

Raman Properties of Mn-Doped ZnO Thin Films*

Tong Li^{1#}, Qiong Jie¹, Yu Zhang¹, Yaxin Wang¹, Xiaochang Ni¹, Xinwei Zhao²

¹School of Electronics Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin

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

Email: #ltspring@sohu.com, 362554665@qq.com, zhangjunhan2@126.com, yaxinwang999@126.com, nixiaochang@yahoo.com, xwzhao@hotmail.co.jp

Received: Dec. 28th, 2012; revised: Jan. 7th, 2013; accepted: Jan. 25th, 2013

Abstract: ZnO and ZnO:Mn thin films were prepared on glass substrates at room temperature under the different Ar flow using RF magnetron sputtering method. Raman spectroscopy and X-ray diffraction spectra were used to analyze the structural characteristics of ZnO and ZnO:Mn thin films. The results show that the (002) orientation peak in ZnO thin film indicates ZnO has the significant wurtzite structure, which is also evidenced by the clear Raman peak at 437 cm^{-1} . The appearance of Raman peak at 522 cm^{-1} is explained by the lattice defects when Mn elements are doped in ZnO films. After increasing the Ar flow, the redshift of Raman peaks at 522 cm^{-1} and $A_1(\text{LO})$ mode may be caused by much more lattice defects when introducing Mn elements into ZnO thin films.

Keywords: ZnO; Mn; Raman; Diluted Magnetic Semiconductors

Mn 掺杂 ZnO 薄膜的 Raman 散射特性*

李彤^{1#}, 介琼¹, 张宇¹, 王雅欣¹, 倪晓昌¹, 赵新为²

¹天津职业技术师范大学电子工程学院, 天津

²东京理科大学物理系, 东京, 日本

Email: #ltspring@sohu.com, 362554665@qq.com, zhangjunhan2@126.com, yaxinwang999@126.com, nixiaochang@yahoo.com, xwzhao@hotmail.co.jp

收稿日期: 2012 年 12 月 28 日; 修回日期: 2013 年 1 月 7 日; 录用日期: 2013 年 1 月 25 日

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 ZnO 和 ZnO:Mn 薄膜。结合 Raman 光谱和 X 射线衍射谱分析了不同 Ar 流量条件下的 ZnO 和 ZnO:Mn 薄膜的结构特性。结果显示, 未掺杂的 ZnO 薄膜呈现出显著的(002)定向生长特征, 出现在 437 cm^{-1} 的 Raman 散射峰进一步证实了这一点。将 Mn 掺杂进入 ZnO 薄膜后, 在 522 cm^{-1} 位置上显现出很强的 Raman 散射峰, 这可能是与 Mn 掺杂后的晶格缺陷有关。随着 Ar 流量的增大, 522 cm^{-1} 和 $A_1(\text{LO})$ 模 Raman 散射峰均出现的红移趋势, 可能是 ZnO 薄膜在引入 Mn 时导致的更多晶格缺陷所致。

关键词: ZnO; Mn; 拉曼; 稀磁半导体

1. 引言

ZnO 基稀磁半导体是材料研究中的研究热点之一^[1-3]。早期人们将目光主要集中于 III-V 族稀磁半导体。而研究发现, 大部分过渡金属元素在 III-V 族半导

体材料难以获得较大磁性——材料掺杂量很低。2001 年 Jin 等人^[4]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 mol%。此外, 早在 2000 年, Dietl 等人^[5]发表了 Mn 掺杂 ZnO 基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 基稀磁半导体的又

*资助信息: 天津市教委项目(20120710); 天津市教委项目(20110711)。
#通讯作者。

一波研究热潮。相信随着材料科学的不断进步, Mn 掺杂 ZnO 基稀磁半导体必将在未来得到极为广泛的应用。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。对于晶体中晶格无序和缺陷的研究具有快速, 高效、无破坏性等优点。磁性掺杂伴随的替位随机性将引起稀磁半导体母体晶格的空间无序和晶格畸变。由于 Raman 散射特征谱强度和谱型反映了晶格畸变对应晶格振动模式状态的变化, 因此, 本文利用 Raman 光谱结合 X 射线衍射谱分析了不同 Ar 流量下制备的 ZnO:Mn 薄膜的结构特性。

