

Fast Infrared Photovoltaic Responses of Mn Doped ZnO Thin Films Synthesized by PLD Method*

Songqing Zhao¹, Chun Huang^{1,2}, Kunkun Yan^{1,2}, Kun Zhao¹, Wendong Wang²

¹School of Science, China University of Petroleum (Beijing), Beijing

²Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: zsq@cup.edu.cn

Received: Feb. 18th, 2013 revised: Feb. 27th, 2013; accepted: Mar. 10th, 2013

Copyright © 2013 Songqing Zhao et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: ZnO thin films with different Mn doping amounts were prepared on fused quartz substrate by pulsed laser deposition (PLD) method. XRD test showed that the Mn doped ZnO films were hexagonal wurtzite and had mainly (002) peaks. Mn²⁺ was a substitution of Zn²⁺ in the films, which led to lattice expansion. Absorption spectrum revealed that Mn doping changed the band gap of the films, and furthermore changed the absorption ability of the ZnO films. The films also had fast infrared photovoltaic responses, which increased with the increase of the laser energy and the Mn content.

Keywords: PLD; Mn Doping ZnO Thin Film; Infrared Photovoltaic Response

PLD 制备 Mn 掺杂 ZnO 薄膜的光学性能和快速红外光伏响应研究*

赵嵩卿¹, 黄春^{1,2}, 闫坤坤^{1,2}, 赵昆¹, 王文东²

¹中国石油大学(北京)理学院, 北京

²中国科学院微电子研究所, 北京

Email: zsq@cup.edu.cn

收稿日期: 2013 年 2 月 18 日; 修回日期: 2013 年 2 月 27 日; 录用日期: 2013 年 3 月 10 日

摘要: 使用脉冲激光沉积(PLD)方法在融石英基底上生长不同 Mn 掺杂量的 ZnO 薄膜。XRD 测试表明, Mn 掺杂的 ZnO 薄膜为六方纤锌矿结构, 具有明显的(002)方向择优生长, Mn²⁺以取代原子的形式存在于 ZnO 薄膜中, Mn²⁺掺入后导致了晶格膨胀。薄膜吸收光谱的测试显示出 Mn 的掺杂改变了 ZnO 薄膜的禁带宽度, 从而改变了 ZnO 薄膜对光的吸收能力。薄膜具有快速响应的红外光伏效应, 其红外光伏信号随激光能量的增加而线性增大, 随 Mn 掺杂量的增多也增大。

关键词: PLD; Mn 掺杂 ZnO 薄膜; 红外光伏响应

1. 引言

ZnO 由于其独特的性质而受到越来越多工艺上的重视和科学上的关注。ZnO 是一种具有直接带隙的宽禁带氧化物, 激子结合能高^[1], 是高能和大频率半

导体器件的潜在候选, 例如紫外线探测器和激光器件^[2-4]。ZnO 同时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。现在, 通过引入杂质来调节 ZnO 的性能也是其应用于光电子学的一个重要问题。选定元素

*资助信息: 国家自然科学基金资助课题, 项目编号: 60877038。

掺杂 ZnO 可以有效地调节其电学、光学和磁学性能, 适应更多的实际应用。例如, B 掺杂 ZnO 可以减小电阻率^[5], S 掺杂 ZnO 可以大幅降低紫外辐射强度^[6], Ga 掺杂 ZnO 可以增强带边紫外辐射^[7], Mn 掺杂 ZnO 可以引起磁学的变化^[8]。ZnO 禁带宽度大和激子结合能高的优点已经引起研究者的关注, 肖特基接触和 p-n 结型的 ZnO 基紫外探测器已有制备和报道^[9-11]。然而, ZnO 的红外特性却鲜有关注。本文研究了 PLD 方法制备的 ZnO 薄膜的红外光生电压, 此电压的饱和值在 1064 nm-Nd:YAG 脉冲激光下随激光能量变化。Mn:ZnO 薄膜的这种红外光伏性质使其可能作为能量敏感的红外光探测器。

2. 实验准备

2.1. 靶材的制备

用天平称取高纯的纤锌矿 ZnO 和 MnO₂ 粉末, 按比例混合后充分研磨, 用压力机压制 1 h, 保持压强为 20 MPa, 然后放入马弗炉内, 在 600℃ 烧结 12 h, 重新破碎研磨后再压制、烧结, 反复三次, 制备成含 Mn 分别为 1 at%, 5 at%, 10 at% 的 ZnO 靶材。

