

非故意掺杂碳对 ZnMnO:N 磁性影响的实验与理论研究*

吴孔平¹⁾ 顾书林^{2)†} 朱顺明²⁾ 黄友锐¹⁾ 周孟然¹⁾

1) (安徽理工大学电气与信息工程学院, 淮南 232001)

2) (南京大学电子科学与工程学院, 南京 210093)

(2011 年 9 月 27 日收到; 2011 年 10 月 24 日收到修改稿)

利用金属有机源化学气相沉积技术, 通过改变受主掺杂源和导入氢气并提高生长压力来逐步抑制 C 的办法, 在蓝宝石上外延了 Mn, N 共掺 ZnO 薄膜. X 射线衍射显示所有样品都具有良好的单轴取向. ZnMnO:N 样品的 Raman 光谱中 C 元素相关的振动模明显消失. 同时 van der Pauw 法 Hall 效应测量表明, 通过逐步对 C 的抑制, 样品由 n 型导电转变成 p 型导电, 这主要是由于 C 与 N 形成复合体取代 O 位 (CN)_O, 具有最低形成能且充当浅施主. 对 N, Mn 共掺 ZnO 晶体的第一性原理模拟计算显示了 N, Mn 共掺 ZnO 的态密度在 Fermi 能级处存在较强的自旋极化, 表明 N 2p 电子与 Mn 3d 电子之间存在较强的 p-d 相互作用, 形成磁性束缚激子产生磁矩. 一旦引入 C 后, C, N 形成复合体取代 O 位, 导致体系磁性减弱或者消失. 模拟计算结果与实验表征分析结果一致表明: 对于 Mn, N 共掺 ZnO 薄膜样品, 引入 C 与 N 形成复合体取代 O 位, Mn, N 共掺 ZnO 薄膜磁性减弱或消失. 因此, Mn 3d 电子与 N 2p 局域束缚的电子形成的磁性束缚激子决定了 Mn, N 共掺 ZnO 薄膜室温铁磁信号的产生.

关键词: 稀磁半导体, 铁磁性, 第一性原理, Mn-N 共掺 ZnO

PACS: 75.50.Pp, 64.70.Kg, 81.15.Gh, 85.75.-d

1 引言

氧化锌 (ZnO) 是一种六方纤锌矿结构的 II-VI 族直接带隙半导体, 具有禁带宽度大 (室温下为 3.37 eV)、激子结合能高 (60 meV) 的特性, 是制备室温下短波长光电子器件的优选材料^[1]. 在 ZnO 中掺杂少量过渡金属 Mn 可以得到稀磁半导体, 稀磁半导体的导带底或者价带顶出现电子或空穴的自旋极化, 稀磁半导体用来制造光电子器件可以提高电子空穴复合效率. 因此, Mn 掺杂 ZnO 基稀磁半导体的研究引起了广泛的关注^[2-4]. Dietl 等^[2]在 2000 年报道, Mn 掺杂的 ZnO 基稀磁半导体仅仅在 p 型导电情况体现铁磁性; 2003 年, Sharma 等^[5]采取第一性原理对体系能量进行计算, 发现 Zn-MnO 的铁磁基态处于 Mn 占据 Zn 位达 4.2%, 而反铁磁基态处于 Mn 的占据必须达 5% 以上. 目前从众多实验或者理论报道来看, ZnO 基稀磁半导体 (DMSs) 材料的制备方法不同, 制备条件不同, 得到的样品的磁性不一致, 出现了明显的差异. 此外,

Mn 掺杂形成的 DMSs 室温铁磁性的物理机制是一个共同关注的问题. 除此之外, 如何实现对材料制备的有效控制, 探索出可重复地制备出具有室温铁磁性并具有很好的晶体结构和明显的室温铁磁性 DMSs 同样是当前较为关注的问题. 本小组近期通过金属有机源化学气相沉积 (MOCVD) 技术, 对蓝宝石上外延 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜的磁性做了详细的研究^[6-8], 实现了部分样品的室温铁磁性. 其中, 部分样品导电类型的变化与其本身磁信号的变化引起了我们的极大兴趣.

