

Mn 掺杂 ZnO 薄膜的软 X 射线发射光谱研究

金 晶^{1,2}, 张新夷², 周映雪²

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072; 2. 复旦大学 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

摘 要: 利用先进光源(ALS)8.0.1 光束线的软 X 射线荧光谱仪, 对采用分子束外延(MBE)设备在 200℃ 下生长的 $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ 薄膜样品进行了电子结构的研究. 根据共振和非共振 Mn $L_{2,3}$ 边的 X 射线发射光谱, 计算出 Mn L_2 与 Mn L_3 发射峰相对积分强度的比值($I(L_2)/I(L_3)$), 可知样品的铁磁性与自由 d 载流子的数目有关. 在 $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 中, Mn 主要处于替代位置, 并表现出较强的 Coster-Kronig(C-K)跃迁效应, 这说明样品中存在大量的自由 d 载流子. 这些非局域的 d 载流子的行为类似于巡游电子, 与 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida(RKKY)模型下计算得出的间隙 Mn 提供的 4s 电子, 都可成为铁磁交换作用的媒介. 在 $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ 中, 自由 d 载流子的数目较少以及 MnO 团簇的存在是导致铁磁性向反铁磁性转变的主要原因.

关 键 词: ZnO; X 射线发射光谱; C-K 跃迁; 自由 d 载流子

中图分类号: O484

文献标识码: A

Soft X-ray Emission Spectra of Mn-doped ZnO Thin Films

JIN Jing^{1,2}, ZHANG Xin-Yi², ZHOU Ying-Xue²

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China; 2. Department of Physics, National Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The local electronic structures of $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ thin films prepared by a molecular beam epitaxy (MBE) at 200℃ were investigated by soft X-ray fluorescence spectrometer of beamline 8.0.1 of the Advanced Light Source (ALS). The special interest can be given to find the relationship between the electronic structure of Mn and magnetic properties of our samples. Analysis of the integral intensity ratio of Mn L_2 to L_3 emission lines ($I(L_2)/I(L_3)$) from resonant and nonresonant Mn $L_{2,3}$ X-ray emission spectra (XES) indicates that ferromagnetism (FM) is related to the free d charge carriers in the film. For ferromagnetic $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ sample, the majority of Mn atoms are incorporated at Zn substitutional sites and the film shows strong Coster-Kronig (C-K) transitions due to a large amount of free charge carriers available around Mn atoms. Both non-localized d charge carriers as itinerant electrons and 4s electrons from interstitial Mn obtained by Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) calculations can induce the ferromagnetic exchange interaction. However, the disappearance of FM in $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ sample can be explained in terms of the existence of MnO clusters leading to a reduction in the number of free charge carriers.

Key words: ZnO; X-ray emission spectra; C-K transition; free d carriers

收稿日期: 2011-03-08; 收到修改稿日期: 2011-04-20

基金项目: 上海市重点学科建设项目(S30107); 上海大学创新基金

Shanghai Leading Academic Discipline Project (S30107); Innovation Foundation of Shanghai University

作者简介: 金 晶(1979-), 女, 博士, 讲师. E-mail: jingjin08@gmail.com

稀磁半导体(DMSs)具有电子的电荷和自旋属性,是目前自旋电子学领域内最典型的材料.这种新型材料可以有效改善半导体器件中电子自旋的操纵^[1-3].相关理论研究预言 Mn 掺杂 p 型 ZnO DMSs 的居里温度(T_C)可以达到室温,在实验中也观察到 (Zn,Mn)O 具有丰富的磁学现象^[4-6]. (Zn, Mn)O 磁性的多样性,说明样品的磁性对制备方法和生长条件十分敏感^[7-8].然而,对其铁磁性是载流子诱导产生的,还是源于 Mn 相关的磁性第二相仍存在很大争议.另外,由于载流子的种类及浓度不同,以及存在的缺陷等,使得磁性的来源更加复杂.

