

# 基于离子注入技术的 ZnMnO 半导体 材料的制备及光谱表征<sup>\*</sup>

钟红梅<sup>†</sup> 陈效双 王金斌 夏长生 王少伟 李志锋 徐文兰 陆卫

(中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(2005 年 4 月 13 日收到, 2005 年 11 月 10 日收到修改稿)

通过离子注入技术制备了 ZnMnO 半导体材料, 研究离子注入剂量与退火对材料光谱性质的影响. Raman 光谱研究发现,  $575\text{ cm}^{-1}$  处声子模展宽是由高剂量 Mn 注入引起的缺陷所致, 退火样品  $528\text{ cm}^{-1}$  振动模来自 Mn 相关的杂质振动. 室温光致发光谱表明, 退火对高剂量注入样品的可见发光带有增强作用.

关键词: ZnMnO, 离子注入, Raman 光谱, 室温光致发光

PACC: 7855K, 7360, 7830, 7855E

## 1. 引 言

ZnO 是一种宽禁带直接带隙半导体材料, 与其他 II-VI 族化合物 GaN, ZnSe, ZnS 相比具有更大的激子束缚能. 理论上在室温下就能实现紫外受激辐射, 因此 ZnO 被认为是制造紫外激光器的重要半导体材料<sup>[1-5]</sup>. 近年来实验和理论结果都表明 ZnO 基稀磁半导体具有高于室温的居里温度<sup>[6-8]</sup>, 在自旋电子学方面有重要应用, 因此 ZnO 基稀磁半导体的制备备受重视, 尤其是对 ZnMnO 的研究更为关注<sup>[6,7]</sup>. 目前已经发展了很多制备 ZnMnO 的方法, 例如脉冲激光沉积法<sup>[8]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[9]</sup>、离子注入法<sup>[10]</sup>等.

除了材料制备方法外, 目前对 ZnMnO 的研究主要集中在磁性方面, 而对于 Mn 在材料中的结构和晶格振动行为则很少报道. 本文采用基于离子注入技术的方法在 ZnO 体材料中注入 Mn 元素, 并对样品进行 Raman 光谱和室温光致发光(PL)性质进行研究.

## 2. 样品制备与测量

ZnO 体材料是用水热法生长的, 沿(0001)方向,

厚度为 5 mm. Mn 离子注入的能量为 220 eV, 注入深度约为 100 nm, 注入剂量为  $1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ , 得到 ZnMnO 的固溶体. 热退火是在  $\text{N}_2$  气氛中进行,  $700\text{ }^\circ\text{C}$  下退火 5 min. Raman 光谱室温下在 Dilor LabRam-Infinity 型显微 Raman 光谱仪上测量, 使用  $\text{Ar}^+$  的 514.5 nm 波长作为激发光源. 室温 PL 光谱是在 SPEX 1403 型光谱仪上测量得到的, 使用 He-Cd 325 nm 波长激光作为激发光源.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. Raman 光谱

为了观察 Mn 注入后对 ZnO 体材料的晶格振动的影响, 我们分别测试了注入后未退火和注入后退火样品的 Raman 光谱. 图 1 给出了不同 Mn 注入剂量未退火 Raman 光谱. 从图 1 可以看到, 所有样品的振动模除 ZnO 晶体 Raman 模中的高频支  $E_2$  ( $437\text{ cm}^{-1}$ ) 和多声子(2 个低频支的  $E_2$  声子)( $331\text{ cm}^{-1}$ ) 模、宽带  $A_1(\text{LO})$  ( $575\text{ cm}^{-1}$ ) 模以外, 多声子相互作用模 ( $1180 - 1150\text{ cm}^{-1}$ ) 也出现了.  $331\text{ cm}^{-1}$  处的声子模是由  $166\text{ cm}^{-1}$  处的 2 个低频  $E_2$  模引起的<sup>[11]</sup>. 2 个低频  $E_2$  模强度随着 Mn 剂量增加有减弱趋势. 为了更清楚地观察高频支  $E_2$  模和  $A_1(\text{LO})$  模随 Mn 剂量的变

