

文章编号: 1000-7032(2013)06-0711-05

# 工作气压对 ZnO: Mn 薄膜结构特性的影响

李彤<sup>1\*</sup>, 介琼<sup>1</sup>, 张宇<sup>1</sup>, 倪晓昌<sup>1</sup>, 赵新为<sup>2</sup>

(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沉积了一系列 ZnO: Mn 薄膜, 结合 Raman 光谱、XRD 衍射谱和 SEM 分析了工作气压对 ZnO: Mn 薄膜结构特性的影响。Raman 拟合光谱显示, 在工作气压从 1 Pa 增加至 4 Pa 的过程中, ZnO: Mn 薄膜始终保持着六角纤锌矿结构。但是, 随着气压的降低, 对应于  $E_2(\text{High})$  振动模式的 Raman 散射峰以及与 Mn 掺杂相关的特征峰左移, 说明在低工作气压时, ZnO: Mn 薄膜内晶格缺陷更多, 晶格更加无序。这一结论也得到了 XRD 和 SEM 结果的证实。

**关键词:** ZnO: Mn; 拉曼; 稀磁半导体

中图分类号: O484.4; TB43

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133406.0711

## Influence of Working Pressure on The Structural Properties of ZnO: Mn Thin Films

LI Tong<sup>1\*</sup>, JIE Qiong<sup>1</sup>, ZHANG Yu<sup>1</sup>, NI Xiao-chang<sup>1</sup>, ZHAO Xin-wei<sup>2</sup>

(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 were prepared on glass substrates using RF magnetron sputtering method. Raman spectroscopy, X-ray diffraction spectra and SEM were used to analyze the structural characteristics of ZnO: Mn films with the different working pressure. The results show that ZnO: Mn thin films have the significant wurtzite structure with the different working pressure. The leftshifts of the Raman peaks corresponding to  $E_2(\text{High})$  mode and related to Mn doping are explained by the appearance of much more lattice defects and disorder in ZnO: Mn films with decreasing working pressure, which are 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 族稀磁半导体方面做了大量的工作。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<sup>[1]</sup>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 的固溶度达到 30%。此外,早在 2000 年, Dietl 等<sup>[2]</sup>发表了 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体可实现居里温度高于室

收稿日期: 2013-01-24; 修订日期: 2013-04-18

基金项目: 天津市教委(20120710, 20110711)资助项目

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

温的报道。这一报道引起了科学界对 Mn 掺杂 ZnO (ZnO: Mn) 稀磁半导体的研究热潮<sup>[3-5]</sup>。不同工作气压制备的 ZnO: Mn 薄膜晶格结构会发生细微变化,这种变化会引起 Raman 散射峰的频移和改变,因而可以利用 Raman 光谱来了解晶体内部的晶化程度及晶格畸变等信息。目前,对于 Mn 掺杂 ZnO 薄膜的 Raman 光谱报道还很少,本文结合 Raman 光谱、XRD 衍射谱和 SEM 分析了不同工作气压制备的 ZnO: Mn 薄膜的结构特性。

## 2 实 验

### 2.1 材料制备与表征

靶材是烧结的高纯 ZnO (99.99%) 陶瓷靶以及 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工作气压共溅射 Mn 掺杂 ZnO 薄膜。系统真空抽至  $2 \times 10^{-4}$  Pa, 充入高纯 Ar (99.99%), Ar 流量为  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , 工作气压分别为 1, 2, 3, 4 Pa, ZnO 溅射功率为 100 W, Mn 溅射功率为 5 W, 沉积时间为 60 min。此外,还在玻璃衬底上制备了无掺杂的 ZnO 薄膜,用于对比。生长条件同上。

样品的 X 射线衍射谱 (XRD) 在 Philips x'pert pro mpd 粉末衍射仪上测量 (Cu 靶, 45 kV, 40 mA), Raman 光谱采用显微 JASCO NRS-3200 Raman 光谱仪测试 (激发波长 532 nm), ZnO: Mn 薄膜的成分采用 FE-SEM SUPRA40 测量。所有测试均在室温下进行。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 结果分析

