

# 单晶和孪晶的 $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$ 稀磁半导体 薄膜的制备与研究\*

路忠林<sup>1)2)†</sup> 邹文琴<sup>3)</sup> 徐明祥<sup>1)</sup> 张凤鸣<sup>3)</sup>

1) 东南大学物理系, 南京 210096)

2) 成功大学物理系, 台南 701)

3) 南京大学物理系, 南京 210093)

(2009 年 7 月 19 日收到, 2009 年 9 月 4 日收到修改稿)

采用分子束外延技术分别在不同晶面的蓝宝石(sapphire  $Al_2O_3$ )基片上制备了沿  $c$  轴生长的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  稀磁半导体薄膜. 发现在  $Al_2O_3(11\bar{2}0)$  晶面( $a$  面)上薄膜是二维层状外延生长的高质量单晶薄膜, 而在  $Al_2O_3(0001)$  晶面( $c$  面)上薄膜却具有有趣的孪晶结构, 部分区域相互之间有一个  $30^\circ$  的面内转动来减少和基片之间的失配度. 在孪晶薄膜中存在的这些相互旋转形成的区域界面上会引起载流子强烈的散射作用, 导致载流子迁移率的下降和平均自由程的缩短. 利用 X 射线吸收精细结构技术证明了无论单晶还是孪晶的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜中所有的 Co 都以 +2 价替代进入了 ZnO 的晶格, 而没有形成任何杂相. 而对其磁性研究发现, 孪晶的薄膜样品比高质量单晶薄膜样品具有大得多的饱和磁矩. 这充分说明孪晶薄膜中的铁磁性来源与缺陷有关. 我们还对铁磁性耦合机制进行了探讨.

关键词: Co 掺杂 ZnO, 稀磁半导体, X 射线吸收精细结构, 单晶和孪晶薄膜

PACC: 6110M, 7550P, 7280E, 7870D

## 1. 引 言

稀磁半导体(DMS)是在传统非磁性半导体材料中引入了磁性元素掺杂, 从而实现了对载流子的电荷以及自旋这两个自由度的同时控制和利用, 这无论是对提高现有微电子器件的速度和集成度, 以及开发新的功能材料和器件都具有至关重要的作用, 目前已经成为磁学、微电子学和材料学等学科交叉研究领域的热点<sup>[1,2]</sup>. 到目前为止, 最成功的 DMS 是 III-V 族的半导体, 比如 Mn 掺杂 GaAs 的 DMS, 并不适合真正的实际使用, 这主要是因为其 Curie 温度远低于室温(目前报道的最高值只有约 173 K)<sup>[3]</sup>. 而为了能在室温工作, 实用化的 DMS 的铁磁 Curie 温度应高于室温. 理论方面, Dietl 等<sup>[4]</sup>首先预言了 p 型 Mn 掺杂 ZnO 可以得到 Curie 温度高于室温的铁磁性, 但 ZnO 却是本征 n 型氧化物半导体, 在实验上

制备具有高空穴浓度的 p 型 ZnO 非常困难. 与其相反, Sato 等<sup>[5]</sup>通过理论研究发现, 对于 Co 掺杂的 ZnO 可以通过引入高浓度的自由传导电子来耦合其掺杂的磁性离子, 从而引起铁磁性. 对 Co 掺杂 ZnO 的 DMS 研究已有大量的报道<sup>[6-17]</sup>, 有很多文献声称在这个体系(尤其是薄膜和纳米颗粒)观察到了室温铁磁性. 但直到现在对此仍存有争议, 争议的焦点集中在铁磁性的来源以及其耦合的机制<sup>[6-8]</sup>. 在某些报道中, Co 掺杂 ZnO 的铁磁性来源于隐藏在薄膜中少量的 Co 纳米团簇或者杂相<sup>[9-11]</sup>, 这些微量的金属纳米团簇很难被 X 射线衍射(XRD)等传统技术手段所探测到. 在仔细地排除了铁磁颗粒可能存在的前提下, 依然发现在 Co 掺杂 ZnO 中观察到了铁磁性信号, 这些铁磁性信号似乎和结构的缺陷(比如 O 空位或者 Zn 的间隙位)紧密相连<sup>[12-14]</sup>, 一般可以用围绕缺陷形成的束缚磁极子模型来解释. 此外也有少量的报道涉及到引入高的自由载流子浓度来产生

