

## N 掺杂对 Co-ZnO 薄膜电学和磁学性能的影响

王雪涛, 朱丽萍, 叶志高, 叶志镇, 赵炳辉

(浙江大学 材料科学与工程学系 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘 要:** 采用脉冲激光沉积(PLD)法通过电离活化方式在石英和 Si(100)衬底上制备了 Co-N 共掺 ZnO 薄膜, 研究了 N 掺杂对 Co-ZnO 薄膜电学和磁学性能的影响. 实验观察到 700℃、N<sub>2</sub>O 压强为 15Pa 时生长的 Co-N 共掺 ZnO 薄膜显示室温磁滞回线. 采用 XRD、SEM、XPS、霍尔测试和 SQUID 等手段对样品进行了测试, 结果表明, 所得薄膜样品具有高度的 *c* 轴择优取向, XRD 图谱中并没有发现 Co、N 的相关分相, Co、N 原子分别以替代位形式 Co<sub>Zn</sub>、N<sub>O</sub> 存在于薄膜中. 霍尔测试和 SQUID 测试表明, Co-N 共掺 ZnO 薄膜呈 p 型, 具有室温磁滞效应. 与 Co 掺杂 ZnO 薄膜相比, 载流子浓度降低, 同时, 饱和磁化强度和矫顽力有很大提高, 可见, N 的掺入改变了 Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体薄膜的导电类型, 并增强了磁性.

**关 键 词:** PLD; Co-N 共掺; ZnO 薄膜; 磁性

中图分类号: O472

文献标识码: A

## Influence of N Dopant on the Electric and Magnetic Properties of Co Doped ZnO Thin Films

WANG Xue-Tao, ZHU Li-Ping, YE Zhi-Gao, YE Zhi-Zhen, ZHAO Bing-Hui

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Co-N co-doped ZnO thin films were fabricated on quartz and Si(100) substrates using a technique of electron cyclotron resonance (ECR) N<sub>2</sub>O plasma-enhanced pulsed laser deposition and studied the influence of N dopant on the electric and magnetic properties of Co doped ZnO thin films. The thin films deposited at 700℃ and N<sub>2</sub>O pressure of 15Pa had magnetism at room temperature. The samples were tested by XRD, SEM, XPS, Hall testing and superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometry. The results indicate that the configuration of the thin films is a completely *c*-axis orientation without any Co or N related phases. Co atoms and N atoms substitute Zn and O sites respectively in the form of Co<sub>Zn</sub> and N<sub>O</sub> in the thin films. Hall testing and SQUID results indicate that Co-N co-doped thin films are p type with lower carrier concentration and higher magnetization than those of the Co doped ZnO thin films. The N dopant changes the conduction type and gives rise to the increasing of magnetization of Co doped ZnO thin films.

**Key words:** PLD; Co-N co-doping; ZnO thin films; magnetism

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料, 室温下的禁带宽度为 3.37eV, 具有特殊的光学和电学综合性能并得到广泛应用. 近年来 ZnO 在稀磁半导体材料方面的特性也引起了人们的广泛关注. 所谓稀磁半导体材料 DMS (Diluted Magnetic Semiconduc-

tors)是指在非磁性半导体(如 IV-VI 族、II-VI 族或 III-V 族)中掺杂磁性离子, 利用载流子控制技术产生磁性的新型功能材料. 自从 2000 年 Dietl 等<sup>[1]</sup>通过理论计算表明宽带隙半导体 GaN 和 ZnO 可能是室温或更高的温度下能够实现由载流子引起铁磁性

收稿日期: 2009-11-11, 收到修改稿日期: 2009-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(50772099); 浙江省自然科学基金(Y407183)

