掺杂浓度对 Mn 掺杂 ZnO 纳米晶结构及光学性能的影响

杨　蛟，骆英民，胡礼中，张贺秋，边继明

（大连理工大学物理与光电工程学院，辽宁大连　116024）

摘要：采用水热法制备 Mn 掺杂纳米晶 ZnO 样品，并利用 X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）和光致发光（photoluminescence，PL）谱等方法测试样品的结构、表面形貌及光学性质。结果表明：所有样品均具有六角纤锌矿结构，且其衍射峰均在（002）处强度最大，均具有明显的 c 轴择优取向，并且随着 Mn 含量在一定范围内增加，样品晶格常数增大，样品的紫外发光峰先红移后蓝移，表明适当的 Mn 掺杂有利于 ZnO 纳米线的横向生长。

关键词：半导体材料；Mn 掺杂纳米 ZnO；光学性质；表面形貌；水热法

中图分类号：0484.4　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1674-2850(2013)22-2118-05

Influence of doping concentration on the structure and optical properties of Mn doped ZnO nanocrystals

YANG Jiao，LUO Yingmin，HU Lizhong，ZHANG Heqiu，BIAN Jiming

(*School of Physics and Optical Engineering*，*Dalian University of Technology*，*Dalian*，*Liaoning*　116024，*China*)

Abstract：Mn doped ZnO nanocrystalline was synthesized by means of hydrothermal method. The structure，morphology and optical properties were characterized by X-ray diffraction (XRD)，scanning electron microscopy (SEM) and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results showed that all the samples were hexagonal wurtzite structures，and their diffraction peaks were the largest at (002). In addition，all of them have c-axis preferred growth orientation. With increasing of the Mn content in an appropriate range，the lattice constant of samples increased，and the UV emission first red-shifted and then blue-shifted. This results suggested that appropriate Mn doping can promote the radial growth of ZnO nanowires.

Key words：semiconductor materials；Mn doped ZnO nanocrystalline；optical properties；surface morphology；hydrothermal method

0　引言

ZnO 为直接带隙的宽禁带半导体材料，室温下禁带宽度为 3.3 eV[1]，激子束缚能高达 60 meV，比其室温热离化能（26 meV）大很多，在发光二极管和激光器等方面具有潜在应用。因此，过去的几年中，很多科研小组都加入到了 ZnO 发光研究队伍中[2~3]。此外，ZnO 在太阳能电池[4~5]、传感器[6~7]、紫外探测器件[8]、光催化[9]等领域也有广泛应用。

由于将杂质离子掺杂到宽禁带半导体中可以改变半导体材料的光学、电学及磁学等方面的特性[10~12]，同时，为满足未来人们对于光电器件的特殊需求，研究人员对于在 ZnO 纳米薄膜中掺杂过渡性金属元素后引起材料光学特性的变化这一课题做了大量的研究工作[13]。早在几年前，DIETL

基金项目：大连市科技计划（2009A18GX011）

作者简介：杨蛟（1987—），男，硕士研究生，主要研究方向：ZnO 纳米材料

通信联系人：骆英民，工程师，主要研究方向：半导体材料及器件. E-mail：ymluo@dlut.edu.cn

等[14]预言将过渡金属元素掺杂到宽禁带半导体中，特别是 ZnO，GaN，GaAs 和 ZnTe 中能制备出高温铁磁性物质。一些研究也报道过掺 Mn 的 ZnO 纳米线的光学特性[15~16]。如今，通过将 Mn 掺杂到 ZnO 中制备室温铁磁性物质引起了科学界的高度关注[17~18]。目前，一些研究方法已经实现了 ZnO 中的 Mn 掺杂。JIN 等[19]通过分子束外延制备了 $Zn_{1-x}Mn_xO$（$x<0.22$）外延膜。FUKUMURA 等[20~21]通过脉冲激光沉积制备了 Mn 掺杂 ZnO 的外延膜。WU 等[22]通过磁控溅射的方法制备了 Mn 掺杂 ZnO 薄膜。可见，对 Mn 掺杂 ZnO 的研究越来越受到重视，寻求一种简单而便宜的制备方法十分必要。水热法作为一种经济实用的方法，在研究单纯的 ZnO 纳米线方面被广为报道，但在研究 Mn 掺杂 ZnO 的结构及其光学特性方面却鲜有报道。