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金重点项目(批准号: G10234040)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hmzhong@mail.sitp.ac.cn

化,图 2 给出了  $E_2$  模局部放大图,图 2 内插图显示了  $A_1(\text{LO})$  模的放大图.我们可以看到,高频支  $E_2$  模强度随着 Mn 剂量增加有减弱趋势,而  $A_1(\text{LO})$  峰强度随着 Mn 剂量增加有增强的趋势(见图 2 内插图).同时从图 2 还可以看到,随着 Mn 剂量增加,高频支  $E_2$  模宽化、线型不对称程度增加、峰位红移,且  $A_1(\text{LO})$  峰位也发生红移.高频支  $E_2$  模的这些变化与我们以前  $\text{ZnMnO}$  纳米粉体实验现象基本相似.在  $\text{ZnMnO}$  纳米颗粒中 Raman 线型的展宽和红移是由于 Mn 随机替代了原来的 Zn 原子导致结构无序引起的<sup>[12]</sup>.在本材料体系中,可以认为高剂量 Mn 离子注入过程在材料中引起了损伤和随机替代 Zn 原子而导致了无序.因此有可能形成局部无序  $\text{ZnMnO}$  固溶体.一般 LO 声子强度应该随着晶体质量变好而增强<sup>[13]</sup>,Mn 注入对材料引起的损伤应该使 LO 声子强度减小,在我们的实验里恰恰相反.  $575\text{ cm}^{-1}$  处的 LO 声子强度随着 Mn 注入剂量的增大而增强,同时声子峰展宽.在 P 注入和其他离子注入的 ZnO 样品中,也观察到这个宽带<sup>[14]</sup>.因此,  $A_1(\text{LO})$  ( $575\text{ cm}^{-1}$ ) 峰强度的减小和峰的宽化应该主要是与缺陷相关.缺陷模的出现是由于无序和缺陷导致了 Raman 选择定则并不严格.目前有些研究者认为这个宽带与 O 空位和间位 Zn 有关<sup>[15-17]</sup>.这种缺陷和无序同时也导致了  $A_1(\text{LO})$  峰位发生红移. ZnO 晶体的  $E_2$  和  $A_1(\text{LO})$  模仍然保留在合成后的材料中,说明材料保持着长程有序及对称性.

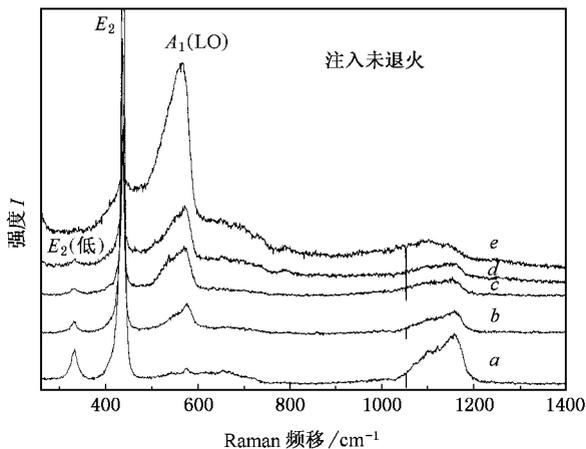


图 1 不同 Mn 注入剂量未退火样品的 Raman 光谱. 曲线 a 和曲线 b、曲线 c、曲线 d、曲线 e 为未注入和注入剂量分别为  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  的未退火样品

