

退火对 Mn 和 N 共掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ N 薄膜特性的影响*

邱东江^{1)†} 王 俊¹⁾ 丁扣宝²⁾ 施红军²⁾ 郑 寅¹⁾

1) 浙江大学物理系 杭州 310027)

2) 浙江大学信息与电子工程学系 杭州 310027)

(2008 年 1 月 31 日收到, 2008 年 6 月 24 日收到修改稿)

以 NH_3 为掺 N 源, 采用电子束反应蒸发技术生长了 Mn 和 N 共掺杂的 $Zn_{1-x}Mn_xO$:N 薄膜, 生长温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 然后在 O_2 气氛中 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 0.5 h. X 射线衍射测量表明 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ (Mn 掺杂) 薄膜或 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N (Mn 和 N 共掺杂) 薄膜仍具有单晶相纤锌矿结构, 未检测到杂质相. 与不掺 N 的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 薄膜相比, $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜的 (002) 晶面衍射峰向小角度方向偏移且半高宽变宽. Hall 效应测量结果显示 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜由退火前的 n 型导电转变为退火后的 p 型导电. 室温磁特性测量结果表明, 虽然原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜呈铁磁性, 但其饱和磁化强度 M_s 折算到每个 Mn^{2+} 仅为约 $0.20\mu_B$, 且稳定性不理想, 在大气中放置 30 d 后 M_s 降低到原来的 3% 左右. 退火处理不仅使 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜的室温 M_s 增大到每个 Mn^{2+} 约为 $0.70\mu_B$, 且在大气中放置 30 d 后其 M_s 几乎不变. 分析了 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜的铁磁性起源及退火导致其铁磁性增强并稳定的机理.

关键词: ZnO 薄膜, Mn 和 N 共掺杂, 电学特性, 磁特性

PACC: 7550P, 7280E, 7360L

1. 引 言

稀磁半导体(DMS)由于同时具有电子电荷自由度和电子自旋自由度, 在自旋电子学领域有重要应用前景. 自 Dietl 等^[1]于 2000 年在理论上预言 Mn 掺杂的 p-ZnO 能实现高居里温度铁磁性以来, 对 ZnO 基 DMS 的研究引起了人们极大的兴趣. 然而由于 ZnO 材料内部诸如填隙 Zn 和 O 空位等本征 n 型缺陷的存在, 要获得可靠的 p-ZnO 本身就是一个极具挑战性的课题. 人们尝试在 ZnO 中掺杂 As, P 或 N 等受主杂质以获得 p-ZnO, 虽取得了一定成功, 但 p-ZnO 稳定性并不理想^[2], 且迄今为止所获得 p-ZnO 的空穴浓度远未达到 Dietl 等预言中所要求的 10^{20} cm^{-3} 量级. 由于 p-ZnO 制备的困难, 很少见到有关 p 型导电导致过渡金属掺杂的 ZnO 基材料铁磁性方面的报道. 另一方面, 作者至今未见有关 ZnO 基 DMS 材料稳定性方面的报道. 以 Mn 掺杂的 ZnO (或 $Zn_{1-x}Mn_xO$) 薄膜材料为例, 迄今为止所获得的

$Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜大多呈高阻或 n 型导电, 其铁磁性的实现通常被认为是与 O 空位或填隙 Zn 等缺陷诱发的自旋劈裂杂质带机制有关^[3], 或与不同价态 Mn 离子的铁磁性双交换作用有关^[4]. 仅有 Lim 等^[5]将 GaAs 衬底上所生长 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜铁磁性的实现归因于薄膜的 p 型导电, 认为 p 型导电的实现是由于衬底中的 As 作为受主杂质向 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜内部扩散的结果. Kittilstved 等^[6]报道了 N 掺杂导致 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜铁磁性增强的实验结果. 这些结果与文献 [1] 的理论预言是一致的, 它有助于进一步理解 ZnO 基 DMS 材料的铁磁性起源.