2. 实验

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 Ar 流量共溅射 Mn 掺杂 ZnO 薄膜。系统真空抽至 2×10^{-4} Pa, 充入高纯 Ar(99.99%), Ar 流量分别为 10 sccm、20 sccm、30 sccm、40 sccm、50 sccm, 工作气压为 2 Pa, 沉积时间为 60 min。其它生长条件为: ZnO 溅射功率 100 W, Mn 溅射功率 5 W。此外, 我们还在玻璃衬底上制备了无掺杂的 ZnO 薄膜, 用于对比。其生长条件为: 系统真空抽至 2×10^{-4} Pa, Ar 流量分别为 10 sccm、20 sccm、30 sccm、40 sccm、50 sccm, 工作气压为 2 Pa, ZnO 溅射功率 100 W, 沉积时间为 60 min。

取出样品并对其测量, X 射线衍射(XRD)测量是在 philips x'pert pro mpd 粉末衍射仪上进行, 采用 Cu 靶(45 kV, 40 mA)测试; Raman 谱采用显微 JASCO NRS-3200 拉曼光谱仪进行测量, 激发波长为 532 nm。FE-SEM SUPRA40 EDS 测试了 ZnO:Mn 薄膜的成份为 $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$ (以下统称为 ZnO:Mn), 所有测量均在室温下进行。

3. 结果与讨论

3.1. ZnO 及 ZnO:Mn 薄膜的晶相组成

图 1 是不同 Ar 流量条件下玻璃衬底上沉积的 ZnO 薄膜 XRD 衍射图。从图 1 可以看出, 当 Ar 流量由 10 sccm 变化至 50 sccm 时, 在整个衍射角范围内, ZnO 薄膜呈现显著的(002)择优取向, 这暗示 ZnO 具有很好的六角纤锌矿结构。图 1 插图显示了 ZnO 薄膜