2.2. 薄膜的制备

实验利用 PLD 方法制备 Zn_{1-x}Mn_xO 薄膜。激光光源采用脉冲准分子激光器, 以 KrF 为工作气体, 激光波长为 248 nm。脉冲宽度为 18 ns, 脉冲能量密度为 2 J·cm⁻², 脉冲频率为 4 Hz。激光束经焦距为 200 mm 的柱面镜聚焦后, 经光学石英窗口入射到 ZnO 固体靶上。靶材直径为 60 mm, 纯度为 99.99%。薄膜生长的基片为融石英片, 与溅射靶面之间的夹角为 45°。靶基距离为 25 mm。ZnO 薄膜生长是在 10⁻³ Pa 环境中进行的, 基片温度加热到 500℃。沉积时间为 30 min。为了保证靶材烧蚀的均匀性, 靶材以 25 r/min 的速度旋转。

3. 实验结果与讨论

为了确定样品的晶体结构, 我们对其进行了 XRD 测试。X 光源采用 Cu K_α 靶, 测试中衍射角 2θ 以 2°/min 的扫描率扫描。不同 Mn 掺杂量的样品的 XRD 图谱如图 1 所示。位于 34.4° 左右的衍射峰来自于 ZnO(002) 晶面, 位于 72.6° 左右的衍射峰来自于 ZnO(004) 晶面。这表明融石英基底上已经生长了六方纤锌矿结构的

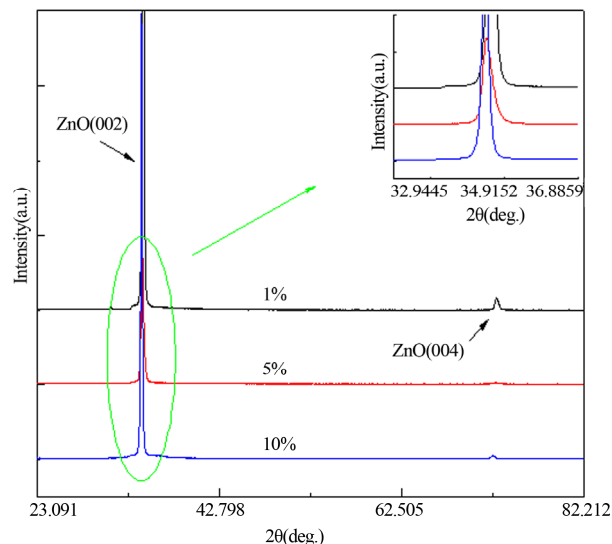


Figure 1. X-ray diffraction pattern of the various Mn doping amounts of ZnO thin films, the inset shows the detail of the (002) peak
图 1. 不同 Mn 掺杂浓度的 ZnO 薄膜的 XRD 图谱, 插入的小图为 (002) 峰的放大图

Mn 掺杂 ZnO 薄膜。融石英基底没有衍射峰, 图中仅有的两个峰只是 ZnO(002) 和 (004) 晶面的衍射峰, 而且 (002) 峰要远远强于 (004) 峰, 说明样品具有明显的 (002) 方向择优生长。没有观察到 Mn 的峰, 表明薄膜中的 Mn²⁺ 是以取代原子的形式存在于 ZnO 薄膜中。在 1 at%, 5 at%, 10 at% 三个样品中, 随着 Mn 掺杂量逐渐增大, 峰的位置发生了向小 θ 角的偏移。这是由于 Mn²⁺ 的离子半径 (0.80 Å) 略大于 Zn²⁺ 的 (0.72 Å), Mn²⁺ 掺入后导致了晶格膨胀。

我们测试了不同 Mn 掺杂量的 ZnO 薄膜的 330~1500 nm 吸收光谱, 如图 2 所示, 并计算出了它们的光学带隙。根据直接带隙半导体的禁带宽度计算公式: $\alpha^2 = A \cdot (h\nu - E_g)$, 其中, α 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, 如插图所示把吸收图谱改作成 α^2 对 $h\nu$ 的关系图。由曲线外推到 $\alpha = 0$ 时, 得出从 1 at%, 5 at%, 到 10 at%, Mn:ZnO 薄膜的禁带宽度分别是 3.24 eV, 3.28 eV, 3.31 eV, Mn²⁺ 的掺杂使得 ZnO 薄膜的禁带宽度逐渐增大。另外, 比较不同掺杂量的吸收光谱, 我们发现 Mn²⁺ 的掺杂使得 ZnO 薄膜的吸收边逐渐变得平缓, 这可能是由于 Mn²⁺ 的掺杂在价带顶或导带底形成了一些分能级。