作者简介: 王雪涛(1982-), 女, 硕士研究生. E-mail: xuetao1008@zju.edu.cn

通讯联系人: 朱丽萍, 教授. E-mail: zlp1@zju.edu.cn

的材料以来, 过渡族金属元素掺杂 ZnO 稀磁半导体材料成为研究热点<sup>[2-9]</sup>. 稀磁半导体材料最主要的特点是结合了自旋和电荷的双重特性, 而分别实现 n 型和 p 型稀磁半导体材料是实现自旋器件应用的基础. 人们通过实验方法实现了 p 型<sup>[10-11]</sup>和 n 型<sup>[3,12]</sup>的 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料, 而 Co 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料主要是 n 型<sup>[13-17]</sup>, 实验实现 p 型 Co 掺杂 ZnO 材料目前报道很少. Sluiter 等<sup>[18]</sup>通过理论计算和拟合表明 Co 是替代 ZnO 中 Zn 原子最理想的原子之一, 而且 p 型载流子更有利于磁性的产生和增强. 而 N 元素是实现 ZnO 材料 p 型掺杂最理想的元素之一<sup>[19-21]</sup>. 本工作采用电离活化脉冲激光沉积(PLD)技术制备了 Co-N 共掺 ZnO 薄膜, 并在室温下测得了磁滞回线和 p 型的导电类型, 研究了 Co-N 共掺对 ZnO 薄膜电学和磁学性能的影响.

## 1 实验

采用脉冲激光沉积法(PLD)沉积薄膜. 准分子激光器为德国 Lambda Physik 公司进口, 型号为 Compex 102, 激光功率为 280mJ, 激光重复频率 5Hz, 激光输出波长 248 nm, 生长时间 30 min, 每次生长薄膜, 同时放入石英片及单晶 Si(100)片作为衬底(文中如无特殊说明, 测试均采用的是石英衬底上的样品). 放入之前对石英衬底和 Si 衬底分别采用丙酮清洗法和改进的 RCA 方法进行清洗<sup>[22]</sup>. 所用靶材为 Co 掺杂 ZnO 陶瓷靶, 是通过 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉(99.9%)与 ZnO 粉(99.99%)按一定比例混合烧结而成. Co-N 共掺 ZnO 薄膜以 N<sub>2</sub>O 为气体源, 利用电离活化得到氮离子, 利用 Co 掺杂 ZnO 靶材, 脉冲激光沉积制备 Co-N 共掺 ZnO 薄膜. 由于 PLD 系统配置的高压电离装置在 5~25Pa 压强范围内电离效果比较好, 因此将 N<sub>2</sub>O 压强固定在 15Pa, 电离功率约为 3.5W. 薄膜表面形貌采用荷兰菲利普公司 SIRION 型场发射扫描电子显微镜(附带 GENESIS-4000X 射线能量色散谱仪)进行分析. 薄膜的晶体结构采用的是 BedeD1 型 X 射线衍射仪进行分析, X 射线源为 Cu K $\alpha$  射线, 波长为 0.15406nm. 薄膜的电学性能分析采用 Bio-Rad HL5500 型霍尔测试仪, 测试时采用范德堡(Van de Pauw)法. X 光电子能谱(XPS)的型号为美国 Thermo ESCALAB 250, 单色 Al K $\alpha$  ( $h\nu=1486.6\text{eV}$ ), 功率 150W, 500  $\mu\text{m}$  束斑, 能量分析器固定透过能为 20eV. 薄膜的磁学性能分析采用 Quantum Design 公司的超导量子干涉仪(SQUID) MPMS-XL 进行测试, 测量精度达到  $4\pi\times 10^{-15}\text{H/m}$ .

## 2 分析与讨论

图 1 为不同衬底温度生长的 Co-N 共掺 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 在不同衬底温度下生长的薄膜, 呈现(002)晶面择优取向, 样品具有纤锌矿单相结构. 图谱中并没有发现 Co、N 及其相关氧化物、氮化物的衍射峰. 图中虚线位置为相同条件下制备的 ZnO 薄膜(002)峰所在位置( $34.20^\circ$ ). 可以看出, 经过 Co、N 掺杂后, (002)峰的位置向高角度位置偏移( $34.46^\circ$ ), 说明晶格间距变小. Co<sup>2+</sup>离子半径(0.072nm)较 Zn<sup>2+</sup>离子半径(0.074nm)要小, 因此晶格间距出现这种变化可能是由于 Co<sup>2+</sup>离子取代 Zn<sup>2+</sup>离子进入晶格导致的<sup>[23]</sup>. 随衬底温度升高, (002)峰强度明显增强, 半高宽减小, 这是因为衬底温度升高, 晶粒变大, 而大晶粒的比表面积较小, 能够减少晶体缺陷, 提高晶体质量. 通过改变衬底温度, 分析薄膜晶体结构, 认为 700℃、N<sub>2</sub>O 压强为 15Pa 是 PLD 法生长 Co-N 共掺 ZnO 薄膜的比较适合的工艺条件.

