

退火温度对 N^+ 注入 ZnO:Mn 薄膜结构及室温铁磁性的影响*

杨天勇¹⁾ 孔春阳^{1)†} 阮海波²⁾ 秦国平¹⁾²⁾ 李万俊¹⁾ 梁薇薇¹⁾
孟祥丹¹⁾ 赵永红¹⁾ 方亮²⁾ 崔玉亭¹⁾

1) (重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 400047)

2) (重庆大学物理学院, 重庆 400030)

(2012年1月11日收到; 2012年2月15日收到修改稿)

采用射频磁控溅射法在石英玻璃衬底上制备了 ZnO:Mn 薄膜, 结合 N^+ 注入获得 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜, 进而研究了退火温度对其结构及室温铁磁性的影响. 结果表明, 退火后 ZnO:(Mn, N) 薄膜中 Mn^{2+} 和 N^{3-} 均处于 ZnO 晶格位, 没有杂质相生成. 退火温度的升高有助于修复 N^+ 注入引起的晶格损伤, 同时也会让 N 逸出薄膜, 导致受主 (N_O) 浓度降低. 室温铁磁性存在于 ZnO:(Mn, N) 薄膜中, 其强弱受 N_O 浓度的影响, 铁磁性起源可采用束缚磁极化子模型进行解释.

关键词: ZnO:Mn 薄膜, 离子注入, 晶体结构, 室温铁磁性

PACS: 81.05.Dz, 68.55.-a, 75.50.Pp

1 引言

ZnO 材料在室温下的带隙约为 3.37eV, 激子结合能高达 60 meV, 在紫外发光器件、紫外激光器件、压电器件、太阳能电池等领域的应用前景非常广阔, 近年来受到人们的广泛关注^[1]. 同时, 具有室温铁磁性的 ZnO 基稀磁半导体 (DMSs) 兼并了电子的电荷及自旋属性, 有助于研发高性能、超高速和低功耗的半导体自旋电子器件^[2]. 其中, p 型 Mn 掺杂 ZnO 体系具有室温铁磁性在理论上已被预言^[3-5]. 实验上一些小组在 p 型 ZnO:Mn 体系中发现了室温铁磁性, 但其居里温度、磁性强弱以及磁性起源往往存在一定差异^[6-8]. 与此同时另外一些小组在 n 型样品或者低维下的非掺杂 ZnO:Mn 中也发现了室温铁磁性, 并认为铁磁性与电子或缺陷 (如氧空位、锌空位等) 有关^[9-11]. 总之, 目

前 Mn 掺杂 ZnO 体系的铁磁性及其起源需要进一步研究.

由于 N 离子半径与 O 离子半径相当, 且 N 部分取代晶格位的 O 后受主离化能较低, 所以 N 被认为是实现 p-ZnO 较理想的掺杂元素. 同时, Zhao 等^[5] 及 Wang 等^[12] 的理论研究表明 (Mn, N) 共掺 ZnO 中 N 2p 和 Mn 3d 轨道电子杂化, 通过空穴调制可诱导铁磁性. 一些小组在实验上通过 (Mn, N) 共掺 ZnO 也获得了室温铁磁性, 但是 N 源及掺杂方法的不同往往会导致电学性质、结构及磁性的差异^[8,13,14]. 通过 N^+ 注入 ZnO:Mn 薄膜并结合热处理实现 (Mn, N) 共掺 ZnO 的方法在一定程度上可以有效提高受主浓度, 有利于探索室温铁磁性的相关问题. 所以, 本实验采用射频磁控溅射法制备 ZnO:Mn 薄膜, 并结合 N 离子注入获得 ZnO:(Mn, N) 薄膜, 进而研究热处理过程中温度对薄膜结构及磁性的影响.

* 重庆市自然科学基金 (批准号: CSTC. 2011BA4031) 资助的课题.