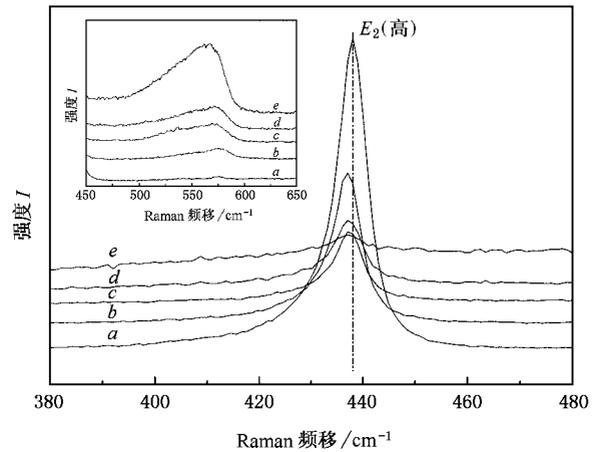


图 2 未退火样品高频  $E_2$  模随 Mn 注入剂量的变化曲线. 内插图是  $A_1(\text{LO})$  模随 Mn 注入剂量的变化曲线. 曲线 a 和曲线 b、曲线 c、曲线 d、曲线 e 为未注入和注入剂量分别为  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  的未退火样品

高温退火来消除. 因此,我们对 Mn 注入后的材料在  $\text{N}_2$  气氛中  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火并进行 Raman 光谱测试. 图 3 显示了不同剂量 Mn 注入退火后的 Raman 光谱. 实验发现,除了 ZnO 的振动模外, Mn 注入剂量为  $1 \times 10^{15}$  和  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  时出现了非晶金刚石 D 峰 ( $1350\text{--}1370\text{ cm}^{-1}$ ) 和 G 峰 ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ). Mn 注入未退火样品的 Raman 谱中没有出现这两个峰,这说明退火过程中引入了杂质 C. 图 4 显示了退火后随 Mn 注入剂量增加  $A_1(\text{LO})$  模的变化. 从图 4 可以看出,当 Mn 注入剂量达到  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  时,在  $528\text{ cm}^{-1}$  处出现一个新的振动模,而且随着注入剂量的进一步增大,此峰的强度也随之增强,这说明此峰是由于 Mn 的注入引起的. Yang 等<sup>[18]</sup>在研究随 Mn 掺杂 ZnO 纳米结构实验中,认为  $522\text{ cm}^{-1}$  处出现的模来源于与 Mn 相关的杂质振动. 因此,这更进一步表明 Mn 可能随机替代 Zn 的晶格位置形成局部无序的固溶体  $\text{ZnMnO}$ . 我们认为  $528\text{ cm}^{-1}$  处的峰也是来源于与 Mn 相关的局部无序杂质振动. 但是这个现象在未退火样品中没有发现,说明退火对此峰的产生有贡献,表明退火有助于这样的无序结构形成.  $\text{ZnMnO}$  固溶体成分增加,所以退火后这一峰就展示出来. 高温退火过程中 Zn 可能挥发产生 O 空位,  $\text{Mn}^{2+}$  可能会占据  $\text{Zn}^{2+}$  的位置. 因为  $\text{Mn}^{2+}$  的离子半径 ( $0.08\text{ nm}$ ) 比  $\text{Zn}^{2+}$  的离子半径 ( $0.074\text{ nm}$ ) 大,所以当  $\text{Mn}^{2+}$  占据  $\text{Zn}^{2+}$  位置时就会产生一些新的晶格缺陷或激活 ZnO 的本征缺陷. 新的振动模可能来源于这些新的缺陷.

目前对于离子注入导致的损伤一般采取注入后

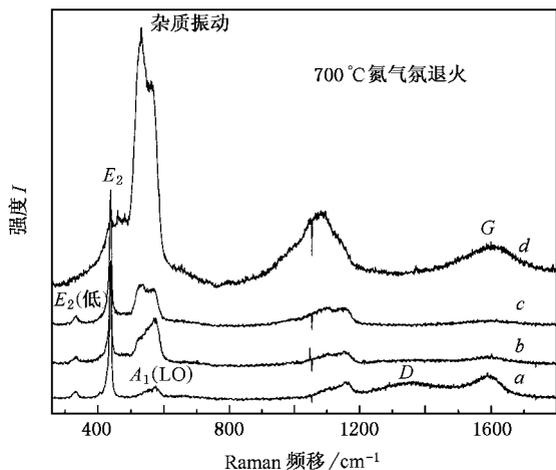


图3 不同 Mn 注入剂量 700 °C N<sub>2</sub> 气氛退火样品的 Raman 光谱  
曲线 a、曲线 b、曲线 c、曲线 d 注入剂量分别为  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  的退火样品