在 As, P, N 等受主掺杂源中, N 是较合适的 ZnO 材料 p 型掺杂剂^[7-9]. 在本文的工作中, 我们采用 NH_3 作为掺 N 源, 采用电子束反应蒸发(EBRE)技术在 Si(001) 石英玻璃等衬底上生长了 Mn 和 N 共掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜. 将原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜在 O_2 气氛中进行退火处理, 研究退火对 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜电学、磁学特性的影响, 实现了 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$:N 薄膜室温铁磁性的增强及其稳定性

* 国家自然科学基金(批准号 50472058)资助的课题.

† E-mail: djqiu@zju.edu.cn

的改进.

2. 实 验

采用 EBRE 技术在 Si(001) 或石英玻璃衬底上制备 Mn 单掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 薄膜及 Mn 和 N 共掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜. 以 $(MnO_2)_{0.05}(ZnO)_{0.95}$ 陶瓷靶为源料. 生长室本底气压为 10^{-3} Pa. N 源是纯度为 99.99% 的 NH_3 , 充入 NH_3 后生长室气压在 $(2.5-3.5) \times 10^{-2}$ Pa 范围. 衬底温度为 $300^\circ C$, 生长速率控制在 500 nm/h 左右, 生长时间为 2 h. 原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜被切成两块, 其中一块随即在 O_2 气氛中 $400^\circ C$ 退火 0.5 h. 用 EAC 2000-125 型能量分析器测量 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜中 Mn, N 的化学价态及其含量; 用 X'pert-pro 型 X 射线衍射 (XRD) 仪测量薄膜的晶体结构; 用 Alpha-step 200 型台阶仪测量薄膜的厚度; 用 HL 5500 型 Hall 效应测量系统测量薄膜的电学特性 (范德堡法); 用 Lake Shore 7407 型振动样品磁场计测量薄膜的室温 $M-H$ 曲线, 测量时外磁场平行于薄膜平面.

3. 结果及讨论

图 1 是 EAC 2000-125 型能量分析器上测得的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的 X 射线光电子能谱 (XPS), X 射线由 Mg 靶激发产生, 激发能 (光子能) 为 1253.6 eV, 测量时通能设定为 50 eV. 图 1(a) 为全谱, 是 2 次扫描结果的累加, 全谱扫描时步进设定为 0.5 eV. 图 1(b)(c)(d) 分别是 Zn 2p, Mn 2p 和 O 1s 的 XPS, 它们均由 15 次扫描结果累加得到, 分谱扫描时步进设定为 0.2 eV. 在图 1(a) 中, 星号代表 Zn 的俄歇电子峰, 其余则是 Zn, Mn 或 O 的光电子峰^[10]. 在图 1(b) 和 (c) 所示的 Zn 2p 和 Mn 2p 分谱中, S 表示各自的卫星峰. 由图 1(b)(c) 可以看出, Zn 2p_{3/2} 和 Mn 2p_{3/2} 峰的峰位分别位于 1021.7 和 641.2 eV, 没有检测到位于 637.7 eV 附近的金属 Mn 及位于 642.4 eV 附近的 Mn^{4+} 的光电子峰, 说明 Zn 和 Mn 在薄膜中的化合价均为 $+2$ 价^[11,12]. 根据 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的电离截面及 Zn 2p 和 Mn 2p 峰的积分强度, 并按 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 离子数总量进行归一化后, 得到 Mn^{2+} 含量为 $12at\%$. 由图 1(d) 可以看出, O 1s 光电子峰存在明