† E-mail: kchy@163.com

2 实验

采用射频磁控溅射法在石英玻璃衬底上制备 ZnO:Mn 薄膜, 将边长为 2.7 mm 的高纯金属锰片 (8 片) 均匀地放置在直径为 60 mm 的 ZnO 陶瓷靶 (99.99%) 上作为溅射靶材, Mn 片占靶材有效溅射面积的 4%. 薄膜制备过程中, 本底真空为 8×10^{-4} Pa, 以纯度为 99.999% 的氩气为溅射气体, 工作压强固定在 2.5 Pa, 溅射功率定为 120 W, 衬底温度为 400 °C. 采用多功能离子注入机对薄膜进行 N 离子注入, 注入能量为 70 keV, 剂量为 1.0×10^{16} cm⁻². 之后在氮气氛围下进行快速热处理, 时间固定为 10 min, 温度范围在 250 °C—700 °C. 本文将原位生长的 ZnO:Mn 薄膜, N⁺ 注入后的 ZnO:Mn-N 薄膜, 250 °C, 500 °C, 700 °C 下退火 10 min 的 ZnO:Mn-N 薄膜分别命名为 S1, S2, S3, S4, S5. 通过 X 射线发射源为 Cu K ($\lambda = 0.154178$ nm) 的飞利浦 MRD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析薄膜的结晶情况; 采用 Horiba HR800 型光谱仪及激光源波长为 514.5 nm 的 Ar⁺ 激光器进行室温拉曼光谱测试; 采用 Thermo ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 测量元素化合价态, 激光源为 Al K α (1486.6 eV); 由 Ecopia HMS-3000 型霍尔测试仪在室温下测试样品的电学性质, 测试时采用钢-镓合金作电极以确保各样品均有较好的欧姆接触; 利用综合物性测量系统 (PPMS-9, Quantum Design) 在室温下测试薄膜的 $M-H$ 曲线, 测试时磁场方向平行于样品表面.

3 结果与分析

3.1 结构分析

图 1(a) 给出了 ZnO:Mn 薄膜的 XRD 图谱. 从图中可以看到, 所有薄膜都有明显的 ZnO(002) 特征衍射峰, 表明薄膜属于六角铅锌矿结构, 且都呈现 c 轴择优取向. 图 1(a) 中没有出现与 N 或 Mn 杂质相有关的衍射峰, 说明 N 和 Mn 均处于晶格位, 薄膜中不存在相的分凝或析出. 对于六角晶系, 采用 Bragg 方程, 晶格常数 c 与晶面间距 d_{hkl} 存在如下关系^[15]:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