众所周知, 采用 MOCVD 技术外延 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜中, 含有大量非故意掺杂的 C 原子^[9-11], C 广泛存在于有机金属源中, 分解后掺杂入薄膜样品之中, 进而影响 ZnO 薄膜样品的各种物理特性. 提高生长温度是让 C 脱附的一种有效办法, 然而我们近期的研究中发现^[7]: 温度提高后, 却激活 Mn 源携带的甲基团 ($-\text{CH}_3$), 使更多的 C 被激活. 本研究中我们采用提高生长压力, 导入足量 H_2 和改变受主掺杂源的办法, 逐步抑制样品中

* 国家自然科学基金 (批准号: 60990312, 61025020) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2007AA03Z404) 资助的课题.

† E-mail: slgu@nju.edu.cn

的非故意 C 掺杂.

2 实验与模拟计算方法

本文通过 MOCVD 方法外延三个 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜样品, 相应地命名为样品 A, 样品 B 和样品 C. 实验过程中外延生长温度为 450 °C, 采用二乙基锌 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) 作为锌源, 以二甲基戊二锰 (MCp_2Mn) 作为锰源, 以 O_2 作为氧源, 在蓝宝石 (Sapphire) 衬底上外延生长 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜样品. 样品 A 是以 N_2O 作为 p 型掺杂源, 生长压力控制在 200 Pa 进行低压外延; 样品 B 是用 N_2O 作为 p 型掺杂源的同时导入足量的 H_2 , 大幅提高压力到 4 kPa; 样品 C 改用 NH_3 作为 p 型掺杂源的同时导入足量的 H_2 , 生长压力控制在 4 kPa 进行较高压外延. 所有 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜样品的外延生长时间为 30 min.

样品 A, 样品 B 和样品 C 的晶格质量和光学特性分别采用 X 射线衍射 (XRD) 和 Raman 光谱来表征. 其室温电学性质采用 van der Pauw 法 Hall 效应测量, 在 300 K 下采用多物性测量系统 (PPMS) 中的振动样品磁强计 (VSM) 进行磁学性质的测试, 最大磁场强度为 10000 Oe ($1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$).

另外, 为了详细探讨非故意掺杂 C 对 Zn-MnO:N 薄膜样品磁性的影响, 本文采用第一性模拟软件 Material Studio 5.0 中的 Castep 软件包对纤锌矿结构的 ZnO 晶体进行模拟计算. Castep 软件是一个基于密度泛函方法的从头算量子力学程序 [12]: 利用总能量平面波赝势方法, 将离子势用赝势替代, 电子波函数通过平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换和相关势由局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 进行校正, 它是目前较为准确的电子结构计算的理论方法 [12-15].

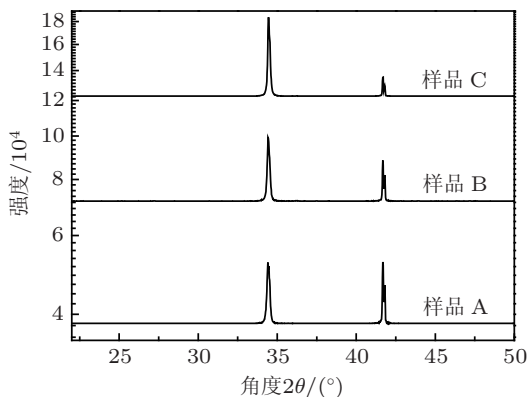


图 1 不同条件下外延样品的 X 射线衍射谱

在模拟计算过程中, 选用与我们近期研究中类

似的研究方案 [7]. 计算中采用的晶格常数都为实验值, 计算中选用基于 GGA 交换关联近似的超软 (ultrasoft) 赝势, 平面波截断能量 $E_{\text{out}} = 460 \text{ eV}$, 迭代过程中的收敛精度为 $2 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 也即作用在每个原子上的力不大于 $0.05 \text{ eV/\AA}$, 内应力不大于 0.1 GPa , Brillouin 区的积分计算采用 $13 \times 13 \times 7$ 的 Monkors-park 特殊 K 点对全 Brillouin 区求和, 交换-关联势计算在最小化快速 Fourier 变换网格 FFT($30 \times 30 \times 54$) 上进行. 能量计算都在倒易空间中进行, 为了得到稳定精确的计算结果, 我们先优化 ZnO ($2 \times 2 \times 2$) 超元胞的晶体结构, 得到晶胞参数后再优化其内坐标的方法.