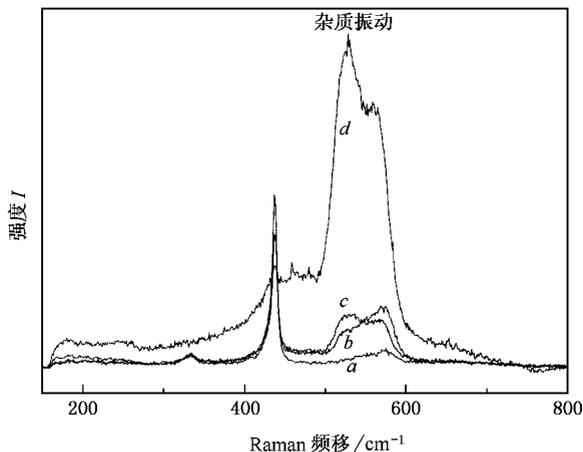


图4 退火样品杂质振动随注入剂量的变化曲线 曲线 a、曲线 b、曲线 c、曲线 d 注入剂量分别为  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  的退火样品

### 3.2. PL 光谱

图 5 和图 6 分别给出不同剂量 Mn 离子注入 ZnO 体材料的未退火和退火样品的室温 PL 谱. 从图 5 可以看出, 没有离子注入的样品有 2 个特征 PL 峰, 分别在 3.3 和 2.4 eV. 3.3 eV 处较强的紫外峰是导带电子到价带的跃迁. 中心在 2.4 eV 处的宽峰为深能级杂质引起的可见发光带. 目前对于这个可见发射带的发射机理认为可能与 O 空位<sup>[19, 20]</sup>、O 填隙<sup>[21, 22]</sup>、Zn 填隙、Zn 空位<sup>[23]</sup>有关. 在未退火样品中随 Mn 注入剂量的增大紫外发射的 PL 峰强度明显

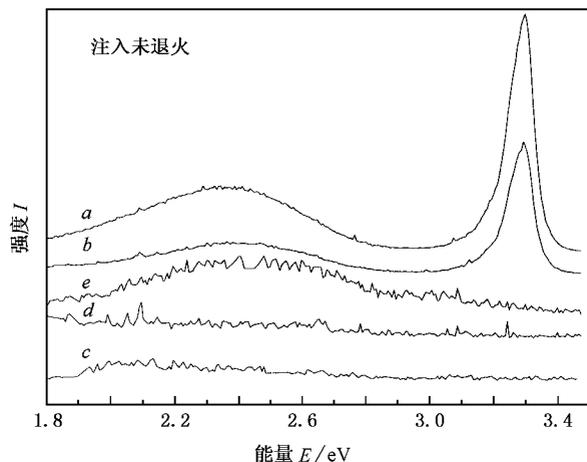


图5 不同 Mn 注入剂量未退火样品的 PL 光谱 曲线 a 和曲线 b、曲线 c、曲线 d、曲线 e 为未注入和注入剂量分别为  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  的未退火样品

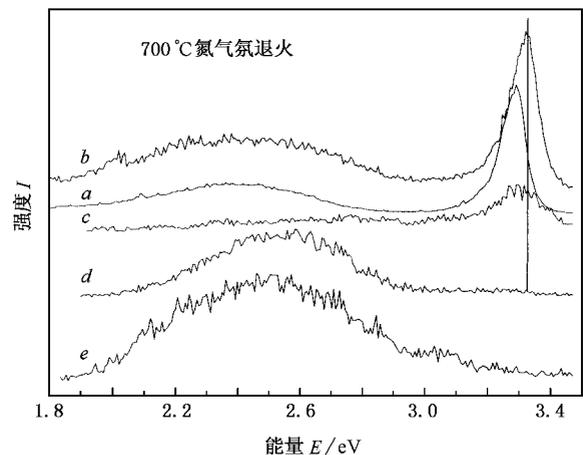


图6 不同 Mn 注入剂量 700 °C N<sub>2</sub> 气氛退火样品的 PL 光谱 曲线 a 和曲线 b、曲线 c、曲线 d、曲线 e 为注入剂量  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  的未退火样品和注入剂量分别为  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $5 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  的退火样品