Mn:ZnO 薄膜对红外光有快速响应的光伏效应。用波长为 1064 nm、脉冲宽度为 20 ps 的 Nd:YAG 激光器对样品进行照射, 图 3 左图中显示的是脉冲能

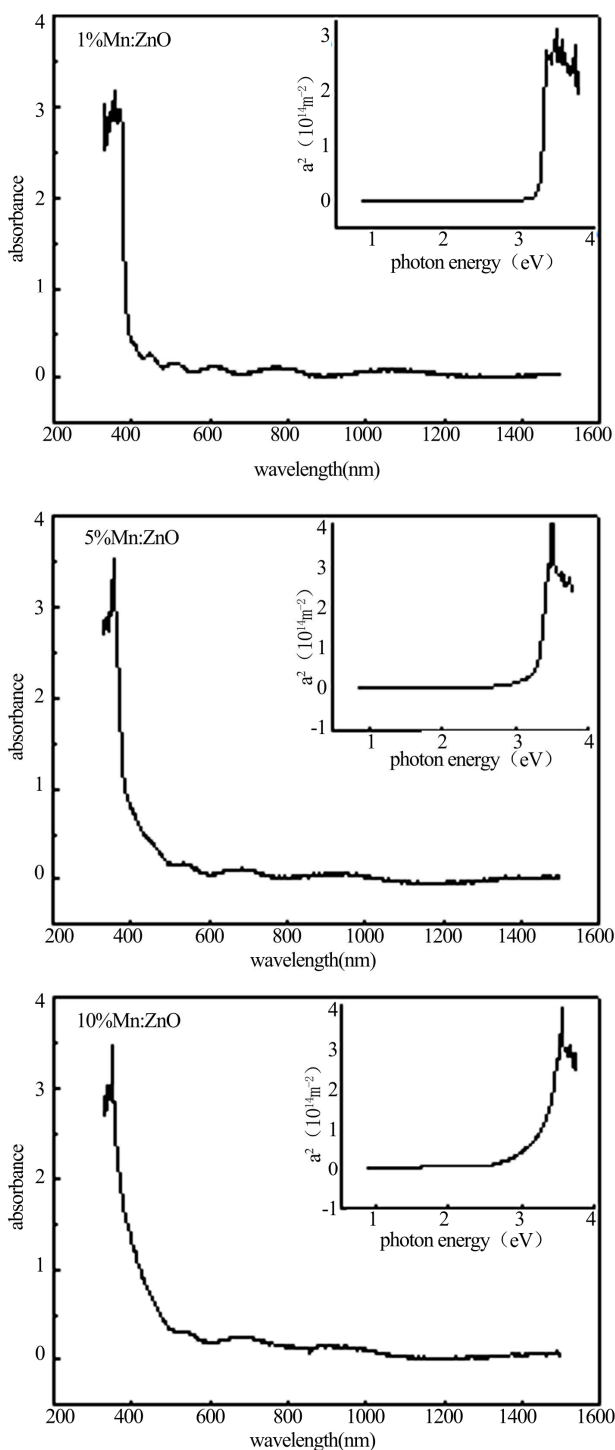


Figure 2. Absorption spectrum of Mn doped ZnO thin films
图 2. Mn 掺杂 ZnO 薄膜的吸收光谱

量为 6.5 mJ 时的一个光伏信号，其半高宽约为 1 ns，响应时间很短。调整激光器的脉冲能量，从 2.5 mJ 到 6.5 mJ，对不同 Mn 掺杂量的 ZnO 薄膜样品进行测试，并记录光电压信号的强度，得到图 3 右图所示光电压

