

## 研究简报

# Mn 掺杂纳米晶 ZnO 的制备及其性质

王丽丽<sup>1</sup>, 王志军<sup>2,3</sup>, 宋立军<sup>1</sup>, 杨睿<sup>3</sup>, 金勇<sup>3</sup>,  
安涛<sup>1</sup>, 苏杭<sup>3</sup>, 王永权<sup>4</sup>, 李守春<sup>3</sup>

(1. 长春大学理学院, 长春 130022; 2. 吉林大学超硬材料国家重点实验室, 长春 130012;  
3. 吉林大学物理学院, 长春 130012; 4. 梅河口市第五中学, 吉林 梅河口 135000)

**摘要:** 采用固相热分解自组装方法制备 Mn 掺杂纳米晶 ZnO 样品, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、能量散射光谱 (EDS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和光致发光光谱 (PL) 等方法测试 Mn 掺杂 ZnO 样品的结构、形态及光学性质. 结果表明: 采用本文方法获得了具有  $\text{ZnMn}_{\text{低}}\text{O}/\text{ZnMn}_{\text{高}}\text{O}$  核壳结构的 ZnMnO 合金; 在 250 °C 和 300 °C 制备样品时, 表面存在大量的 Mn 对表面起钝化作用.

**关键词:** Mn 掺杂纳米晶 ZnO; 结构; 光学性质

**中图分类号:** O484.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2011)06-1110-05

## Preparation and Properties of Mn Doped Nanocrystalline ZnO

WANG Li-li<sup>1</sup>, WANG Zhi-jun<sup>2,3</sup>, SONG Li-jun<sup>1</sup>, YANG Rui<sup>3</sup>, JIN Yong<sup>3</sup>,  
AN Tao<sup>1</sup>, SU Hang<sup>3</sup>, WANG Yong-quan<sup>4</sup>, LI Shou-chun<sup>3</sup>

(1. College of Science, Changchun University, Changchun 130022, China;  
2. National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China;  
3. College of Physics, Jilin University, Changchun 130012, China;  
4. Fifth Middle School of Meihekou, Meihekou 135000, Jilin Province, China)

**Abstract:** Mn doped nanocrystalline ZnO was synthesized at different temperatures by means of self-assembly growth method. The structure, morphology and optic properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photoluminescence spectroscopy (PL). The results show that  $\text{ZnMn}_{\text{low}}\text{O}$  was in the shell of  $\text{ZnMn}_{\text{low}}\text{O}/\text{ZnMn}_{\text{high}}\text{O}$  structure. A large number of Mn on the surface played a role in surface passivation at 250 °C and 300 °C.

**Key words:** Mn doped nanocrystalline ZnO; structure; optic properties

由于纳米材料具有较大的体表比, 因此存在大量的表面悬键与缺陷, 产生无辐射复合及界面发射, 从而降低发光效率, 限制了其应用. ZnO 半导体纳米材料与体材料相比具有新的光电特性, 其发光特性与 ZnO 的激子特性密切相关, 在紫外激光器件方面具有广阔的应用前景与价值<sup>[1-6]</sup>. Dietl 等<sup>[7-8]</sup>认为, 将 Mn 掺入宽带隙半导体材料(如 p 型 ZnO, GaN 及金刚石)中, 在室温条件下可制作出磁性半导体. 本文采用固相热分解自组装方法制备 Mn 掺杂纳米晶 ZnO 样品, 并利用 X 射线衍射 (XRD)、能

收稿日期: 2010-11-26.

**作者简介:** 王丽丽(1974—), 女, 汉族, 博士, 副教授, 从事纳米材料的研究, E-mail: ll-wang163@163.com. 通讯作者: 王志军(1972—), 男, 汉族, 博士, 副教授, 从事功能材料和纳米材料的研究, E-mail: wangzj118@yahoo.com.cn.

**基金项目:** 教育部留学回国人员启动基金、吉林省科技厅项目(批准号: 20090529; 20040564)和吉林大学交叉学科创新基金(批准号: 200903329).

量散射光谱(EDS)、X 射线光电子能谱(XPS)和光致发光光谱(PL)等方法测试 Mn 掺杂纳米晶 ZnO 样品的结构特征及其性质.