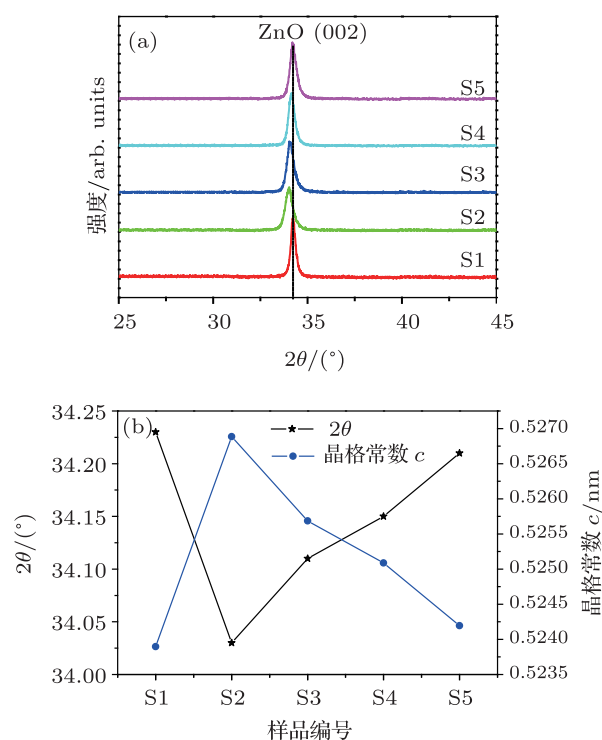


图 1 样品的结构特性 (a) XRD 图谱; (b) 2θ 和晶格常数 c

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

其中, θ 和 λ 分别为衍射角及 X 射线波长, a 和 c 为晶格常数, h , k 及 l 为密勒指数. 当 (hkl) 取为 (002) 晶面时, 则可由 $c = 2d_{hkl}$ 得出各样品的晶格常数 c , 如图 1(b) 所示. N⁺ 注入及退火处理对薄膜的结构影响较明显: 其一, (002) 衍射峰强度先陡然下降, 再缓慢回升; 其二, 2θ 先向小角度方向严重偏移, 再逐渐回复, 同时 c 轴晶格常数先骤然增大, 再缓慢减小. 造成以上现象的原因如下: N⁺ 注入过程中, 进入晶体后的 N 离子与电子或者原子核的相互作用会伴随着能量传递, 部分被撞击原子获得能量而离开晶格位, 薄膜中会出现大量的缺陷, 严重的晶格损伤使得样品 S2 的 (002) 衍射峰强度相对于样品 S1 明显下降, 且 2θ 向小角度方向严重偏移, 晶格常数急剧增大, 结晶程度下降. 250 °C 退火 10 min 在一定程度上修复了 ZnO:Mn 薄膜的晶格损伤, 所以相对于 S2 来讲, 样品 S3 的 (002) 衍射峰强度明显变强, 2θ 向大角度方向偏移, c 轴晶格常数变小. 同时此退火过程也使多数原本处于间隙位的 N 获得充足的能量进入晶格 O 位, 且 N³⁻ 半径 (146 pm) 比 O²⁻ 半径 (138 pm) 稍大, 势必引起

相应的晶格畸变, 所以样品 S3 的结晶程度不及 S1. 随着退火温度的升高, 晶格损伤得以进一步修复, 同时处于晶格位的 N^{3-} 可能结合成 N_2 逃逸出薄膜, 所以样品 S4, S5 相对于样品 S3, 其 (002) 衍射峰强度明显上升, 2θ 向大角度方向逐渐偏移, 晶格常数减小.

3.2 拉曼光谱分析

理想的 ZnO 是六方纤锌矿结构, 属于 $P63mc$ 空间群, 对称性为 C_{6V-4} . 通常 ZnO 光学支由 $E_2(\text{low})$, $E_2(\text{high})$, $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_1(\text{LO})$ 组成, 而 B_1 模是禁戒的. 根据拉曼散射选择定则, 在背散射几何配置下的非极化拉曼光谱中只能观察到纤锌矿结构 ZnO 的 $A_1(\text{LO})$ 和 E_2 模^[16].

图 2 为薄膜的拉曼光谱, 其中样品 S0 为非掺杂 ZnO 薄膜. 频率分别约为 437 cm^{-1} 和 574 cm^{-1} 的拉曼峰存在于所有 ZnO:Mn 薄膜, 对应了 ZnO 的 $E_2(\text{high})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 声子模. 在 N^+ 注入及退火过程中, $E_2(\text{high})$ 的强度先减弱后增强, 而 $A_1(\text{LO})$ 的强度先升高后下降. 对于 ZnO 材料而言, $E_2(\text{high})$ 声子模的出现表明薄膜属于纤锌矿结构, 其强度反映了薄膜的结晶质量, $A_1(\text{LO})$ 声子模常常与 O 空位 (V_O)、Zn 填隙 (Zn_i) 等缺陷有关^[17]. N^+ 注入对 ZnO:Mn 薄膜产生严重的晶格损伤, 使得薄膜的缺陷增多, 结晶质量下降. $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理使薄膜的晶格损伤得到一定恢复, 同时 N 会替代部分晶格 O, 引起晶格畸变, 产生相应的缺陷, 所以晶体质量也较差. 退火温度的升高 ($\geq 500\text{ }^\circ\text{C}$) 导致薄膜中 N 逸出, 相应的晶格损伤得以有效修复, 薄膜中缺陷减少, 结晶质量变好, 这与前面 XRD 的结论一致.