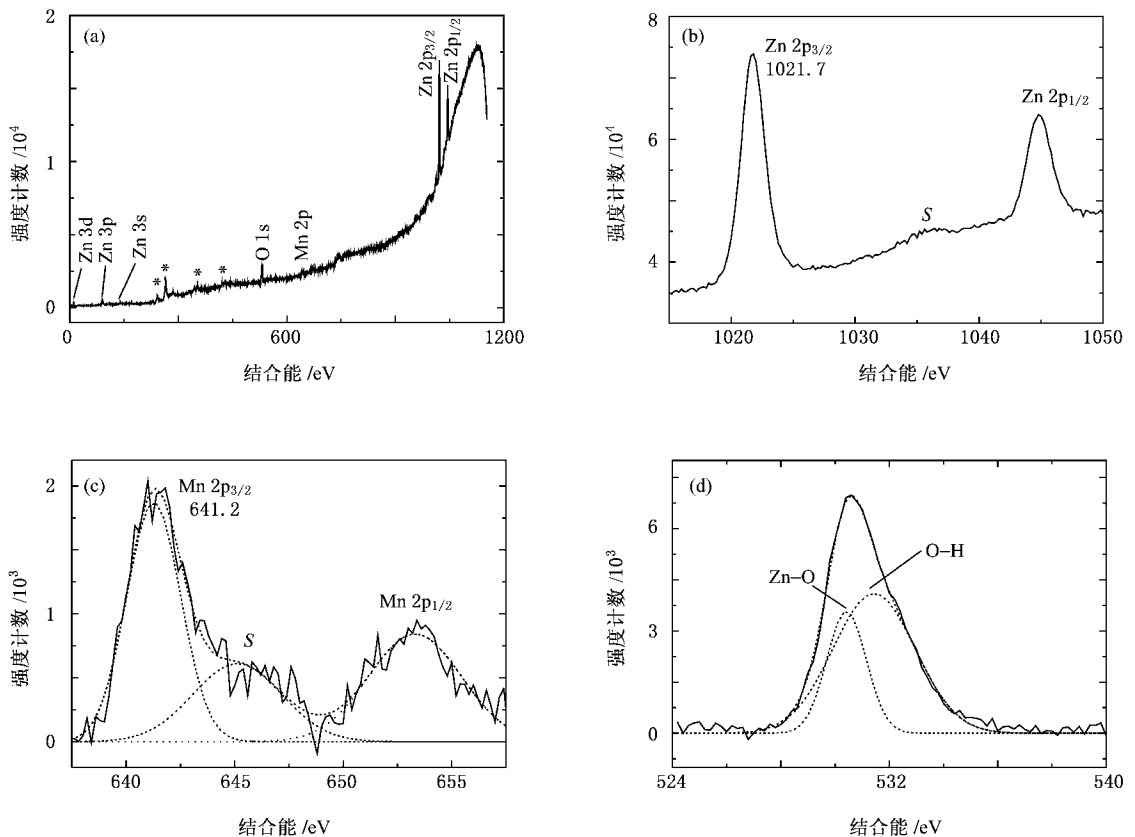


图 1 Si(001) 衬底上 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的 XPS (a) 为全谱 (b) 为 Zn 2p (c) 为 Mn 2p (d) 为 O 1s

显的形状不对称性, 高斯拟合结果发现它由位于 530.4 和 531.4 eV 处的两个峰所组成, 它们分别起源于 Zn—O 键和 O—H 键^[11, 12]. O—H 键相关峰的出现很可能与薄膜在 HN_3 环境中生长有关, 因为高能电子束的轰击使部分 NH_3 解离成 H 原子或 H^+ . 另一方面, 我们的 XPS 上没有观察到 N 1s 峰, 说明掺入到薄膜中的 N 含量小于仪器检出限(检出限约为 1at%). 值得指出的是, 尽管未检出与 N 相关的 XPS 峰, XRD 及 Hall 效应测量结果均表明, 对于同样的 $(MnO_2)_{0.05}(ZnO)_{0.95}$ 靶材及相同生长条件, 充 HN_3 与不充 HN_3 条件下所获得薄膜的微结构及电学、磁学特性显著不同, 表明 N 被部分地掺入到薄膜内部.