\* 国家自然科学基金(批准号: 10804017) 江苏省自然科学基金(批准号: BK2007118) 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20070286037) 江苏省“青蓝工程”(批准号: 1107020060) 江苏省“六大人才高峰”计划(批准号: 1107020070) 和教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-05-0452)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: lizhi077@163.com

或增强样品的铁磁性,这可以用标准的 DMS 理论(以 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida 交换作用为基础的平均场理论)来解释<sup>[15,16]</sup>.最近,Behan 等<sup>[17]</sup>用脉冲激光沉积技术制备了大范围不同载流子浓度的 Co 掺杂 ZnO 薄膜,并发现存在不同的磁性区域:在低载流子绝缘区域铁磁性主要源自束缚磁极子;而在高载流子浓度的金属性导电区域,磁性来源却主要是自由电子为媒介的铁磁性,但样品的可重复性比较差.到目前为止,Co 掺杂 ZnO 体系的实验结果比较分散,不同课题组报道的结果相差甚大,一个可能的重要原因是以上的报道绝大多数都是多晶薄膜样品,晶界附近往往有大量的缺陷,而这些缺陷对实验条件非常敏感以致难以重复.对此体系磁性来源的深入研究,高质量单晶薄膜的制备以及对掺杂离子电子结构和局域环境的分析就显得至关重要.本文利用分子束外延(MBE)技术在不同晶面的蓝宝石( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )基片上分别生长了高质量单晶(SC)和孪晶(TC)  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜,通过 X 射线吸收精细结构(XAFS)技术研究了掺杂的 Co 离子的电子结构和局域环境,在 TC 样品中发现大的饱和磁矩证明了晶界附近的缺陷是双晶样品中铁磁性的主要来源.

## 2. 实 验

利用  $\delta$  掺杂的方法,在 MBE 生长腔中,SC 和 TC  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜同时分别生长在  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  晶面( $a$  面)和  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  晶面( $c$  面)基片上.基片在放入真空室之前,首先在丙酮和酒精中重复超声清洗三次来除去表面的有机物,接着用高纯的  $\text{N}_2$  气吹干后送入真空室,在生长薄膜之前预先在  $950\text{ }^\circ\text{C}$  的高温下热处理 30 min 以除去可能吸附的杂质或气体.纯度为 99.995% 的高纯 ZnO 和 Co 分别通过两个独立的电子枪蒸发出来,薄膜的生长温度定在  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,在掺杂的薄膜沉积之前,预先生长  $50\text{ \AA}$  的纯 ZnO 薄膜作为缓冲层.生长腔背景的真空度低于  $6.6 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ ,薄膜生长速率约为  $0.02\text{ \AA/s}$ ,掺杂薄膜的厚度控制在  $500\text{ \AA}$ .薄膜的生长质量和晶体结构由原位的反射式高能电子衍射(RHEED)仪以及台湾新竹同步辐射中心的 BL17B 光束的高分辨 XRD 检测.对 Zn 和 Co 离子的  $K$  边的 XAFS 实验是利用台湾新竹同步辐射中心的 wiggler-17C 光束线完成.磁性的测量是通过 MPMS XL-7T 型超导量子干涉磁性测量仪进行,电性和 Hall 效应的测量采用标准的四点法和

van der Pauw 设置来完成.

