的径向结构函数(RDF)图. 可以看出, 所有 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的曲线形状都和 ZnO 标样类似, 而与 Co_3O_4 和 CoO 标样曲线有明显的区别. 这说明, 在所掺 Co 浓度范围内, Co 原子的局域环境和纤锌矿

ZnO 中的 Zn 原子类似.

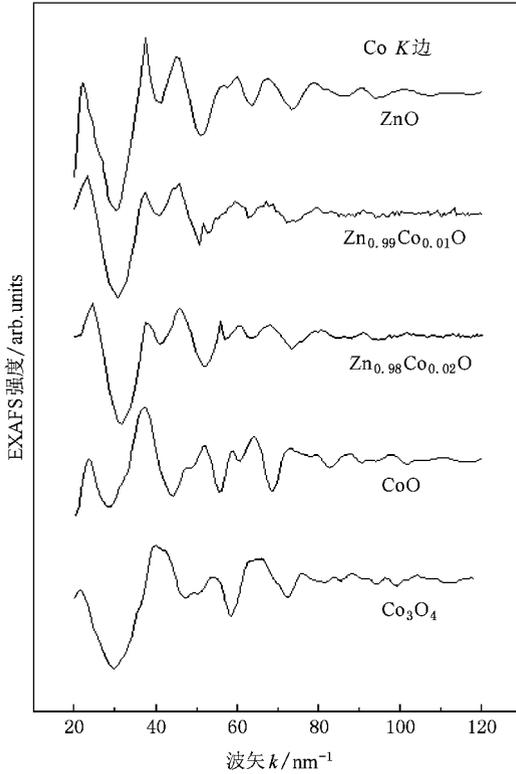


图3 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品 Co 的 K 边和 ZnO 中 Zn k 边的 $\chi(k)$ 图

从图 4 中还可以看出, $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品都在 1.47 \AA 和 2.88 \AA 附近处有两个强配位峰, 分别对应于 Co 原子的最近邻 Co—O 配位和次近邻的 Co—Zn 配位. 这两个峰的位置没有随着 Co 的含量增加而移动. 我们知道, Co 原子进入 ZnO 晶格有两种形式: 一种是直接替代晶格中的 Zn 原子, 此时 Co—O, Co—Zn 键长和标样 ZnO 中 Zn—O, Zn—Zn 距离大致相等; 另一种是 Co 原子进入 ZnO 晶格的间隙, 此时 Co 原子处于一种畸变的四面体结构中, Co—O, Co—Zn 距离都会明显收缩. 图 4 中 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的第一和第二配位峰, 都没有发现向低 R 方向移动, 并且

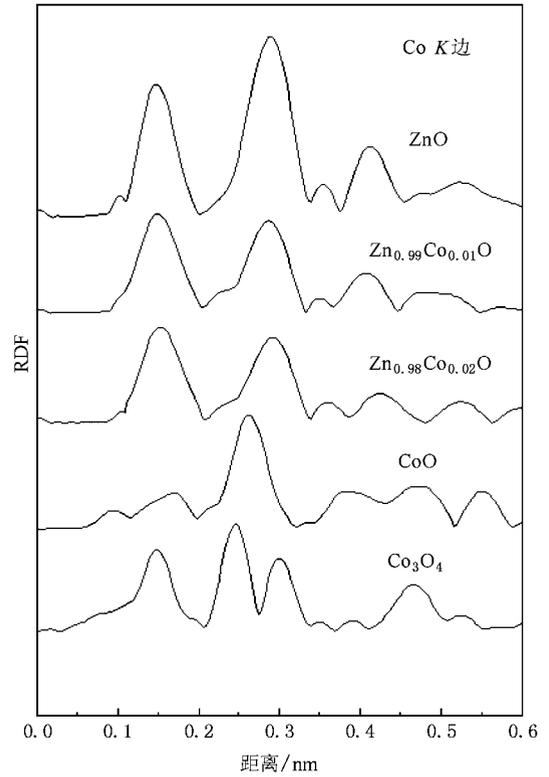


图4 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的 Co K 边和 ZnO 中 Zn k 边的径向结构函数

在低 R 范围也没有出现间隙 Co—Zn 对应的配位峰. 这些结果表明在 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜中, Co 全部以替位式存在于 ZnO 晶格中, 没有其他第二相和团簇存在.

