

文章编号: 1000-7032(2013)09-1167-06

Mn 掺杂对 ZnO:Mn 薄膜结构特性的影响

李 彤^{1*}, 介 琼¹, 张 宇¹, 倪晓昌¹, 赵新为^{1,2}

(1. 天津职业技术师范大学 电子工程学院, 天津 300222;

2. 东京理科大学 物理系, 日本 东京)

摘要: 利用射频磁控溅射方法在玻璃衬底上室温沉积了一系列不同 Mn 掺杂的 ZnO:Mn 薄膜。结合 Raman 光谱, XRD 谱和 SEM 分析了 ZnO:Mn 薄膜的结构特性。Raman 拟合结果显示, 在 Mn 摩尔分数从 0 增加到 5.6% 的过程中, ZnO:Mn 薄膜始终保持着六角纤锌矿结构; 随着 Mn 掺杂浓度的增大, 437 cm^{-1} 和 527 cm^{-1} 位置上的 Raman 散射峰出现红移现象, 说明 Mn 掺杂量的增加导致晶格更加无序, 缺陷增多; 当 Mn 摩尔分数达到 15.8% 时, 647 cm^{-1} 处的 Raman 散射峰出现, 暗示了 MnO 的产生, 同时薄膜结晶质量变差。这一结论也得到了 XRD 和 SEM 结果的支持。

关键词: ZnO; Mn; 拉曼; 稀磁半导体

中图分类号: TB34; TB43

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20133409.1167

Influence of Mn-doping on The Structure Properties of ZnO:Mn Thin Films

LI Tong^{1*}, JIE Qiong¹, ZHANG Yu¹, NI Xiao-chang¹, ZHAO Xin-wei^{1,2}

(1. School of Electronics Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China;

2. Department of Physics, Tokyo University of Science, Tokyo, Japan)

* Corresponding Author, E-mail: ltspring@sohu.com

Abstract: ZnO:Mn thin films with different Mn concentration were prepared on glass substrates at room temperature using RF magnetron sputtering method. Raman spectroscopy, X-ray diffraction spectra and SEM were used to analyze the structural characteristics of the ZnO:Mn films. The results show that ZnO:Mn thin films have significant wurtzite structure with Mn doping mole fraction from 0 up to 5.6%. The redshift of Raman peaks at 437 cm^{-1} and 527 cm^{-1} can be explained by the lattice defects and disorder induced by the increasing of Mn concentration. The appearance of Raman spectra at 647 cm^{-1} indicates the formation of MnO, leading to the worse crystallization of ZnO:Mn films, which is also evidenced by XRD and SEM results.

Key words: ZnO; Mn; Raman; diluted magnetic semiconductors

1 引 言

目前,人们已经在 III-V 族稀磁半导体上做了大量的工作,由于大多过渡金属元素在 III-V

族半导体材料中的溶解度很低,导致 III-V 族稀磁半导体的自旋注入效率很低,难以获得大的磁性。2001 年, Jin 等^[1]发现过渡金属元素在 ZnO 材料中固溶度较高,非平衡态条件下 Mn 的

收稿日期: 2013-05-03; 修订日期: 2013-07-02

基金项目: 天津市教委项目(20120710, 20110711)资助

作者简介: 李彤(1977-), 女, 辽宁凤城人, 博士, 主要从事功能材料与器件的研究。

E-mail: ltspring@sohu.com, Tel: (022)28181027

固溶度达到 30% (摩尔分数)。此外,早在 2000 年, Dietl 等^[2]发表了 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体可实现居里温度高于室温的报道,这一报道引起了科学界对 Mn 掺杂 ZnO (以下简称 ZnO:Mn) 稀磁半导体的研究热潮^[3-4]。近年来, Mn 掺杂 ZnO 基稀磁半导体的研究已经取得了巨大的进步。实验发现,不同的制备方法、温度、气氛、材料的结构形态以及厚度都会引起磁性的变化,磁性对制备条件和制备方法十分敏感。对于铁磁性的来源现在还存在许多争议。除一部分实验研究发现铁磁性来源于第二相,即掺杂的离子团簇及其化合物之外,目前大部分实验研究认为铁磁性来源于其内禀性,也可能来源于晶格中 Zn 替代、缺陷、空位的形成以及载流子调制和交换作用等^[5]。