为了避免在 EDS 测试时石英衬底中的氧对薄膜的影响, 实验采用相同条件下 Si(100)衬底上的样品进行 SEM 和 EDS 测试, 如图 2 和图 3 所示. 从图 2 中可以看出, 所得样品表面平整, 颗粒分布均匀, 晶粒之间相互连接, 平均尺寸较大, 这可能是因为 N<sub>2</sub>O 压强(15Pa)比较大, 激光溅射出来的粒子受到较大散射, 在到达衬底时损失较多的能量, 扩散到晶格位置的能力较差, 由此导致晶粒之间有间隙存在. 薄膜厚度约为 250nm.

图 3 为利用 SEM 自带的 EDS 对薄膜进行成分

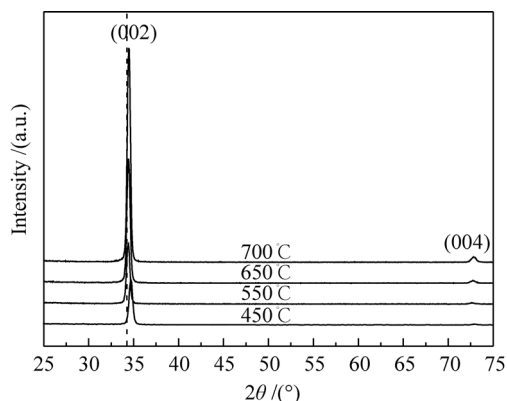


图 1 不同衬底温度生长的 Co-N 共掺 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the Co-N co-doped ZnO thin films prepared at different substrate temperatures

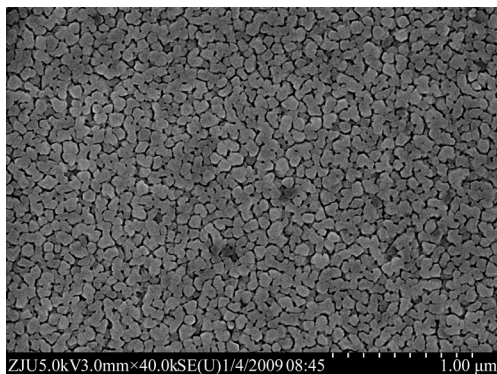


图 2 Co-N 共掺 ZnO 薄膜的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of Co-N co-doped ZnO thin film

分析的结果, 图中在 0.19keV 处出现了很强的 Si 的特征峰, 它主要来源于硅衬底. 同时, 在 0.5keV 处出现了 O 的特征峰, 在 1.00、8.80、9.60keV 处出现的 EDS 峰为 Zn 元素的特征峰. 值得注意的是, 在 0.90、6.95 和 7.25keV 出现了 Co 元素的特征峰, 在 0.25keV 处出现了 N 的特征峰, 表明 Co、N 元素存在于 ZnO 薄膜中.

为了进一步确定 Co、N 元素在薄膜中的存在情况, 采用 X 射线光电子能谱(XPS)测试样品的组分及含量, 同时对掺入其中的 Co、N、O、Zn 元素的

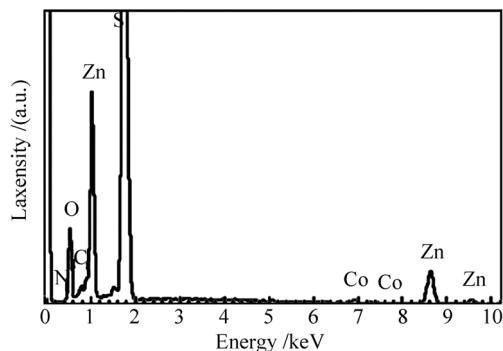


图 3 Co-N 共掺 ZnO 薄膜的 EDS 谱

Fig. 3 EDS spectrum of the Co-N co-doped ZnO thin film

化学状态进行分析. 图 4 为薄膜中 Co、N、O、Zn 元素的高分辨 XPS 图谱. 图 4(a)为 Co 元素的 XPS 图谱, 并对图谱进行了高斯拟合. Co 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  中心峰值分别为 781.28 和 796.91eV. 两能级之间的差为 15.63eV. 在 777.9eV 处未发现金属 Co 的特征峰<sup>[4,24]</sup>, 金属 Co 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$  峰位之间的能级差应为 15.05eV, 因此排除了存在 Co 颗粒或 Co 团簇的可能. 此外, 如果  $\text{Co}^{2+}$  均匀地被四面体 O 包围, Co 的  $2p_{1/2}$  和  $2p_{3/2}$  峰位之间的能级差为 15.5eV<sup>[2]</sup>, 与