这里采用水热法制备 Mn 掺杂 ZnO 纳米晶，并研究其结构及光学特性。通过对 ZnO 纳米晶的结构和光学特性分析，研究不同浓度 Mn 掺杂下的 ZnO 纳米结构的光学及结构特性变化，为进一步研究室温铁磁性 ZnO 材料提供数据。

1 实验

首先，利用磁控溅射在普通玻璃片上生长一层 ZnO 籽晶，籽晶的厚度约为 15 nm. 然后，利用水热法生长无掺杂 ZnO 纳米结构及掺杂 Mn 的 ZnO 纳米结构。具体做法如下：先制备 50 mL 的反应液，使乙酸锌（$C_4H_6O_4Zn\cdot 2H_2O$）及六次甲基四胺（$C_6H_{12}N_4$）的含量各为 0.05 mol/L. 同时，利用乙酸锰［$Mn(CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$］进行 Mn 掺杂，不同 Mn 含量的反应液编号如表 1 所示。然后，将长有 ZnO 籽晶的普通玻璃片浸入配置好的反应液后放置在恒温炉中进行 ZnO 纳米结构生长，生长温度恒定在 95℃，反应时间为 4 h（如表 1 所示）.

表 1 实验条件及参数

Tab. 1 Experimental conditions and the corresponding parameters

编号	醋酸锌和六次甲基四胺/(mol/L)	醋酸锰/(mol/L)	温度/℃	时间/h
1	0.05	0	95	4
2		0.005		
3		0.010		
4		0.015		

采用 XRD 对纳米结构进行晶体结构分析，利用 SEM 分析其表面形貌，样品的发光特性采用常温 PL 谱进行分析，PL 谱的激发光源为波长 325 nm 的 He-Cd 激光器。

2 结果分析与讨论

图 1 为不同 Mn 掺杂浓度下的 ZnO 纳米结构样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出：所有样品均具有明显的 c 轴择优生长取向，且都为六角纤锌矿结构，无其他含 Mn 的杂相存在。由图 1 还可以看出：(002) 衍射峰的峰位随着 Mn 掺杂浓度的增加，向小角度方向移动，说明晶格常数随 Mn 含量的提高逐渐变大，即具有较大离子半径（0.089 nm）的 Mn^{2+} 已经替代 Zn^{2+}（离子半径0.074 nm），证明 Mn 已经成功掺杂到了 ZnO 纳米结构中。

图 2 为室温情况下 Mn 掺杂 ZnO 纳米结构的 PL 谱。由图 2 可以看出：随着 Mn 浓度的增加，发光峰先红移后蓝移。由于 MnO 的带隙能量（4.2 eV）比 ZnO 大，当 Mn 替代 Zn 进入 ZnO 格位后，$Zn_{1-x}Mn_xO$ 的带隙就会变宽，因此，样品的紫外发光峰会蓝移。然而，这却无法解释在较低 Mn 浓度情况下，紫外发光随 Mn 含量增加红移的现象。VISWANATHA 等[23]、BAGNALL 等[24]和 BYLSMA 等[25]分别在 Mn 掺杂的 ZnO，Mn 掺杂的 CdS 和 Mn 掺杂的 ZnSe 中发现过此现象。BYLSMA 等[25]通过运用二次微扰理论对 Mn 掺杂 ZnSe 体材料中出现的这种现象从理论上进行了解释，具体为：如果 Mn 的掺杂浓度较低，Mn 的 d 轨道会受到 ZnO 的 s 和 p 轨道的交换，可能形成一个短范围的无序自旋