图 1 是不同工作气压条件下沉积的 ZnO 薄膜的 XRD 衍射图。从图中可以看出,当工作气压由 1 Pa 变化至 4 Pa 时,在整个衍射角范围内, ZnO 薄膜呈现显著的 (002) 择优取向,显示 ZnO 薄膜具有很好的六角纤锌矿结构。图 1 插图为 ZnO 薄膜 (002) 衍射峰的放大图。随着工作气压的增大, ZnO 薄膜 (002) 衍射峰峰位没有明显变化。图 2 是不同工作气压条件下制备的 ZnO: Mn 薄膜的 XRD 衍射图。当工作气压为 1 Pa 时, ZnO: Mn 薄膜除了  $34.150^\circ$  位置呈现显著的 (002) 衍射峰外,还在  $35.898^\circ$  位置显现 (101) 衍射峰,说明 ZnO: Mn 薄膜为典型的多晶状态。当工作气压增加至 2 Pa 时, (101) 衍射峰消失。继续增加工作

气压至 4 Pa, 整个衍射角范围内只出现 (002) 衍射峰,说明 ZnO: Mn 薄膜结晶程度已非常好,并且始终保持六角纤锌矿结构。根据布拉格公式计算了不同气压下 Mn 掺杂前后 ZnO 薄膜 *c* 轴方向的晶面间距,见图 3。可以看出, ZnO 薄膜 *c* 轴晶面间距随着气压的增加变化不大,但 ZnO: Mn 薄膜 *c* 轴晶面间距随着气压的增大而明显减小。在相同工作气压下制备的 ZnO: Mn 薄膜的 *c* 轴晶面间距大于 ZnO 薄膜。这可能是因为薄膜中  $\text{Mn}^{2+}$  替代了  $\text{Zn}^{2+}$  进入 ZnO 的晶格,而  $\text{Mn}^{2+}$  离子半径 (80 pm) 大于  $\text{Zn}^{2+}$  离子半径 (74 pm)。

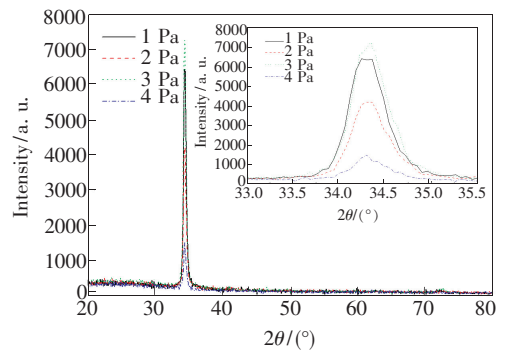


图 1 不同工作气压下 ZnO 薄膜的 XRD 衍射谱, 插图为 ZnO (002) 衍射峰放大图。

Fig. 1 XRD spectra of ZnO films with different pressure. Insert shows enlarged (002) peaks of ZnO.

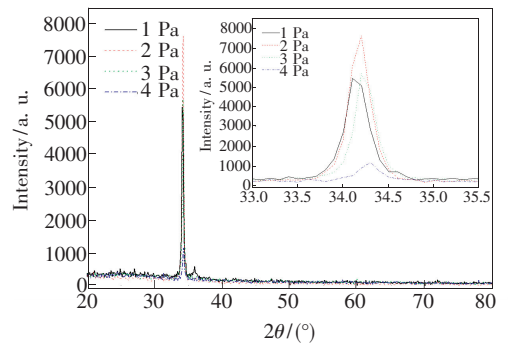


图 2 不同工作气压下 ZnO: Mn 薄膜的 XRD 衍射谱, 插图为 ZnO: Mn (002) 衍射峰放大图。

Fig. 2 XRD spectra of ZnO: Mn films with different pressure. Insert shows enlarged (002) peaks of ZnO: Mn.

### 3.2 表面形貌表征

图 3 为不同气压下 ZnO 与 ZnO: Mn 的 *c* 轴晶面间距对比,可以看出随着工作气压的增大, *c* 轴晶面间距差逐渐减小。

图 4(a) ~ (d) 比较了不同工作气压条件下制备的 ZnO: Mn 薄膜的 SEM 图 ( $\times 40 \text{ k}$ )。可以

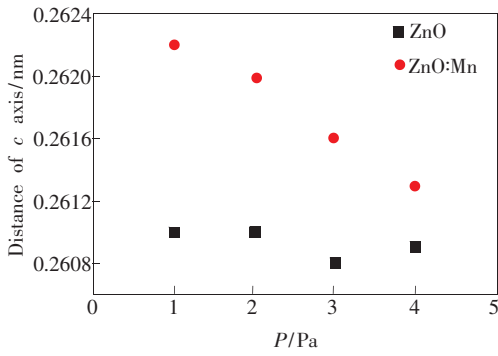


图3 不同气压下 ZnO 与 ZnO: Mn 的 *c* 轴晶面间距对比  
Fig. 3 The distances of *c* axis of ZnO and ZnO: Mn with different pressure

