

Mn 掺杂 ZnO 薄膜的结构及光学性能研究

赵跃智^{1)†} 陈长乐¹⁾ 高国棉¹⁾²⁾ 杨晓光¹⁾ 袁孝³⁾ 宋宙模¹⁾

1) 西北工业大学理学院应用物理系, 西安 710072)

2) 空军工程大学理学院, 西安 710051)

3) 华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

(2005 年 10 月 18 日收到, 2005 年 12 月 17 日收到修改稿)

通过脉冲激光沉积(PLD)法在 SiO₂ 基片上制备了不同含量的 Mn 掺杂 ZnO 薄膜. X 射线衍射、X 射线能谱、原子力显微镜与紫外-可见分光光度计测试结果表明, 少量的 Mn 离子的掺杂并没有改变薄膜的结构, 薄膜具有(103)面的择优取向. PLD 法制备的 ZnO 薄膜的成分与靶材基本一致, 实现了薄膜的同组分沉积. 薄膜表面比较平坦, 起伏度小于 80nm, 颗粒尺寸主要集中在 25nm 附近, 但是 Mn 离子的掺杂改变了 ZnO 薄膜的禁带宽度. 随 Mn 掺杂含量的增加, ZnO 薄膜的禁带宽度增加. 当薄膜中 Mn 含量从 6% 增加到 12% 时, 薄膜对紫外强吸收区的光吸收能力也随之增加.

关键词: PLD, ZnO 薄膜, Mn 掺杂, 吸收谱

PACC: 7865K, 6180C, 6116P, 7360F

1. 引言

ZnO 是一种新型的直接带隙的宽禁带氧化物半导体材料, 室温下其禁带宽度为 3.2eV^[1], 具有高的激子结合能(60meV). 因 ZnO 同时具有好的物理和化学性能, 使其在紫外发射器件、紫外激光器件、压电器件、太阳能电池、透明导电膜等诸多方面都具有广泛的应用前景^[2-4]. 同时, ZnO 具有较高的热稳定性、化学稳定性和良好的机电耦合性, 且易于掺杂其他元素, 形成性能更为优良的材料. 近年来, 人们除了对 ZnO 薄膜进行广泛的研究外, 还研究了不同金属掺杂的 ZnO 薄膜. 如邹璐^[5]等通过对 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的结构与光学性能的研究, 发现 20% 含量的 Mg 掺杂使得薄膜的带边紫外发射峰相对于 ZnO 薄膜产生了 0.4eV 的蓝移, 薄膜质量良好; 朋兴平^[6]等通过对 Cu 掺杂 ZnO 薄膜的结构与光学性能的研究, 发现不同含量的 Cu 掺杂使得薄膜出现了较强的蓝光峰; 另外, Mn 掺杂 ZnO 薄膜引起磁学性能的变化更是引起了人们广泛的兴趣^[7,8]. 但是, Mn 掺杂 ZnO 薄膜引起的结构和光学性能的影响却少有报道. 本文研究了用 PLD 法制备 Mn 掺杂 ZnO 薄膜的结构及

光学特性, 分析了不同含量的 Mn 掺杂 ZnO 薄膜的禁带宽度变化, 并讨论了薄膜中 Mn 含量与紫外强吸收区的光吸收能力的关系, 为发展宽禁带可调半导体材料提供了实验依据.

2. 实 验

2.1. 靶材制备

用电子天平按化学计量比称取高纯的 ZnO (≥99.99%) 和 MnO₂ 粉末, 经充分研磨后, 用 CSS-WEW3000 型压力机, 保持压强 3×10^7 Pa, 压制 30min, 将压制好的片放入马弗炉中, 在 500℃ 烧结 15h, 制备成靶材.

2.2. 薄膜制备

采用 SiO₂ 基片作衬底, 用脉冲激光沉积法制备 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜. 脉冲准分子激光器以 KrF 为工作气体, 激光波长为 248nm. 基片在使用前分别在酸、酒精和蒸馏水中超声清洗 15min, 以除去表面吸附的氧化物和灰尘等. 薄膜制备的工艺参数为: 实验前

* 国家自然科学基金(批准号: 50331040, 60171034)资助的课题.

† E-mail: zyz_1027@sohu.com

真空室的本底真空度为 10^{-5} Pa 时, 通入氧气, 保持腔内氧压为 1.0 Pa; 激光器出口能量为 162 mJ, 重复频率为 5 Hz, 靶间距为 80 mm; 基片温度 400 °C; 沉积时间 2 h. 对制备的薄膜, 分别用 X 射线衍射 (XRD, $\text{CuK}\alpha$) 分析了薄膜的晶体结构; 用原子力显微镜 (AFM) 观察薄膜的表面形貌; 用 X 射线能谱 (EDX) 分析了薄膜的成分; 用型号为 U-550 紫外-可见分光光度计 (UV-VIS) 测量了薄膜的光吸收性能.

