

Co 掺杂的 ZnO 单晶薄膜的分子束外延及其室温铁磁性*

刘国磊[†] 曹 强 邓江峡 邢鹏飞 田玉峰 陈延学 颜世申 梅良模

(山东大学物理与微电子学院 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 研究了 Co 掺杂的 ZnO 单晶薄膜的分子束外延、结构和光学和磁性性质. 利用分子束外延技术, 在蓝宝石 (0001) 衬底上外延得到 Co 掺杂的 $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.12$) 单晶薄膜. 光透射谱和原位的 X 光电子能谱显示 Co 离子代替了 ZnO 晶格中部分 Zn 的位置. $Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜具有内禀的铁磁性, 并且居里温度高于室温. 样品的铁磁性随着 Co 掺杂量 x ($x \leq 0.12$) 的增加而单调增大.

关键词: ZnO; 稀磁半导体; 铁磁性

PACC: 7550P

中图分类号: TN304.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)S0-0282-03

1 引言

基于 ZnO 的稀磁半导体 (diluted magnetic semiconductors, DMSs) 是最有可能应用于自旋电子学的候选材料之一. 由于 ZnO 半导体具有很宽的带隙 (3.3 eV) 和高激子束缚能 (60 meV), 已经在光电器件中获得应用^[1]. 理论计算表明 ZnO 基稀磁半导体具有室温铁磁性^[2]; 另外, 对于自旋电子学来说, 尤其重要的是 ZnO 具有相对比较长的室温下的自旋相干时间^[3]. 但是关于高温铁磁性的起源了解不多, 比如对于 Co 掺杂的 ZnO 基稀磁半导体是否存在本征的高温铁磁性就存在很大的争议. 一方面从实验上, 已经有好几个小组报道了用不同技术制备的 Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体薄膜具有室温以上的铁磁性, 比如用激光脉冲沉积法^[4,5]、热压法^[6] 或者射频磁控溅射法^[7] 等; 而另外一些研究小组则得出相反的结论^[8,9]. 奇怪的是用分子束外延 (MBE) 技术制备的高质量 ZnO 基稀磁半导体薄膜没有铁磁性^[10-12]. 这些互相矛盾的结果表明, 铁磁性对于具体的制备条件非常灵敏, Co 离子在 ZnO 晶格中的实际分布可能决定了其磁性的起源. 另一方面, 基于第一性原理的 LSDA 计算采用了更多原子的超晶胞, 计算结果表明在 ZnO 稀磁半导体中铁磁和反铁磁相互作用的能量相差不大, 他们处于一种竞争的关系^[13,14]. 所以一个非常重要的物理问题是, 在高质量的 ZnO 基稀磁半导体是否存在内禀的高温

铁磁相.

本文报道我们完成的关于 ZnO 基稀磁半导体单晶薄膜的生长以及结构、光学和磁性的表征的研究工作. 与其他研究小组不同, 我们使用了相对比较低的生长温度 (约 450°C), 这样在保持高质量单晶的同时还使得单晶薄膜具有了室温的铁磁性. 我们首次报道了用 MBE 制备的 ZnO 基稀磁半导体单晶薄膜中存在室温铁磁性^[10-12].

2 实验

$Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜是用氧等离子体辅助的分子束外延 (RF oxygen plasma-assistant molecular beam epitaxiaxy) 制备, 其中 MBE 生长和原位的测试是在一个定制的超高真空系统中进行的. 6N 的 Zn 和 5N 的 Co 纯金属源分别利用热蒸发源炉 (K-cells) 蒸发, Zn 和 Co 的速流通过一个内置的石英晶体振荡器来测量; 5.5N 的高纯氧气通过一个纯化器后进入一个射频等离子装置以产生氧等离子体, 流量为 2.0 sccm. 衬底采用蓝宝石 (0001) 单晶面. 衬底先用通常的丙酮、酒精和去离子水清洗, 然后在真空条件的氧等离子体辐照下 800°C 退火处理. 在 450°C 的生长温度下, 先外延 25nm 的 ZnO 过渡层, 随后再外延约 100nm 的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜. 在整个生长过程中, 利用反射高能电子衍射 (RHEED) 进行监控, 晶体结构通过 XRD 来进一步确认. 通过调整 Co 和 Zn 的速流比可以设计 Co 的掺杂含量, 还通过弥散 X 射线分析 (energy disper-