由于 Mn 掺杂 ZnO 的磁性与 Mn 原子和其邻近的原子以及周围的载流子之间的电子交换相互作用有关,因此 Mn 原子的局域环境以及电子结构对于了解 (Zn,Mn)O 的磁性可以提供重要信息.在本课题组最近的工作中^[9],利用软 X 射线光谱并结合第一性原理研究发现, (Zn,Mn)O 的铁磁性主要起源于替位 Mn 和间隙 Mn 之间的 RKKY 交换相互作用,而 RKKY 作用与磁性离子的占位形式和巡游电子的数量有关.本工作主要采用在共振和非共振激发条件下 Mn L 边的软 X 射线发射光谱(XES)和吸收光谱(XAS),研究了样品的磁性与自由 d 载流子之间的关系,探讨了其磁性的起源.

1 实验

采用分子束外延(MBE)设备制备 $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ 薄膜样品.生长条件、磁性和结构的分析可参考文献[10].前期研究发现,在低 Mn 浓度样品中, Mn 原子主要处于替代位置;当 Mn 浓度较高(>20%)时,在薄膜中会生成 MnO 团簇结构.随着 Mn 浓度从低到高,样品的磁性从铁磁($T_C=45\text{ K}$)向反铁磁发生转变.

(Zn,Mn)O 样品的软 X 射线光谱的实验是在美国劳伦斯伯克利国家实验室(LBNL)的先进光源(ALS)8.0.1 光束线(BL8.0.1)的软 X 射线荧光(SXF)光谱仪上进行的.样品的 Mn L 边 XAS 则在全电子产额模式(TEY)下通过测量样品的漏电流获得. Mn L 边 XAS 的测量是为了在 Mn L 边 XES 中选择合适的共振激发能量.在共振和非共振的 Mn L 边 XES 测量中,光谱仪的入射狭缝为 $50\text{ }\mu\text{m}$,其对应的谱线的分辨率可达 $0.6\sim 0.8\text{ eV}$.入射光子与样品表面的角度为 60° ,且发射光子的角度与入射光子的角度始终为 90° .测量谱图按照高度透明的金网栅检测到的落到样品表面的光子总数进行归一化.全部

实验均在室温下进行.

2 原理

2.1 软 X 射线光谱原理

X 射线与物质相互作用时,激发和退激发过程如图 1 所示. X 射线穿透物质时,会被物质内部吸收.当 X 射线激发价带电子或芯电子,使之成为光电子,这种过程称为光电子发射(PES).当芯能级电子吸收 X 射线能量跃迁到导带,这种芯激发状态很不稳定,可通过荧光(XES)或 Auger 电子模式退激发.在 X 射线发射过程中,如果芯电子被入射 X 射线共振激发到某吸收域附近,其后退激发产生的发射谱强烈地依赖入射光能量,这种发射谱称为共振 X 射线发射谱(RXES);如果入射 X 射线能量远高于某吸收边时,芯电子则被激发到连续的导带上,这种发射谱为普通 X 射线发射谱(NXES).

2.2 Coster-Kronig(C-K)跃迁

Mn $L_{2,3}$ X 射线发射产生于从占据的 $3d4s$ 价态分别到 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 芯空穴的跃迁.对于 d 轨道被完全占据的自由原子来说, Mn L_2 与 Mn L_3 发射峰相对积分强度的比值($I(L_2)/I(L_3)$)仅取决于 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 能级电子数的统计分布.当没有非辐射跃迁存在时,其比值应等于 $1/2$.然而,在固体中由于 $2p$ 芯空穴和未占据的 $3d$ 电子之间静电相互作用,比值会偏离 $1/2$ ^[11].在以上两种情况下, $I(L_2)/I(L_3)$ 可以提供价带中具有 d 对称性电子分布的信息. $I(L_2)/I(L_3)$ 的计算可以采用多重衰变过程来实现.在这种模型中,由 X 射线吸收产生的芯空穴可经由多种方式衰变:辐射,无辐射俄歇(Auger)和 Coster-Kronig(C-K)过程.如果电离空穴与填充空穴的电子在同一个主壳层