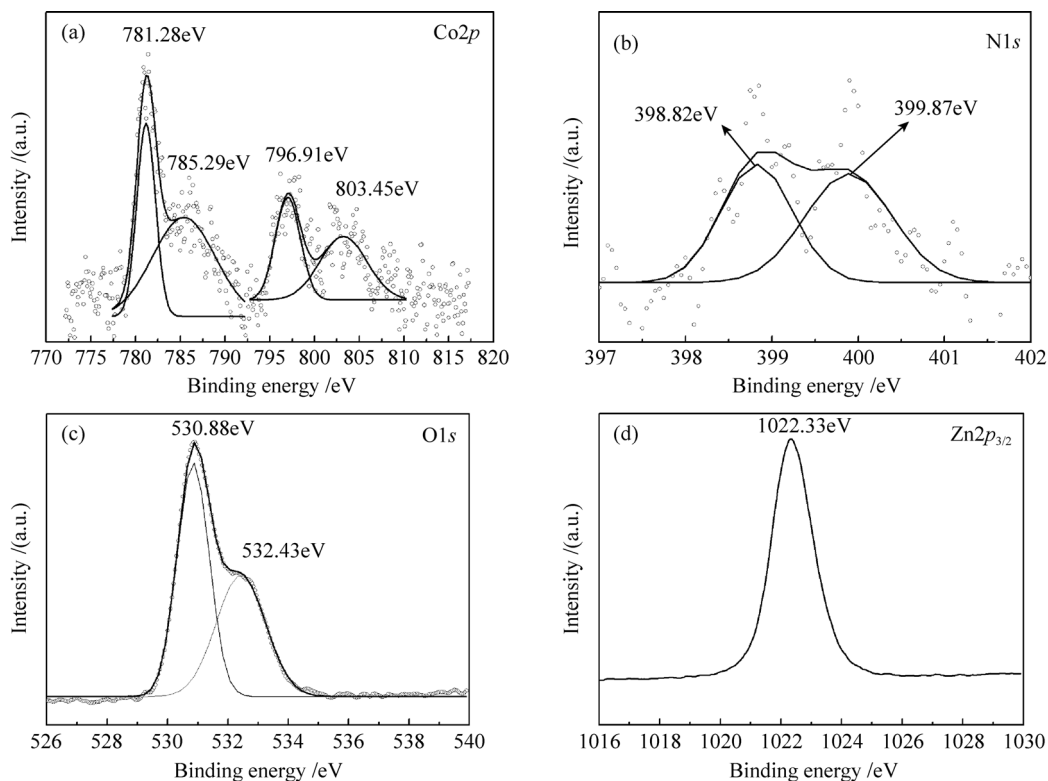


图 4 Co-N 共掺 ZnO 薄膜中 Co、N、O、Zn 元素的 XPS 图谱

Fig. 4 XPS spectra of Co, N, O, Zn in Co-N co-doped ZnO thin films

本实验结果非常接近( $\pm 0.15\text{eV}$ ). 图谱中, 在  $785.29$  和  $803.45\text{eV}$  处出现了两个弱峰, 称为卫星峰, 是由于  $3d$  过渡金属一氧化物电荷转移价带结构的特征而导致的主峰周围附属的弱峰<sup>[25]</sup>. 主峰之间的能级差与相应的卫星峰表明,  $\text{Co}$  离子在薄膜中呈 $+2$  价, 且替代了  $\text{Zn}^{2+}$  的位置以  $\text{Co}_{\text{Zn}}$  的形式存在<sup>[26]</sup>. 定量分析表明,  $\text{Co}$  在薄膜中所占原子百分比为  $4.03\%$ . 图 4(b)为  $\text{N}$  元素的 XPS 谱图. 经过高斯拟合后,  $\text{N}1s$  出现了两个峰, 分别位于  $398.82$  和  $399.87\text{eV}$ , 表明  $\text{N}$  在共掺  $\text{ZnO}$  薄膜中至少占据两个化学态. 前者为  $\text{N}_\text{O}$ , 是  $\text{N}$  占据  $\text{ZnO}$  晶格中的  $\text{O}$  位置引起的<sup>[27-28]</sup>; 后者是由  $\text{N}$  产生的晶格中的各种缺陷引起的, 如  $(\text{N}_2)_\text{O}$ 、 $(\text{NC})_\text{O}$  和  $\text{N}_\text{O}-\text{Zn}_i$  等<sup>[29-36]</sup>. 定量分析表明,  $\text{N}$  在薄膜中所占原子百分比为  $0.65\%$ . 图 4(c)为  $\text{O}$  元素的 XPS 谱图. 样品的  $\text{O}1s$  峰可以分为 2 个不同的峰, 分别位于  $530.88$  和  $532.43\text{eV}$ , 对应着  $\text{O}-\text{Zn}$ <sup>[37-38]</sup> 键和表面吸附的羟基 $-\text{OH}$ <sup>[39]</sup>. 未发现  $\text{O}-\text{Co}$  键的特征峰( $529.5\text{eV}$ )<sup>[40]</sup>. 对比  $\text{Co}$  元素和  $\text{O}$  元素的 XPS 图谱, 可以看出薄膜中并未形成  $\text{CoO}$  团簇. 图 4(d)为  $\text{Zn}$  元素的 XPS 谱图.  $\text{Zn}2p_{3/2}$  的中心峰位于  $1022.33\text{eV}$ , 对应晶格位置的  $\text{Zn}$ <sup>[37]</sup>, 该峰不能进一步分解, 表明  $\text{Zn}$  主要位于晶格位置. 综合以上 XRD 和 XPS 分析, 可以看出  $\text{Co}$ 、 $\text{N}$  原子进入了  $\text{ZnO}$  晶格中, 并分别取代了  $\text{ZnO}$  中的  $\text{Zn}$  和  $\text{O}$  的位置.