## 3. 结果与讨论

由于  $\text{ZnO}(0001)$  晶面和  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  晶面( $a$  面蓝宝石)上的晶格有非常小的失配度(失配度小于  $0.1\%$ )<sup>[18]</sup>,高质量的  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  外延薄膜生长在  $a$  面蓝宝石基片上.图 1(a)下方的内插图为该样品生长过程中的 RHEED 测试结果,显示了清晰的  $c$  轴取向的  $\text{ZnO}[11\bar{2}0]$  线条状的原位 RHEED 条纹,说明薄膜的生长模式是二维的层状生长模式,得到的薄膜是具有原子尺度光滑表面的高质量 SC  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜,具体的外延关系为  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  方向与  $\text{ZnO}[0001]$  和蓝宝石  $[11\bar{2}0]$  互相平行.而对于同时生长在  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基片( $c$  面蓝宝石)的  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜,图 1(a)上方的内插图显示出斑点状的 TC 结构图案,即混合了  $\text{ZnO}[10\bar{1}0]$  方向的衍射图案和  $\text{ZnO}[11\bar{2}0]$  方向的衍射图案.这说明该薄膜样品是具有独特结构的 TC  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜,部分的晶粒相互之间有一个  $30^\circ$  的面内旋转,这也导致了晶体质量的下降,斑点状的 RHEED 图案也说明薄膜的表面相对 SC 样品要粗糙的多.这独特的结构其实与  $\text{ZnO}(0001)$  晶面和  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  晶面巨大的失配度有关(失配度约为  $31.6\%$ )<sup>[19]</sup>,故为了减少彼此的失配度,部分的晶粒会在面内沿  $c$  轴旋转  $30^\circ$  使得晶格失配度减少为  $18.4\%$ .以上的结构分析可以进一步通过 XRD 得到证实.图 1(a)显示了 XRD  $\theta-2\theta$  扫描的图谱,显而易见,两种薄膜样品完全都是沿  $c$  轴生长的,但 SC 样品的 XRD 峰强度远大于 TC 样品,单晶薄膜的(0002)衍射峰的半高宽(FWHM)仅为  $0.18^\circ$ ,而对于双晶样品则增加到了  $0.33^\circ$ ,这也说明 TC 薄膜样品较差的晶化和具有更多的结构缺陷.此外通过对  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜的(10 $\bar{1}$ 1)晶面进行  $360^\circ$  方位角扫描来研究薄膜面内的结晶特性,相应结果显示在图 1(b).对于 SC 的  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜样品,SC ZnO 的六角晶体结构的六重对称性被 6 个等间距( $60^\circ$ )的衍射峰所证实,每个衍射峰的 FWHM 仅为  $1.2^\circ$  左右,显示了非常完美的外延特性.与此截然不同,在 TC 的  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜样品中发现了 12 个等间距( $30^\circ$ )的晶面衍射峰,可以看成两组彼此面内相互旋转  $30^\circ$  的 SC 六角结构的 ZnO 的衍射峰,这证实了在  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  基片上生长的  $\text{Zn}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}$  薄膜样品的确是独特的 TC 结构.此外,变矮宽化的

衍射峰也说明 TC 结构的薄膜中具有非常多的结构缺陷,其实这也可以合理地归结为不同方向的晶粒界面附近常常会出现高密度的位错和堆垛层错等结构缺陷<sup>[8]</sup>.