3 结果与讨论

图 1 显示了三个样品的 XRD 实验结果, 纵坐标采用对数坐标; 曲线显示在 C 的抑制过程中, X 射线衍射 ω - 2θ 衍射峰的变化, 在 $2\theta = 34.43^\circ$ 和 $2\theta = 41.71^\circ$ 处的衍射峰分别对应 ZnO 薄膜的 (0002) 和蓝宝石衬底 (0006) 的晶面. 除此之外, 没有观察到与掺杂杂质相关的分离相和 ZnO 材料的其他多晶衍射峰的存在, 说明这几组样品都有良好的单轴取向. 相比之下, NH_3 作为 p 型掺杂源后, ZnO 薄膜的 (0002) 衍射峰相对强度变大, 半高宽减小, 晶格质量变好. 而在大幅提高生长压力的同时导入足量 H_2 后, ZnO 薄膜的 (0002) 衍射峰相对强度最大, 且衍射峰的半高宽最小, 表明在逐步抑制 C 的过程中, 样品的晶格质量也逐渐改善变好.

通过以往的研究, 在采用 MOCVD 技术的薄膜样品生长过程中, H_2 的引入确实可以大大抑制样品中 C 的含量. 这里采用 Raman 散射谱来研究 H_2 引入后 C 振动模的变化. 因为 Raman 散射谱对 C 是非常敏感的. 图 2 显示, 750 cm^{-1} 处的振动模式为蓝宝石衬底的振动模式 [16], 两个比较宽的峰位于 $1360, 1585 \text{ cm}^{-1}$ 对应于 C 团簇的局域振动模, 分别对应着无序态 (D 带) 和石墨态 (G 带), 这里的 C 来源于金属有机源 [17]. 与 C 相关的无序态 (D 带) 和石墨态 (G 带) 的振动模在改用 NH_3 受主掺杂源的同时提高生长压力并导入 H_2 后几乎消失, 表明经过一系列的调节生长方案, 将 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜样品中的非故意掺杂 C 成功抑制.

采用 van der Pauw 法进行 Hall 效应的测量, 测量结果如表 1 所示. Hall 效应测量结果表明样品 A 呈 n 型导电特性且具有 $5.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的电子浓度、迁移率在 $1.09 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右, 而在提高

生长压力并导入 H_2 后, 样品 B 表现 n 型导电特性且具有 $2.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的电子浓度, 相比样品 A 的电子浓度减少了一半. 在样品 B 的生长外延条件下改变 NH_3 作为受主掺杂源, 样品导电特性转变为 p 型导电, 并且具有 $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的空穴浓度. 由于在 p 型导电的 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜依然存在着施主补偿作用, 样品具有较低的迁移率, 仅为 $0.026 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. 而在 Hall 测量计算过程中很难包含这个补偿作用, 这将可能导致一个较高的测量空穴浓度, 因此, 实际空穴浓度要比 $2.1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 的空穴浓度低许多.

Hall 效应表明: 在逐步抑制 C 的过程中, 样品的导电特性发生转变, 这主要是由于在样品中非故意掺杂 C, 通常与 N 结合成一个施主复合体, 这在很多研究中都有报道 [18–20]. C 与 N 结合成复合体 CN 取代 O 位置 $(CN)_O$ 充当浅施主提供电子, 一方面使得 N 受主掺杂浓度大大降低, 另一方面充当浅施主的 $(CN)_O$ 提供电子对 N 受主空穴浓度进行补偿. 综合这两个方面表明: C 在 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜中大大降低 N 受主的掺杂效率, 导致样品从 p 型导电转变为 n 型导电特性.

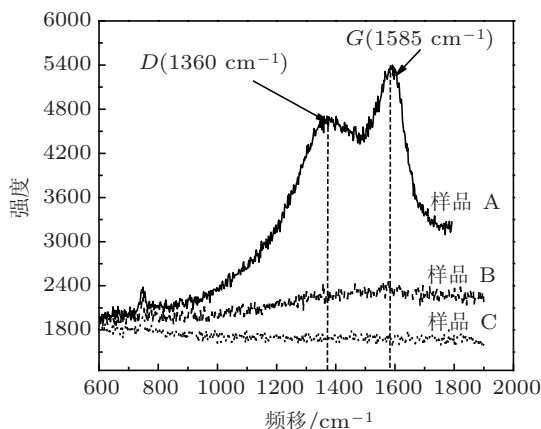


图 2 不同条件下外延样品背散射式 Raman 散射谱中碳峰的变化

室温下, 利用 PPMS VSM 中对不同条件生长的 $ZnMnO:N$ 薄膜样品磁性进行测量, 结果如图 3 所示. 三个 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜样品都表现出了室温铁磁信号, 与我们近期的研究工作一致 [7,8]. 测量结果显示: 在 C 的抑制过程中, 样品的铁磁信号在增强, 样品 C 具有最大的饱和磁化强度和矫顽力, 这主要是由于对 C 的抑制, 使得样品从原来 n 型导电转变为 p 型导电, 大大提高了 N 受主的浓度. 根据 Wang 等 [21] 的计算结果: N 受主在 Mn 掺杂 ZnO 中通常以 Mn—N 键形式存在, N 的受主态在整个晶体体系中具有最低的形成能. 因此在 p 型样品 C