* 山东大学 985 工程及国家基础研究发展规划 (批准号: 2001CB610603) 资助项目

[†] 通信作者. Email: liu-guolei@sdu.edu.cn

2006-12-03 收到, 2006-12-12 定稿

sive X-ray analysis, EDX) 交叉确认. 用 SQUID (superconducting quantum interference device) 来表征样品的磁性.

3 结果与讨论

图 1 是典型的 RHEED(1×1)图. 由于部分 Zn 离子被离子半径更大的 Co 代替, 产生的应力使得薄膜表面变得粗糙. 生长模式从 ZnO 缓冲层的二维图 1(a)和(b)转变到 $Zn_{1-x}Co_xO$ 的二维加三维模式(c)和(d). 当 $x \leq 0.12$ 时, 没有看到杂相, 另外 XRD 也证明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 具有纤维锌矿结构的单晶薄膜. 当 $x > 0.12$ 时, RHEED 出现其他图案, 表明出现了杂相, 本文将不讨论这种情况. 原位光电子能谱发现, 相对于纯 Co 金属 $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 外延薄膜在 Co 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 光电子峰有震激线(shake-up), 如图 2 所示. 根据文献, 该震激线说明 Co 是 +2 价的离子^[13], 同时也进一步证明 Co 是代替了 ZnO 晶格中的 Zn^{2+} .

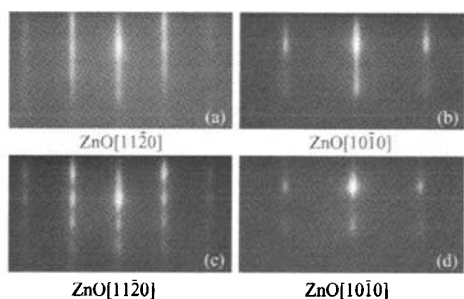


图 1 (a), (b) ZnO 的 RHEED 图案; (c), (d) $Zn_{1-x}Co_xO$ 的 RHEED 图案. 电子束分别沿着 $[11\bar{2}0]$ 和 $[10\bar{1}0]$ 方向. Fig.1 (a), (b) RHEED patterns of ZnO; (c), (d) RHEED patterns of $Zn_{1-x}Co_xO$. The electron beams were along $[11\bar{2}0]$ and $[10\bar{1}0]$ directions, respectively.

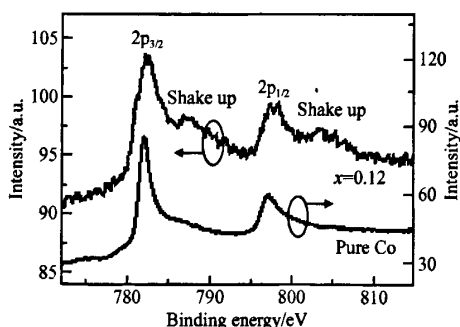


图 2 $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ 外延薄膜和在 Si(100)上的纯 Co 金属薄膜的原位的 XPS 图谱 Fig.2 *In situ* XPS of $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ epilayer and pure Co thin film on Si(001)

图 3 是一系列 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的透射谱. 从这些测量中得到: (1) 在 ZnO 的禁带(3.3eV)附近, 吸收边很陡, 说明薄膜的晶体质量很好; (2) 随着 Co 掺杂量 x 的增加, 吸收边发生红移, 这是由于导带和掺入的 Co^{2+} 的局域 d 电子的 sp-d 交换作用引起的^[16,17]; (3) 在波长为 658, 616 和 566nm 处出现特征吸收边, 他们对应着 $3d^7$ 高自旋态的 Co^{2+} 与 O^{2-} 形成的四方晶场的 d-d* 相互作用^[8,16,17]. 透射谱给出了另外一个证据, 即 Co^{2+} 代替了 ZnO 晶格中部分的 Zn^{2+} .