看出,随着工作气压的增加,ZnO: Mn 薄膜颗粒尺寸呈现先略微增大然后减小的趋势。当工作气压为 1 Pa 时,溅射室内原子密度低,在短时间内只能形成小的稳定核以减小表面能。随着溅射的持续,由于晶界中晶格畸变较大,存在晶界能,有自

发地向低能态转化的趋势,使稳定核之间趋于合并形成团簇,但生长表面较小的原子密度也不足以使它们之间的晶界消失。当工作气压增加到 2 Pa 时,薄膜表面的原子密度增大,稳定核能捕获更多的原子;同时,向低能态转化的趋势使各核之间合并,核与核之间的界面消失,使薄膜内部面结合能减小,新形成的晶粒更趋于稳定。但是,当工作压强继续升高到 3 Pa 和 4 Pa 时,薄膜表面的原子密度趋于饱和,超过生长速度所需要的过量原子覆盖在生长表面,反而阻碍了各核之间的合并,影响了晶粒的生长,使晶粒趋于变小<sup>[6]</sup>。XRD 结果显示在:低气压时,ZnO: Mn 与 ZnO 薄膜间的 *c* 轴晶面间距差距较大,这与图 4(a) 显示的较大晶格畸变和大的团簇形成有关。图 4(c)、(d) 显示高压下的晶粒减小,薄膜更加致密,这也与图 3 中 *c* 轴晶面间距差减小的趋势一致。

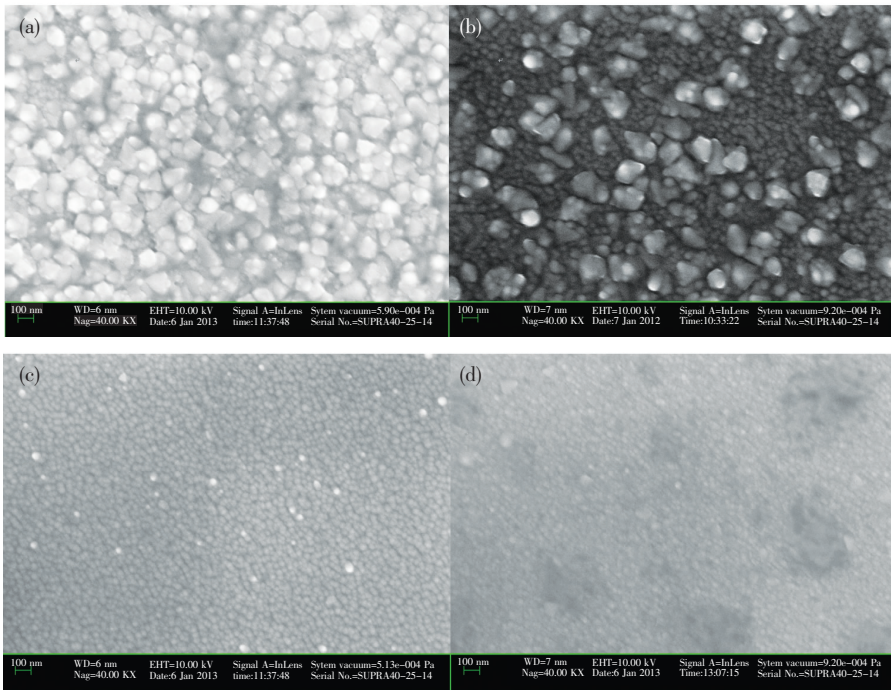


图4 不同工作气压条件下的 ZnO: Mn 薄膜 SEM 图。(a)1 Pa;(b)2 Pa;(c)3 Pa;(d)4 Pa。

Fig. 4 SEM images of ZnO: Mn films with different pressure. (a)1 Pa. (b)2 Pa. (c)3 Pa. (d)4 Pa.

另外,采用 FE-SEM SUPRA40 测试了 ZnO: Mn 薄膜的成分,结果为  $Zn_{0.944}Mn_{0.056}O$ 。

### 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,它们分别对应于  $380\text{ cm}^{-1}$  的  $A_1(TO)$ 、 $574\text{ cm}^{-1}$  的  $A_1(LO)$ 、 $407\text{ cm}^{-1}$  的  $E_1(TO)$ 、 $583\text{ cm}^{-1}$  的  $E_1(LO)$ 、 $437\text{ cm}^{-1}$  的  $E_2(\text{High})$  和  $101\text{ cm}^{-1}$  的  $E_2(\text{Low})$ ,其中两个  $B_1$  模式是禁戒的<sup>[7]</sup>。