图 2 所示为不掺 N 与掺 N 条件下得到的原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 薄膜、原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜和退火后的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的 XRD 谱. 首先, 图 2 中的所有衍射峰都可指认为 Si 衬底或类 ZnO 的纤锌矿结构的衍射峰, 未检测到杂相峰. 这表明即便薄膜中存在二次相, 其含量也是低于 XRD 仪的检出限(检出限约为 0.1wt%). 结合 XPS 测量结果(Mn 离子的

化合价为 +2)可以推断, Mn^{2+} 是以替代 Zn^{2+} 的方式掺入到 ZnO 的晶格内. 需要说明的是, 较之非故意掺杂的 ZnO 薄膜, Mn 掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 薄膜及 Mn 和 N 共掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的(002)衍射峰峰位都向小角方向偏移(左移)表明(002)晶面的面间距增大, 这归因于掺入的 Mn^{2+} 半径(0.080 nm)比 Zn^{2+} 半径(0.074 nm)大^[11]. 另一方面, 通过比较图 2 中内插图的曲线 a 和曲线 b 可以发现, 曲线 b 所示(002)衍射峰的左移量更大、半高宽更宽(曲线 a 和曲线 b 的衍射峰峰位分别位于 34.43° 和 34.35° , 半高宽分别为 0.26° 和 0.34°)这同样归因于 N^{3-} 和 O^{2-} 的半径差异(N^{3-} 和 O^{2-} 的半径分别为 0.132 和 0.124 nm)^[12]表明 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 晶格中的 O^{2-} 被 N^{3-} 部分取代后, 晶胞趋于增大. 但通过比较图 2 中内插图的曲线 b 和曲线 c 可以发现, 虽然其(002)晶面的衍射峰峰位几乎一致(曲线 b 和曲线 c 的衍射峰峰位分别位于 34.35° 和 34.37°), 但曲线 c 的半高宽(0.31°)要比曲线 b 的半高宽(0.34°)略小, 这表明经退火处理后 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的晶体质量有所改善.

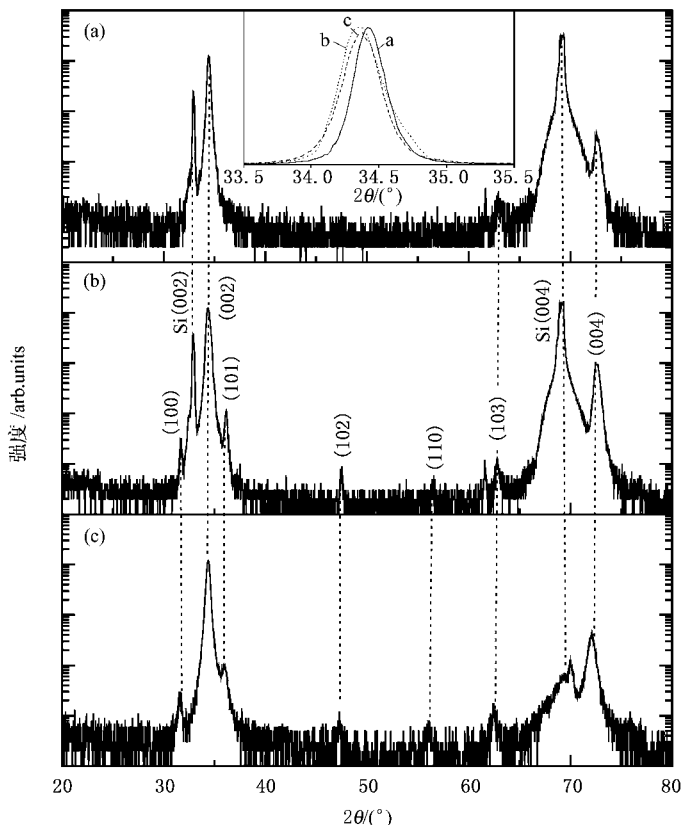


图 2 $Si(001)$ 衬底上原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ 薄膜(a)、原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜(b)及退火后 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜(c)的 XRD 谱. 内插图的曲线 a、曲线 b、曲线 c 分别是(a)、(b)、(c)图中(002)衍射峰的局部放大