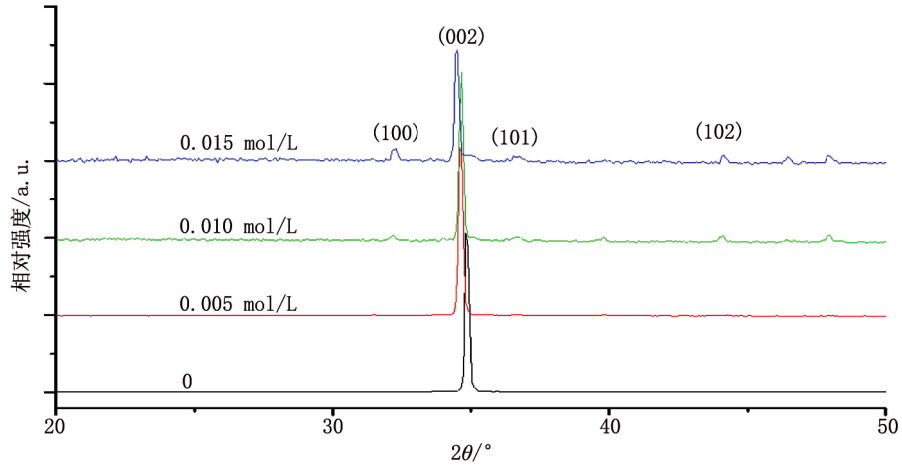


图 1　不同浓度 Mn 掺杂 ZnO 纳米晶的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of the ZnO nanocrystals with different Mn doping concentrations

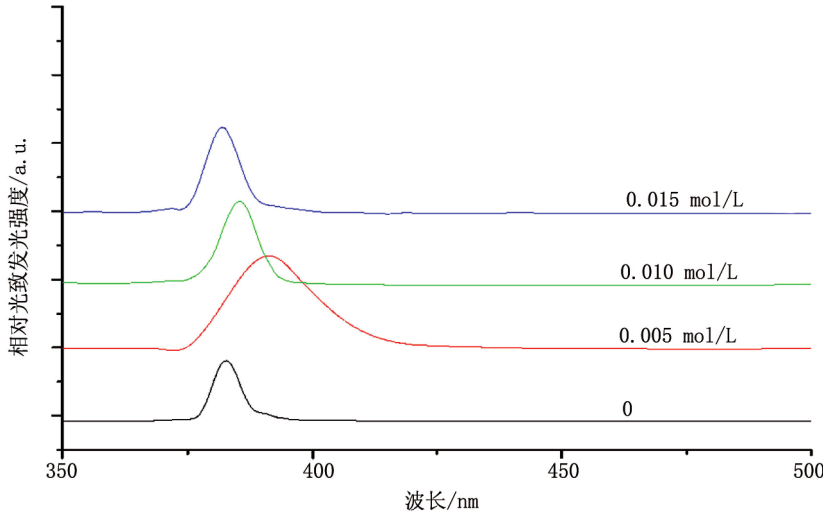


图 2　不同浓度下的 Mn 掺杂 ZnO 纳米晶的 PL 谱

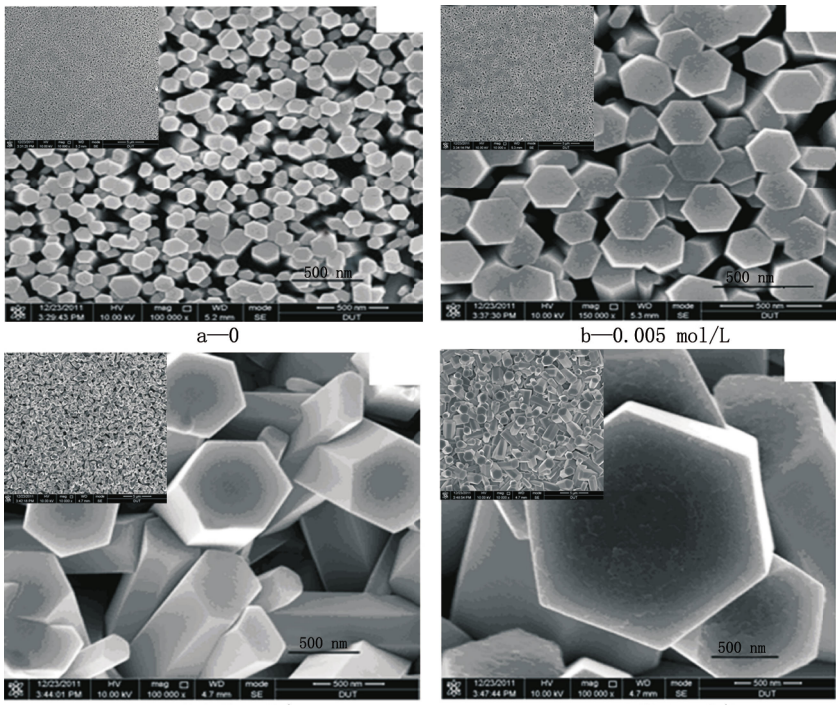
Fig. 2　PL spectra of the ZnO nanocrystals with different Mn doping concentrations