图 5 给出了不同气压下制备的 ZnO 薄膜以及玻璃衬底的 Raman 光谱。图 6 给出了玻璃衬底的 Raman 光谱及其拟合曲线。从图 5 和图 6 可以看出,ZnO 薄膜的 Raman 特征散射峰主要出现在  $400 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  以及  $1\ 000 \sim 1\ 200 \text{ cm}^{-1}$  两个区域。在  $438 \text{ cm}^{-1}$  位置上出现了明显的 Raman 散射峰,该峰归属于  $E_2(\text{High})$  振动模式,说明 ZnO 薄膜呈现六角纤锌矿结构<sup>[8-10]</sup>,这与 XRD 结果吻合得很好。在工作气压从 1 Pa 变化至 4 Pa 的过程中,ZnO 薄膜的 Raman 散射谱峰位没有明显变化。出现在  $562 \text{ cm}^{-1}$  和  $1\ 093 \text{ cm}^{-1}$  处的 Raman 散射峰来源于玻璃衬底。

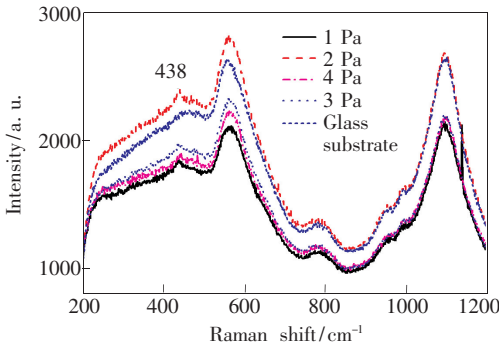


图 5 不同工作气压条件下 ZnO 及玻璃衬底的 Raman 光谱  
Fig. 5 Raman spectra of ZnO with different pressure and the glass substrate

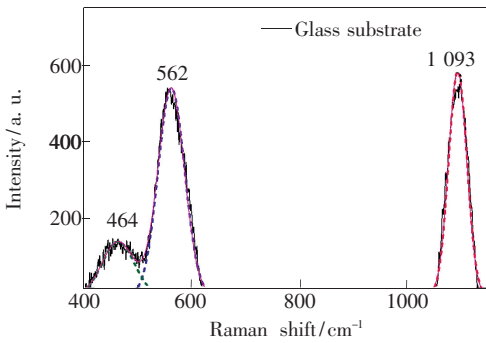


图 6 玻璃衬底的拟合 Raman 光谱

Fig. 6 Fitted Raman spectra of the glass substrate

图 7 给出了不同工作气压下制备的 ZnO: Mn 薄膜的 Raman 光谱,谱中未发现 Mn 氧化物和与其他杂相相关的 Raman 散射峰,说明薄膜中 Mn 并没有以氧化物的形式存在,已经掺入到晶格中。图 8 针对这两个区域出现的 Raman 散射峰进行高斯拟合。拟合结果显示:在 4 Pa 条件下制备的 ZnO: Mn 薄膜, $438 \text{ cm}^{-1}$  位置出现对应于  $E_2(\text{High})$  振动模式的 Raman 特征散射峰, $583 \text{ cm}^{-1}$  位置出现

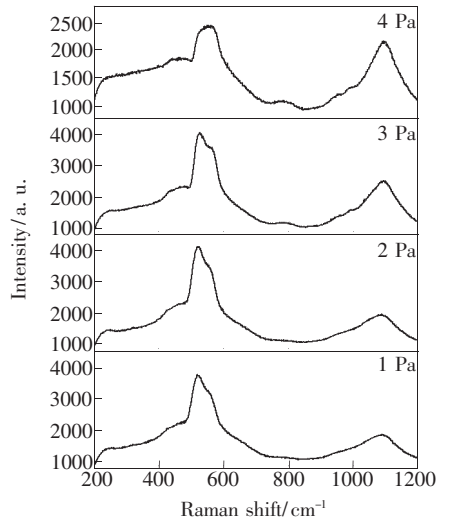


图 7 不同气压条件下 ZnO: Mn 薄膜的 Raman 光谱  
Fig. 7 Raman spectra of ZnO: Mn films with different pressure

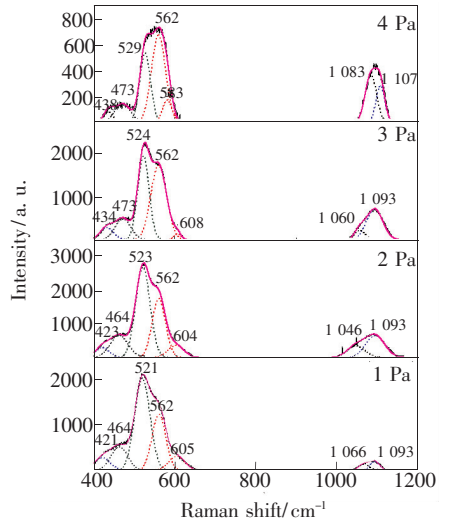


图 8 不同气压条件下 ZnO: Mn 的 Raman 拟合光谱  
Fig. 8 Fitted Raman spectra of of ZnO: Mn with different pressure