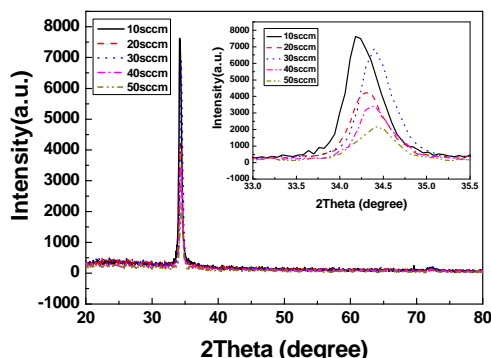


Figure 1. XRD spectra of ZnO with the Ar flow
图 1. 不同 Ar 流量时 ZnO 薄膜的 XRD 衍射谱

(002)衍射峰的放大图。ZnO 薄膜内(002)衍射峰峰位随着 Ar 流量的增加, 分别出现在 34.211° 、 34.305° 、 34.391° 、 34.392° 、 34.409° 位置处, (002)衍射峰呈现右移现象。根据布拉格方程计算出其沿 c 轴方向的晶面间距分别为 2.6179 \AA 、 2.6110 \AA 、 2.6046 \AA 、 2.6045 \AA 、 2.6033 \AA 。晶面间距整体呈现减小趋势。此外, 还发现随着 Ar 流量的增加, (002)衍射峰峰强减弱。这可以解释为: 低 Ar 流量时, 真空室中 Ar 离子被碰撞的几率较小; Ar 流量增大, Ar 离子被撞几率增加, 但靶材入射粒子数增加同时入射能量减小, 溅射率降低。当衬底温度一定时, 吸附原子在衬底表面的扩散速度一定。而溅射率降低, 使得薄膜的生长速度减小, 从而导致薄膜的衍射峰强度减小。图 2 给出了不同 Ar 流量条件下玻璃衬底上沉积的 ZnO:Mn 薄膜 XRD 衍射图。Ar 流量为 10 sccm 时, ZnO:Mn 薄膜在 34.114° 位置处呈现了显著的(002)衍射峰, 但(002)峰旁边附近有个小凸起, 说明 ZnO:Mn 薄膜结晶状态不是很理想。当 Ar 流量增加到 20 sccm 时, (002)衍射峰附近的凸起消失, 整个衍射峰范围内只有(002)衍射峰, 说明 ZnO:Mn 薄膜结晶程度转好。图 2 插图显示了 ZnO:Mn 薄膜(002)衍射峰的放大图。随着 Ar 流量由 10 sccm 增加到 50 sccm 时, ZnO:Mn 薄膜内(002)衍射峰分别出现在 34.114° 、 34.164° 、 34.191° 、 34.174° 、 34.169° , 根据布拉格方程计算得出 c 轴方向的晶面间距整体也呈现减小趋势, 但是变化幅度不大。图 3 给出了 Mn 掺杂前后 ZnO 薄膜的 c 轴方向的晶面间距变化趋势图。可以看出, ZnO:Mn 的 c 轴方向的晶面间距与 ZnO 薄膜的变化趋势一致, 即随着 Ar 流量的增加, c 轴方向的晶面间距降低。并且在相同的 Ar 流量制备的 ZnO:Mn 薄膜要比 ZnO 薄膜的 c 轴方向的晶面间距

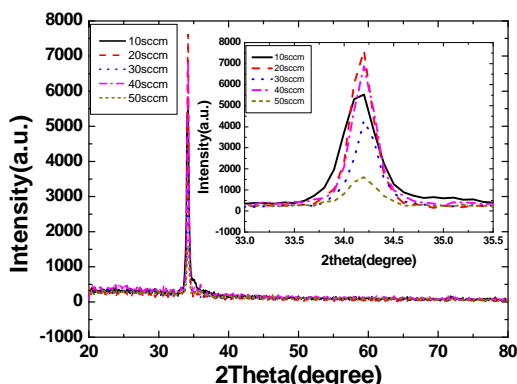


Figure 2. XRD spectra of ZnO:Mn with the Ar flow
图 2. 不同 Ar 流量时 ZnO:Mn 薄膜的 XRD 衍射谱

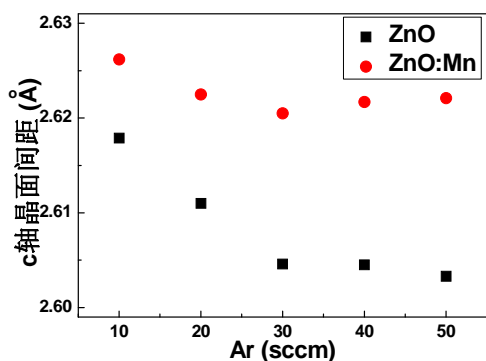


Figure 3. c axis distance of ZnO and ZnO:Mn with the Ar flow
图 3. ZnO 与 ZnO:Mn 薄膜 c 轴晶面间距对比图

大。可能是因为薄膜中 Mn^{2+} 替代进入了 ZnO 的晶格，因为 Mn^{2+} 离子半径(80 pm) 要大于 Zn^{2+} 离子半径(74 pm)。

3.2. 光学特性分析

由于 Raman 散射特征谱强度和谱型反映了晶格畸变对应晶格振动模式状态的变化，因此 Raman 散射技术可应用于过渡金属杂质的掺入所引起的结构变化及铁磁性起源的分析。ZnO 晶体属于 C_{6v}^4 对称结构。在布里渊区 Γ 点，光学声子的不可约表示形式为：

$$\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$$

其中 A_1 和 E_1 是极性的，可以劈裂为横光学声子模(TO)和纵光学声子模(LO)；非极性的 E_2 模式是 Raman 活性的，包含 $E_2(\text{high})$ 和 $E_2(\text{low})$ 两种振动模式，分别与 Zn 亚晶格和 O 原子的振动有关；而 B_1 模式是非 Raman 活性的。