中, 具有更多的 Mn—N 结合键, 增强了空穴与过渡金属 Mn 之间的铁磁耦合, 这种由 Mn 携带局域束缚的电子与 N 携带的电子相互作用形成磁性束缚激子, 从而导致样品 C 具有最强的铁磁信号. 而 Mn 掺杂的样品 A 和样品 B 中, 由于 Mn 存在较大的分布不均匀性, 形成了一些含有多 Mn 和少 Mn 的纳米颗粒, 样品 A 和样品 B 中存在很小的铁磁信号可能来自晶粒表面的未抵消反铁磁性自旋磁矩 [22,23].

表 1 不同条件生长 $ZnMnO:N$ 薄膜样品的 Hall 效应测量结果

样品编号	A	B	C
厚度/ μm	0.453	0.455	0.45
载流子浓度/ cm^{-3}	-5.7×10^{18}	-2.2×10^{18}	2.1×10^{17}
载流子迁移率/ $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$	-1.097	-0.52	0.026
电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	0.994	5.4	116

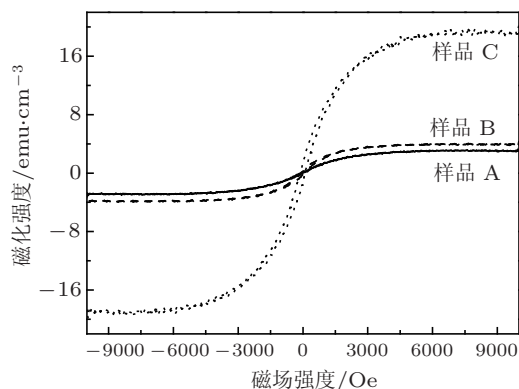


图 3 不同条件下外延样品的磁性测量特性曲线

结合近来的理论假设 [21,24–26] 和 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜样品的晶体结构与物理特性, 我们借助于第一性原理软件 Material Studio 5.0 对该体系进行模拟计算. Liu 等 [27] 利用该方法研究了 Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体的磁学性质, 这些性质在 Hsu 等 [28] 的实验中也得到了部分证实. 本文通过利用第一性原理模拟软件 Material Studio 5.0 对 C 与 N 复合体取代 O 原子 $(CN)_O$ 后的 $ZnMnO$ 晶格体系、N 取代 O 原子 N_O 后的 $ZnMnO$ 晶格体系进行模拟计算, 构建 $ZnO(2 \times 2 \times 2)$ 超原胞, 引入取代原子或原子复合体后进行结构优化如图 4 所示.

图 4(a) 表示在 ZnO 晶格体系中 $(CN)_O$ 结构形式, 其中虚线圆圈表示 $(CN)_O$ 结构, 这种结构形式经过优化, 具有最低的形成能, 计算结果与 Li 等 [18] 的计算结果一致; 图 4(b) 表示在 ZnO 晶格体系中 N_O 结构形式, 经过第一性原理的几何结构优化处理, N_O -Mn 结构形式在 ZnO 晶体结构中具有最低的形成能, 这与 Zhang 等 [24] 的理论计算结果是一致的.