Raman 光谱能有效研究掺杂离子在基体中的结合情况以及对晶体结构的影响。这是因为 Raman 光谱强度和谱型反映了晶格畸变对应晶格振动模式状态的改变。不同含量的 Mn 掺杂到 ZnO 中时, ZnO 晶格结构会发生细微变化,这种变化会引起 Raman 光谱峰的频移和改变,因而可以有效利用 Raman 光谱来了解晶体内部的晶化程度以及晶格畸变等信息,这对理解 Mn 掺杂 ZnO 铁磁性的来源是非常有意义的,而目前关于该方面报道甚少。所以,本文结合 Raman 光谱、XRD 谱和 SEM 分析了不同 Mn 掺杂量的 ZnO:Mn 薄膜的结构特性。

2 实 验

实验使用的靶材是烧结高纯 ZnO (99.99%) 固体靶以及 Mn 金属靶 (99.99%)。采用射频磁控溅射方法在玻璃衬底上通过调整 Mn 功率共溅射 ZnO:Mn 薄膜。系统真空抽至 2×10^{-4} Pa, 然后充入高纯 Ar (99.99%), Ar 流量为 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, 工作压力为 2 Pa。ZnO 溅射功率为 100 W, Mn 溅射功率分别为 0, 3.6, 5, 10 W, 沉积时间为 60 min。Zn_{1-x}Mn_xO 成分分别为 ZnO (A)、Zn_{0.985}Mn_{0.015}O (B)、Zn_{0.944}Mn_{0.056}O (C)、Zn_{0.842}Mn_{0.158}O (D)。

X 射线衍射测量在 Philips X'pert pro mpd 粉末衍射仪上进行,采用 Cu 靶 (45 kV, 40 mA) 测试。Raman 特征谱采用显微 JASCO NRS-3200 拉曼光谱仪进行测量,激发波长为 532 nm。薄膜的表面形貌与成分采用 FE-SEM SUPRA40 场发射

扫描电子显微镜测试。所有测量均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 XRD 结果分析

图 1 比较了不同 Mn 掺杂量时 ZnO:Mn 薄膜的 XRD 谱。从图 1 可以看出,当 Mn 摩尔分数小于 15.8% 时,在整个衍射角范围内,未掺杂的 ZnO 薄膜呈现显著的 (002) 择优取向,这表明 ZnO 具有很好的六角纤锌矿结构。即使 Mn 掺入 ZnO 薄膜后,也没有金属 Mn、氧化物和其他第二相的出现,只有 (002) 衍射峰。说明 ZnO:Mn 薄膜始终保持着很好的六角纤锌矿结构。图 1 插图显示了不同 Mn 含量的 ZnO:Mn 薄膜 (002) 衍射峰的放大图。随着 Mn 掺杂量的增加, ZnO:Mn (002) 峰位有明显的左移,这表明 ZnO:Mn 薄膜的 *c* 轴晶面间距比 ZnO 薄膜有显著的增大。这可能是因为薄膜中 Mn²⁺ 替代进入了 ZnO 的晶格,而 Mn²⁺ 离子半径 (80 pm) 要大于 Zn²⁺ 离子半径 (74 pm)。样品 Zn_{0.842}Mn_{0.158}O (D) 衍射峰强度低于其他成分样品。

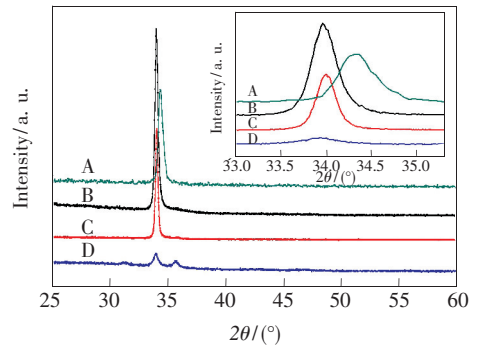


图 1 样品 A ~ D 的 XRD 谱, 插图为 (002) 衍射峰的放大图。

Fig. 1 XRD patterns of samples A ~ D. Insert shows enlarged (002) peak.