图 4 给出了不同 Ar 流量条件下沉积的 ZnO 薄膜 Raman 散射图。可以看出，在 200~1200 cm^{-1} 的测量

范围内，ZnO 薄膜内 437 cm^{-1} 位置上显现明显 Raman 散射峰，该峰可归属于 $E_2(\text{high})$ 振动模式，说明 ZnO 薄膜形成良好的纤锌矿结构^[6-9]，这与 XRD 结果吻合的很好。同时还发现在 560 cm^{-1} 和 1095 cm^{-1} 位置附近出现 Raman 散射峰，该峰应该来源于玻璃衬底。ZnO 薄膜的 Raman 散射谱在 Ar 流量从 10 sccm 变化至 50 sccm 过程中，没有明显变化。

图 5 为不同 Ar 流量条件下沉积的 ZnO:Mn 薄膜 Raman 散射图。当掺杂 Mn 进入到 ZnO 薄膜时，未发现 Mn 氧化物和其它杂相相关的 Raman 散射峰，说明薄膜中 Mn 并没有以氧化物的形式存在，在一定程度上反映了 Mn 已经掺入到晶格中。这一点也得到了 XRD 结果的证实。当 Ar 流量为 10 sccm 时，Raman 散射峰出现在 400~600 cm^{-1} 以及 1000~1100 cm^{-1} 两个区域内。没有明显的拉曼散射峰，说明在此条件下制备的薄膜结晶状态不好，图 2 的结果分析时，也发现在低 Ar 流量时制备的 ZnO:Mn 薄膜结晶差。当 Ar 流量增加到 20 sccm 时，一个区别于以上提到的光学声子模式的 Raman 散射峰出现在 522 cm^{-1} 位置(以下简称 AM)^[10-13]。该散射峰应该是和 Mn 掺杂有关。 Mn^{2+} 离子半径比 Zn^{2+} 要大，当 Mn^{2+} 离子占据了 Zn 的位置，一些新的晶格缺陷被引入或者本身晶格缺陷被激活了^[14-17]。Cheng^[18]和 Bundesman 等人^[19]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^[20]。AM 散射峰随着 Ar 含量的增大，峰强增强。直到 Ar 流量增大到 50 sccm，该 Raman 散射峰开始削弱，而且有明显的左移趋势。

此外，在 Ar 流量为 20 时，发现 1084 cm^{-1} 位置

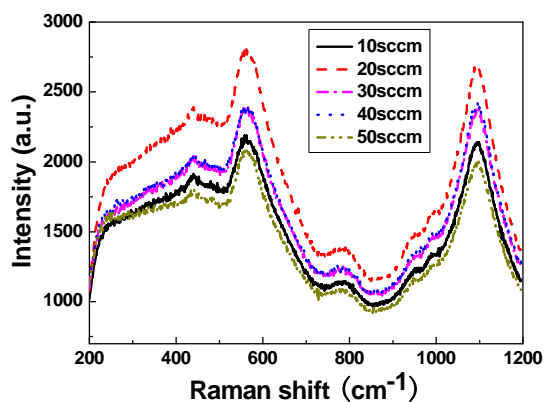


Figure 4. Raman spectra of ZnO with the Ar flow
图 4. 不同 Ar 流量条件下的 ZnO 薄膜的 Raman 散射谱

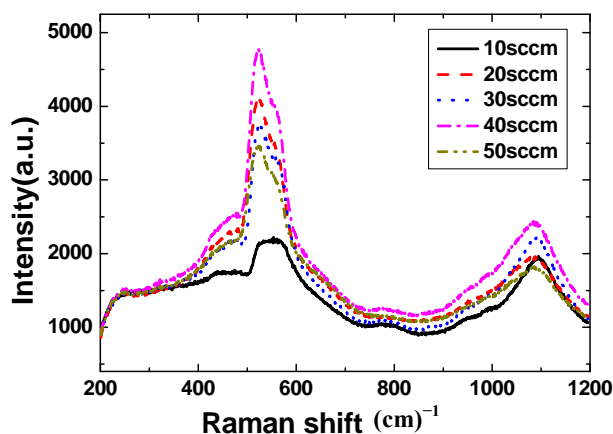


Figure 5. Raman spectra of ZnO:Mn with the Ar flow
图 5. 不同 Ar 流量条件下的 ZnO:Mn 薄膜的 Raman 散射谱