ZnO 薄膜在 Mn 掺杂后出现了频率约为 524 cm^{-1} 的附加模 AM2, 进行 N 离子注入后, 产生了频率约为 274 cm^{-1} 的附加模 AM1. 人们对于附加模 AM1 的来源做了大量的研究, 但观点不一. Kaschner 等^[18] 采用化学气相沉积在 GaN 上外延生长了不同 N 浓度的 ZnO 薄膜, 并发现处于 275 cm^{-1} 的拉曼峰强度随着薄膜中 N 浓度的升高线性增强, 所以他们认为该模是 N 取代晶格位 O 后产生的局域振动模. Friedrich 等^[19] 认为 273.9 cm^{-1} 的振动模是由 N_O-Zn_i 复合体引起

的. 然而, Wang 等^[20] 采用 N 离子注入 ZnO 的方法发现了与 Kaschner 等的研究结果相似的现象, 但他们结合局域声子态密度计算得出此振动模不直接源于 N_O 的局域振动, 而是 O 被 N 取代后引起近邻 Zn 原子的局域振动. 此外, 文献^[21] 报道, 分别掺杂 Fe, Sb, Al 而不掺 N 的 ZnO 中也出现类似的拉曼峰, 并认为此振动模与本征晶格缺陷 (V_O , Zn_i 等) 有关. 由此可见, 274 cm^{-1} 附近的拉曼峰不是 N 掺杂 ZnO 所特有的振动模, 可能不直接来源于 N 或其相关复合体的局域振动. 本实验中附加模 AM1 只在 N^+ 注入后的 ZnO:Mn 薄膜中出现, 并在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后有所增强, 之后随着退火温度的升高逐渐减弱. 前面的分析得出, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 min 后, 样品 S3 的晶格得到一定恢复, 缺陷 (V_O , Zn_i 等) 相对于 S2 有所减少, 假若此振动模与本征缺陷有关, 其强度应该减弱, 这与本实验现象不符, 因此 AM1 峰难以认定是由本征缺陷引起的. 综上所述, 我们倾向于拉曼峰 AM1 是由 N 取代部分晶格 O 后引起近邻 Zn 原子振动而产生的, 其强度在一定程度上反映了受主 (N_O) 的数量. 直接 N 离子注入时, 只有少部分 N 取代 O, 所以 AM1 强度较弱. $250\text{ }^\circ\text{C}$ 退火时, 大量 N 扩散入晶格位, 使得 AM1 峰增强, 在更高温度退火时, N 逸出薄膜, 晶格位的 N 相应减少, 导致 AM1 峰减弱.

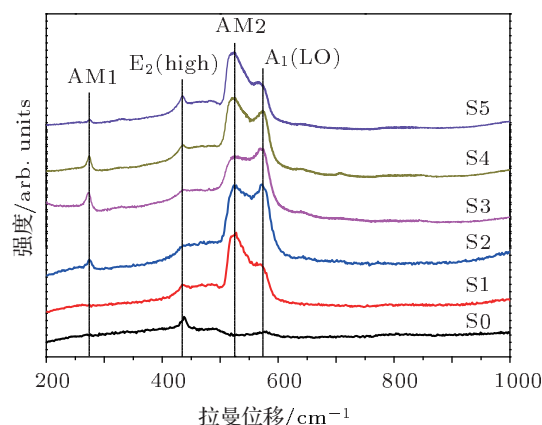


图 2 样品的拉曼光谱

频率约为 524 cm^{-1} 的附加模 AM2 的来源主要有以下几种观点: 其一, Wang 等^[22] 在不同 Mn 浓度的 ZnO 纳米颗粒中发现处于 526 cm^{-1} 及 573 cm^{-1} 振动模, 与缺陷有关的 $A_1(\text{LO})$ 声子模的频率均随着 Mn 浓度的增加而减小, 所以他们认为频率 526 cm^{-1} 的振动模是被本征晶格缺

陷 (V_O, Zn_i) 诱导的; 其二, Yadav 等 [23] 认为频率为 524 cm^{-1} 的附加模是杂质 Mn 的掺入引起 ZnO 晶格损伤和无序而活化的禁戒声子模, 如 $2B_1$ (low); 其三, Hu 等 [24] 认为他们实验中出现类似的拉曼峰属于 Mn_2O_3 特征模. 此外, 文献 [25, 26] 均认为该振动模源于 ZnO:Mn 中晶格位 Mn 原子的局域振动. 本实验中, 附加模 AM2 出现在 Mn 掺杂的 ZnO 薄膜中, 其峰强在 N 离子注入后减弱, 随着退火温度的升高又变强. 由前面分析, N^+ 注入对薄膜会造成严重损伤, 退火前薄膜的晶格无序应越明显, 若按照 Yadav 等的观点, 此时 AM2 峰强应该相对较强, 与本实验现象冲突, 因此 AM2 可能不是由晶格损伤和无序而活化的禁戒声子模引起的. 同时, 我们发现 AM2 与 $A_1(LO)$ 的峰强变化趋势完全相反, 所以此振动模与本征晶格缺陷 (V_O, Zn_i) 的联系不大. 此外, 本实验中 AM2 的出现也与 Mn_2O_3 无关, 因为 XRD 分析中没有发现与 Mn 相关的杂质相. 所以, 我们认为 AM2 源于 ZnO:Mn 中晶格位 Mn 原子的局域振动, 这也表明 Mn 取代部分 Zn