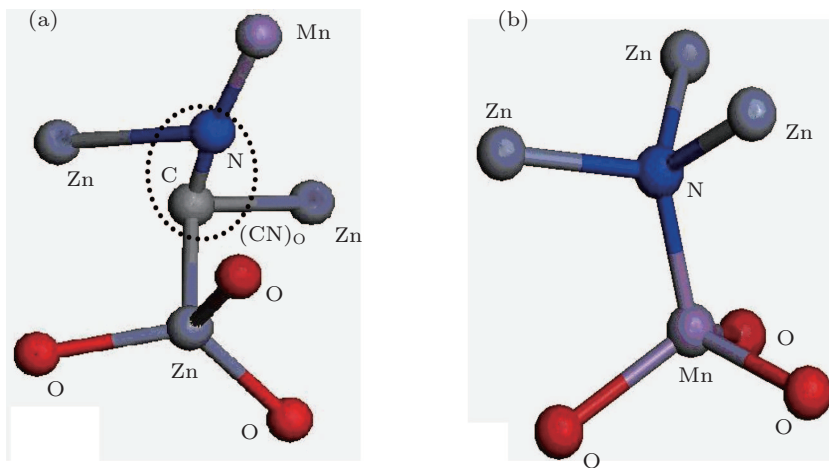


图4 (a) 表示在 ZnO 晶格体系中的 $(\text{CN})_{\text{O}}$; (b) 表示在 ZnO 晶格体系中的 N_{O}

第一性原理对含有 $(\text{CN})_{\text{O}}$ 复合体的 ZnMnO 晶格体系的模拟计算结果如图 5 所示. 计算表明: 图 5(a) 为总态密度, 自旋向上和自旋向下的态密度几乎相等, 导致自旋磁矩几乎为 0, 因此, 该体系没有极化电子, 不表现磁性; 从图 5(b) 显示的 N 2p 电子与 Mn 3d 电子的分态密度来看, 在 Fermi 能级附近相互作用非常弱, 所以总态密度在 Fermi 能级附近很少有极化电子存在.

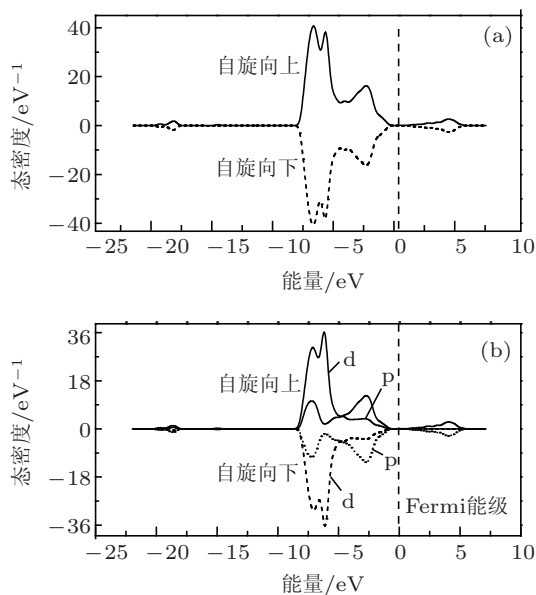


图5 (a) 含有 $(\text{CN})_{\text{O}}$ 的 ZnMnO 的总态密度; (b) N 2p 电子与 Mn 3d 电子的分态密度

第一性原理对含有 N_{O} 受主单元的 ZnMnO 晶格体系的模拟计算结果如图 6 所示. 模拟计算表明: 图 6(a) 为 Mn, N 共掺 ZnO 的总态密度, 可以看出, 电子自旋向上和自旋向下的总态密度分布存在着差别, 具有不对称性, 在 Fermi 能级附近的占据态中, 经对态密度进行积分计算可知自旋向上的

电子数多于自旋向下的电子数, 出现了明显的电子自旋极化, 表明 Mn, N 共掺的 ZnO 体系中存在净磁矩. 为了进一步解释 Fermi 能级附近的电子自旋极化, 图 6(b) 显示相应晶格体系的 N 2p 电子与 Mn 3d 电子的分态密度, 相比前者 C, N 双原子复合体取代 $\text{O}(\text{CN}_{\text{O}})$ 的 ZnMnO 晶格体系, 可非常明显地看到在 Fermi 能级附近, N 2p 电子与 Mn 3d 电子的自旋共振, 导致体系总电子极化贡献磁矩, 产生磁性, Mn 3d 局域束缚的电子与 N 2p 电子形成的磁性束缚激子决定了磁性相互作用的产生.