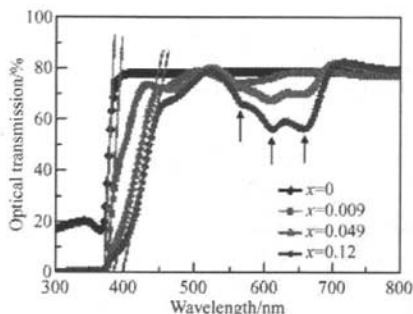


图 3 $Zn_{1-x}Co_xO$ 的光透射谱 其中 $x = 0, 0.009, 0.049$ 和 0.12 . Fig.3 Optical transmission spectra of $Zn_{0.88}Co_{0.12}O$ at $x = 0, 0.009, 0.049$, and 0.12

用 SQUID 测量的磁滞回线表明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜具有铁磁性, 并且其居里温度在室温以上, 随着 Co 掺杂量 x 的增加, 饱和磁化强度也相应增大, 如图 4 所示. 磁场的方向沿着样品平面, 剩磁大约为 150Oe. 另外, 在同等条件下, 在蓝宝石(0001)衬底上制备的无掺杂的 ZnO 单晶薄膜样品没有观察到铁磁性. 因此, 磁性、结构和光学特性的测量表

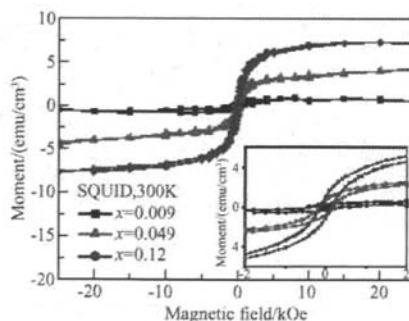


图 4 300K 时 $Zn_{1-x}Co_xO$ 的磁滞回线 其中 $x = 0.009, 0.049$ 和 0.12 . 抗磁背景是通过高场的磁化强度线性扣除, 插图是放大的磁滞回线. Fig.4 Hysteresis loop of $Zn_{1-x}Co_xO$ at 300K with $x = 0.009, 0.049$, and 0.12 . The diamagnetic background was linearly subtracted by using high field magnetization. The inset is the magnified loop.

明, $Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜的室温铁磁性不是来源于 Co 的颗粒, 也不是来自于衬底的磁性污染. 低温下的磁滞回线以及磁化强度变温曲线表明, 铁磁性具有内禀特性, 而不是自旋玻璃行为^[18]. 另外输运特性的测量表明 $Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜具有半导体特性. 但是 $Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜的室温铁磁性的更加详细的物理机理仍然不清楚, 有待于继续深入的研究.

4 结 论

我们利用低温分子束外延技术制备了 $Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜, 原位的 XPS 和光透射谱表明 Co^{2+} 代替了纤锌矿结构的 ZnO 晶格中的部分 Zn^{2+} . $Zn_{1-x}Co_xO$ 单晶薄膜具有本征的室温铁磁性, 其磁性随着 Co 的掺杂量的增加而线性增强.