后存在于晶格位.

3.3 化学价态分析

为研究薄膜中元素的化学状态, 我们选择样品 S3 和 S4 做了 XPS 测试, 观察到 C 1s, Zn 2p, Mn 2p, O 1s 及 N 1s 光电子峰, 并用结合能为 284.2 eV 的 C 1s 作为内标对其进行了校正, 结果如图 3 所示. 图 3(a) 显示两个样品的 Zn 2p_{3/2} 结合能均为 1021.8 eV , 表明 Zn 以单一的 Zn^{2+} 存在于薄膜中. Mn 2p_{3/2} 光电子峰在约 640.6 eV 处, 没有发现金属 Mn (637.7 eV) 及 Mn^{4+} (642.4 eV) 的光电子峰, 且 Mn 2p 主峰在高端呈现卫星结构, 如图 3(b) 所示, 表明样品中薄膜中 Mn 主要以 +2 价形式存在 [14]. 图 3(c) 为 O 1s 光电子能谱, 处于约 530.4 eV 强度较强的峰对应了 O-Zn 或 O-Mn, 处于 532.3 eV 处较弱的光电子峰可能与吸附于晶界处的 O 有关 [14], 并在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 10 min 后消失, 其原因在于较高温度的热处理修复了薄膜的损伤使得晶界相对减少. N 1s 光电子能谱如图 3(d) 所示, 样品 S3