## 1 实验

1.1 原料及制备 将等质量的  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaHCO}_3$  与物质的量的比为 18% 的  $\text{MnSO}_4$  在室温下混合后充分研磨, 再将混合物分别在管式炉中进行热分解反应 2 h, 热分解温度分别为 160, 180, 200, 250, 300  $^\circ\text{C}$ . 将反应产物冷却至室温, 用去离子水充分滤洗并在 100  $^\circ\text{C}$  下烘干 2 h, 即得到制备样品.

1.2 分析测试 利用日本理学株式会社生产的 Rigaku RU200B 型 X 射线衍射仪(Cu  $K\alpha$  线)测试 XRD. 采用美国 TN 公司生产的 TN-5502 型 X 射线能谱分析仪(Cu  $K\alpha$  激发源)测试 EDS, 加速电压为 20 kV. 利用英国 VG 公司生产的 Escalab Mark II 型电子能谱仪测试 XPS, 激发源 X 光为单色 Al  $K\alpha$ , 测量真空度为  $5 \times 10^{-9}$  kPa, 石墨的 C1s 峰位为 284.6 eV, 分辨率为 0.3 eV. 采用法国 Jobin Yvon 公司生产的 LABRAM-UV 紫外优化微区拉曼光谱仪测量样品的光致发光谱, 激发源为 He-Cd 激光器, 激发波长为 325 nm.

## 2 结果与讨论

2.1 Mn 掺杂纳米晶 ZnO 的 XRD 分析 图 1 为分别在 160, 180, 200, 250, 300  $^\circ\text{C}$  下制备样品的 XRD 谱, 由图 1 可见, 所有样品均出现了与晶态 ZnO 相对应的衍射峰. 随样品制备温度的升高, 衍射峰的强度逐渐增加, 半高宽减小, 表明 ZnO 晶粒逐渐长大. 当制备温度为 250  $^\circ\text{C}$  时, 出现了较弱的新衍射峰, 在 300  $^\circ\text{C}$  时该衍射峰增强, 衍射角  $2\theta$  分别为 33.13 $^\circ$ , 44.74 $^\circ$ , 59.01 $^\circ$ , 60.90 $^\circ$ , 65.14 $^\circ$ , 分别对应于  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  的 (103), (220), (321), (224), (400) 衍射峰. 表明随着制备温度的升高, 样品发生了分相, 由于制备过程中不断加入 ZnO, 因而产生的分相为  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ . 当制备温度较低时, 未发生分相, 表明生成了 ZnMnO 合金. 本文利用 Scherrer 公式  $D = 0.9\lambda / (B \cos \theta)$  计算样品的平均晶粒尺寸, 样品的晶粒尺寸随温度的变化关系如图 2 所示. 由图 2 可见, 样品的粒径由 8 nm 约增至为 18 nm.

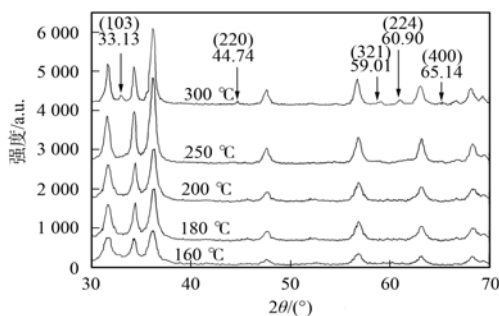


图 1 不同温度制备样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples synthesized at different temperatures