表 1 所列为石英玻璃衬底上 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜在退火前后的室温电学参数. 由表 1 可见, 薄膜的导电类型由退火前的 n 型转变成退火后的 p 型, 表现为其 Hall 系数由负变正. 需要指出的是, 虽然原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜呈 n 型导电, 但其载流子浓度比起不掺杂的 n 型 ZnO 薄膜或 Mn 掺杂的 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜要低一个数量级以上. 由于不掺杂的 ZnO 或 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的 n 型导电通常是由薄膜中 Zn 填隙或 O 空位等本征施主缺陷所导致, Mn 和 N 共掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜电子浓度的降低可归因于 N^{3-} 受主杂质对 O 空位等施主杂质的补偿作用. 这同样表明 N 已被部分地掺入到 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 晶格. 由于 N 源是 NH_3 , H 也同样容易进入到 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 晶格并分别与部分 N 或 O 形成 N—H 或 O—H 键 (其中 O—H 键的存在已被 XPS 测量所证实), 而 H 杂质在 ZnO 或 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜中通常形成浅施主能级^[13,14], 这是原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜呈 n 型导

电的又一起因. 导电类型的转变很可能是由于退火处理导致薄膜内 N—H 键和 O—H 键的断裂, H 从薄膜中脱附, 使薄膜内 H 施主杂质数量大大减少的同时, 由于 N—H 键断裂而被激活的 N 受主杂质的数量相应增多. 不仅如此, 在 O_2 气氛中退火还会使得薄膜中的部分 O 空位缺陷得以弥合, 这些 n 型缺陷数量的减少, 也使其对空穴的补偿作用减弱, 最终导致 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜由 n 型向 p 型转变. 另一方面, 由表 1 可见, 虽然 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的载流子浓度下降到了退火前的 1/10 左右, 但同时载流子迁移率增大到了原来的 4 倍多, 因此其电阻率仅比退火前增大近 1 倍. 迁移率的增大表明薄膜经退火处理后其晶体质量得到改进, 这与 XRD 测量结果是一致的.

图 3(a)(b) 分别是原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜在经退火处理前后测得的室温 $M-H$ 曲线. 从图 3(a)(b) 可以看出 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜在退火前后

表 1 石英玻璃衬底上 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜退火前后的 Hall 效应测量结果

	导电类型	霍尔系数/ $cm^3 \cdot C^{-1}$	电阻率/ Ωcm	迁移率/ $cm^2 \cdot V^{-1} s^{-1}$	载流子浓度/ $10^{17} cm^{-3}$
退火前	n	-7.31	4.16	1.76	8.55
退火后	p	+61.88	7.96	7.77	1.01