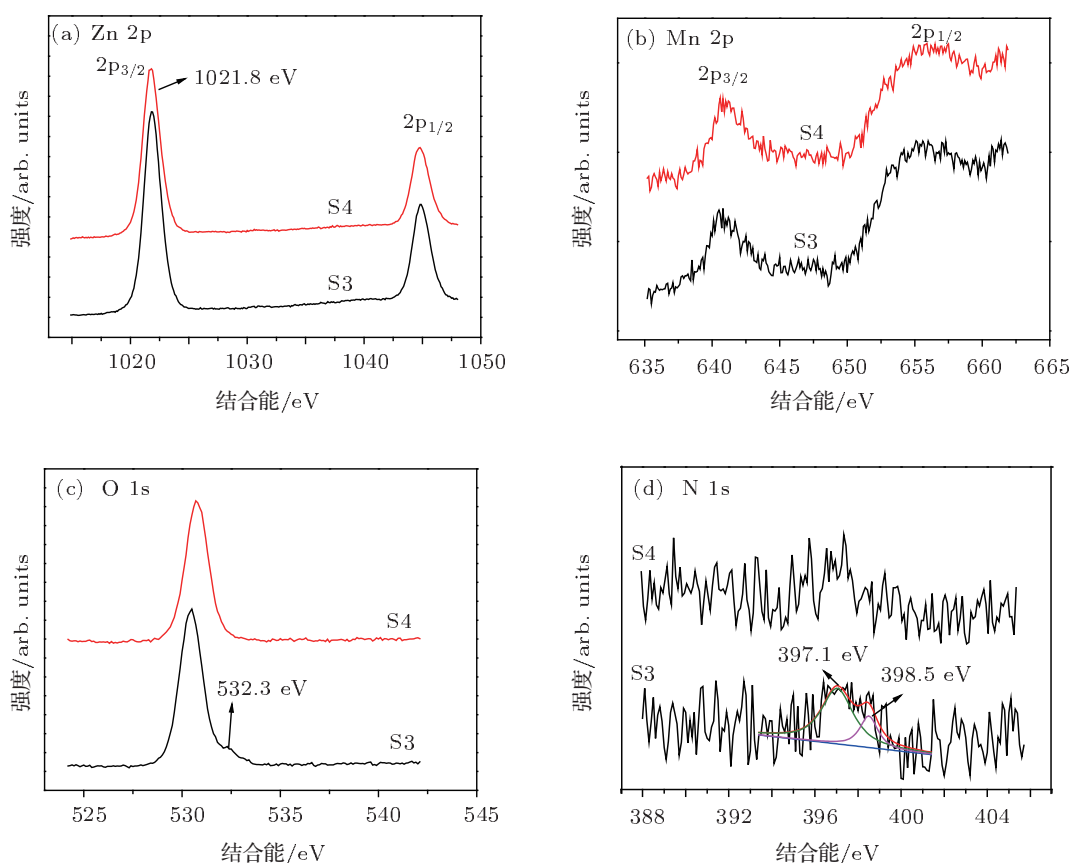


图3 样品 S3 和 S4 的光电子能谱 (a) Zn 2p; (b) Mn 2p; (c) O 1s; (d) N 1s

的 N 1s 可拟合成两个峰, 分别位于 397.1 和 398.5 eV. 其中前者源于 N—Zn 键^[8], 表明在 250 °C 退火 10 min 后薄膜中 N³⁻ 已有效取代了 O²⁻, 形成受主 (N_O) 缺陷. 后者可能与 (N—C)_O, (N—H)_O 等类施主缺陷的存在有关^[8,27], 它们会与本征施主缺陷共同补偿受主, 所以霍尔测试的结果表明样品 S3 仍为弱 n 型导电, 其电子浓度为 $3.051 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 电阻率为 $31.84 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. 在 500 °C 退火后, N 1s 峰强度明显减弱, 这是由于部分 N—Zn 断裂, 并形成 N₂ 逃逸出薄膜而引起的, 这也印证了 XRD 及拉曼光谱的结论.

3.4 磁性分析

室温下 (300 K) 测试的 $M-H$ 曲线如图 4 所示. 为免受衬底的影响, 已减除石英衬底数据. 从图 4 中可清楚地看到, 样品 S1 的 $M-H$ 曲线几乎为直线, 样品 S2 有比较弱的磁滞回线, 样品 S3 的磁滞回线明显增强, 而样品 S4 和 S5 均不显磁滞行为, 表明原位生长的 ZnO:Mn 薄膜在室温下不具有铁磁性, N⁺ 注入后薄膜显微弱的铁磁性, 250 °C 退火 10 min 后薄膜的铁磁性增强, 温度进一步升高, 薄膜的室温铁磁性消失. 前面 XRD 及 XPS 的分析基本上排除了与 Mn 相关杂质相的存在, 同时金属 Mn 及绝大多数 Mn 的氧化物均是反铁磁的, 只有居里温度远远低于常温 (T_C 约为 42 K) 的 Mn₃O₄ 显铁磁性^[27], 因此样品 S2, S3 的铁磁性应该源于薄膜的本征结构. 进一步分析发现, 室温铁磁性只存在于 N⁺ 注入后的 ZnO:Mn 薄膜中, 且在高温退火下随着薄膜中 N 的逃逸而消失, 表明室温铁磁性与薄膜中 N 的存在及其浓度密不可分.

近年来, 关于 Mn 掺杂 ZnO 室温铁磁性的理论研究显示, 在 p 型体系中有望通过空穴诱导获得室温铁磁性^[3-5]. 然而本实验中呈现室温铁磁性的样品 S2 和 S3 经过霍尔测试得出, 二者均为 n 型导电. 多个研究小组也在 n 型或高阻 ZnO:Mn-N 薄膜中发现室温铁磁性, 并采用束缚磁极化子 (BMP) 模型解释铁磁性的起源^[8,14]. 尽管 ZnO:Mn 体系的室温铁磁性的来源不十分清晰, 但本实验中室温铁磁性的出现可能与束缚磁极化子有关. 相邻 Mn²⁺-Mn²⁺ 之间的超交换作用是反铁磁的^[28], 所以原位生长的 ZnO:Mn 薄膜常温下不显铁磁行