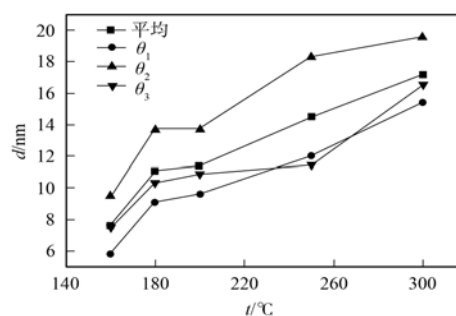


图 2 不同温度制备样品的晶粒尺寸

Fig. 2 Grain sizes of samples synthesized at different temperatures

2.2 不同温度下样品的能量散射光谱 不同温度下样品的能量散射光谱(EDS)如图 3 所示. 由图 3 可见, 不同温度制备的样品中均只出现了 O, Zn, Mn 三种元素的电子散射峰, 表明在制备的样品中只含有 O, Zn, Mn 成分. 其中 160  $^\circ\text{C}$  样品中 Mn 元素的电子散射峰最弱, 表明 160  $^\circ\text{C}$  制备样品中 Mn 元素的质量分数最少.

2.3 不同温度下样品的 X 射线光电子能谱 不同温度下制备样品的 X 射线光电子能谱(XPS)如图 4 所示. 本文给出了 O1s,  $\text{Zn}2p_{1/2}$ ,  $\text{Zn}2p_{3/2}$  和  $\text{Mn}2p_{1/2}$  的特征峰值. 样品参照有关数据标准为: 当石墨的 C1s 峰位为 284.8 eV 时, ZnO 中的 O1s 峰位为 530.40 eV,  $\text{Zn}2p_{3/2}$  峰位为 1 021.75 eV<sup>[9]</sup>. 本文制备的样品以 C1s 峰位为 284.6 eV 作为标准, 因此相应  $\text{Zn}2p$ , O1s 等峰位需加上 0.2 eV 后与标准值进行比较.

由图 4 可见, 160 ~ 250  $^\circ\text{C}$  制备样品中均只出现一个 O1s 峰, 其位置平均值为 532.3 eV, 300  $^\circ\text{C}$  制备样品中出现 2 个 O1s 峰, 表明 300  $^\circ\text{C}$  样品中存在 2 种含氧化合物, 与 XRD 结果相符. 160 ~ 300  $^\circ\text{C}$  样