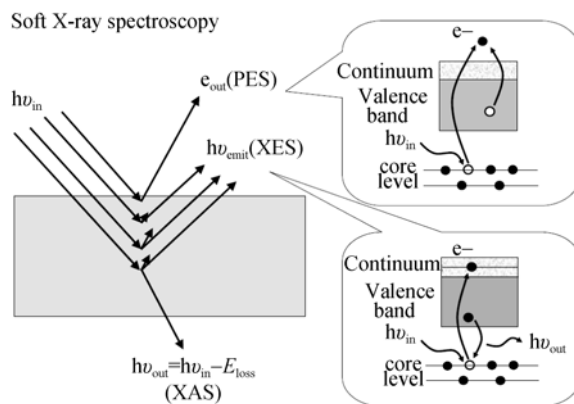


图 1 X 射线吸收, 光电子发射和荧光发射过程

Fig. 1 X-ray absorption, photoelectron emission and fluorescence emission

内, 则称为 C-K 跃迁. 对于 Mn 掺杂的 ZnO, 无辐射的 $L_2L_3M_{4,5}$ C-K 跃迁可以影响其 XES 中 $I(L_2)/I(L_3)$ 积分强度的比值. C-K 过程发生的几率在自由原子中较小而在凝聚态体系中被增强. 这主要是由于在固体中原子间电子相互作用的屏蔽导致了无辐射 C-K 过程中初态和末态之间能量的减小, 这种效应在金属中表现得更加强烈.

2 结果与讨论

图 2 是 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 和 $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$ 的 Mn 2p XAS 图谱. 640 和 651 eV 附近的主峰主要由 Mn 2p 能级的自旋轨道劈裂而成. 谱线的多重态结构产生于 $2p^5$ 芯空穴和 $3d^6$ 电子之间的库仑及交换相互作用^[12]. 从谱线特征可知两种样品的 Mn 离子均为二价. 在 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 中, Mn 处于替代位置并保持四面体对称性(T_d); 而 $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$ 的 Mn $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 吸收峰逐渐扩展并出现新特征(如箭头所示). 这主要是由于在高 Mn 掺杂样品中形成八面体构型(O_h)的 MnO 团簇, 此时 MnO 已成为 Mn 的主要形态, 这与文献[10]的结果是一致的.

为了获得有关占据的 Mn 3d 态的光谱信息, 在不同激发能量下测量了两种样品的 Mn $L_{2,3}$ XES, 如图 3 所示. 所有光谱的特征强烈地依赖于激发能量和 Mn 浓度. 特征峰 1 为弹性峰. 特征峰 2 和 3 的双峰结构来源于 Mn 原子内 3d 能级之间的 dd 激发, 它是典型的到 $3d^5$ 多重态的跃迁. 特征峰 4 的宽峰结构对应于 $(Zn,Mn)O$ 中非局域的配位 O 与 Mn 原子之间的电荷转移(CT)跃迁^[13]. 其中, 低 Mn 掺杂样品的 CT 峰比高 Mn 样品的更尖锐, 这主要是由于不同构型 Mn^{2+} 和晶体场的相互作用的不同造成的. 当在高激发能下, 会出现 L_3 和 L_2 的荧光特征峰, 其发

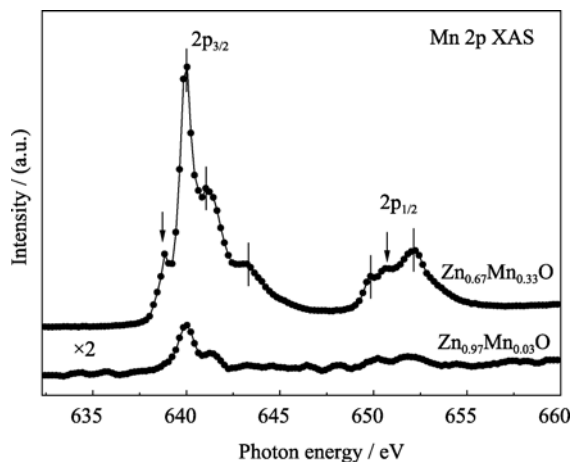


图 2 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 和 $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$ 的 Mn 2p XAS 图谱
Fig. 2 Mn 2p XAS of $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ and $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$