为了获得 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品中 Co 原子周围定量的局域结构信息, 我们利用 USTCXAFFS2.0 软件包, 采用模拟退火法进行参数拟合. 由于掺 Co 浓度比较低, 且没有出现 Co 团簇等第二相, 因此采用单一 Co—O 和 Co—Zn 壳层分别拟合图 4 中位于 1.47 \AA 和 2.88 \AA 的两个强峰, 所需 Co—O 和 Co—Zn 配位的理论散射振幅和相移函数由 FEFF8.2 软件包^[19] 计算获得. 所得拟合结构参数列于表 1 中.

表1 Co K 边 EXAFS 数据的曲线拟合结果

样品	配位壳层	配位数 (N)	键长 (R)/ 10^{-1} nm	无序度 (σ^2)/ 10^{-5} nm^2
$Zn_{0.99}Co_{0.01}O$	Co—O	3.8 ± 0.5	2.03 ± 0.02	3.4 ± 0.2
	Co—Zn	12 ± 1.0	3.24 ± 0.02	8.2 ± 0.2
$Zn_{0.98}Co_{0.02}O$	Co—O	3.8 ± 0.5	2.02 ± 0.02	3.1 ± 0.2
	Co—Zn	12 ± 1.0	3.24 ± 0.02	9.0 ± 0.2
ZnO	Zn—O	4	1.97	—
	Zn—Zn	12	3.21	—
Co_3O_4	Co—O	4	1.94	—
	Co—Co	12	3.34	—
CoO	Co—O	6	2.13	—
	O—Co	12	3.02	—

从表 1 中的拟合结果可以发现,相比于标样 ZnO 中的 R_{Zn-O} , $Zn_{1-x}Co_xO$ 的 R_{Co-O} (0.202 ± 0.002 nm) 要稍微膨胀. 由前面 XRD, EXAFS 的 $\chi(k)$ 和 RDF 的结果可知, $Zn_{1-x}Co_xO$ 中 Co 取代了 Zn 进入 ZnO 晶格, 由于在 CoO 晶格中 R_{Co-O} (0.213 nm) 明显大于 ZnO 中的 R_{Zn-O} (0.197 nm) 因而造成了 Co—O 键长的膨胀. 同时, $Zn_{1-x}Co_xO$ 中第二壳层 R_{Co-Zn} (0.324 ± 0.002 nm) 也要大于 ZnO 中的对应的 R_{Zn-Zn} (0.321 nm), 但配位数保持不变, 这表明 Co 的掺入引起了其周围 ZnO 局域晶格的略微膨胀, 这一结果和文献 [20] 一致. 表 1 结果还显示, $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 的 Co—Zn 键 Debye-Waller 因子 σ^2 为 8.2×10^{-5} nm², 而 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 的 Co—Zn 键的 σ^2 为 9.0×10^{-5} nm². 这是由于在 Co 掺杂浓度为 0.01 时, Co 基本上孤立分散在 ZnO 晶格中, 对于第二壳层的 Zn 原子造成的无序和扭曲比较小. 而当 Co 含量增加到 0.02 时, 部分 Co 原子的第二壳层中已经出现 Co 的配位. 由于 Co—Co 键的比例很低, 和拟合的误差在同一量级, 因此在拟合过程中没有考虑 Co—Co, 仍然采用了 Co—Zn 单个路径, 这导致了 Co 浓度为 0.02 时 Co—Zn 键的扭曲增大.