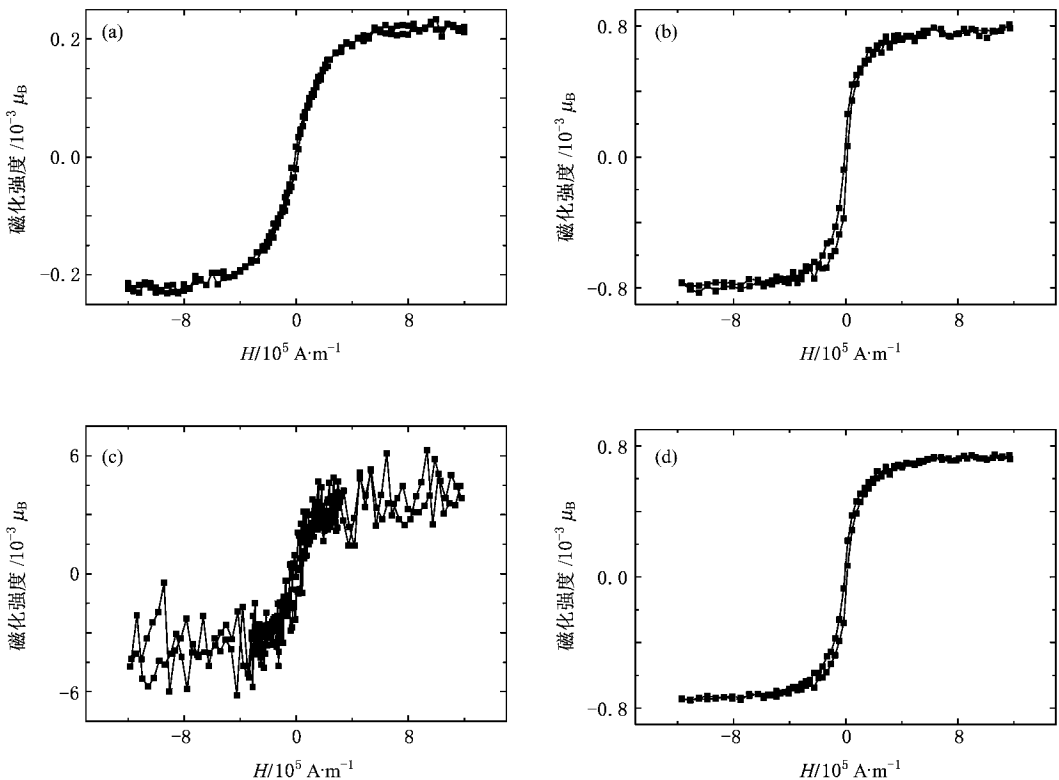


图 3 $Sr(001)$ 衬底上 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的 $M-H$ 曲线 (a)和(b) 分别对应为原生薄膜和刚经退火处理的薄膜 (c)和(d) 分别对应在大气环境中放置 30 d 后的原生薄膜和经退火处理的薄膜

均呈铁磁性,但未经退火处理的原生薄膜的饱和磁化强度 M_s 经折算到每个 Mn^{2+} 后仅为 $0.20\mu_B$ 左右,而经过退火处理的薄膜,其 M_s 达到每个 Mn^{2+} 约为 $0.70\mu_B$.

金属 Mn 及其相关氧化物绝大多数都是反铁磁性的,只有 Mn_3O_4 在 42 K 以下的温度中呈铁磁性,但这不应该是 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 室温铁磁性的起因.结合 XRD 未检测到杂质相这一结果,基本上可以推断 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的室温铁磁性很可能起源于材料的本征结构.我们的研究表明,N 掺杂对于实现 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜铁磁性起着关键作用.原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的室温铁磁性很可能源于束缚磁极化子(BMP)的形成^[12,15].虽然 Hall 效应测量表明原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜呈 n 型,但在该薄膜系统中仍有可能存在一些未被本征 n 型缺陷补偿的局域空穴,局域空穴与其周围的 Mn^{2+} 之间的交换相互作用可能使 Mn^{2+} 的自旋取向一致地环绕该局域空穴中心排列,从而形成一个 BMP,而相邻 BMP 之间的交叠又可以进一步导致 Mn^{2+} 之间的铁磁耦合^[16,17].另一方面,退火后 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜室温

铁磁性的增强,主要归因于退火导致 N—H 键断裂而激活出更多的受主 N 杂质以及弥合掉大量的 O 空位施主杂质,使之形成更多的空穴中心,进而有更多的以空穴为媒介的 BMP 贡献于铁磁性耦合.

图 3(c)(d)分别是与图 3(a)(b)相对应的原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜和经退火处理的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜在大气环境中放置 30 d 后测得的室温 $M-H$ 曲线.从图 3(c)(d)可以看出,未经退火处理的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜在放置 30 d 后其 M_s 降低到原来的 3% 左右,而经退火处理的样品在放置 30 d 后其 M_s 几乎与原先一样.为了搞清其中的原因,我们又分别测量了未经退火处理和经过退火处理的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 样品在大气环境中放置 30 d 后的 XPS,并与原先测得的 XPS 进行比较,结果如图 4 所示.通过比较图 4(a)和(c)可知,未经退火处理的样品在放置 30 d 后,其 O—H 键相关的 XPS 峰与 Zn—O 键相关的 XPS 峰相对强度之比显著增大.通过比较图 4(b)和(d)可知,经过退火处理的样品在放置 30 d 后,其 O—H 相关的 XPS 峰与 Zn—O 相关的 XPS 峰相对强度之比却未见明显改变.这表明未经