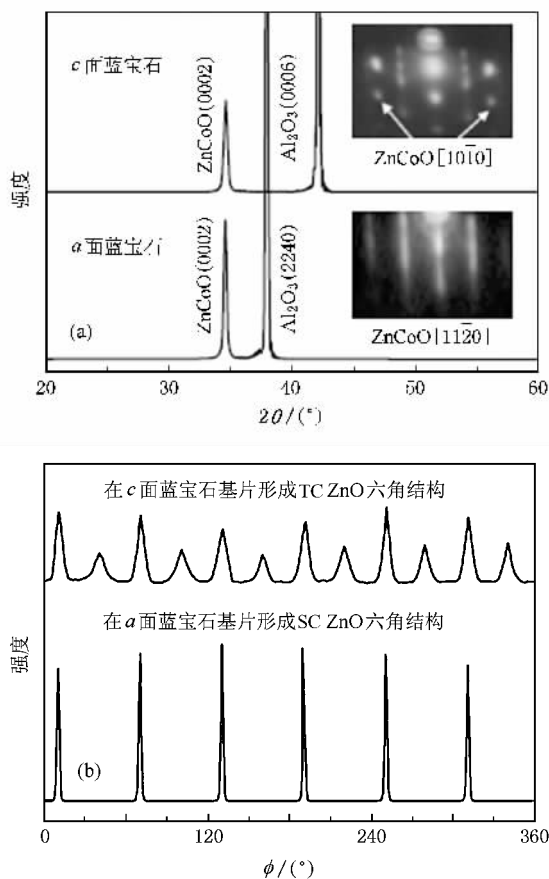


图1 生长在蓝宝石的  $a$  面和  $c$  面基片上的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品的 XRD 结果 (a) X 射线  $\theta-2\theta$  扫描 (b) 在薄膜面内对  $(10\bar{1}1)$  面的方位角扫描. 内插图显示了各自对应的薄膜原位 RHEED 图案

一个重要的 DMS 研究课题就是判断掺杂的磁性原子或离子是否真正替代掺入晶格中,以及是否有微量杂相的形成,尤其是磁性金属的纳米团簇.由于掺杂的磁性元素的量往往很少(摩尔分数通常为  $10^{-2}$  量级),普通的结构表征手段(如 XRD 等)由于探测精度的原因很难检测这些可能存在的微量磁性纳米团簇.而基于同步辐射的 XAFS 技术被公认为进行这方面定量研究的最先进和最有力的手段之一<sup>[20]</sup> 这是因为 XAFS 可以直接“锁定”所要研究的特定元素,详细研究其电子结构、价态以及周围原子的价键和配位,其分辨率可达到该原子总数的 5% 以内.图 2(a)为  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品的 Co  $K$  边 X 射线近边吸收结构(XANES)图谱,为方便比较,金属

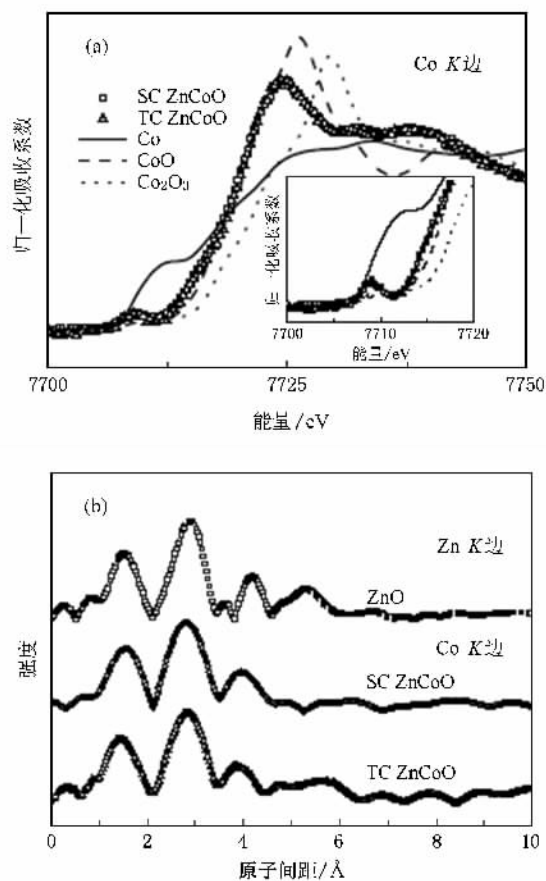


图2  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜的 XANES 图谱和径向结构函数图谱 (a) SC 和 TC 的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品的 Co 边归一化 XANES 图谱, (b) 对 Co  $K$  边 EXAFS 进行 Fourier 变换后得到的径向结构函数图谱