综合上面的分析, 我们可以排除 $Zn_{1-x}Co_xO$ 体系中第二相的存在, 所以体系呈现的室温铁磁性应该来源于 Co 在 ZnO 中的替代掺杂. 为了进一步确定 $Zn_{1-x}Co_xO$ 的本征铁磁性的来源是由 Co 离子的自身磁性还是由其中存在的氧空位所诱导产生, 我们利用 XANES 方法研究 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品中是否存在氧空位. 图 5 作出了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的 Co K 边 XANES 谱, 作为对比, 还列出了 sol-gel 法制备的 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 稀磁半导体样品的 XANES 数据, 已知此样品是不含有氧空位的^[14]. 采用两个模型计算 $Zn_{1-x}Co_xO$ 体系的 Co K 边 XANES 数据, 来比较研究体系中氧空位存在对 XANES 谱的影响. 模型 1 假设 ZnO 中 Zn 原子被 Co 原子替代, 且在第一壳层中出现了一个氧空位; 模型 2 假设在第一壳层中没有出现氧空位. 具体的理论计算过程同文献 [14], 所得到的计算谱也示于图 5 中. 可以看到用 PLD 法制备的 $Zn_{0.99}Co_{0.01}O$ 和 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 薄膜样品实验谱中存在一个重要特征峰 C (7735 eV), 如图中箭头所示, 这个峰在有氧空位的模型 1 中被很好地再现了. 而在没有氧空位的模型 2 的谱图中, C 峰明显地变成

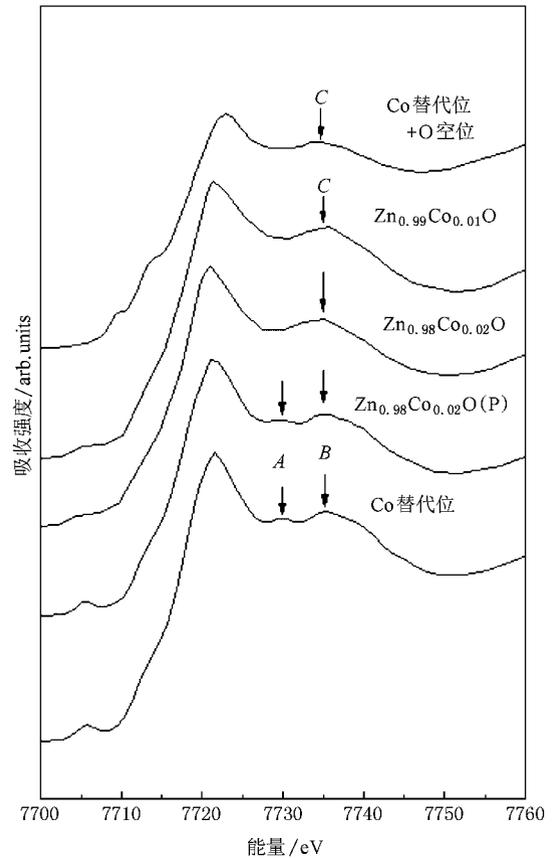


图 5 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的 XANES 谱和按照两种模型计算出来的 XANES 谱(样品 P 为 sol-gel 法制备的 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 稀磁半导体样品)

了 A (7730 eV), B (7735 eV) 双峰. 这一现象明确地指出, $7730-7735$ eV 范围内 Co 的 K 边 XANES 谱是单峰还是双峰结构是判断 $Zn_{1-x}Co_xO$ 中氧空位存在的一个重要依据. 据此我们可以推断, PLD 方法制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 稀磁半导体薄膜中有氧空位的存在. 而我们之前的研究表明, sol-gel 法制备的 $Zn_{0.98}Co_{0.02}O$ 样品只呈现顺磁特性^[14]. 所以, 我们认为 PLD 法制备的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 体系中室温铁磁性是由于其中存在的氧空位所诱导产生的, 这与 Hsu 等人的结论相一致^[10]. 根据 BMP 理论^[21], 这些高度局域化的氧空位束缚了与它们邻近的 Co 离子, 产生一种类似于类氢原子的磁极化子, 在其有效半径之内, Co 离子之间是铁磁性相互作用, 所以氧空位的存在有利于诱导 $Zn_{1-x}Co_xO$ 体系表现出铁磁性.

4. 结 论

利用脉冲激光气相沉积法制备出了具有室温铁

磁性的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.01, 0.02$) 薄膜样品. XRD 和 XAFS 研究结果表明掺杂的 Co 占据了 ZnO 晶格中的 Zn 原子位置, 并且不存在与 Co 相关的第二相. 这些结果表明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 的铁磁性是本征的. 基于

多重散射的 XANES 理论计算进一步表明了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品中存在一定量的氧空位. 与纳米颗粒的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 样品的对比研究表明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的室温铁磁性是与样品中的氧空位密切相关.