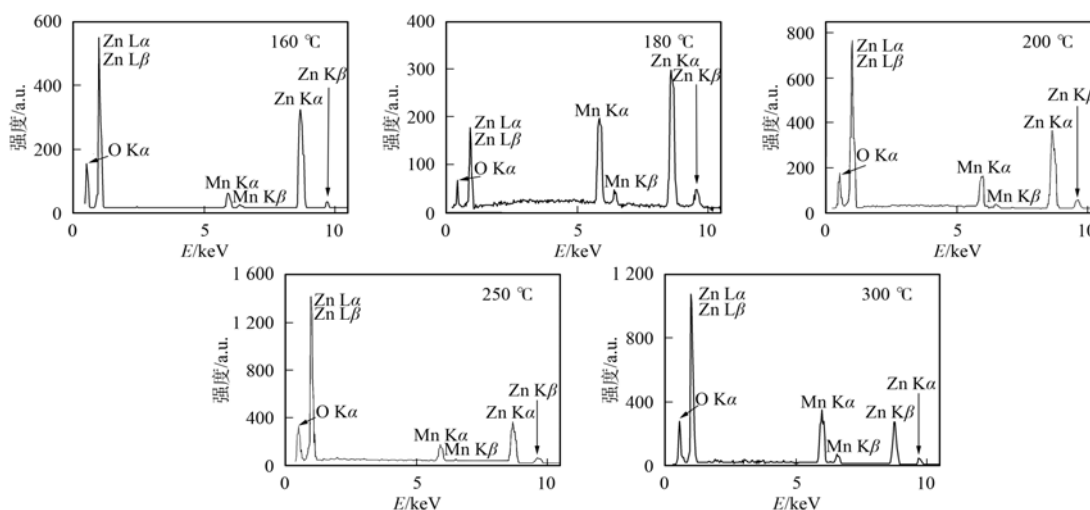


图3 不同反应温度制备样品的EDS

Fig. 3 EDS patterns of samples synthesized at different temperatures

品的  $O1s$  峰平均值修正后为  $532.5\text{ eV}$ , 与标准  $ZnO$  的  $O1s$  峰位相差  $2\text{ eV}$ , 表明样品中位于  $532.3\text{ eV}$  处的  $O1s$  峰, 既不属于  $ZnO$  的  $O1s$  峰, 也不属于  $H_2O$ <sup>[9]</sup> 或  $OH$ <sup>[10]</sup> 中的  $O1s$  峰 (分别为  $533\text{ eV}$  和  $531.5\text{ eV}$ ), 由于制备的样品中存在  $Mn$  元素, 且样品中的  $O1s$  峰未出现分相, 因此可知该峰为  $ZnMnO$  中的  $O1s$  峰, 表明样品为  $ZnMnO$  合金. 根据 XRD 结果分析,  $300\text{ }^\circ\text{C}$  热分解的样品中有  $ZnMnO$  和  $ZnMn_2O_4$  两种化合物, 因此位于  $534.01\text{ eV}$  处的  $O1s$  峰为  $ZnMn_2O_4$  的  $O1s$  峰. 在  $250\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品中未出现属于  $ZnMn_2O_4$  的  $O1s$  峰, 这是由于样品中只有少量的  $ZnMn_2O_4$  形成所致.

$300\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品中  $Zn2p_{3/2}$  峰的峰值能量最小,  $160\text{ }^\circ\text{C}$  与  $250\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品中  $Zn2p_{3/2}$  和  $Zn2p_{1/2}$  峰的峰值能量次之,  $180\text{ }^\circ\text{C}$  和  $200\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品中  $Zn2p_{3/2}$  峰的峰值能量基本相等, 修正后与标准  $ZnO$  的  $Zn2p_{3/2}$  峰位相差约  $1.3\text{ eV}$ , 这是由于样品中掺入  $Mn$  及  $Zn$  的化学环境变化所致,  $160\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品中  $Mn$  的质量分数较少, 因此其峰值能量较小, 随着制备温度升高, 样品中  $Mn$  的质量分数增多,  $Zn2p_{3/2}$  峰的峰值能量向高能侧移动. 当样品制备温度为  $250\text{ }^\circ\text{C}$  时, 由于样品中出现了  $ZnMn_2O_4$ , 导致实际掺入  $ZnO$  中  $Mn$  的质量分数减少, 因此  $Zn2p_{3/2}$  峰的峰值能量向低能侧移动, 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  制备的样品中,  $ZnMn_2O_4$  的质量分数增多, 因此其峰值能量最小.