Co, CoO 和  $Co_2O_3$  的图谱也显示于其中.从图 2 可看出,两种薄膜样品中的 Co 元素的吸收边都在同一位置(约为 7712 eV),相比较金属 Co 的较低能量的吸收边(约为 7709 eV)和  $Co_2O_3$  较高能量的吸收边(约为 7714 eV),其与 CoO 的吸收边(约为 7712 eV)基本一致.根据吸收边位移理论,元素的吸收边位置主要由该元素的价态决定,价态越高,吸收边位置越往高能方向位移,反之则向低能方向位移.所以,通过 XANES 的图谱我们可以肯定 SC 和 TC 薄膜样品中的 Co 都是 +2 价的.此外,在 7709 eV 附近我们还在两种薄膜样品中都观察到了一个  $1s-3d$  电子跃迁所引起的前缘吸收峰,这其实是  $Co^{2+}$  替代了 ZnO 晶格中的  $Zn^{2+}$  的一个特征<sup>[21]</sup>.图 2(b)显示了对 Zn 和 Co  $K$  边的延伸 X 射线吸收精细谱(EXAFS)进行了 Fourier 变换得到的实空间的径向结构函数图谱.对于 ZnO,有两个分别位于 1.47 和 2.88 Å 的主峰,分别对应于 Zn 的近邻配位层(Zn—O 键)和次近邻配

位层 (Zn—Zn 键). 而对于两种  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品, 掺杂的  $Co$  在几乎相同的位置 (1.44 和 2.80 Å) 有两个主峰, 分别对应于  $Co$  的近邻配位层 ( $Co—O$  键) 和次近邻配位层 ( $Co—Zn$  键), 略小的键长是因为  $Co^{2+}$  的离子半径 (0.72 Å) 略小于  $Zn^{2+}$  的离子半径 (0.74 Å). 可以看出, 掺杂的  $Co^{2+}$  附近的局域环境和  $ZnO$  晶格的  $Zn^{2+}$  附近的局域环境非常接近, 说明几乎所有的  $Co^{2+}$  的确是替代进入了  $ZnO$  的晶格.

我们还对薄膜样品的室温电性和 Hall 效应进行了测量, 结果列于表 1 中. 从表 1 可以看出, TC 样品的电阻率 ( $0.052 \Omega cm$ ) 比 SC 薄膜样品的电阻率 ( $0.0071 \Omega cm$ ) 要大一个量级, 这是因为在 TC 样品中载流子的浓度  $n_c$  和迁移率  $\mu$  都下降了. 事实上, 通过以上的晶体结构分析可知, TC 样品中有两种彼此相互旋转  $30^\circ$  的晶粒, 而在晶粒的界面会导致能带的弯曲和势垒的产生, 进而产生高密度的界面电子态, 这种界面电子态容易俘获传导电子使其局域化<sup>[22]</sup>, 所以略微降低了载流子的浓度. 另一方面, 这些晶界往往富含众多的结构缺陷, 从而引起对传导电子强烈的散射作用, 与之对应的迁移率降低了一个量级. 进一步利用公式  $\lambda = \hbar(3\pi^2)^{1/3} / (n_c^{2/3} e^2 \rho)$  估算了载流子的平均自由程  $\lambda$ , 这里  $\hbar$  是普朗克常数,  $e$  是电子的电量<sup>[17]</sup>. 可以清楚地看到, 相对 SC 薄膜样品中载流子大的平均自由程 (15.4 Å), TC 样品中载流子的平均自由程非常小 (1.61 Å), 也证实了 TC 样品中的晶界缺陷对载流子具有强烈的散射作用, 导致了载流子严重的局域化.