图 2 单独给出了 Zn_{0.842}Mn_{0.158}O (D) 薄膜的 XRD 图。该图显示样品 D 内,除了 (002) 衍射峰外,还出现了 (100) 和 (101) 衍射峰。说明样品 D 结晶状态不是很理想,呈现多晶甚至非晶状态。这可能是随着 Mn 掺杂浓度的增加, ZnO 晶体中的各类缺陷,如氧空位或锌填隙原子、边界位错和堆垛层错等的相对密度增加,导致薄膜质量变差。

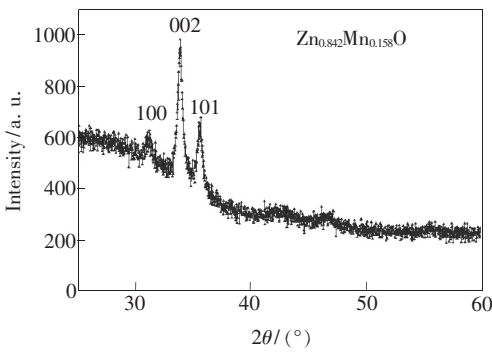


图 2 样品 D 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of sample D

3.2 表面形貌表征

图 3 比较了不同 Mn 掺杂量时的 ZnO: Mn 薄膜的 SEM 图, (a) ~ (d) 分别为样品 A ~ D 放大 4 万倍的 SEM 图。

从图 3 可以看到, ZnO 薄膜晶粒大小相对较

均匀。当 Mn 摩尔分数达到 1.5% 时, 会在样品表面出现些结晶块体; 继续提高 Mn 摩尔分数到 5.6% 时, 结晶块体增多。我们选取样品 C, 在放大 8 万倍的条件下, 利用 FE-SEM SUPRA40 EDS 测量了块体以及附近区域的成分。选取点见图 3 (e) 与 (f) 圆圈内。EDS 成分分析获知结晶块体内 Mn 的摩尔分数为 7.9%, 而且附近区域 Mn 摩尔分数为 1.9%。可见这些凸起的结晶块体内含的 Mn 掺杂量更多, 说明 Mn 已经通过替代等方式进入 ZnO 晶格内部。将 Mn 摩尔分数提高到 15.8% 时, ZnO: Mn 表面结构发生了很大的变化, 较低 Mn 掺杂浓度的结晶块体消失。这可能是过量 Mn 掺杂使得薄膜的晶格发生变化, 破坏了 ZnO 的原始结构, 导致薄膜的取向性变差。这一结论也得到了 XRD 结果的支持。

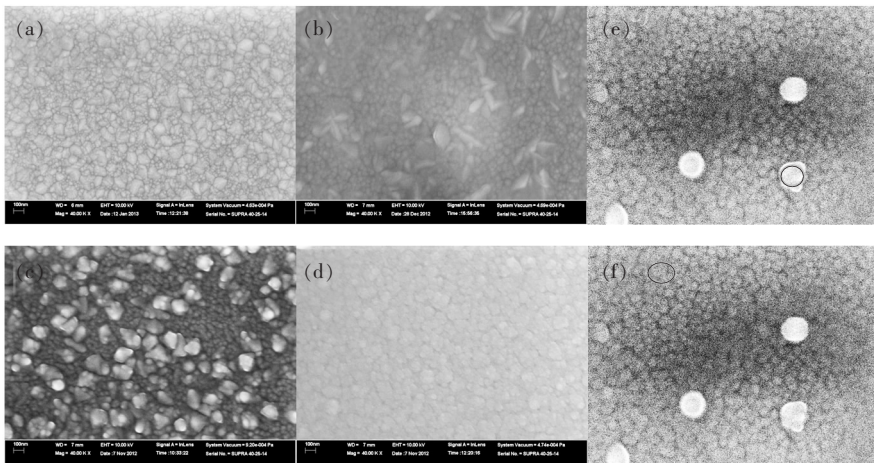


图 3 (a) ~ (d) 薄膜样品 A ~ D 的 SEM 图; (e) 样品 C 块体的测试点; (f) 样品 C 块体附近的测试点。

Fig. 3 SEM images of samples A ~ D corresponding to (a) ~ (d), testing points in block (e) and near block (f) in sample C.

3.3 光学特性分析

Raman 光谱能有效研究掺杂离子在基体中的结合情况以及对晶体结构的影响。这是因为 Raman 光谱强度和谱型反映了晶格畸变对应晶格振动模式状态的改变。纤锌矿 ZnO 结构属于 C_{6v}^4 空间群, 布里渊中心处光学声子由 $2A_1, 2E_1, 2E_2$ 和 $2B_1$ 组成, 它们在 Raman 光谱上的位置分别为 $A_1(TO): 380\text{ cm}^{-1}$ 、 $A_1(LO): 574\text{ cm}^{-1}$ 、 $E_1(TO): 407\text{ cm}^{-1}$ 、 $E_1(LO): 583\text{ cm}^{-1}$ 、 $E_2(High): 437\text{ cm}^{-1}$ 和 $E_2(Low): 101\text{ cm}^{-1}$, 其中两个 B_1 模式是禁戒的^[6]。