表 1 为  $700^\circ\text{C}$  生长的  $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  和  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜<sup>[41]</sup> 的 Hall 测试结果, 衬底为石英衬底. 为了保证测试结果的准确性, 进行了多次测试, 结果基本稳定.  $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  呈弱  $p$  型, 对比相同条件下生长的  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜<sup>[41]</sup>,  $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  薄膜载流子浓度降低了 5 个数量级, 电阻率上升, 迁移率降低.  $\text{N}$  在  $\text{ZnO}$  中是受主杂质, 由 XPS 可知,  $\text{N}$  占据了  $\text{ZnO}$  晶格中  $\text{O}$  的位置, 产生空穴, 一部分空穴补偿了体系中的电子, 使载流子浓度降低, 电阻率增加. 可见, 薄膜中虽然  $\text{N}$  的含量不高, 但通过  $\text{Co-N}$  共掺达到了转变  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  稀磁半导体薄膜导电类型的目的.

图 5 是  $700^\circ\text{C}$  下生长的  $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  薄膜和  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜<sup>[41]</sup> 的室温( $300\text{K}$ ) $M-H$  曲线图. 为了消除衬底的影响, 衬底的抗磁信号已从原始数据

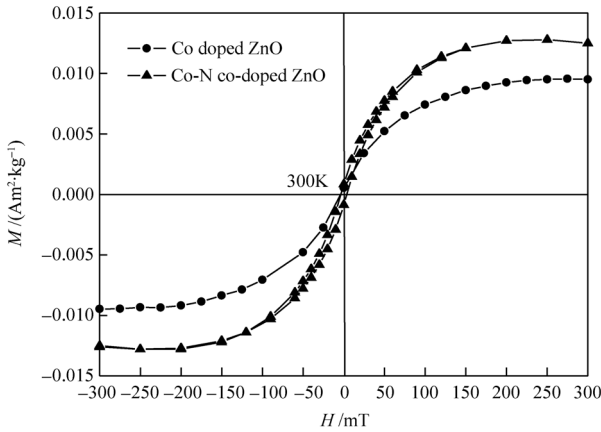


图 5  $\text{Co-ZnO}$  薄膜<sup>[41]</sup>和  $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  薄膜的室温 ( $300\text{K}$ ) $M-H$  谱图  
Fig. 5 The  $M-H$  loops of the  $\text{Co}$  doped and  $\text{Co-N}$  co-doped  $\text{ZnO}$  thin films measured at  $300\text{K}$