表 1 室温下 SC 和 TC 的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品的电性和磁性参数

样品结构	$\rho/\Omega cm$	$\sigma/\Omega^{-1} cm^{-1}$	$n_c/cm^{-3}$	$\mu/cm^2 \cdot V^{-1} s^{-1}$	$\lambda/\text{Å}$	$M_s/\mu_B$
SC	$7.1 \times 10^{-3}$	141.0	$4.7 \times 10^{19}$	18.7	15.40	0.32
TC	$5.2 \times 10^{-2}$	19.2	$3.1 \times 10^{19}$	2.2	1.61	0.76

最后, 我们对  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品的磁性进行了测量与分析. 图 3(a) 显示了两种样品的室温磁滞回线, 这里  $M$  为  $Co^{2+}$  的平均磁矩. 为了消除基片的影响, 基片的抗磁信号已经被扣除. 两种薄膜样品都显示了室温铁磁性, SC 样品的磁滞回线具有较好的矩形度和较大的矫顽力 (约 10 kA/m), 但饱和磁矩却很小 (平均每个  $Co^{2+}$  为  $0.32\mu_B$ ), 而对于 TC 样品, 矫顽力只有约 6.4 kA/m, 但饱和磁矩却达到了平均每个  $Co^{2+}$  为  $0.76\mu_B$ . 从上述结构和电性的研究可知, SC 样品具有更高的自由载流子浓度和更好的电

性, 而 TC 样品中具有更多的结构缺陷. 这说明饱和磁矩的大小似乎和结构缺陷更密切相关, 而不是载流子浓度和电导率. 为了进一步研究样品中的铁磁性, 我们分别测量了零场冷却和场冷却的  $M-T$  曲线, 测量时外加磁场为 0.005 T, 结果示于图 3(b). 显然, 稍稍分开的  $M-T$  曲线说明了样品具有典型的铁磁性行为, 在整个测量温度范围内没有见到对应于磁性纳米团簇的超顺磁的转变温度, 也证实了样品中没有隐藏的纳米磁性颗粒的第二相. 进一步对样品的场冷却  $M(T)$  进行拟合发现, 用一个标准的铁磁 Block 自旋波模型 ( $M(T) = M_0(1 - AT^{3/2})^{2/3}$ )<sup>[23]</sup> (这里  $M_0$  是 0 K 时的饱和磁化强度) 加上顺磁的 Curie-Weiss 模型 ( $\chi = C/(T - \theta)$ ) 可以进行很好的拟合, 揭示了样品中只有部分  $Co$  离子处于铁磁态, 其他  $Co$  离子处于顺磁态或者反铁磁态. 这和我们预想的完全一致, 因为两种薄膜样品中  $Co$  离子的平均磁矩分别为  $0.32\mu_B$  和  $0.76\mu_B$ , 远小于完全铁磁排列期望的  $3\mu_B$ .

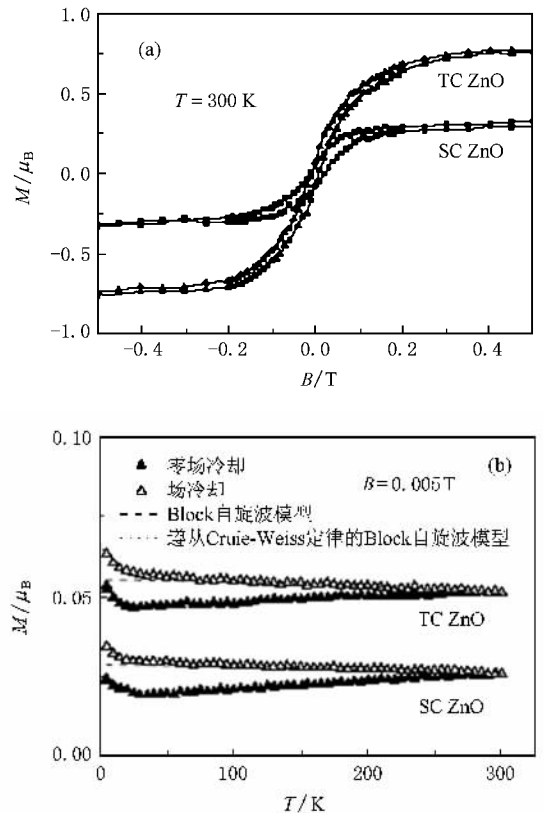


图 3  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜的磁滞回线和  $M-T$  曲线 (a) SC 和 TC 的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品的室温磁滞回线, (b) 在 0.005 T 的外磁场下测量得到对零场冷却和场冷却预处理样品的  $M-T$  曲线