图 4 给出了不同 Mn 含量的 ZnO: Mn 薄膜以及玻璃衬底的 Raman 光谱。可以看到 Raman 特征

散射峰主要出现在 $400 \sim 600\text{ cm}^{-1}$ 以及 $1000 \sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 两个区域。图 5 针对这两个区域出现的 Raman 散射峰进行高斯拟合。未掺杂 Mn 的 ZnO 薄膜内 (样品 A), 437 cm^{-1} 位置显现明显 Raman 散射峰, 该峰属于 $E_2(\text{high})$ 振动模式, 说明 ZnO 薄膜形成良好的纤锌矿结构^[7-9], 这与 XRD 结果吻合得很好。拟合结果还发现在 593 cm^{-1} 位置有 Raman 振动模式 (以下简称 AM1), 该振动模式可能来自于 $E_1(LO)$ 模式。在 562 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 位置出现的 Raman 散射峰来源于玻璃衬底。当 Mn 摩尔分数达到 1.5% (样品 B) 时, 仍未发现 Mn 氧化物和其他杂相相关的 Raman 散射峰, 这在一定程度上反映 Mn 已经掺

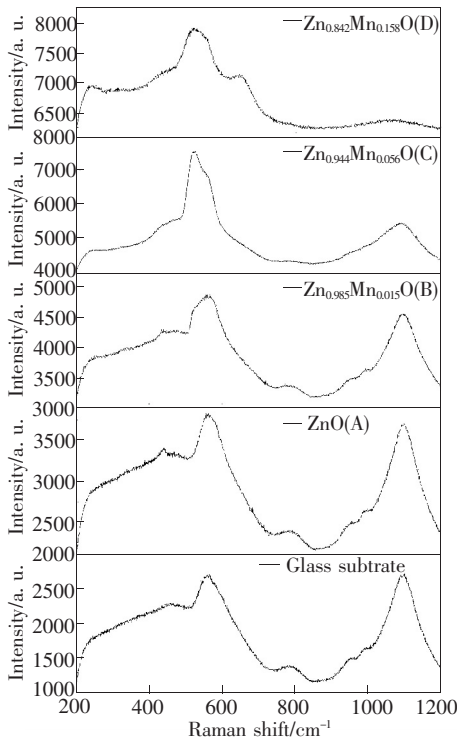


图 4 样品 A ~ D 以及衬底的 Raman 散射光谱

Fig. 4 Raman spectra of samples A ~ D and substrate

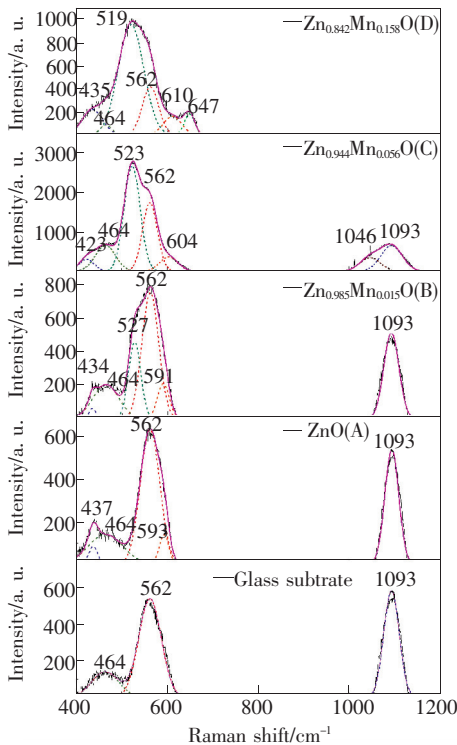


图 5 样品 A ~ D 以及衬底的 Raman 散射拟合光谱

Fig. 5 Fitted Raman spectra of samples A ~ D and substrate

入到晶格中。源自 $E_2(\text{high})$ 振动模式的 Raman 散射峰左移至 434 cm^{-1} , 说明样品 B 仍然保持着较好的纤锌矿结构, 这一点也得到了 XRD 结果的