由于样品的  $Mn2p_{1/2}$  峰较弱, 因此图 4 中只给出  $Mn2p_{3/2}$  峰. 以  $C1s$  峰为  $284.8\text{ eV}$  作为修正,  $MnO$  的  $Mn2p_{3/2}$  峰位于  $641.4\text{ eV}$  处,  $Mn_2O_3$  的  $Mn2p_{3/2}$  峰位于  $641.7\text{ eV}$  处,  $MnO_2$  的  $Mn2p_{3/2}$  峰位于  $642.4\text{ eV}$ <sup>[9]</sup> 处. 样品的  $Mn2p_{3/2}$  峰较复杂, 均出现了伴峰.  $160\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品的  $Mn2p_{3/2}$  峰可分为 5 个峰, 其中位于  $641.84\text{ eV}$  处的峰最强, 因此可视为主峰. 位于  $647.54\text{ eV}$  处的峰值强度约为位于  $641.84\text{ eV}$  处峰值强度的  $70\%$ , 因此可判定该峰为  $Mn2p_{3/2}$  的多重分裂峰, 且  $Mn$  的价态为  $+2$  价.  $180\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品的  $Mn2p_{3/2}$  峰可分为 3 个峰, 位于  $641.91\text{ eV}$  处的峰最强, 可视为主峰, 其余 2 个峰的半峰宽较宽, 可以认为是能量损失峰.  $200\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品的  $Mn2p_{3/2}$  峰背底噪声较强, 可将其分为 2 个峰, 其中位于  $641.97\text{ eV}$  处的峰为主峰, 位于  $646.19\text{ eV}$  处的峰为能量损失峰.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品的  $Mn2p_{3/2}$  峰可分为 4 个峰, 其中  $641.17\text{ eV}$  处的峰为  $ZnMn_2O_4$  的  $Mn2p_{3/2}$  峰, 但其峰强较弱, 表明  $ZnMn_2O_4$  的质量分数较少, 与 XRD 结果相符. 在  $642.20\text{ eV}$  处的峰最强, 可视为主峰, 位于  $644.38\text{ eV}$  处的峰为振激峰, 在  $646.26\text{ eV}$  处的峰为能量损失峰.  $300\text{ }^\circ\text{C}$  制备样品的  $Mn2p_{3/2}$  峰可分为 4 个峰, 其中  $640.95\text{ eV}$  处的峰为  $ZnMn_2O_4$  的  $Mn2p_{3/2}$  峰,  $642.08\text{ eV}$  处的峰为主峰,  $643.89\text{ eV}$  和  $646.10\text{ eV}$  处的峰分别为振激峰和能量损失峰.