对于  $Co$  掺杂  $ZnO$  的 DMS 的研究工作已有很多报道, 除了观测到的铁磁性信号来源之外, 另一个争

议的焦点就是磁性耦合的机制,目前以下有两个最流行的机制:一是自由载流子为媒介的铁磁交换作用;二是缺陷相关的束缚磁极子模型<sup>[6-8]</sup>。但在  $ZnO$  基的 DMS 中由于缺陷(比如  $O$  空位)往往同时作为浅施主能级而引起了额外的载流子,使得要完全分开缺陷和载流子对磁性的影响非常困难。在这里两种  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品的生长条件完全一样,电性和 Hall 效应的测量表明了 TC 样品晶界附近的结构缺陷俘获了一定量的传导电子,使其局域化在缺陷周围,非常有利于与附近的一些  $Co$  磁性离子共同形成一个个束缚磁极子,大量的束缚磁极子的交叠就形成了长程的铁磁有序性。所以,在 TC 的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品中观察到的较大饱和磁矩应主要来自与缺陷相关的束缚磁极子。而对于 SC 的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品,其小的饱和磁矩、较好的磁滞回线矩形度和较大的矫顽力,说明其磁性来源可能和双晶中不完全一样。电性研究表明其具有高的自由电子浓度以及大的平均自由程,有利于自由载流子为媒介的铁磁交换作用。为了深入研究其铁磁

性的耦合作用,进一步的研究工作需要深入开展,磁圆二色性、中子衍射以及载流子自旋极化率的检测等研究已列入计划中。

## 4. 结 论

本文采用 MBE 技术在蓝宝石基片上制备了高质量的 SC 和 TC 两种  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  稀磁半导体薄膜。应用 XAFS 谱证明了薄膜样品中所有的  $Co$  离子都以 +2 价替代进入了  $ZnO$  的晶格。相对于 SC 的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品中高的自由电子浓度和大的平均自由程,TC 结构的薄膜样品的电子受到了晶界缺陷强烈的散射作用,导致部分传导电子被缺陷俘获形成极子。这使得 TC 的薄膜样品中有大量的束缚磁极子产生,从而具有较大的饱和磁矩。这也充分说明 TC 薄膜中的铁磁性来源与缺陷紧密相关。而 SC 的  $Zn_{0.96}Co_{0.04}O$  薄膜样品则具有非常好的晶格结构和导电特性,其磁性机制可能与传导电子有关,但这需要进一步深入研究。