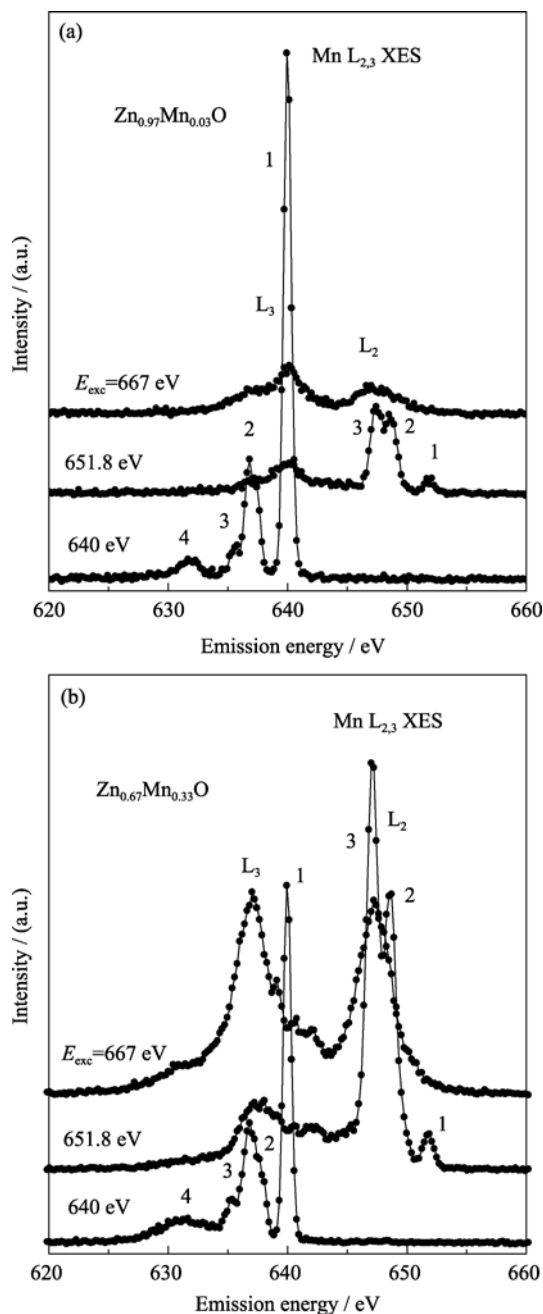


图 3 不同激发能量下 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 和 $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$ 的 Mn $L_{2,3}$ XES 图谱

Fig. 3 Mn $L_{2,3}$ XES of $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ (a) and $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$ (b) at different excitation energies

射能量并不随入射能量发生变化.

两种 Mn 掺杂 ZnO 的 Mn L_2 RXES 和 Mn L_2 NXES 如图 4 所示. 从图 4 (a)看出, 与低 Mn 掺杂样品相比, 高掺杂样品的 Mn L_2 发射峰处于较低的能量. 相同地, 在非共振激发下(图 4 (b)), 样品 Mn L_3 发射带劈裂成两个子带, 低能子带(637 eV)发射峰在高 Mn 样品中增强, 而高能子带(640 eV)发射峰在低 Mn 样品中较明显. Mn L_3 高能子带对应 Mn 2p XAS 最强吸收峰, 由于强烈的自吸收效应, 从而在