中扣除. 从图中可以看到,  $\text{Co-N}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜样品的  $M-H$  曲线图具有明显的磁滞效应, 证明样品具有室温铁磁性. 其中  $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  约为  $1.25 \times 10^{-2} \text{Am}^2/\text{kg}$ , 矫顽力  $H_c$  约为  $3.7\text{mT}$ , 而  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜的饱和磁化强度  $M_s$  约为  $9.6 \times 10^{-3} \text{Am}^2/\text{kg}$ , 矫顽力很小.

综合以上电学和磁学测试结果,  $\text{N}$  的掺入使  $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  薄膜的导电类型发生转变, 电阻率升高, 载流子浓度降低, 而饱和磁化强度比  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜增加了约  $35\%$ . 尽管  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  的铁磁性机制还不是很清楚, 并且存在一定的争议, 但最近很多研究小组将铁磁性机制归因为束缚磁激子模型<sup>[2,42]</sup>. 这一模型也可以用来解释本实验结果,  $\text{N}$  掺入  $\text{Co-ZnO}$  薄膜晶格后, 既影响了薄膜的电学性能, 也影响了稀磁半导体薄膜中的束缚磁激子. 束缚磁激子是由在较低的束缚载流子浓度下在一定的范围内过渡族金属离子排布成的自旋阵列. 在  $\text{Co}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜中,  $\text{Co}$  离子之间的作用是超交换反铁磁耦合<sup>[43-44]</sup>, 受主  $\text{N}$  的掺入提高了体系中的空穴浓度, 使费米能级降低,  $\text{Co}$  的  $d$  态与价带之间重叠加剧, 局域化的空穴对周围过渡金属原子起作用, 使得所有自旋同向, 克服了  $\text{Co}$  离子之间的超交换反铁磁耦合作用, 产生一个有效的磁场. 这个结果与过渡族元素  $\text{Mn}$  掺杂  $\text{ZnO}$  薄膜的磁性产生机制有相似之

表 1  $\text{Co}$  掺杂、 $\text{Co-N}$  共掺  $\text{ZnO}$  薄膜的电学性能  
Table 1 The results of Hall measurements of  $\text{Co}$  doped and  $\text{Co-N}$  co-doped  $\text{ZnO}$  thin films

Samples	Resistivity /( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Mobility /( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Carrier concentration / $\text{cm}^3$	Type
$\text{Co}$ doped $\text{ZnO}$ thin films <sup>[41]</sup>	0.0564	4.440	$2.49 \times 10^{19}$	n
$\text{Co-N}$ co-doped $\text{ZnO}$ thin films	$9.37 \times 10^4$	0.507	$1.31 \times 10^{14}$	Weak p

处<sup>[9,45]</sup>. 可见, N 的掺入使 Co 掺杂 ZnO 薄膜呈 p 型导电, 而且磁性明显增强.

### 3 结论

采用 PLD 方法利用电离活化技术生长了 Co-N 共掺 ZnO 薄膜, 并在室温下测得了磁滞回线. XRD 和 XPS 分析结果表明, Co、N 原子以替代位形式有效地掺入了 ZnO 晶格中. N 掺入 Co 掺杂 ZnO 薄膜后, 使其导电类型转变为 p 型, 载流子浓度降低, 饱和磁化强度大幅增加. N 的掺入不仅可以使导电类型发生转换, 而且可以增强 Co 掺杂 ZnO 薄膜的磁性.