下降, 注入剂量达到  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  时, 紫外发射被湮没, 可见光发射带强度也减小. 但是当注入剂量增加到  $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$  时, 可见光发射带又再次增强了. 紫外发射随注入剂量增大而湮没和可见光发射的无规律性都是由 Mn 注入对 ZnO 体材料造成的损伤和引起的无序造成. 图 6 显示退火后样品的 2 个特征峰 PL 谱随着注入剂量的增大变得更有规律性: 紫外峰宽化并逐渐湮没, 可见发光带强度逐渐增强. 从图 6 可以看到, 注入剂量为  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  的样品退火后, 紫外峰比同剂量未退火样品的紫外峰蓝移了 31 meV, 但是发光强度并没有增强(见图 7). 注入剂

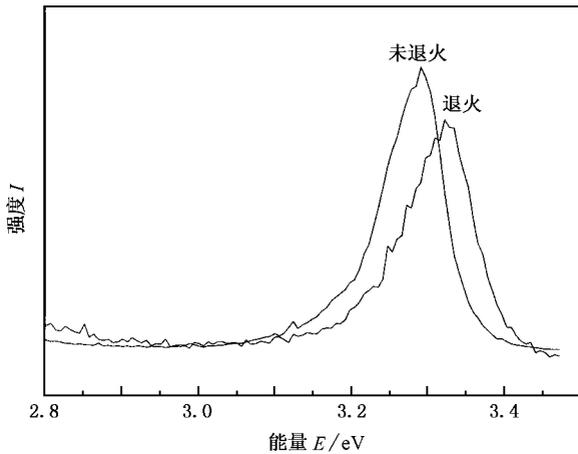


图 7 注入剂量为  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  的未退火和退火样品归一化后的紫外 PL 光谱

量为  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  的样品退火后,紫外发光明显增强,说明退火对低剂量的注入还是有一定的修复作用.以前有报道指出 Mn 掺杂能够使 ZnO 的带隙变宽<sup>[24, 25]</sup>,因此紫外峰的蓝移是与 Mn 掺杂所引起带隙改变密切相关的.当 Mn 注入剂量大于  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  后,可见发光带的 PL 峰强度增大的同时紫外 PL 峰湮没,这可能是由于高剂量 Mn 的注入损伤了材料

的晶格结构并且导致了更多的缺陷,这一点从 Raman 光谱上也可以看出.我们还发现, Mn 注入剂量大于  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  的样品在退火后的杂质带发光强度比退火前要大,这可能是由于退火更有利于 Mn 在晶格中的扩散,造成更多的缺陷.这一点从退火的 Raman 光谱中也可以得到证明.因此我们认为,退火只对低剂量的注入有修复晶格的能力,对高剂量的注入则倾向于提供产生更多缺陷的机会.

## 4. 结 论

通过离子注入技术将高剂量的 Mn 离子注入到 ZnO 体材料中,研究了未退火和退火样品的 Raman 和室温 PL 谱.研究发现样品中  $A_1(\text{LO})(575 \text{ cm}^{-1})$  模的宽化是由于 Mn 离子注入引起的缺陷所导致的.退火样品在  $528 \text{ cm}^{-1}$  处出现新振动模来源于与 Mn 相关的杂质振动并且退火对此振动模的产生非常关键.退火对高剂量注入样品的可见发光带的 PL 有增强作用.这说明退火只对低剂量的注入有修复晶格的能力,对高剂量的注入倾向于提供产生更多缺陷的机会.总之,离子注入剂量与注入后退火对 ZnMnO 发光性质有重要影响.