3. 结果与讨论

图 1 给出了在 SiO_2 基片上、固定氧压为 1.0 Pa、基片温度为 400 °C 制备的 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图. 从图中可以看出, 在 SiO_2 基片上制备的 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜的主要的衍射峰都为 (103) 峰 (002) 衍射峰很弱, 其中 (103) 峰对应的 2θ 衍射角为 62.8791° , 这与我们先前制备的 ZnO 薄膜的衍射峰对应, 说明 Mn 离子的掺杂并没有改变 ZnO 薄膜的结构. 由于 Zn^{2+} 的离子半径为 0.72\AA , Mn^{2+} 的离子半径为 0.80\AA , 大于 Zn^{2+} 的离子半径. 同时, 图中没有观察到 MnO 的峰, 表明薄膜中的 Mn^{2+} 离子可能是以替位原子的形式存在于 ZnO 薄膜中.

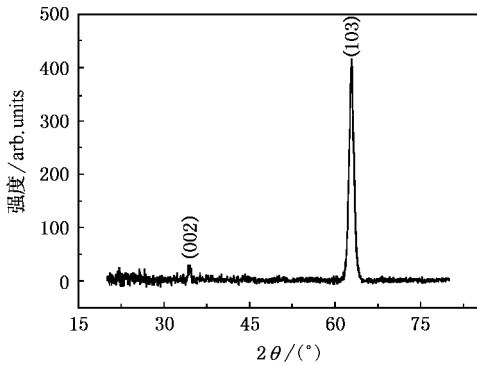


图 1 SiO_2 基片上制备的 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图

从 ZnO 薄膜 (103) 峰的半高宽大小, 根据 Scherrer 方程, 有 $L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$, 计算得出 ZnO 薄膜的颗粒尺寸约为 24 nm. 这里 K 是一常数 ($K = 0.89$), 代表晶粒的形状因子; λ , β 和 θ 分别表示 X 射线波长、衍射峰的半高宽和布拉格衍射角.

图 2 给出了 EDX 对 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜的分析结果. 从图中的分析结果得出, SiO_2 基片上沉积的薄膜的 Zn:Mn 原子百分比为 0.94:0.062, 这与靶材中 Zn:Mn 比例基本一致. 说明用 PLD 方法制备的 $\text{Zn}_{0.94}$

$\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜基本可以实现同组分沉积.

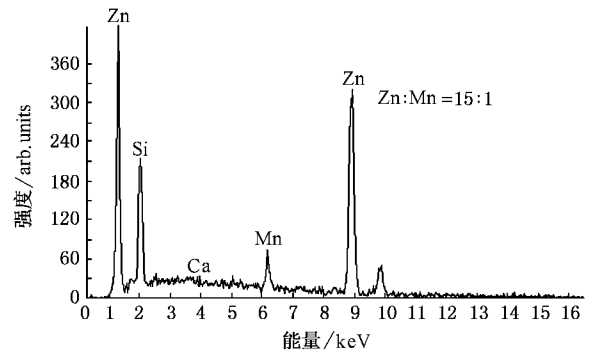


图 2 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜的 X 射线能谱分析

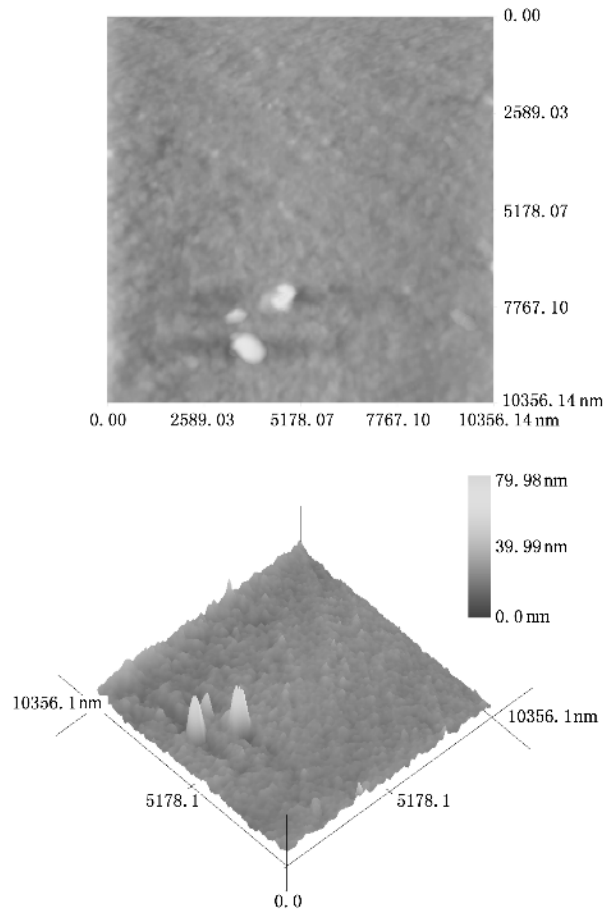


图 3 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜的二维和三维原子力显微镜图 (图上数字单位均为 nm)