呈现 Raman 散射峰。而且随着 Ar 流量继续增加到 50 sccm, 1084 cm^{-1} 的 Raman 散射峰也有明显的频移。据文献报道 1084 cm^{-1} 的 Raman 散射峰对应于 ZnO 的 $A_1(\text{LO})$ 二级 Raman 声子模。 $A_1(\text{LO})$ 声子模一般与薄膜中的晶格缺陷的形成有关^[21]。Mn 掺杂到 ZnO 晶格中,除了替代,很有可能导致引入更多的缺陷,所以导致 $A_1(\text{LO})$ 模 Raman 散射峰的出现^[21]。而随着 Ar 流量的增大, $A_1(\text{LO})$ 模 Raman 散射峰也出现频移现象。图 6 清晰的列出 AM 模和 $A_1(\text{LO})$ 模随着 Ar 含量变化的 Raman 频移情况。我们认为在增加 Ar 流量过程中, Mn 掺杂到 ZnO 薄膜时出现了更多的缺陷。比如氧空位、锌间隙或是它们的复合体,从而导致这两个位置的 Raman 散射峰红移^[20]。

4. 结论

采用磁控溅射法在玻璃衬底上制备了 ZnO 薄膜和 ZnO:Mn 薄膜。未掺杂 ZnO 薄膜内, 437 cm^{-1} 位置上显现明显峰位,说明 ZnO 薄膜形成良好的六角纤锌矿结构,当掺杂 Mn 进入到 ZnO 薄膜时,未发现 Mn 氧化物和其它杂相相关的 Raman 散射峰。 522 cm^{-1} 位置上出现的 Raman 散射峰可能是 Mn 掺杂后引起的晶格缺陷所致。随着 Ar 含量的增大,散射峰强增强。直到 Ar 流量增大到 50 sccm, 522 cm^{-1} 位置的 Raman 散射峰开始削弱,并且峰位向低频处移动,同时,对应于 $A_1(\text{LO})$ 模的 Raman 散射峰出现在 1084 cm^{-1} 位置上,该峰随着 Ar 流量的增加也有明显的红移,这可能是由于 Ar 流量的增加,导致在掺杂 Mn 进入 ZnO 晶格过程中,引入更多的缺陷所致。

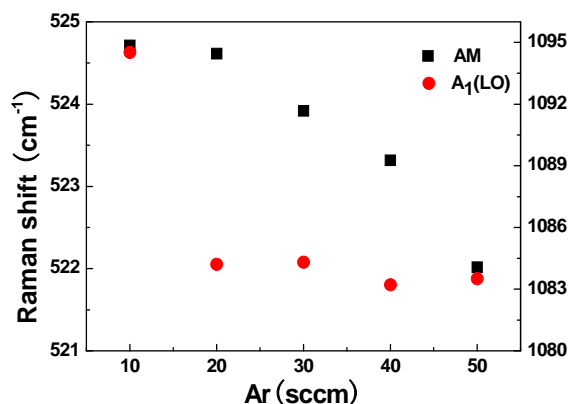


Figure 6. The phonon frequency of AM and $A_1(\text{LO})$ modes with the Ar flow

图 6. 不同 Ar 流量条件下的 AM 和 $A_1(\text{LO})$ 声子频率

5. 致谢

感谢天津市教委项目(20120710); 天津市教委项目(20110711)的资助。

参考文献 (References)