- [1] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, von Molnar S, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Chiba D, Takamura K, Matsukura F, Ohno H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3020
- [4] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cubert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [5] Sato K, Katayama-Yoshida H 2002 *Semicond. Sci. Technol.* **17** 367
- [6] Chambers S A 2006 *Surf. Sci. Rep.* **61** 345
- [7] Coey J M D, Chambers S A 2008 *Mater. Res. Soc. Bull.* **33** 1053
- [8] Pan F, Song C, Liu X J, Yang Y C, Zeng F 2008 *Mater. Sci. Eng. R.* **62** 1
- [9] Rode K, Mattana R, Anane A, Cros V, Jacquet E, Contour J P, Petroff F, Fert A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 012509
- [10] Peng X D, Zhu T, Wang F W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3274 (in Chinese) [彭先德、朱涛、王芳卫 2009 物理学报 **58** 3274]
- [11] Yan G Q, Xie K X, Mo Z R, Lu Z L, Zou W Q, Wang S, Yue F J, Wu D, Zhang F M, Du Y W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1237 (in Chinese) [严国清、谢凯旋、莫仲荣、路忠林、邹文琴、王申、岳凤娟、吴颖、张凤鸣、都有为 2009 物理学报 **58** 1237]
- [12] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [13] Liu X C, Shi E W, Chen Z Z, Zhang H W, Zhang T, Song L X, 2007 *Chin. Phys.* **16** 1770
- [14] Cheng X W, Li X, Gao Y L, Yu Z, Long X, Liu Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2018 (in Chinese) [程兴旺、李祥、高院玲、于宙、龙雪、刘颖 2009 物理学报 **58** 2018]
- [15] Liu X C, Shi E W, Chen Z Z, Zhang H W, Xiao B, Song L X 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252503
- [16] Lu Z L, Hsu H S, Tzeng Y H, Huang J C A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 152507
- [17] Behan A J, Mokhtari A, Blythe H J, Score D, Xu X H, Neal J R, Fox A M, Gehring G A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047206
- [18] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoç H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [19] Chen Y F, Bagnall D M, Koh H J, Park K T, Hiraga K J, Zhu Z Q, Yao T 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 3912
- [20] Liu X C, Chen Z Z, Shi E W, Yan C F, Huang W, Song L X, Zhou K J, Cui M Q, He B, Wei S Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 498 (in Chinese) [刘学超、陈之战、施尔畏、严成锋、黄维、宋力昕、周可瑾、崔明启、贺博、韦世强 2009 物理学报 **58** 498]
- [21] Yin S, Xu M X, Yang L, Liu J F, Rösner H, Hahn H, Gleiter H, Schild D, Doyle S, Liu T, Hu T D 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224408
- [22] Orton J W, Powell M J 1980 *Rep. Prog. Phys.* **43** 1263
- [23] Potashnik S J, Ku K C, Mahendiran R, Chun S H, Wang R F, Samarth N, Schiffer P 2002 *Phys. Rev. B* **66** 12408

# Synthesis and electric , magnetic properties of single crystalline and twin-crystalline Co-doped ZnO thin films<sup>\*</sup>

Lu Zhong-Lin<sup>1,2,3,†</sup> Zou Wen-Qin<sup>3</sup> Xu Ming-Xiang<sup>1</sup> Zhang Feng-Ming<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics , Southeast University , Nanjing 210096 , China )

<sup>2</sup> Department of Physics , National Cheng Kung University , Tainan 701 , China )

<sup>3</sup> Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China )

( Received 19 July 2009 ; revised manuscript received 4 September 2009 )

## Abstract

*c*-oriented Co-doped ZnO( Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O ) thin films have been grown on the *a*-plane and *c*-plane sapphire substrates using molecular-beam epitaxy , respectively. In contrast to single crystalline Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O film grown on *a*-plane sapphire , the film grown on *c*-plane sapphire were found to be twin-crystalline ; some domains have a 30° rotation to reduce the large mismatch. The presence of these rotation domains in the twin-crystalline ZnO thin film causes much more carrier scattering at the boundaries , leading to much lower mobility and smaller mean free path of the mobile carriers , as compared with those of the single crystalline one. X-ray absorption fine structure studies revealed that most Co ions were in divalent state and actually substituted into ZnO lattice without formation of any detectable secondary phase. As compared with just a small saturation moment in the single crystalline Zn<sub>0.96</sub>Co<sub>0.04</sub>O thin film , the much stronger ferromagnetism in the twin-crystalline one indicates that the ferromagnetic origin should be highly correlated with structural defects in the twin-crystalline film. The possible magnetic mechanisms were discussed.

**Keywords :** Co-doped ZnO , diluted magnetic semiconductors , X-ray absorption fine structure , single crystalline and twin-crystalline thin films

**PACC :** 6110M , 7550P , 7280E , 7870D

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 10804017 ) , the Natural Science Foundation of Jiangsu Province , China ( Grant No. BK2007118 ) , the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education , China ( Grant No. 20070286037 ) , the “ Qing Lan ” Program of Jiangsu Province , China( Grant No. 1107020060 ) , the “ Summit of the Six Top Talents ” Program of Jiangsu Province , China( Grant No. 1107020070 ) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education , China( NCET-05-0452 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : linzi077@163.com