图 3 给出了 SiO_2 基片上制备的 $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$ 薄膜的二维和三维原子力显微镜图. 从图中可以看出, 薄膜表面较平整, 起伏度小于 80 nm. 颗粒分析得出薄膜中颗粒尺寸主要集中在 25 nm 附近, 与前面由 X 射线计算的结果基本一致. 另外, 由原子力显微镜可

看出,用 PLD 方法制备的薄膜中也存在有较大的颗粒.

图 4 给出了在 SiO_2 基片上 400°C 基片温度下制备的不同 Mn 掺杂量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜的 200—1000nm 吸收光谱,并由此计算出了它们的光学带隙.从图中可以看出,随着薄膜中锰掺杂量的增加,薄膜对光的吸收发生了明显的蓝移现象,当 Mn 的掺杂量为 12% 时,蓝移为 0.25eV .根据直接带隙半导体的禁带宽度计算公式,有: $\alpha^2 = A(h\nu - E_g)^2$ ^[9], 其中 $\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$ 为吸收系数, A 为常数, $h\nu$ 为光子能量, E_g 为薄膜的禁带宽度, d 为薄膜厚度, I/I_0 为薄膜的透过率.并对 α^2 和 $h\nu$ 作图,如图 4 中插图所示.由曲线外推到 $\alpha = 0$ 时,得出 ZnO , $\text{Zn}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{O}$

和 $\text{Zn}_{0.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}$ 薄膜的禁带宽度分别 3.2eV , 3.29eV 和 3.45eV ,这与 Mizokawa 等^[10]用哈密尔顿函数计算的 Mn 掺杂到同组类化合物半导体 ZnS 和 ZnSe 引起禁带宽度增加的结果相一致.说明 Mn 离子的掺杂可使得 II-VI 组化合物半导体的禁带宽度增加.另外,当薄膜中 Mn 含量从 6% 增加到 12% 时,薄膜对紫外强吸收区的光吸收能力增加,其原因可能为电子从 Mn 离子的施主能级或受主能级到连续带之间的电荷转移跃迁和电子从低能态⁶ A_1 跃迁到高能态⁴ T_1 所引起的吸收共同作用的结果^[7].比较相同条件下制备的 ZnO 薄膜和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜的吸收光谱,发现 Mn 离子的掺杂使得原本明显的 ZnO 薄膜的吸收边变得平缓,这可能是因为 Mn 离子的掺杂使得在价带顶或导带底形成了一些分能级的缘故.

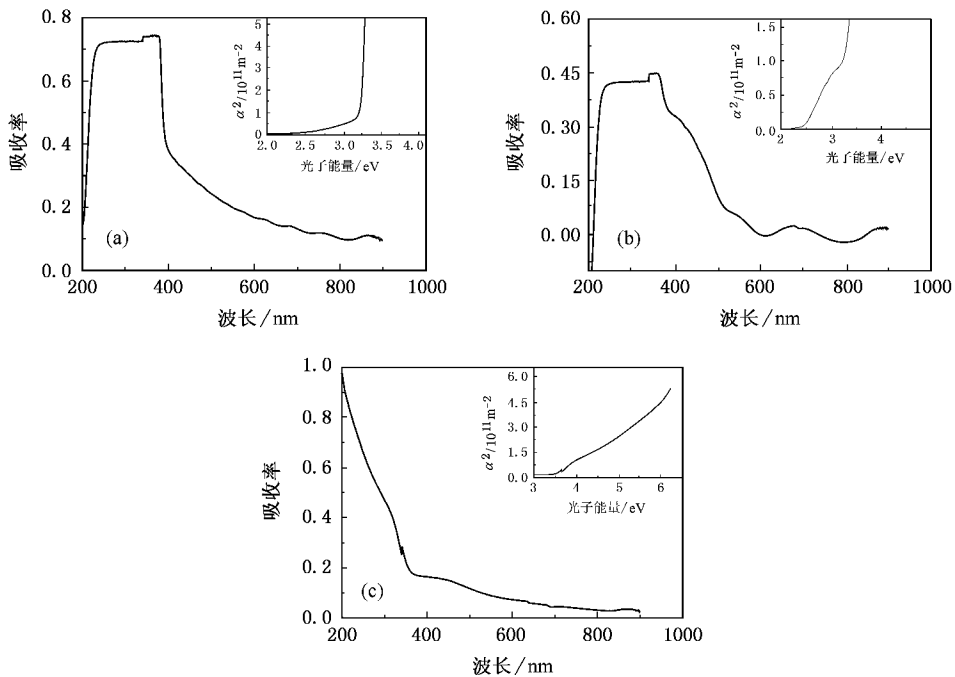


图 4 在室温下不同 Mn 含量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜的吸收光谱 (a) $x=0.00$ (b) $x=0.06$ (c) $x=0.12$