样品  $Mn2p_{3/2}$  峰的主峰平均值加上  $0.2\text{ eV}$  后为  $642.20\text{ eV}$ , 且  $Mn$  的价态为  $+2$  价, 因此  $Mn2p_{3/2}$  峰的主峰为  $ZnMnO$  合金的  $Mn2p_{3/2}$  峰, 表明  $Mn^{2+}$  进入  $ZnO$  晶格, 由于  $Mn^{2+}$  半径略大于  $Zn^{2+}$  半径, 因此导致其束缚能增加.

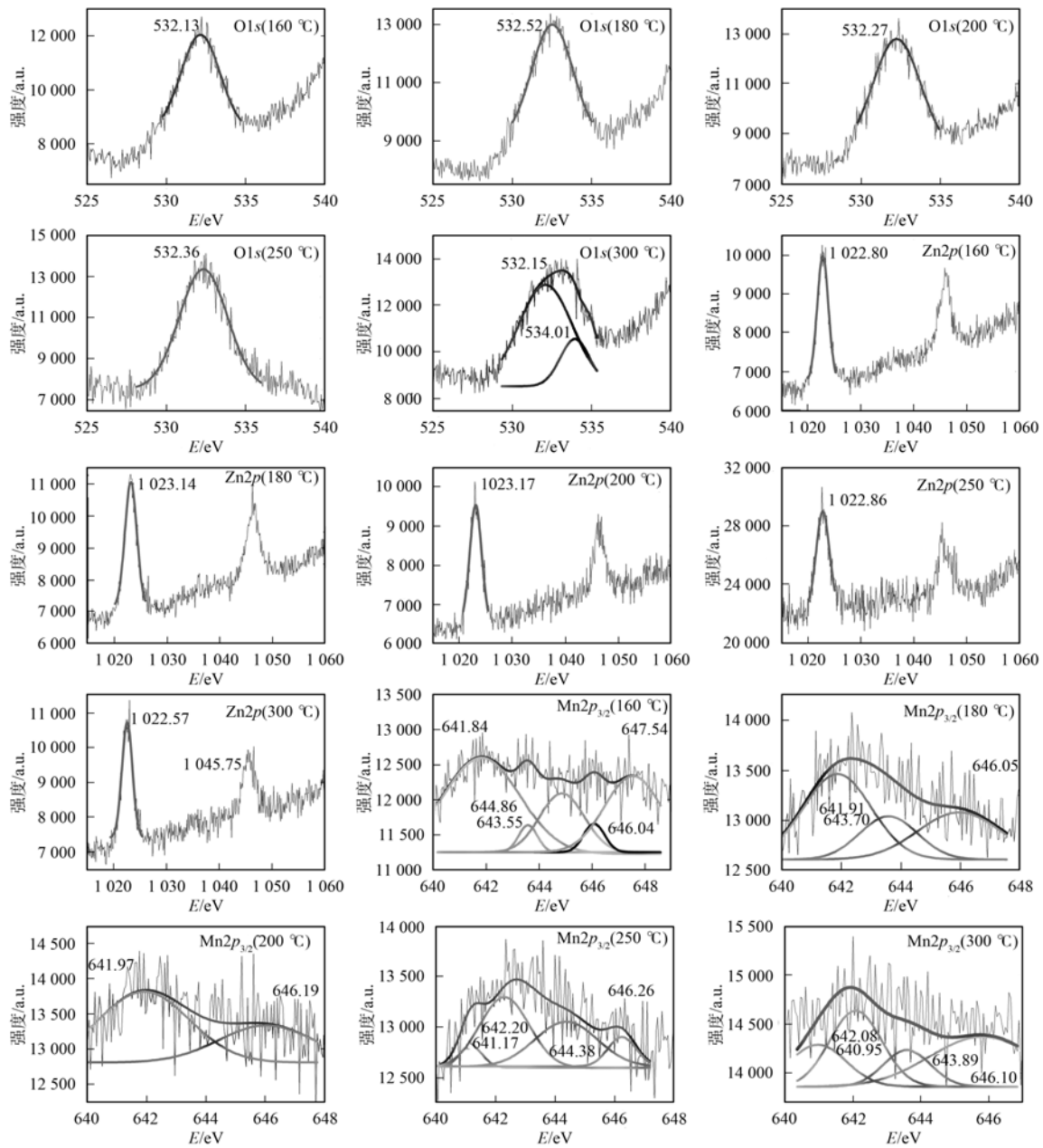


图 4 不同温度制备样品的 XPS

Fig. 4 XPS patterns of samples synthesized at different temperatures

根据  $Mn2p_{3/2}$  峰的主峰强度与  $Zn2p_{3/2}$  峰强可近似估算出样品中 Mn 和 Zn 的质量分数, 由于存在大量的吸附氧或 CO, 因此未估算 O 的质量分数. 结果表明: 160 ~ 300 °C 样品中 Zn 和 Mn 的质量分数比分别为: 1: 0.2, 1: 0.25, 1: 0.25, 1: 0.25, 1: 0.2, 均大于掺杂的质量分数比 1: 0.18, 表明表面的 Mn 元素所占比例较大; 如果以 XPS 取样深度为 2 nm 计算, 且在制备过程中 Mn 元素未流失, 则内部 Zn 和 Mn 的质量分数比分别约为: 1: 0.04, 1: 0.01, 1: 0.04, 1: 0.07, 1: 0.16; 在 250 °C 制备样品中,  $ZnMn_2O_4$  的质量分数约占 Mn 元素的 2%, 在 300 °C 制备样品中,  $ZnMn_2O_4$  的质量分数约占 Mn 元素的 25%, 即样品是由 Mn 掺杂较少的 ZnO 与 Mn 掺杂较多的 ZnO 构成的核壳结构, 如图 5 所示, 其中掺杂 Mn 的价态为 +2 价. 由于纳米晶 ZnO 具有较大的体表比, 因此表面吸附能力较强, 导致其表面 Mn 的质量分数较多. 随着制备温度的升高, 纳米晶 ZnO 的粒径不断长大, 其体表比逐渐减小, 表面的 Mn 元素相互作用发生团聚, 同时 ZnO 分子不断加入, 因而形成  $ZnMn_2O_4$  合金.

2.4 不同温度下样品的室温光致发光光谱  $\text{ZnMn}_{\text{低}}\text{O}/\text{ZnMn}_{\text{高}}\text{O}$  核壳结构模型与锰钝化的  $\text{ZnO}$  核壳模型类似<sup>[11]</sup>. 本文测量了不同温度下制备样品的室温光致发光光谱(PL), 如图6所示. 由图6可见, 不同温度制备的样品均表现出较强的紫外线发射, 160, 180, 200 °C 样品出现较弱的可见光发射, 250, 300 °C 样品基本没有可见光发射, 表明表面大量的 Mn 元素对表面起钝化作用, 导致其可见光发射极弱或猝灭. 随着制备温度的升高, 发光峰的位置红移, 表明样品具有量子尺寸效应, 但由于样品的粒径较大( $>8$  nm), 因此其量子尺寸效应较弱.