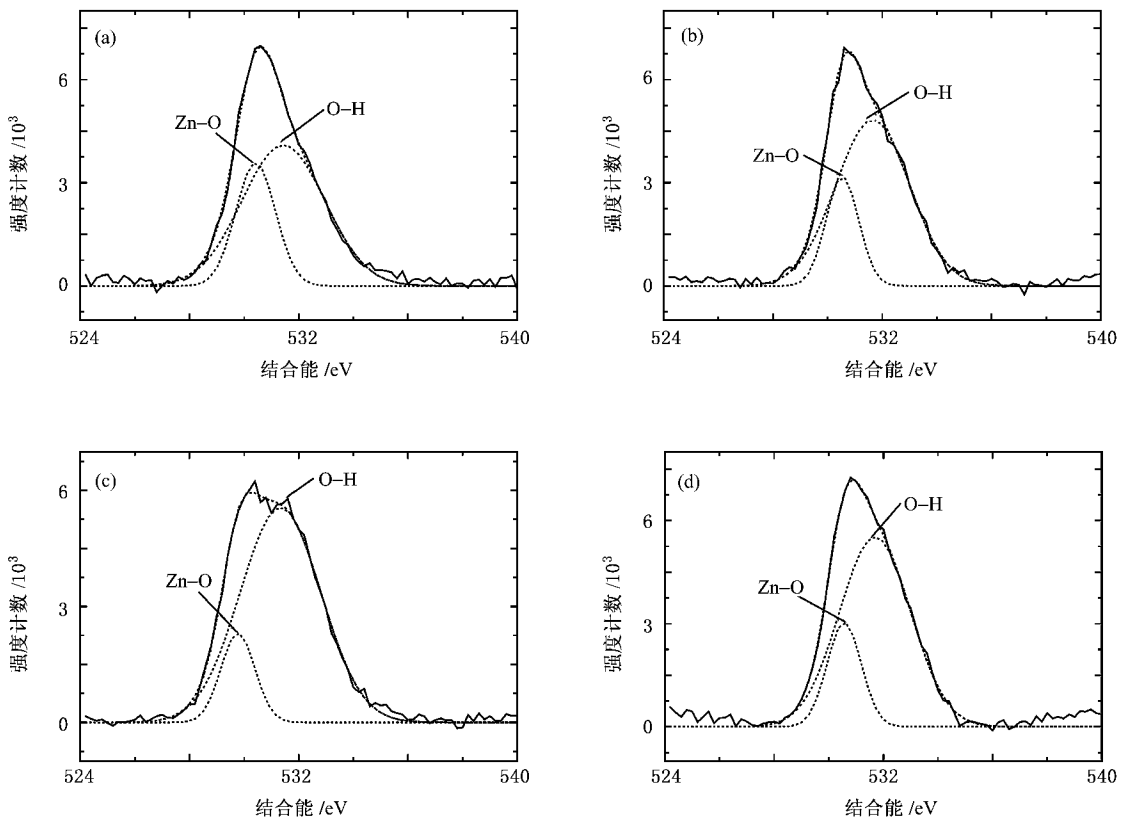


图4 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的 O 1s XPS (a)和(b)分别对应原生薄膜和刚经退火处理的薄膜 (c)和(d)分别对应在大 气环境中放置 30 d 后的原生薄膜和经退火处理的薄膜

退火处理的样品在大气中放置 30 d 后,从大气中吸附了大量 H. 由于 H 在 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜中会引入浅施主能级,使原有的局域空穴得到补偿,结果造成 BMP 数量急剧减少,最终导致 M_s 降低. 而经退火处理的样品,由于此时薄膜内部 O 空位等缺陷的数量已大大减少,薄膜的晶体质量得到改进(这已从 XRD 测量结果及载流子迁移率的大幅度提高得到验证),大气中的 H 不易进入到 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 晶格内部而是仅仅局限于薄膜表面. 这样,即便形成浅施主能级,其数量也非常少,其对空穴的补偿作用可以忽略,因而 BMP 的数量几乎不变. 所以,在大气环境中放置 30 d 后的退火薄膜测得的 M_s 也就与刚经历退火处理样品的 M_s 差别不大.