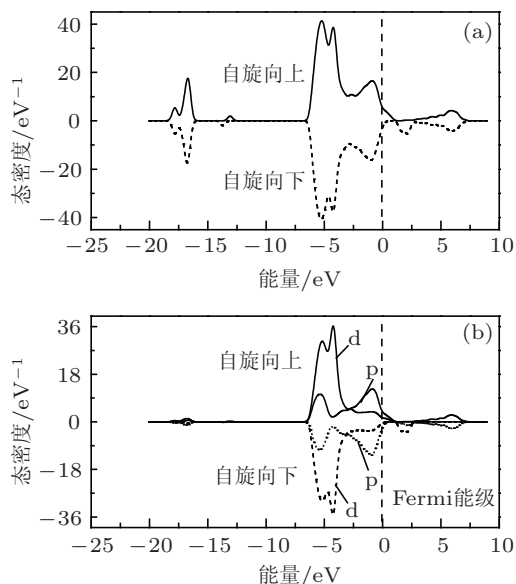


图6 (a) Mn 与 N_{O} 共掺下 ZnO 的总态密度; (b) N 2p 电子与 Mn 3d 电子的分态密度

我们在样品制备过程中, 采取了导入 H_2 , 同时提高压力和改变受主掺杂源. 导入 H_2 , 同时提高压力对 C 的警醒抑制, Raman 谱的结果表明取得了 C 的明显抑制, XRD 也表明 ZnO 薄膜的 (0002)

衍射峰相对强度最大,且衍射峰的半高宽最小,在逐步抑制 C 的过程中,样品的晶格质量也逐渐改善变好.而对样品的电学与磁性的实验与理论研究,发现对 C 的抑制大大提高样品的室温铁磁性,同时也成功获得 p 型样品,但是该样品具有很低的迁移率,这也说明了 Mn 与 N 之间存在较强的铁磁耦合,使得 N 受主的空穴局域化强度增大,从而导致样品中空穴的迁移率较低.

4 结 论

利用 MOCVD 技术,通过改变受主掺杂源和导入 H_2 并提高生长压力来逐步抑制 C 的办法,在蓝宝石上外延了 Mn, N 共掺 ZnO 薄膜. XRD 显示所有样品都具有良好的单轴取向. ZnMnO:N 系列样品的 Raman 光谱表明:在逐步抑制 C 的过程, C 相关振动模减弱直到明显消失.同时 van der Pauw 法 Hall 效应测量表明,通过逐步对 C 的抑制,样品由 n 型导电转变成 p 型导电,在抑制 C 的同时也

明显提高受主 N 的掺杂效率.振动样品磁强计测量直接说明了 C 的抑制大大增强了样品的室温铁磁信号,而 n 型导电的样品存在较小的铁磁信号可能来自晶粒表面未抵消的反铁磁性自旋磁矩.另外,对 N, Mn 共掺 ZnO 晶体的第一性原理模拟计算显示了 N, Mn 共掺 ZnO 的态密度在 Fermi 能级处存在较强的自旋极化,表明 N 2p 电子与 Mn 3d 电子之间存在较强的 p-d 相互作用,形成磁性束缚激子产生磁矩.一旦引入 C 后, C, N 形成复合体取代 O 位,导致体系磁性减弱或者消失.模拟计算结果与实验表征一致.对于 Mn, N 共掺 ZnO 薄膜样品,引入 C 后, C 与 N 形成复合体取代 O 位,具有最低形成能且充当浅施主,使得 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜样品呈 n 型导电,并且磁性减弱或消失. C 的抑制不仅大大提高了 N 受主的掺杂效率,同时也很大程度上增强了样品的室温铁磁信号.因此,在 MOCVD 技术制备 N, Mn 共掺 ZnO 薄膜过程中, C 的抑制不仅为 ZnO 的 p 型掺杂提出了思路,也为 ZnO 基稀磁半导体室温铁磁性的实现提出了新的方案.