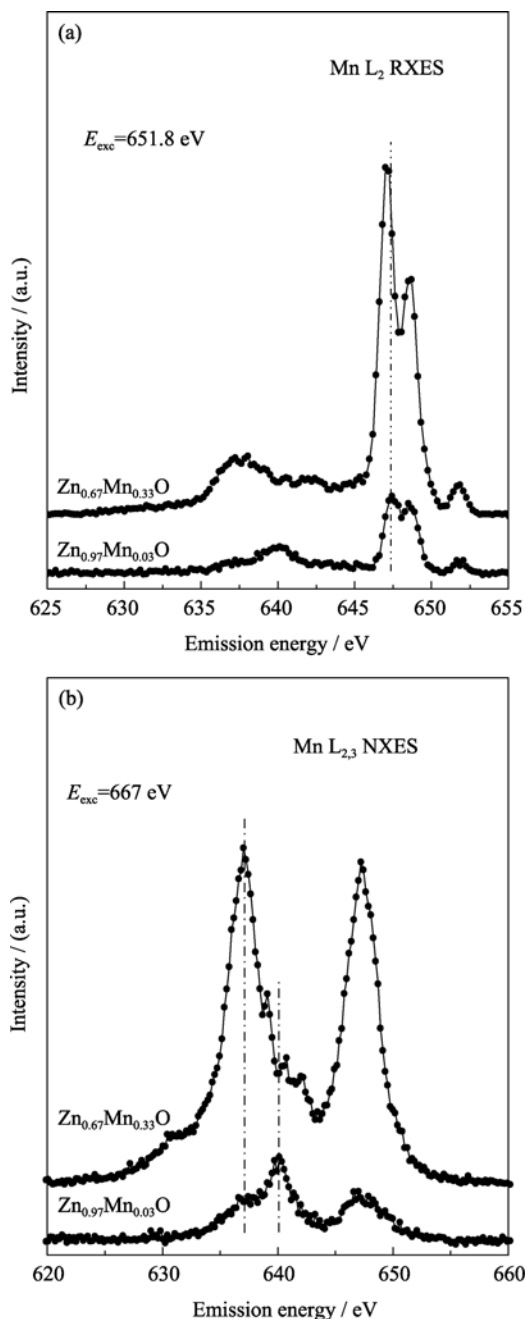


图4 $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ 的 Mn L_2 RXES 和 Mn $L_{2,3}$ NXES

Fig. 4 Mn L_2 RXES (a) and Mn $L_{2,3}$ NXES (b) of $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$

高 Mn 样品中其高能发射峰强度大大降低^[14]. 根据 Mn 2p XAS 和 Mn $L_{2,3}$ XES 结果, 可以认为, 在 $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ 中, 低能子带与 Mn 3d-O 2p 相互作用有关, 这主要产生于样品中形成的 MnO 第二相; 而在 $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 中, 高能子带主要产生于 Mn 3d 态, 它应该与 Mn 原子构型相关, 如替位 Mn 或间隙 Mn.

在 (Zn,Mn)O 中, Mn 掺杂浓度对 Mn 及其邻近原子之间相互作用的影响也可以通过比较当激发能高于 L_2 吸收阈值时, Mn L_2 与 Mn L_3 发射峰相对积分

强度的比值 ($I(L_2)/I(L_3)$) 来说明. 我们采用下面的公式来表示 $I(L_2)/I(L_3)$ ^[15],

$$\frac{I(L_2)}{I(L_3)} = \frac{1-f_{2,3}}{f_{2,3} + \mu_3/\mu_2} \quad (1)$$

其中, $f_{2,3}$ 是 C-K 跃迁几率, μ_3/μ_2 是激发能量在 L_3 和 L_2 边光吸收系数的比值. 当激发能远高于 L_2 边吸收阈值时, μ_3/μ_2 比值为 2. 此时, $I(L_2)/I(L_3)$ 仅由 $f_{2,3}$ 决定, 而 $f_{2,3}$ 随元素中可以获得自由 d 载流子的数目而增加^[16]. 在共振激发下, μ_3/μ_2 比值会随激发能而变化; 当激发在 L_2 阈值时, 强烈的极化场导致其值迅速减小. 共振激发下的 $I(L_2)/I(L_3)$ 通常要比非共振激发时的大.