[ 1 ] Tang Z K, Wong G K L, Yu P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270  
 [ 2 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230  
 [ 3 ] Cao H, Zhao Y G, Ho S T *et al* 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2278  
 [ 4 ] Zu P, Tang Z K, Wong G K L *et al* 1997 *Solid State Commun.* **103** 459  
 [ 5 ] Zhang D H, Wang Q P 2001 *Physics* **40** 741 (in Chinese) [ 张德恒、王卿璞 2001 物理 **40** 741 ]  
 [ 6 ] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al* 2000 *Science* **287** 1019  
 [ 7 ] Sato K, Katayama Y H 2001 *Physica E (Amsterdam)* **10** 251  
 [ 8 ] Jung S W, An S J, Yi G *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4561  
 [ 9 ] Lee H J, Jeong S Y, Cho C R *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4020  
 [ 10 ] Norton D P, Pearson S J, Hebard A F *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 239  
 [ 11 ] Calleja J M, Cardona M 1977 *Phys. Rev. B* **16** 3753  
 [ 12 ] Wang J B, Zhong H M, Li Z F *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 086105

[ 13 ] Wang J, Li Z, Xu W *et al* 2004 *Appl. Phys. A* **79** 1809  
 [ 14 ] Chen Z Q, Kawasuso A, Xu Y *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 013528  
 [ 15 ] Youn C J, Jeong T S, Han M S *et al* 2004 *J. Cryst. Growth* **261** 526  
 [ 16 ] Xing Y J, Xi Z H, Zhang X D *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1689  
 [ 17 ] Zeng J N, Low J K, Ren Z M *et al* 2002 *Appl. Surf. Sci.* **197** 362  
 [ 18 ] Yang L W, Wu X L, Huang G S *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 014308  
 [ 19 ] Kasa P H 1963 *Phys. Rev.* **130** 989  
 [ 20 ] Kröger F A, Vink H J 2001 *J. Chem. Phys. Lett.* **22** 250  
 [ 21 ] Hahn D, Nink R 1965 *Phys. Condens. Mater.* **3** 311  
 [ 22 ] Liu M, Kitai A H, Masche P 1992 *J. Lumin.* **54** 35  
 [ 23 ] Bylander E G 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 1188  
 [ 24 ] Jun S W, An S J, Yi G C *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 4561  
 [ 25 ] Tiwari A, Kvit A, Kumar D *et al* 2002 *Solid State Commun.* **121** 371

# Preparation of ZnMnO by ion implantation and its spectral characterization<sup>\*</sup>

Zhong Hong-Mei<sup>†</sup> Chen Xiao-Shuang Wang Jin-Bin Xia Chang-Sheng

Wang Shao-Wei Li Zhi-Feng Xu Wen-Lan Lu Wei

( National Laboratory for Infrared Physics , Shanghai Institute of Technical Physics , Chinese Academy of Sciences , Shanghai 200083 , China )

( Received 13 April 2005 ; revised manuscript received 10 November 2005 )

## Abstract

This paper reports the fabrication of ZnMnO semiconductor by high-dose Mn implantation. We studied the influence of implantation dose and annealing on its optical properties. The broad band at  $575\text{ cm}^{-1}$  in Raman spectrum is attributed to defects related to high-dose Mn implantation. The vibration modes at  $528\text{ cm}^{-1}$  are considered to be associated with Mn impurities. Room temperature photoluminescence spectra show that the high-dose Mn implantation can enhance the intensity in visible band.

**Keywords :** ZnMnO , ion implantation , Raman spectrum , room photoluminescence properties

**PACC :** 7855K , 7360 , 7830 , 7855E

---

<sup>\*</sup> Project supported by the Key Program of the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. G10234040 ).

<sup>†</sup> E-mail : hmzhong@mail.sitp.ac.cn