为; ZnO:Mn 薄膜进行 N⁺ 注入后, 部分 N 处于晶格 O 位, 形成受主 (N_O) 为体系提供局域空穴, 它们与周围 Mn²⁺ 的交互作用可能使得 Mn²⁺ 自旋一致地围绕局域空穴排列形成 BMPs, 相邻极化子之间进一步发生交叠产生铁磁耦合. 但由于此时受主浓度较低, BMPs 数量较少, 所以薄膜仅显微弱的铁磁性. 在 250 °C 退火后, 大量的 N 进入 O 位形成空穴中心, 进而生成更多的 BMPs 贡献于铁磁耦合, 导致铁磁性增强. 在 500 °C 及以上温度下退火时, 薄膜中 N 的逃逸引起相应受主浓度的降低, BMPs 数量相应减少而不足以在宏观上显示室温铁磁性. 总之, 局域空穴浓度的变化引起 BMPs 数量的不同, 进而可能对室温铁磁性的存在及强弱产生重要影响.

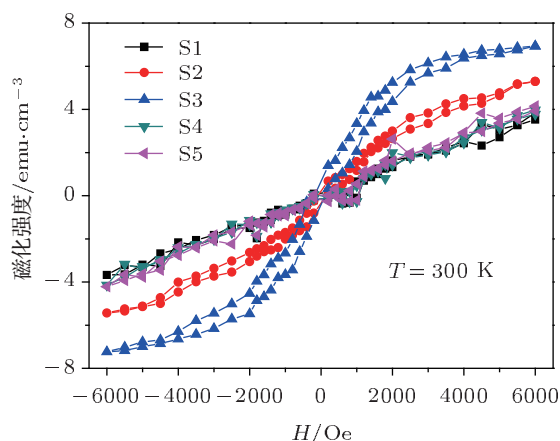


图 4 样品在室温下的 $M-H$ 曲线

4 结论

采用射频磁控溅射法制备了较高结晶质量的 ZnO:Mn 薄膜, 进而结合 N⁺ 注入及热处理获得了 Mn-N 共掺 ZnO 薄膜. 研究发现 N⁺ 注入会给 ZnO:Mn 薄膜带来严重的晶格损伤, 此时受主 (N_O) 浓度较低, 室温铁磁性较弱; 通过适当温度 (250 °C) 的退火处理, 有利于提高薄膜中 N_O 浓度, 增强室温铁磁性; 较高的退火温度 (≥ 500 °C) 能够有效修复薄膜的晶格损伤, 但会引起薄膜中 N 的逸出, 降低受主浓度, 进而可能导致室温铁磁性消失. 通过 N⁺ 注入 ZnO:Mn 薄膜进行受主掺杂是一种获得室温铁磁性的有效方法, 但其制备工艺还有待进一步探索.