### 参考文献:

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, **287**(11): 1019–1022.
- [2] Coey J M D, Venkatesan M, Fitzgerald C B. Donor impurity band exchange in dilute ferro-magnetic oxides. *Nat. Mater.*, 2005, **4**(2): 173–179.
- [3] Hou D L, Ye X J, Meng H J, *et al.* Magnetic properties of Mn-doped ZnO powder and thin films. *Mat. Sci. Eng. B*, 2007, **138**(2): 184–188.
- [4] Zukova A, Teiserskis A, Kazlauskienė V, *et al.* Structural and magnetic properties of Co-doped ZnO films grown by pulse-injection MOCVD. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **316**(2): e203–e206.
- [5] 刘学超, 施尔畏, 张华伟, 等(LIU Xue-Chao, *et al.*). ZnO 基稀磁半导体薄膜材料研究进展. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(3): 513–520.
- [6] 于宙, 李祥, 龙雪, 等(YU Zhou, *et al.*). Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体材料的制备和磁性研究. 物理学报(Acta Physica Sinica), 2008, **57**(7): 4539–4544.
- [7] Philip J, Punnoose A, Kim B I, *et al.* Carrier-controlled ferromagnetism in transparent oxide semiconductors. *Nat. Mater.*, 2006, **5**(4): 298–304.
- [8] Khare N, Kappers M J, Wei M, *et al.* Defect-induced ferromagnetism in Co-doped ZnO. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(11): 1449–1452.
- [9] Ivill M, Pearton S J, Norton D P, *et al.* Magnetization dependence on electron density in epitaxial ZnO thin films codoped with Mn and Sn. *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**(5): 053904–1–5.
- [10] Lim S W, Jeong M C, Ham M H, *et al.* Hole-mediated ferromagnetic properties in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  thin films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2004, **43**(2B): L280–L283.
- [11] Liu X C, Zhang H W, Zhang T, *et al.* Magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. *Chinese Phys. B*, 2008, **17**(4): 1371–1376.
- [12] Heo Y W, Ivill M. P, Ip K, *et al.* Effects of high-dose Mn implantation into ZnO grown on sapphire. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(13): 2292–2294.
- [13] Xu X H, Blythe H J, Ziese M, *et al.* Carrier-induced ferromagnetism in n-type  $\text{ZnMnAlO}$  and  $\text{ZnCoAlO}$  thin films at room temperature. *New J. Phys.*, 2006, **8**: 135–1–11.
- [14] Venkatesan M, Stamenov P, Dorneles L S, *et al.* Magnetic, magnetotransport, and optical properties of Al-doped  $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**(24): 242508–1–3.
- [15] Behan A J, Mokhtari A, Blythe H J, *et al.* Two magnetic regimes in doped ZnO corresponding to a dilute magnetic semiconductor and a dilute magnetic insulator. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**(4): 047206–1–4.
- [16] Kittilstved K R, Schwartz D A, Tuan A C, *et al.* Direct kinetic correlation of carriers and ferromagnetism in  $\text{Co}^{2+}$ : ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**(3): 037203–1–4.
- [17] Sato K, Katayama-Yoshida H. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semicond. Sci. Technol.*, 2002, **17**(4): 367–376.
- [18] Sluiter M H F, Kawazoe Y, Sharma P, *et al.* First principles based design and experimental evidence for a ZnO-Based ferromagnet at room temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**(18): 187204–1–4.
- [19] Guo X L, Tabata H, Kawai T. Pulsed laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source. *J. Cryst. Growth*, 2001, **223**(1/2): 135–139.
- [20] Guo X L, Tabata H, Kawai T. Epitaxial growth and optoelectronic properties of nitrogen-doped ZnO films on (11  $\bar{2}$  0)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrate. *J. Cryst. Growth*, 2002, **237–239**(1): 544–547.
- [21] Zhang Y Z, Lu J G, Ye Z Z, *et al.* Identification of acceptor states in Li–N dual-doped p-type ZnO thin films. *Chin. Phys. Lett.*, 2009, **26**(4): 046103–1–4.
- [22] 叶志镇, 吕建国, 吕斌, 等. 半导体薄膜技术与物理. 杭州: 浙江大学出版社, 2008: 241–243.
- [23] 杨景景, 方庆清, 王保明, 等(YANG Jing-Jing, *et al.*). Co 掺杂对 ZnO 薄膜结构和性能的影响. 物理学报(Acta Physica Sinica), 2007, **56**(2): 1116–1120.
- [24] 严国清, 谢凯旋, 莫仲荣, 等(YAN Guo-Qing, *et al.*). 共沉淀法制备 Co 掺杂 ZnO 的室温铁磁性的研究. 物理学报(Acta Physica Sinica), 2009, **58**(2): 1237–1240.
- [25] Chuang T J, Brundle C R, Rice D W. Interpretation of the X-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces. *Surf. Sci.*, 1976, **59**: 413–429.
- [26] 王漪, 孙雷, 韩德栋, 等(WANG Yi, *et al.*). ZnCoO 稀磁半导体的室温磁性. 物理学报(Acta Physica Sinica), 2006, **55**(12): 6651–6656.
- [27] Matsui H, Saeiki H, Kawai T, *et al.* N doping using  $\text{N}_2\text{O}$  and NO sources: from the viewpoint of ZnO. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**(10): 5882–5888.
- [28] Zhu Y, Lin S S, Zhang Y Z, *et al.* Temperature effect on the electrical, structural and optical properties of N-doped ZnO films by plasma-free metal organic chemical vapor deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(12): 6201–6204.
- [29] Jiao S J, Lu Y M, Zhang Z Z, *et al.* Optical and electrical properties of highly nitrogen-doped ZnO thin films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(11): 113509–1–4.
- [30] Lee E C, Kim Y S, Jin Y G, *et al.* Compensation mechanism for N acceptors in ZnO. *Phys. Rev. B*, 2001, **64**(8): 085120–1–5.
- [31] Limpitumjorn S, Li X N, Su H W, *et al.* Substitutional diatomic molecules NO, NC, CO,  $\text{N}_2$ , and  $\text{O}_2$ : their vibrational frequencies and effects on p doping of ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(21): 211910–1–3.
- [32] Look D C, Farlow G C, Reunchan P, *et al.* Evidence for native-defect donors in n-type ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**(22): 225502–1–4.
- [33] Xiong G, Ucer K B, Williams R T, *et al.* Donor-acceptor pair luminescence of nitrogen-implanted ZnO single crystal. *J. Appl.*