4. 结 论

采用 PLD 法在 SiO_2 基片上制备出了高质量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜. XRD 测试表明 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ 薄膜具有 (103) 峰择优取向,为单相多晶薄膜,薄膜中没有

MnO 相的偏析,薄膜中的 Mn 离子可能是以替位原子的形式存在于 ZnO 薄膜中. EDX 显示 PLD 法制备的薄膜的成份与靶材成份基本一致,实现了薄膜的同组分沉积.薄膜吸收光谱的测试显示出 Mn 离子的掺杂改变了 ZnO 薄膜的禁带宽度,从而改变了 ZnO 薄膜对光的吸收性能.

- [1] Fan X M , Lian J S , Guo Z X , Lu H J 2005 *Appl. Surf. Sci.* **239** 176
- [2] Zou J , Zhou S M , Xia C T , Hang Y , Xu J , Gu S L , Zhang R 2005 *J. Cryst. Growth* **280** 185
- [3] Shan F K , Liu G X , Lee W J , Lee G H , Kim I S , Shin B C , Kim Y C 2005 *J. Cryst. Growth* **277** 284
- [4] Wang Z Y , Hu L Z , Zhao J , Sun J , Wang Z J 2005 *Vacuum* **78** 53
- [5] Zou L , Wang L , Huang J Y , Zhao B H , Ye Z Z 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 935 (in Chinese) [邹 璐、汪 雷、黄靖云、赵炳辉、叶志镇 2003 物理学报 **52** 935]
- [6] Peng X P , Lan W , Tan Y S , Tong L G , Wang Y Y 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2705 (in Chinese) [朋兴平、兰 伟、谭永胜、佟立国、王印月 2004 物理学报 **53** 2705]
- [7] Sharma P , Gupta A , Owens F J , Inoue A , Rao K V 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **282** 115
- [8] Savchuk A I , Gorley P N , Khomyak V V , Ulyanytsky K S , Bilichuk S V , Perrone A , Nikitin P I 2004 *Mater. Sci. Eng. B* **109** 196
- [9] Zhao J L , Li X M , Bian J M , Yu W D , Gao X D 2005 *J. Cryst. Growth* **276** 507
- [10] Mizokawa T , Fujimori A 1993 *J. Phys. Rev. B* **48** 14150

Structure and optical properties of Mn doped ZnO thin films

Zhao Yue-Zhi^{1†} Chen Chang-Le¹⁾ Gao Guo-Mian^{1 2)} Yang Xiao-Guang¹⁾ Yuan Xiao³⁾ Song Zhou-Mo¹⁾

1 \checkmark Department of Applied Physics , Science School , Northwestern Polytechnical University , Xi 'an 710072 , China)

2 \checkmark Science School , Air Force Engineering University , Xi 'an 710051 , China)

3 \checkmark State Key Laboratory of Laser Technology , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China)

(Received 8 October 2005 ; revised manuscript received 17 December 2005)

Abstract

Mn-doped ZnO thin films were prepared on SiO₂ substrate using pulsed laser deposition (PLD) technique in order to investigate the structure and optical properties of the films. XRD , AFM , EDX analysis and UV-VIS spectrophotometry were employed to characterize the Mn-doped ZnO films. The results showed that the shape of the XRD spectrum was remarkably similar to that of the un-doped ZnO film , indicating that the structure of the films was not disturbed by Mn-doping and the film also had mainly (103) peaks. The contents of (Zn , Mn)O thin films prepared by PLD were consistent with the targets , thus realizing the thin films deposition with same constituents as the target. The films had rather flat surfaces with the peak-to-tail roughness of about 80nm and an average grain diameter of about 25nm. Mn-doping changed the band gap of the films , which increased with the increase of the Mn content. Moreover , when the Mn content increased from 6% to 12% , the absorbance in strong UV absorption band increased too.

Keywords : PLD , ZnO thin films , Mn-doping , absorption spectrum

PACC : 7865K , 6180C , 6116P , 7360F

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50331040 , 60171043).

† E-mail : zyz_1027@sohu.com