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Wolf S A , Awschalom D D , Buhrman R A , Daughton J M , Molnar S V , Roukes M L , Chtchelkanova A Y , Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Lin Q B , Li R Q , Zeng Y Z , Zhu Z Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 873 (in Chinese) [林秋宝、李仁全、曾永志、朱梓忠 2006 物理学报 **55** 873]
- [4] Dietl T , Ohno H , Cibert J , Matsukura F , Cibert J , Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [5] Wang Y , Sun L , Han D D , Liu L F , Kang J F , Liu X Y , Zhang X , Hang R Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6651 (in Chinese) [王漪、孙雷、韩德栋、刘力峰、康晋峰、刘晓彦、张兴、韩汝琦 2006 物理学报 **55** 6651]
- [6] Liu G L , Cao Q , Deng J X , Xing P F , Tian Y F , Chen Y X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 052504
- [7] Lee H J , Jeong S Y , Cho C R , Park C H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020
- [8] Ramachandran S , Tiwari A , Narayan J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 5255
- [9] Rode K , Anane A , Mattana R , Contour J P , Durand O , LeBourgeois R 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 7676
- [10] 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
- [11] Park J H , Kim M G , Jang H M , Ryu S , Kim Y M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1338
- [12] Yan W S , Wang W L , Wu M C , Wei S Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2302 (in Chinese) [闫文胜、王文楼、吴敏昌、韦世强 2002 物理学报 **51** 2302]
- [13] Wei S Q , Yan W S , Sun Z H , Liu Q H , Zhong W J , Zhang X Y , Oyanagi H , Wu Z Y 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 121901
- [14] Shi T F , Zhu S Y , Sun Z H , Wei S Q , Liu W H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102108
- [15] C Song , K W Geng , F Zeng , Wang X B , Shen Y X , Pan F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024405
- [16] Yuhas B D , Fakra S , Marcus M A , Yang P D 2007 *Nano Letters* **7** 905
- [17] Stern E A , Newville M , Ravel B , Yacoby Y , Haskel D 1995 *Physica B* **208** 117
- [18] Zhong W J , He B , Li Z , Wei S Q 2001 *J. Univ. Sci. Technol. China* **31** 328 (in Chinese) [钟文杰、贺博、李征、韦世强 2001 中国科学技术大学学报 **31** 328]
- [19] Ankudinov A L , Ravel B , Rehr J J , Conradson S D 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7565
- [20] Lawes G , Risbud A S , Ramirez A P , Seshadri R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 045201
- [21] Coey J M D , Venkatesan M , Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173

Structure and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin film^{*}

Wu Wen-Qing Shi Tong-Fei Zhang Guo-Bin[†] Fu Yi-Bing Pan Zhi-Yun Sun Zhi-Hu

Yan Wen-Sheng Xu Peng-Shou Wei Shi-Qiang[‡]

(National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029 , China)

(Received 6 May 2007 ; revised manuscript received 27 November 2007)

Abstract

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02$) dilute magnetic semiconductor thin films deposited on Si (001) substrates at 650°C by pulsed laser deposition method were studied by X-ray absorption fine structure, X-ray diffraction and magnetic measurement. The typical ferromagnetic hysteresis curves were obtained by superconducting quantum interference device magnetometry at room temperature. The X-ray diffraction results showed that $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ films were of the wurtzite structure. The X-ray absorption fine structure results revealed that the Co atoms were incorporated into the ZnO lattice and located at the substitutional Zn sites, and a homogeneous phase of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ was formed. Comparing the experimental curves with the theoretical calculation results, the additional peak *C* was assigned to the oxygen vacancies, which indicated that the ferromagnetism of $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ films was strongly correlated with the existence of oxygen vacancies.

Keywords : $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ thin films , X-ray absorption fine structure , pulsed laser deposition method

PACC : 6110 , 7550P , 7280E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10575099 , 10635060 , 10605024).

[†] Corresponding author. E-mail : gzbzhang@ustc.edu.cn

[‡] E-mail : sqwei@ustc.edu.cn