对应于  $E_1(\text{LO})$  振动模式的 Raman 特征散射峰(以下简称 AM1), $1\ 083 \text{ cm}^{-1}$  位置出现对应于  $A_1(\text{LO})$  振动模式的 Raman 特征散射峰(以下简称 AM2)。这 3 个振动模式的出现说明 4 Pa 条件下制备的 ZnO: Mn 薄膜已形成典型的纤锌矿结构<sup>[11-13]</sup>。当工作气压降低到 1 Pa 时,拟合结果显示对应于  $E_2(\text{High})$  振动模式的峰位左移  $17 \text{ cm}^{-1}$ ,说明随着工作气压的降低,本体中缺陷增多,该缺陷使得 ZnO: Mn 晶体能带窄化,Raman 活性逐渐增强,从而减小了原子振动力学常数而软化了相关的声子模。此外,拟合结果显示在 4 Pa 工作气压条件下, $529 \text{ cm}^{-1}$  位置的 Raman 特征散射峰(以下简称 AM3)应该和 Mn 掺杂有关。因为  $\text{Mn}^{2+}$  离子半径比  $\text{Zn}^{2+}$  要大,当

Mn<sup>2+</sup> 离子占据了 Zn 的位置时,一些新的晶格缺陷被引入或者本身晶格缺陷被激活<sup>[14-15]</sup>。当工作气压降至 1 Pa 时,该散射峰左移至 521 cm<sup>-1</sup>处,AM3 振动模向低频方向移动。这说明低气压下制备的 ZnO: Mn 薄膜会生成更多的缺陷,如氧空位、锌间隙或是它们的复合体等。图 2 和图 4 也显示在 1 Pa 工作气压下制备的 ZnO: Mn 薄膜呈现多晶团簇状态,这会使得薄膜在低气压下晶格缺陷更多,晶格更加无序。拟合结果还发现:AM1 和 AM2 振动模式也随着气压的变化而发生改变,但是没有一定规律可循,原因未明。

## 4 结 论

在不同工作气压下,采用磁控溅射法在玻璃

衬底上制备了 ZnO: Mn 薄膜。随着工作气压的降低,未掺杂 ZnO 薄膜的 Raman 光谱没有明显变化,但是 438 cm<sup>-1</sup>位置处 Raman 特征峰的出现显示 ZnO 薄膜已经形成良好的六角纤锌矿结构。ZnO: Mn 薄膜的拟合 Raman 光谱显示,在 4 Pa 工作气压下出现了源于 E<sub>2</sub>(High) 振动模式的 438 cm<sup>-1</sup> Raman 峰,在工作气压降低到 1 Pa 时,该振动模式左移至 421 cm<sup>-1</sup>;另外,与 Mn 掺杂相关的 529 cm<sup>-1</sup> Raman 特征散射峰也在工作气压降低时呈现蓝移趋势。结合 XRD 和 SEM 结果,我们认为 ZnO: Mn 薄膜始终保持着六角纤锌矿结构,但低气压时晶格畸变较大,本体中引入更多缺陷,从而导致 Raman 特征峰向短波段移动。

## 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 ] Maiti U N, Ghosh P K, Nandy S, *et al.* Effect of Mn doping on the optical and structural properties of ZnO nano/micro-fibrous thin film synthesized by sol-gel technique [J]. *Physica B*, 2007, 387(1):103-108.
- [ 6 ] Fan X L. Deposition of ZnO Films by Magnetron Sputtering and Fabrication of Ultraviolet Photodetector [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2010 (in Chinese).
- [ 7 ] 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).
- [ 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 ] Ke X W. Deposition and Ion Implantation of ZnO Thin Films [D]. Wuhan: Wuhan University, 2011 (in Chinese).
- [ 10 ] 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).
- [ 11 ] Zhong H M, Wang J B, Chen X S, *et al.* Effect of Mn<sup>+</sup> ion implantation on the Raman spectra of ZnO [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 99(10):103905-1-3.
- [ 12 ] 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.
- [ 13 ] 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.
- [ 14 ] Phan T L, Vincent R, 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.
- [ 15 ] 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.