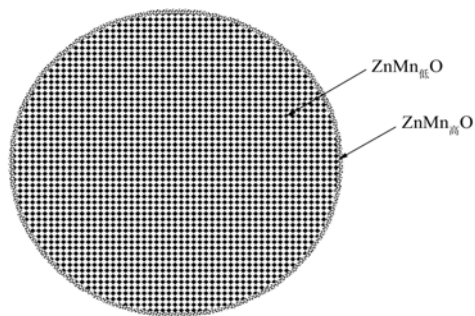


图5  $\text{ZnMn}_{\text{低}}\text{O}/\text{ZnMn}_{\text{高}}\text{O}$  核壳结构示意图

Fig.5 Schematic structure of  $\text{ZnMn}_{\text{low}}\text{O}/\text{ZnMn}_{\text{high}}\text{O}$

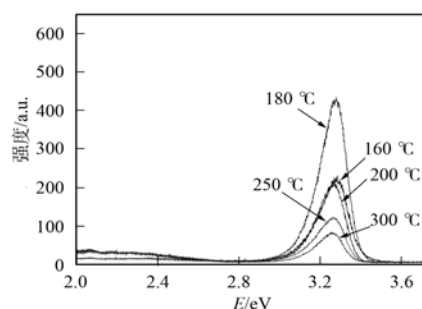


图6 不同温度下制备样品的 PL 谱

Fig.6 PL patterns of samples synthesized at different temperatures

综上所述, 本文采用固相热分解自组装方法获得了具有  $\text{ZnMn}_{\text{低}}\text{O}/\text{ZnMn}_{\text{高}}\text{O}$  核壳结构的  $\text{ZnMnO}$  合金. XPS 中  $\text{Mn}2p$  峰出现与磁性有关的振激峰和多重分裂峰等伴峰, 表明制备的样品具有磁性; 光致发光光谱表明, 表面大量的 Mn 对表面具有钝化作用.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] CHEN Yuan, ZHANG De-heng, WANG Qing-po, et al. Transparent Conducting  $\text{ZnO}$ : Al Films on Different Organic Substrates Deposited by R. F. Sputtering [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2000, 16(1): 23-26.
- [ 2 ] Saito N, Haneda H, Sekiguchi T, et al. Low-Temperature Fabrication of Light-Emitting Zinc Oxide Micropatterns Using Self-assembled Monolayers [J]. Adv Mater, 2002, 14(6): 418-421.
- [ 3 ] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al.  $\text{ZnO}$  Schottky Ultraviolet Photodetectors [J]. J Cryst Growth, 2001, 225(2/3/4): 110-113.
- [ 4 ] Lee J Y, Choi Y S, Kim J H, et al. Optimizing n- $\text{ZnO}/\text{p-Si}$  Heterojunctions for Photodiode Applications [J]. Thin Solid Films, 2002, 403: 553-557.
- [ 5 ] Golego N, Studenikin S A, Cocivera M. Sensor Photoresponse of Thin-Film Oxides of Zinc and Titanium to Oxygen Gas [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(4): 1592-1594.
- [ 6 ] Keis K, Magnusson E, Lindstrom H, et al. A 5% Efficient Photo Electrochemical Solar Cell Based on Nanostructured  $\text{ZnO}$  Electrodes [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 73(1): 51-58.
- [ 7 ] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors [J]. Science, 2000, 287: 1019-1022.
- [ 8 ] Dietl T, Ohno H, Matsukura F. Hole-Mediated Ferromagnetism in Tetrahedrally Coordinated Semiconductors [J]. Phys Rev B, 2001, 63(19): 195205.
- [ 9 ] 王建祺, 吴文辉, 冯大明. 电子能谱学引论 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1992: 536-540.
- [ 10 ] Asbrink S, Waskowska A, Gerward L, et al. High-Pressure Phase Transition and Properties of Spinel  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  [J]. Phys Rev B, 1999, 60(18): 12651-12656.
- [ 11 ] Zhang X T, Liu Y C, Zhang J Y, et al. Structure and Photoluminescence of Mn-Passivated Nanocrystalline  $\text{ZnO}$  Thin Films [J]. J Cryst Grow, 2003, 254(1/2): 80-85.