证实。 527 cm^{-1} 位置上振动模式(以下简称 AM2)的出现应该和 Mn 掺杂有关。因为 Mn^{2+} 离子半径比 Zn^{2+} 要大, 所以 Mn^{2+} 占据 Zn^{2+} 的位置会引入一些新的晶格缺陷或激活一些本身晶格缺陷^[10-14]。Cheng 等^[15] 和 Bundesman 等^[16] 在研究 Ce、Sb、Al、Ga 和 Fe 掺杂的 ZnO 时也发现了类似的峰位, 所以也有人认为这个峰位源于在 ZnO 主阵列中 Mn 杂质引起的本征振动^[17]。但如果是 Mn 杂质引起的本征振动, 在继续增加 Mn 掺杂量的时候, 该峰峰位不应该移动。在我们的实验中, 发现随着 Mn 摩尔分数增加到 5.6% (样品 C), AM2 模式左移至 523 cm^{-1} , 所以该峰位还应该是源于缺陷而不是 Mn 杂质引起的本征振动。XRD 结果显示, 样品 C 除了 (002) 衍射峰外没有显示其他衍射峰, 说明 Mn 已掺杂到 ZnO 晶格中并替代了 Zn^{2+} , 由此引入的缺陷, 比如氧空位、锌间隙或是它们的复合体, 导致 $E_2(\text{high})$ 振动模式的红外频移^[18-21]。Raman 拟合结果还显示 AM1 振动模式继续右移, 这一现象可能也是更多缺陷产生的体现。此外, Raman 光谱拟合发现 1046 cm^{-1} 位置出现了 Raman 散射峰, 文献[6]也有类似报道, 但原因未明。继续增加 Mn 摩尔分数至 15.8% (样品 D), AM2 模式继续左移至 519 cm^{-1} , AM1 模式继续右移至 610 cm^{-1} 。相对于样品 B, 样品 D 内 Mn 的重度掺杂引入了更多的晶格无序或是缺陷, 这些无序或缺陷破坏了 Zn 和 O 的周期性排列, 从而降低了由于正负离子周期性排列而产生的静电场, 进而导致了频率的移动。同时, XRD 结果报道在该 Mn 掺杂浓度条件下, ZnO: Mn 薄膜尽管呈现 (002)、(100) 和 (101) 衍射峰, 但峰强很弱, 薄膜内还有很多非晶状态, 这正是晶格无序的体现。样品 D 在 240 cm^{-1} 和 647 cm^{-1} 位置又呈现了新的振动模式。前者在文献[12]中有过报道, 该峰容易在高剂量 Mn 掺杂的 ZnO 薄膜中出现; 而 647 cm^{-1} 位置的振动模式来自于 MnO, 说明此时已经形成了锰氧化物^[22], 这也得到了图 3 扫描电镜结果的证实。

4 结 论

采用磁控溅射法在玻璃衬底上制备了不同 Mn 掺杂浓度的 ZnO: Mn 薄膜。未掺杂的 ZnO 薄膜内, 437 cm^{-1} 处上的 Raman 特征峰说明 ZnO 薄膜形成了良好的六角纤锌矿结构。当 Mn 摩尔分

数从 1.5% 增加到 5.6% 时, 437 cm^{-1} 处的 Raman 散射峰左移至 423 cm^{-1} , 说明 Mn 进入到 ZnO 薄膜内部, 并仍然保持着六角纤锌矿结构, 增加 Mn 掺杂量的同时也引起了晶格无序及缺陷增多。在继续增加 Mn 摩尔分数到 15.8% 过程中, 与 Mn 掺杂相关的 527 cm^{-1} 处的 Raman 特征散射峰左移至 519 cm^{-1} , 这是由于随着 Mn 掺杂量的增加,

本体中的缺陷使得 Raman 活性逐渐增强, 从而减小原子振动力学常数而软化相关的声子模, 最终导致该振动模向低频方向移动。当 Mn 摩尔分数达到 15.8% 时, 常伴随高剂量 Mn 产生的 240 cm^{-1} 处的 Raman 特征散射峰出现, 647 cm^{-1} 处的 Raman 散射峰表明 MnO 的产生, 此时薄膜结晶质量变差, 该结论得到了 XRD 和 SEM 结果的证实。

参 考 文 献:

- [1] Jin Z, Fukumura T, Kawasaki M, *et al.* High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78(24):3824-3827.
- [2] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors [J]. *Science*, 2000, 287:1019-1022.
- [3] Norton D P, Pearton S J, Hebard A F, *et al.* Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO: Sn single crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82(2):239-241.
- [4] 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 [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(4):047206-1-4.
- [5] Zhang Y, Li T, Wang Y X, *et al.* Recent progress in developing magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors [J]. *Adv. Mater. Res.*, 2012, 535-537:1252-1257.
- [6] Ni S L, Chang Y Q, Duo Y Z, *et al.* Raman and photoluminescence properties of Mn doped ZnO nanowires [J]. *J. Funct. Mater.* (功能材料), 2007, 38(8):1380-1382 (in Chinese).
- [7] Zhao X F, Wen D Z, Gao L X, *et al.* Preparation research of ZnO thin films at room-temperature by DC magnetron sputtering [J]. *J. Synth. Cryst.* (人工晶体学报), 2008, 37(2):461-465 (in Chinese).
- [8] Su X Q, Wang L, Chen J B, *et al.* Properties of ZnO thin films with effect of substrate temperature by PLD [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2010, 39(2):296-300 (in Chinese).
- [9] Teng X Y. Physical Characteristics of ZnO and ZnO-based Diluted Magnetic Semiconductors Fabricated by PLD [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2011 (in Chinese).
- [10] Ke X W. Deposition and Ion Implantation of ZnO Thin Films [D]. Wuhan: Wuhan University, 2011 (in Chinese).
- [11] Duan L B, Rao G H, Wang Y C, *et al.* Magnetization and Raman scattering studies of (Co, Mn) codoped ZnO nanoparticles [J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, 104(1):013909-1-5.
- [12] Zhong H M, Wang J B, Chen X S, *et al.* Effect of Mn⁺ ion implantation on the Raman spectra of ZnO [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(10):103905-1-3.
- [13] Yang L W, Wu X L, Huang G S, *et al.* In situ synthesis of Mn-doped ZnO multileg nanostructures and Mn-related Raman vibration [J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, 97(1):014308-1-4.
- [14] Li T, Jie Q, Zhang Y, *et al.* Influence of working pressure on the structural properties of ZnO: Mn thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2013, 34(6):711-715 (in Chinese).
- [15] Cheng B C, Xiao Y H, Wu G S, *et al.* The vibrational properties of one-dimensional ZnO: Ce nanostructures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(3):416-418.
- [16] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, *et al.* Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83(10):1974-1976.
- [17] Wang J B, Huang G J, Zhong X L, *et al.* Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(25):252502-1-3.
- [18] Cao P, Bai Y, Qu Z, *et al.* Structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanocolumns grown by cathodic electro-deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(5):635-638 (in Chinese).
- [19] Du C L, Gu Z B, You Y M, *et al.* Resonant Raman spectroscopy of (Mn, Co)-codoped ZnO films [J]. *J. Appl. Phys.*,

2008, 103(2):023521-1-4.

- [20] Phan T L, Roger V, Cherns D, *et al.* Electron spin resonance and Raman studies of Mn-doped ZnO ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 101(9):09H103-1-3.
- [21] Huang Y Q, Liu M D, Li Z, *et al.* Raman spectroscopy study of ZnO thin films [J]. *J. Funct. Mater.* (功能材料), 2002, 3(6):653-655 (in Chinese).
- [22] Buciuman F, Patcas F, Radu C, *et al.* Vibrational spectroscopy of bulk and supported manganese oxides [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1:185-190.

《发光学报》入选“2012 年中国国际影响力优秀学术期刊”

近日,中国科学文献计量评价研究中心在北京国际会议中心召开新闻发布会,发布了“中国学术期刊国际影响力评价报告”。《发光学报》入选“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”。发布会上,中宣部、新闻出版总署、科技部、教育部等有关领导为入选期刊授牌。

首届“中国最具国际影响力学术期刊”、“中国国际影响力优秀学术期刊”是依据《中国学术期刊国际引证报告(2012 版)》(简称《CAJ-IJCR》),按 2011 年度中国学术期刊被 SCI 期刊、SSCI 期刊的总被引频次和影响因子排序,经综合计算,最终遴选出的 TOP 5% 期刊和 TOP 5% ~ 10% 期刊。其中,科技期刊备选期刊为 3533 种,由上述方法选出 175 种“2012 中国最具国际影响力学术期刊”;人文社科类备选期刊为 680 种,选出 34 种“2012 中国最具国际影响力学术期刊”。同样,选出科技类“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”175 种,人文社科类“2012 中国国际影响力优秀学术期刊”34 种,共计 209 种。这些期刊的主要指标可堪与 SCI、SSCI 期刊相比,标志着我国学术期刊“走出去”已经取得了令人鼓舞的显著成效。同时,在上榜的 418 个期刊中,中文期刊达 312 个,已成为具有相当影响力的国际化期刊。