$I(L_2)/I(L_3)$ 计算结果如表 1 所示. 在两种激发模式下, $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 的 $I(L_2)/I(L_3)$ 比 $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ 的小, 这表明 C-K 跃迁在低 Mn 样品中被增强而在高 Mn 样品中被抑制. 在非共振激发下, $I(L_2)/I(L_3)$ 主要由 $f_{2,3}$ 决定. 因此, 我们可以认为在低 Mn 样品中具有大量的 3d 导带电子, 这些电子极大地贡献了自由电荷载流子的数目, 从而增强了 C-K 跃迁的几率. 对于共振激发下, 由于 μ_3/μ_2 的减小导致两种样品的 $I(L_2)/I(L_3)$ 迅速增加.

Singhal 等^[5]对 Mn 掺杂 ZnO 薄膜的磁性研究表明, 铁磁性产生于载流子诱导机制, 但并未指出非局域的自由电荷载流子对其铁磁性的贡献. 我们最近采用理论计算研究了在 RKKY 模型下, 不同 Mn 构型的交换相互作用与 Mn 掺杂浓度的关系^[9]. 理论计算研究表明, 在低 Mn 掺杂样品中, 替位 Mn 和间隙 Mn 原子之间的交换相互作用诱导了样品铁磁性的出现. 根据本文工作, 通过对 Mn $L_{2,3}$ XES 中 $I(L_2)/I(L_3)$ 的进一步分析, 可知低 Mn 掺杂样品中存在大量的自由 d 载流子. 可以认为在 $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 样品中, 适当的 Mn 浓度使得 Mn-Mn 距离满足了铁磁交换作用所需要的相邻 Mn 原子之间距离的要求; 非局域的自由 d 载流子和间隙 Mn 原子提供的 4s 电子作为巡游电子而存在, 它们都可以成为铁磁交换作用的媒介. 在 RKKY 模型下, 磁性局域电子和巡游电子之间的交换相互作用使巡游电子发生自旋极化, 自旋极化随着局域电子的距离以震荡的方式衰

表 1 在共振和非共振激发下 $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ 的 $I(L_2)/I(L_3)$

Table 1 $I(L_2)/I(L_3)$ intensity ratio of $\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$ and $\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$ for the nonresonant and resonant excitations

Sample	$I(L_2)/I(L_3)_{\text{RXES}}$	$I(L_2)/I(L_3)_{\text{NXES}}$
$\text{Zn}_{0.97}\text{Mn}_{0.03}\text{O}$	1.324	0.515
$\text{Zn}_{0.67}\text{Mn}_{0.33}\text{O}$	2.055	0.706

减会导致两个近邻磁性离子之间产生间接超交换作用. 然而, 铁磁性样品的 T_C 较低, 仅为 45 K. 这主要是因为较低的巡游电子浓度所产生弱 RKKY 交换相互作用造成的.

对于 $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$, 铁磁性开始向反铁磁性发生转变, 这与样品中反铁磁性耦合的 MnO 团簇的出现有关. 一方面 MnO 是绝缘体, 其自由载流子浓度很低, 这限制了 Mn^{2+} 与载流子之间的相互作用, 并最终阻碍了相邻 Mn^{2+} 之间的铁磁交换. 另一方面 MnO 又是一种典型的反铁磁材料. 因此, 通过控制 Mn 掺杂浓度, 改变了自由 d 电子的数目, 从而可以影响 (Zn,Mn)O 的磁性.