4. 结 论

以 NH_3 为掺 N 源,利用 EBRE 技术生长了 Mn

和 N 共掺杂的 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜并在 O_2 气氛中进行退火处理. $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 具有类 ZnO 的晶体结构,未检测到杂质相. $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的导电类型由退火前的 n 型转变为退火后的 p 型,同时其载流子迁移率得到大幅度提高,其(002)晶面衍射峰在经退火处理后有所变窄. 原生 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜呈弱的室温铁磁性,退火处理使其室温铁磁性得到增强. $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的室温铁磁性很可能源于 BMP 机制. 退火促进其铁磁性增强并稳定的机理很可能源于 N—H 键断裂导致薄膜内部施主杂质 H 的解吸、受主杂质 N 的激活及由此造成空穴数量的大幅增加. 同时,退火还使 O 空位等缺陷得到弥合. $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 薄膜的晶体质量得到改进,大气中的 H 不易进入 $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ 晶格内部而形成浅施主能级,从而有利于稳定薄膜的空穴导电及其所诱导的铁磁性.

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Cibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [2] Barnes T M, Olson K, Wolden C A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 112112
- [3] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B 2005 *Nat. Mater.* **4** 173
- [4] Quesada A, Garcia M A, Crespo P, Hernando A 2006 *J. Magn. Mater.* **304** 75
- [5] Lim S W, Jeong M C, Ham M H, Myoung J M 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **243** L280
- [6] Kittilstved K R, Norberg N S, Gamelin D R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 147209
- [7] Xu W Z, Ye Z Z, Zhou T, Zhao P H, Zhu L P, Huang J Y 2004 *J. Cryst. Growth* **26** 133
- [8] 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]
- [9] Wang N, Kong C Y, Zhu R J, Qin G P, Dai T L, Nan M, Ruan H B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5974 (in Chinese) [王楠、孔春阳、朱仁江、秦国平、戴特力、南貌、阮海波 2007 物理学报 **56** 5974]
- [10] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, Moulder J F 1979 *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (New York: Perkin-Elmer) p85
- [11] Gu Z B, Yuan C S, Lu M H, Wang J, Wu D, Zhang S T, Zhu S N, Zhu Y Y, Chen Y F 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 053908
- [12] Xu H Y, Liu Y C, Xu C S, Liu Y X, Shao C L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242502
- [13] Chris G, Van de Walle 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1012
- [14] Wolden C A, Barnes T M, Baxter J B, Aydil E S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 043522
- [15] Kittilstved K R, Gamelin D R 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 5292
- [16] Kaminski A, Das Sarma S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 247202
- [17] Liu C, Yun F, Morkoc H 2005 *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **16** 555

Influence of annealing on the properties of Mn and N co-doped $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ films^{*}

Qiu Dong-Jiang^{1)†} Wang Jun¹⁾ Ding Kou-Bao²⁾ Shi Hong-Jun²⁾ Jia Yin¹⁾

¹⁾ Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

²⁾ Department of Information and Electronic Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 31 January 2008 ; revised manuscript received 24 June 2008)

Abstract

Mn and N codoped ZnO (or $Zn_{1-x}Mn_xO:N$) films were grown on Si(001) and quartz substrates via reactive electron beam evaporation in the NH_3 atmosphere. The growth temperature was 300 °C. The as-grown $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ film was cut into two pieces and one of them was then annealed in O_2 atmosphere at 400 °C for 30 min. X-ray diffraction measurements reveal that $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ or $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ films have the single-phase wurtzite structure. The (002) diffraction peak of $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ film is located at a smaller angle and has a wider line width compared with that of $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O$ film. Hall measurement shows that the as-grown $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ film is the n-type and changes to p-type after annealing. DC magnetization analysis shows that the as-grown $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ films are ferromagnetic at room temperature (RT) but the ferromagnetism (FM) is weak and unstable. However, the FM of $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ film at RT is remarkably enhanced and its stability efficiently improved by annealing in O_2 atmosphere. The origin of FM of $Zn_{0.88}Mn_{0.12}O:N$ film at RT, as well as the mechanisms of its FM enhancement and stability improvement by annealing are discussed.

Keywords : ZnO thin film, Mn and N co-doping, electrical properties, magnetic properties

PACC : 7550P, 7280E, 7360L

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50472058).

[†] E-mail : djqiu@zju.edu.cn