- [1] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
- [2] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A, Daughton J M, Molnar S V, Roukes M L, Chtchelkanova A Y, Treger D M 2001 *Science* **294** 1488
- [3] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, Clibert J, Ferrand D 2000 *Science* **287** 1019
- [4] Souza T M, Cunha Lima da I C, Boselli M A 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 152511
- [5] Zhao L, Lu P F, Yu Z Y, Guo X T, Shen Y, Ye H, Yuan G F, Zhang L 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113924
- [6] Zou C W, Wang H J, Yi M L, Li M, Liu C S, Guo L P, Fu D J, Kang T W 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 2453
- [7] Qiu D J, Wang J, Ding K B, Shi H J, Jia Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5249 (in Chinese) [邱东江, 王俊, 丁扣宝, 施红军, 郝寅 2008 物理学报 **57** 5249]
- [8] Lu Z L, Yan G Q, Wang S, Zou W Q, Mo Z R, Lü L Y, Zhang F M, Du Y W, Xu M X, Xia Z H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 033919
- [9] Yang Z, Liu J L, Biasini M, Beyermann W P 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 042111
- [10] Yan H L, Zhong X L, Wang J B, Huang G J, Ding S L, Zhou G C, Zhou Y C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 082503
- [11] Xu Q Y, Schmidt H, Hartmann L, Hochmuth H, Lorenz M, Setzer A, Esquinazi P, Meinecke C, Grundmann M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 092503
- [12] Wang Q, Sun Q, Jena P, Kawazoe K 2004 *Phys. Rev. B* **70** 052408
- [13] Zou W Q, Lu Z L, Wang S, Liu Y, Lu L, Li L, Zhang F M, Dou Y W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5763 (in Chinese) [邹文琴, 路忠林, 王申, 刘圆, 陆路, 郝莉, 张凤鸣, 都有为 2009 物理学报 **58** 5763]
- [14] Xu H Y, Liu Y C, Xu C S, Liu Y X, Shao C L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 242502
- [15] Peng L P, Fang L, Yang X F, Li Y J, Huang Q L, Wu F, Kong C Y 2009 *J. Alloys Compd.* **484** 576
- [16] Samanta K, Bhattacharya P, Katiyar R S, Lwamoto W, Pagliuso P G, Rettori C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 245213
- [17] Asmar A R, Atanas J P, Ajaka M, Zaatari Y, Ferblantier G, Sauvajol J L, Jabbour J, Juillaget S, Foucaran A 2005 *J. Cryst. Growth* **279** 399
- [18] Kaschner A, Habocek U, Martin S, Matthias S, Kaczmarczyk G, Hoffmann A, Thomsen C, Zeuner Z, Alves H R, Hofmann D M, Meyer B K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1909
- [19] Friedrich F, Gluba M A, Nickel N H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 141903
- [20] Wang J B, Zhong H M, Li Z F, Liu W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 101913
- [21] Bundesmann C, Ashkenov N, Shubert M, Spemann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M, Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1974
- [22] Wang J B, Huang G J, Zhong X L, Sun L Z, Zhou T C, Liu E H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 252502
- [23] Yadav H K, Sreenivas K, Katiyar R S, Gupta V 2007 *J. Appl. Phys. Lett.* **40** 6005
- [24] Hu Y M, Wang C Y, Lee S S, Han T C, Chou W Y, Chen G J 2011 *J. Raman Spectrosc.* **42** 434
- [25] He Q B, Xu J Y, Li X H, Kamzin A, Kamzina L 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 3500
- [26] Cong C J, Liao L, Liu Q Y, Li J C, Zhang K L 2006 *Nanotechnology* **17** 1520
- [27] 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
- [28] Yang H J, Zhao L Y, Zhang Y J, Wang Y X, Liu H L, Wei M B 2007 *Solid State Commun.* **143** 566

Effects of the annealing temperature on microstructure and room-temperature ferromagnetism of N^+ ion-implanted ZnO:Mn thin film*

Yang Tian-Yong¹⁾ Kong Chun-Yang^{1)†} Ruan Hai-Bo²⁾ Qin Guo-Ping¹⁾²⁾
Li Wan-Jun¹⁾²⁾ Liang Wei-Wei¹⁾ Meng Xiang-Dan¹⁾ Zhao Yong-Hong¹⁾
Fang Liang²⁾ Cui Yu-Ting¹⁾

1) (Key Laboratory of Optoelectronic Functional Materials of Chongqing, Chongqing 400047, China)

2) (College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

(Received 11 January 2012; revised manuscript received 15 February 2012)

Abstract

The Mn-N codoped ZnO thin films are fabricated on quartz glass substrates using the radio-frequency magnetron sputtering technique together with the direct N^+ ion-implantation. The effects of annealing temperature on microstructure and room-temperature ferromagnetism of the thin films are investigated. The results indicate that both divalent Mn^{2+} and trivalent N^{3-} ions are incorporated into ZnO lattice. As the annealing temperature increases, the lattice distortion induced by N^+ ion-implantation can decrease, and the N^{3-} may escape from the film, which results in the reducing of acceptor (N_O) concentration. Ferromagnetism is observed in the (Mn,N)-codoped ZnO thin film at 300 K and found to be the sensitive to the acceptor concentration. The mechanism of room-temperature ferromagnetism in the ZnO:(Mn, N) is discussed based on the bound magnetic polaron model.

Keywords: ZnO:Mn thin films, ion-implantation, crystal structure, room-temperature ferromagnetism

PACS: 81.05.Dz, 68.55.-a, 75.50.Pp

* Project supported by the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. CSTC. 2011BA4031).

† E-mail: kchy@163.com