- [1] F. C. Hu, Q. H. Liu, et al. Cu and Co codoping effects on room-temperature ferromagnetism of (Co, Cu):ZnO dilute magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 2011, 109(10): Article ID: 103705.
- [2] Q. Liu, C. L. Yuan, C. L. Gan, et al. Defect-induced ferromagnetism on pulsed laser ablated $\text{Zn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}$ diluted magnetic semiconducting thin films. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(3): Article ID: 033907.
- [3] H. Gu, W. Zhang, Y. B. Xu, et al. Effect of oxygen deficiency on room temperature ferromagnetism in Co doped ZnO. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(20): Article ID: 202401.
- [4] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki and M. Kawasaki. High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(24): 3824-3827.
- [5] T. Dietl, H. Ohno and F. Matsukura. Zener model description of ferromagnetism in Zinc-Blende magnetic semiconductors. *Science*, 2000, 287(5455): 1019-1022.
- [6] 黄焱球, 刘梅冬, 李珍, 曾亦可. 氧化锌薄膜的拉曼光谱研究[J]. *功能材料*, 2002, 3(6): 653-655.
- [7] 赵晓峰, 温殿忠, 高来勛. 基于直流磁控溅射室温制备 ZnO 薄膜研究[J]. *人工晶体学报*, 2008, 37(2): 461-465.
- [8] 苏雪琼, 王丽, 陈江博, 孔乐, 刘红梅, 张新平. 不同衬底温度下 PLD 法制备的氧化锌薄膜的特性[J]. *光子学报*, 2010, 39(2): 296-300.
- [9] 滕晓云. ZnO 和 ZnO 基稀磁半导体薄膜的 PLD 法制备及其特性研究[D]. 河北工业大学, 2007.
- [10] 曹萍, 白越等. Mn 掺杂 ZnO 柱的结构及光学性质[J]. *发光学报*, 2010, 31(5): 635-638.
- [11] C. L. Du, Z. B. Gu, Y. M. You, J. Kasim and T. Yu. Resonant Raman spectroscopy of (Mn, Co)-codoped ZnO films. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(2): Article ID: 023521.
- [12] T.-L. Phan, R. Vincent, et al. Electron spin resonance and Raman studies of Mn-doped ZnO ceramics. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(9): Article ID: 09H103.

- [13] 倪赛力, 常永勤, 多永正等. Mn 掺杂 ZnO 纳米线的拉曼散射和光致发光特性[J]. 功能材料, 2007, 8(38): 1380-1382.
- [14] 柯贤文. ZnO 薄膜的制备及其掺杂研究[D]. 武汉大学, 2011.
- [15] L. B. Duan, G. H. Rao, Y. C. Wang, J. Yu and T. Wang. Magnetization and Raman scattering studies of (Co, Mn) codoped ZnO nanoparticles. Journal of Applied Physics, 2008, 104(1): Article ID: 013909.
- [16] H. M. Zhong, J. B. Wang, X. S. Chen, Z. F. Li and W. L. Xu. Effect of Mn⁺ ion implantation on the Raman spectra of ZnO. Journal of Applied Physics, 2006, 99(10): Article ID: 103905.
- [17] L. W. Yang, X. L. Wu, G. S. Huang, T. Qiu and Y. M. Yang. *In situ* synthesis of Mn-doped ZnO multileg nanostructures and Mn-related Raman vibration. Journal of Applied Physics, 2005, 97(1): Article ID: 014308.
- [18] B. C. Cheng, Y. H. Xiao, et al. The vibrational properties of one-dimensional ZnO:Ce nanostructures. Applied Physics Letters, 2004, 84(3): 416-418
- [19] C. Bundesmann, N. Ashkenov, et al. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. Applied Physics Letters, 2003, 83(10): 1974-1976.
- [20] J. B. Wang, G. J. Huang, et al. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. Applied Physics Letters, 2006, 88(25): Article ID: 252502.
- [21] 黄贵军. ZnO 稀磁半导体的制备和磁、光性能研究[D]. 湘潭大学, 2007.