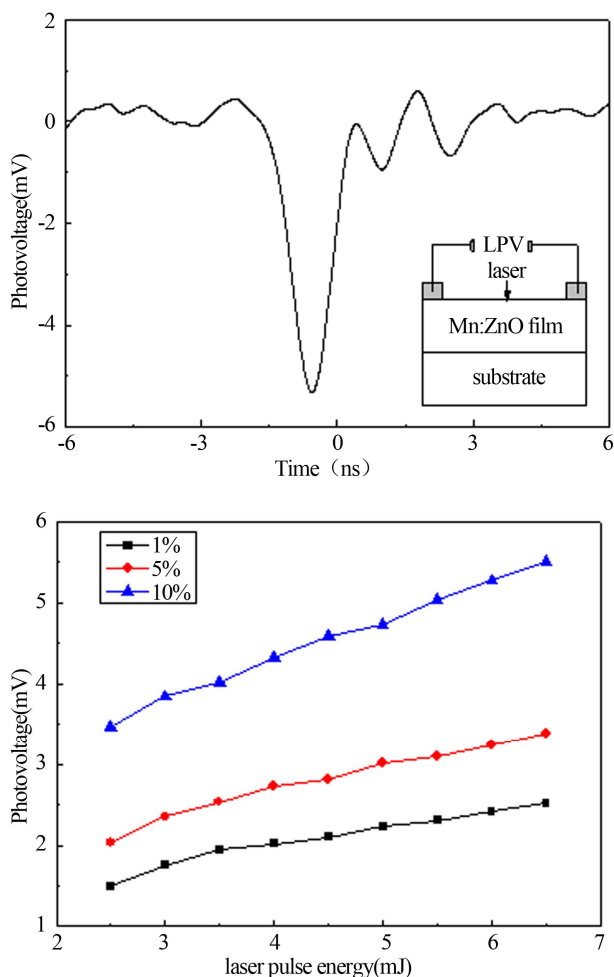


Figure 3. Infrared laser induced photovoltaic effect observed in Mn doped ZnO thin films
图 3. Mn 掺杂 ZnO 薄膜的红外光伏信号

随脉冲能量及 Mn 掺杂量的变化。从图中可以看出，Mn 掺杂量一定时光电压信号随激光能量的增加而线性增大；激光能量一定时光电压信号也随 Mn 掺杂量的增多而增大，这可能是受到了 Mn 掺入 ZnO 薄膜中导致的晶格常数发生变化的影响。Mn:ZnO 薄膜的这种红外光伏性质使其可能作为能量敏感的红外光探测器。

4. 结论

使用 PLD 方法在融石英基底上生长的纤锌矿结构的 Mn 掺杂 ZnO 薄膜具有明显的(002)方向择优生长，Mn²⁺以取代原子的形式存在于 ZnO 薄膜中，Mn²⁺掺入后导致了晶格膨胀。

薄膜吸收光谱的测试显示出 Mn 的掺杂改变了

ZnO 薄膜的禁带宽度,从而改变了 ZnO 薄膜对光的吸收能力。

Mn 掺杂 ZnO 薄膜的红外光伏信号随激光能量的增加而线性增大,随 Mn 掺杂量的增多也增大。

参考文献 (References)

- [1] C. E. Johnson, W. A. Weimer and D. C. Harris. Characterization of diamond films by thermogravimetric analysis and infrared spectroscopy. *Materials Research Bulletin*, 1989, 24(9): 1127-1134.
- [2] K. W. Liu, J. G. Ma, J. Y. Zhang, et al. Ultraviolet photoconductive detector with high visible rejection and fast photoresponse based on ZnO thin film. *Solid-State Electronics*, 2007, 51(5): 757-761.
- [3] S. Chu, M. Olmedo, Z. Yang, J. Kong and J. Liu. Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(18): 181106.
- [4] D.-K. Hwang, M.-S. Oh, J.-H. Lim, Y.-S. Choi and S.-J. Park. ZnO-based light-emitting metal-insulator-semiconductor diodes. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(12): 121113.
- [5] B. J. Lokhande, P. S. Patil and M. D. Uplane. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique. *Physica B*, 2001, 302-303: 59-63.
- [6] G. Shen, J. H. Cho, J. K. Yoo, G.-C. Yi and C. J. Lee. Synthesis and optical properties of S-doped ZnO nanostructures: nanonails and nanowires. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(12): 5491-5496.
- [7] R. Al Asmar, S. Juillaguet, M. Ramonda, et al. Fabrication and characterization of high quality undoped and Ga₂O₃-doped ZnO thin films by reactive electron beam coevaporation technique. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(3-4): 512-520.
- [8] P. Sharma, A. Gupta, K. V. Rao, et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn doped ZnO. *Nature Materials*, 2003, 2(10): 673-677.
- [9] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu and H. Shen. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(2-4): 110-113.
- [10] T. K. Lin, S. J. Chang, Y. K. Su, B. R. Huang, M. Fujita and Y. Horikoshi. ZnO MSM photodetectors with Ru contact electrodes. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 281(2-4): 513-517.
- [11] J. L. Liu, F. X. Xiu, L. J. Mandalapu and Z. Yang. P-type ZnO by Sb doping for PN-junction photodetectors. *Proceedings of SPIE, the International Society for Optical Engineering*, 2006, 6122: 61220H.1-61220H.