3 结论

主要采用 Mn L 边软 X 射线吸收和发射光谱对 $Zn_{0.97}Mn_{0.03}O$ 和 $Zn_{0.67}Mn_{0.33}O$ 的电子结构和磁性进行了研究. 通过光谱研究表明, Mn 掺杂浓度对其在 ZnO 晶格中的占位形式和磁性起到十分重要的作用. 在低 Mn 浓度时, Mn 原子主要处于替代位置, 样品表现出铁磁性; 对于高 Mn 浓度样品, MnO 团簇已成为主要相, 并表现出强烈的反铁磁性. 结合 Mn $L_{2,3}$ XES 中对共振和非共振激发下 $I(L_2)/I(L_3)$ 分析, 可知在铁磁性样品中存在大量的自由 d 载流子. 这些非局域的 d 载流子和 RKKY 模型下计算出的间隙 Mn 原子所提供的 4s 电子可以成为铁磁交换作用媒介的巡游电子. 在 RKKY 模型下, 相邻 Mn 3d 局域电子之间通过巡游电子产生间接交换作用是产生铁磁性耦合的主要原因. 因此, 软 X 射线光谱提供了有关 (Zn,Mn)O 薄膜电子结构的重要信息, 这为分析 DMSs 的磁性创造了有利条件.

参考文献:

- [1] Das Sarma S. A new class of device based on electron spin, rather than on charge, may yield the next generation of microelectronics. *Am. Sci.*, 2001, **89**(6): 516–523.
- [2] Bratkovsky A M. Spintronic effects in metallic, semiconductor, metal-oxide and metal-semiconductor heterostructures. *Rep. Prog. Phys.*, 2008, **71**(2): 026502.
- [3] Manyala N, DiTusa J F, Aeppli G, *et al.* Doping a semiconductor to created an unconventional metal. *Nature*, 2008, **454**: 976–980.
- [4] Thakur P, Gautam S, Chae K H, *et al.* X-ray absorption and emission studies of Mn-doped ZnO thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 2009, **55**(1): 177–182.
- [5] Singhal R K, Dhawan M S, Gaur S K, *et al.* Room temperature ferromagnetism in Mn-doped dilute ZnO semiconductor: an electronic structure study using X-ray photoemission. *J. Alloys Compd.*, 2009, **477**(1/2): 379–385.
- [6] Kolesnik S, Dabrowski B. Absence of room temperature ferromagnetism in bulk Mn-doped ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**(9): 5379–5381.
- [7] Zhang J, Skomski R, Sellmyer D J. Sample preparation and annealing effects on the ferromagnetism in Mn-doped ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(10): 10D303–1–3.
- [8] Wu Y, Rao K V, Wolfgang Voit, *et al.* Room temperature ferromagnetism and fast ultraviolet photoresponse of inkjet-printed Mn-doped ZnO thin films. *IEEE Trans. Magn.*, 2010, **46**(6): 2152–2155.
- [9] Jin J, Chang G S, Boukhvalov D W, *et al.* Element-specific electronic structure of Mn dopants and ferromagnetism of (Zn,Mn)O thin films. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(10): 2825–2829.
- [10] Xu W, Zhou Y X, Zhang X Y, *et al.* Local structures of Mn in dilute magnetic semiconductor ZnMnO. *Solid State Commun.*, 2007, **141**(7): 374–377.
- [11] Chang G S, Kurmaev E Z, Boukhvalov D W, *et al.* Clustering of impurity atoms in Co-doped anatase TiO_2 thin films probed with soft x-ray fluorescence. *J. Phys: Condens. Matter*, 2006, **18**(17): 4243–4251.
- [12] Fromme B, Brunokowski U, Kisker E, *et al.* d-d excitations and interband transitions in MnO: A spin-polarized electron-energy-loss study. *Phys. Rev. B*, 1998, **58**(15): 9783–9792.
- [13] Butorin S M, Guo J H, Magnuson M, *et al.* Low-energy d-d excitations in MnO studied by resonant X-ray fluorescence spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 1996, **54**(7): 4405–4408.
- [14] Bartkowski S, Neumann M, Kurmaev E Z, *et al.* Electronic structure of titanium monoxide. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(16): 10656–10667.
- [15] Kurmaev E Z, Ankudinov A L, Rehr J J, *et al.* The $L_2:L_3$ intensity ratio in soft X-ray emission spectra of 3d-metals. *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.*, 2005, **148**(1): 1–4.
- [16] Grebennikov V I. Surface Investigations: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 11. 2002: 41.