参 考 文 献

- [1] Žutić I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: fundamentals and applications. *Rev Mod Phys*, 2004, 76:323
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287:1019
- [3] Ghosh S, Sih V, Lau W H, et al. Room temperature spin coherence in ZnO. *Appl Phys Lett*, 2005, 86:232507
- [4] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:988
- [5] Venkatesan M, Fitzgerald C B, Lunney J G, et al. Anisotropic ferromagnetism in substituted zinc oxide. *Phys Rev Lett*, 2004, 93:177206
- [6] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R, et al. Study of diluted magnetic semiconductor, Co-doped ZnO. *Appl Phys Lett*, 2002, 81:4020
- [7] Lim S W, Hwang D K, Myoung J M. Observation of optical properties related to room-temperature ferromagnetism in Co-sputtered $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films. *Solid State Commun*, 2003, 125:231
- [8] Ramachandran S, Tiwari A, Narayan J. $Zn_{0.9}Co_{0.1}O$ -based diluted magnetic semiconducting thin films. *Appl Phys Lett*, 2004, 84:5255
- [9] Kim J H, Kim H, Kim D, et al. Magnetoresistance in laser-deposited $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films. *Physica B*, 2003, 327:304
- [10] Pacuski W, Ferrand D, Cibert J, et al. Effect of the s, p-d exchange interaction on the excitons in $Zn_{1-x}Co_xO$ epilayers. *Phys Rev B*, 2006, 73:035214
- [11] 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. *Appl Phys Lett*, 2001, 78:3824
- [12] Sati P, Hayn R, Kuzian R, et al. Magnetic anisotropy of Co^{2+} as signature of intrinsic ferromagnetism in ZnO:Co. *Phys Rev Lett*, 2006, 96:017203
- [13] Lee E C, Chang K J. Ferromagnetic versus antiferromagnetic interaction in Co-doped ZnO. *Phys Rev B*, 2004, 69:085205
- [14] Chanier T, Sargolzaei M, Opahle I, et al. LSDAU versus LSDA; towards a better description of the magnetic nearest-neighbor exchange coupling in Co- and Mn-doped ZnO. *Phys Rev B*, 2006, 73:134418
- [15] Tuan A C, Bryan J D, Pakhomov A B, et al. Epitaxial growth and properties of Cobalt-doped ZnO on $\alpha-Al_2O_3$ single-crystal substrates. *Phys Rev B*, 2004, 70:054424
- [16] Koidl P. Optical absorption of Co^{2+} in ZnO. *Phys Rev B*, 1977, 15:2493
- [17] Bouloudenine M, Viart N, Colis S, et al. Antiferromagnetism in bulk $Zn_{1-x}Co_xO$ magnetic semiconductors prepared by the coprecipitation technique. *Appl Phys Lett*, 2005, 87:052501
- [18] Hong N H, Sakai J, Hassini A. Magnetism in V-doped ZnO thin films. *J Phys: Condens Matter*, 2005, 17:199

Single Crystalline Co-Doped ZnO Thin Films by Molecular Beam Epitaxy and Room Temperature Ferromagnetism*

Liu Guolei[†], Cao Qiang, Deng Jiangxia, Xing Pengfei, Tian Yufeng,
Chen Yanxue, Yan Shishen, and Mei Liangmo

(State Key Laboratory of Crystal Materials, School of Physics and Microelectronics,
Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: Single crystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films grown on sapphire(0001) substrates by using molecular beam epitaxy (MBE) with various Co contents of $0 \leq x \leq 0.12$ were studied, and their structure, optical and magnetic properties were examined. Optical transmission measurements and *in situ* XPS show that the Co cation is incorporated into the ZnO matrix and there is no secondary phase. Room and low-temperature magnetization measurements show that the $Zn_{1-x}Co_xO$ epilayer is ferromagnetism with T_c above room temperature and show intrinsic characteristic. The magnetization of samples is increased with x ($x \leq 0.12$) monotonously.

Key words: ZnO; diluted magnetic semiconductor; ferromagnetism

PACC: 7550P

Article ID: 0253-4177(2007)S0-0282-03

* Project supported by the 985 Program of Shandong University and the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2001CB610603)

[†] Corresponding author. Email: liu-guolei@sdu.edu.cn

Received 3 December 2006, revised manuscript received 12 December 2006