-
- [1] Özgür Ü, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Doğan S, Avrutin V, Cho S J, Morko H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
 - [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F 2000 *Science* **287** 1019
 - [3] Bi Y J, Guo Z Y, Sun H Q, Lin Z, Dong Y C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7800 (in Chinese) [毕艳军, 郭志友, 孙慧卿, 林竹, 董玉成 2008 物理学报 **57** 7800]
 - [4] Yu Z, Li X, Long X, Cheng X W, Wang J Y, Liu Y, Cao M S, Wang F C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4539 (in Chinese) [于宙, 李祥, 龙雪, 程兴旺, 王晶云, 刘颖, 曹茂盛, 王富耻 2008 物理学报 **57** 4539]
 - [5] Sharma P, Gupta A, Rao K V 2003 *Nat. Mater.* **2** 673
 - [6] Liu S M, Gu S L, Ye J D, Zhu S M, Liu W, Tang K, Shan Z P, Zhang R, Zheng Y D, Sun X W 2008 *Appl. Phys. A* **91** 535
 - [7] Wu K P, Gu S L, Tang K, Zhu S M, Xu M X, Zhang R, Zheng Y D 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 113710
 - [8] Wu K P, Gu S L, Tang K, Zhu S M, Zhang R, Zheng Y D 2011 *Thin Solid Films* **519** 2499
 - [9] Nickel N H, Friedrich F, Rommeluère J F, Galtier P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 211905
 - [10] Tang K, Gu S L, Zhu S M, Liu J G, Chen H, Ye J D, Zhang R, Zheng Y D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 192106
 - [11] Chen H, Gu S L, Liu W, Zhu S M, Zheng Y D 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 113511
 - [12] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J 2002 *J. Phys. Cond. Matt.* **14** 2717
 - [13] Marlo M 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
 - [14] Yuan D, Huang D H, Luo H F, Wang F H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6457 (in Chinese) [袁娣, 黄多辉, 罗华锋, 王藩侯 2010 物理学报 **59** 6457]
 - [15] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Chen Q Y, Hu Z G, Dong C J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 陈青云, 胡志刚, 董成军 2007 物理学报 **56** 5359]
 - [16] Ye J D, Gu S L, Zhu S M, Zhang R, Zheng Y D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101905
 - [17] Tang K, Gu S L, Zhu S M, Liu W, Ye J D, Zhu J M, Zhang R, Zheng Y D, Sun X W 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 132107
 - [18] Li X, Keyes B, Asher S, Zhang S B, Wei S H, Coutts T J, Limpijumnong S, van de Walle C G 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 122107
 - [19] Li X, Asher S E, Limpijumnong S, Zhang S B, Wei S H, Barnes T M, Coutts T J, Noufi R 2006 *J. Vac. Sci. Technol. A* **24** 1213
 - [20] Zhang S B, Northrup J E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 2339
 - [21] Wang Q, Sun Q, Jena P, Kawazoe Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 052408
 - [22] Dietl T, Andrearczyk T, Lipinska A, Kiećana M, Tay M, Wu Y H 2007 *Phys. Rev. B* **76** 155312
 - [23] Dietl T 2006 *Nat. Mater.* **5** 673
 - [24] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
 - [25] Yadav M K, Sanyal B, Mookerjee A 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 273
 - [26] Liu Q H, Sun Z H, Yan W Y, Zhong W J, Pan Z Y, Hao L Y, Wei S Q 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245210
 - [27] Liu E Z, He Y, Jiang J Z 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 122504
 - [28] Hsu H S, Huang J C A, Huang Y H, Liao Y F, Lin M Z, Lee C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 122504

Experimental and theoretical studies on the influence of unintentionally doped carbon on magnetic properties in ZnMnO:N*

Wu Kong-Ping¹⁾ Gu Shu-Lin²⁾† Zhu Shun-Ming²⁾
Huang You-Rui¹⁾ Zhou Meng-Ran¹⁾

1) (School of Electrical and Information Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

2) (School of Electronic Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 27 September 2011; revised manuscript received 24 October 2011)

Abstract

Mn-N co-doped ZnO film on sapphire substrate is fabricated by metal-organic chemical vapor deposition method with changing the acceptor-doped source and importing the hydrogen and increasing the pressure to suppress carbon (C) approach gradually. X-ray diffraction displays the strong C-axis orientation. Raman spectrum is employed to analyze vibration modes related to C elements. Hall measurements on the samples by van der Pauw method reveal the transition from n-type to p-type after suppression of C, which is possible due to the complex of (CN)_O acting as a shallow donor. The first principles simulation calculation for Mn and N codoped ZnO crystals has been performed, and the total density of states reveals the strong p-d interaction and magnetic moment existing in the Mn and N codoped ZnO. The introduction of the complex of (CN)_O, causes the p-d interaction to disappear and the magnetic moment to reduce even disappear. Therefore, the formation of magnetic bound polaron of Mn 3d electronics and N 2p local bound electronic determines the magnetic interaction effect, which can be explained from the theoretical predication on the Mn 3d and N 2p ferromagnetic (hole) coupling on the ferromagnetism.

Keywords: dilute magnetic semiconductor, ferromagnetism, first principle, N-Mn codoped ZnO

PACS: 75.50.Pp, 64.70.Kg, 81.15.Gh, 85.75.-d

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60990312, 61025020) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA03Z404).

† E-mail: slgu@nju.edu.cn