- Phys.*, 2005, **97**(4): 043528–1–4.
- [34] Sun J W, Lu Y M, Liu Y C, *et al.* Nitrogen-related recombination mechanisms in p-type ZnO films grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(4): 043522–1–6.
- [35] Wei Z P, Yao B, Zhang Z Z, *et al.* Formation of p-type MgZnO by nitrogen doping. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(10): 102104–1–3.
- [36] Zeuner A, Alves H, Hofmann D, *et al.* Optical properties of the nitrogen acceptor in epitaxial ZnO. *Phys. Status. Solidi B*, 2002, **234**(3): R7–R9.
- [37] Chen M, Wang X, Yu Y H, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and auger electrons pectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **158**(1/2): 134–140.
- [38] Li L, Fang L, Zhou X J, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy study and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2009, **173**(1): 7–11.
- [39] Futsuhara Masanobu, Yoshioka Katsuaki, Takai Osamu. Optical properties of zinc oxynitride thin films. *Thin Solid Films*, 1998, **317**(1/2): 322–325.
- [40] Jiménez V M, Fernández A, Espinós J P, *et al.* The state of the oxygen at the surface of polycrystalline cobalt oxide. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1995, **71**(1): 61–71.
- [41] 叶志高, 朱丽萍, 彭英姿, 等. 脉冲激光沉积法(PLD)生长 Co 掺杂 ZnO 薄膜及其磁学性能. *发光学报*, 2008, **29**(3): 486–490.
- [42] 彭先德, 朱 涛, 王芳卫 (PENG Xian-De, *et al.*). Co 掺杂的 ZnO 稀磁半导体块体的退火热处理研究. *物理学报(Acta Physica Sinica)*, 2009, **58**(5): 3274–3279.
- [43] 刘学超, 施尔畏, 宋力昕, 等(LIU Xue-Chao, *et al.*). 固相反应法制备 Co 掺杂 ZnO 的磁性和光学性能研究. *物理学报(Acta Physica Sinica)*, 2006, **55**(5): 2557–2561.
- [44] 杨育清 (YANG Yu-Qin).  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$  的低温磁化率和自旋玻璃现象. *物理学报(Acta Physica Sinica)*, 1984, **33**(10): 1454–1458.
- [45] 邹文琴, 路忠林, 王 申, 等(ZOU Wen-Qin, *et al.*). Mn 和 N 共掺 ZnO 稀磁半导体薄膜的研究. *物理学报(Acta Physica Sinica)*, 2009, **58**(8): 5763–5767.