体系，从而使得导带底能量降低，价带顶能量升高，导致掺杂后的禁带变窄。这很好地解释了在低掺杂源含量时样品紫外发光红移的现象。

图 3 为 Mn 掺杂 ZnO 纳米晶的 SEM 图。图 3a 为未掺杂 Mn 的 ZnO 纳米晶的 SEM 图，图 3a 中 ZnO 纳米线直径在 150 nm 左右且取向相同。随 Mn 掺量的增加，Mn 掺杂 ZnO 纳米线的直径变大。图 3b 中纳米线的平均直径在 250 nm 左右，图 3c 中纳米线的平均直径在 550 nm 左右，但取向不一致。变化最大的为图 3d，纳米线的平均直径达 1 000 nm 左右。这主要是由于 Mn 离子掺入到 ZnO 晶格当中，导致了晶格的扩张。因此，可以认为 Mn 的掺入能促进 ZnO 纳米线的横向生长[26]。

3　结论

采用水热法在普通玻璃片上制备出不同浓度下的 Mn 掺杂 ZnO 纳米结构。XRD 测试表明：这种 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 纳米晶具有（002）处衍射峰强度最大、c 轴择优生长取向的特征，为六角纤锌矿纳米结构，无其他杂相化合物存在，ZnO 纳米结构中的 Mn 以替位原子的形式存在于 ZnO 纳米结构中。PL 谱结果显示，随着 Mn 浓度的增加，发光峰先向长波方向移动，后向短波方向移动。SEM 结果显示适



a—0 b—0.005 mol/L

c—0.010 mol/L d—0.015 mol/L

图 3 Mn 掺杂 ZnO 纳米晶的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Mn-doped ZnO nanocrystalline

当的 Mn 掺杂可以促进 ZnO 纳米线的横向生长。

[参考文献] (References)

[1] KLINGSHIRM C. The luminescence of ZnO under high one-and two-quantum excitation[J]. Physica Status Solid(b), 1975, 71: 547-556.

[2] WU X L, SIU G G, FU C L, et al. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78: 2285-2288.

[3] BACHARI E M, BAUD G, AMOR S B, et al. Structural and optical properties of sputtered ZnO films[J]. Thin Solid Films, 1999, 348(1): 165-172(8).

[4] LAW M, GREENE L E, JOHNSON J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells[J]. Nature Material, 2005, 4: 455-459.

[5] KRUNKS M, KATERSKI A, DEDOVA T, et al. Nanostructured solar cell based on spray pyrolysis deposited ZnO nanorod array[J]. Solar Energy Material and Solar Cells, 2008, 92: 1016-1019.

[6] ZHAO Z W, CHEN X J, TAY B K, et al. A novel amperometric biosensor based on ZnO: Co nanoclusters for biosensing glucose[J]. Biosens Bioelectron, 2007, 23: 135-139.

[7] ZHAO J W, WU D H, ZHI J F. A novel tyrosinase biosensor based on biofunctional ZnO nanorod microarrays on the nanocrystalline diamond electrode for detection of phenolic compounds[J]. Bioelectrochemistry, 2009, 75: 44-49.

[8] LIU Y, GORLA C R, LIANG S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD[J]. Journal of Electronic Material, 2000, 29(1): 69-74.

[9] KANDAVELU V, KASTIEN H, THAMPI K R. Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO_2 and ZnO catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 48(2): 101-111.

[10] LI B B, XIU X Q, ZHANG R, et al. Study of structure and magnetic properties of Ni-doped ZnO-based DMSs[J]. Materiel Science Semiconduct Processing, 2006, 9: 141-145.

[11] TAHIR N, HUSSAIN S T, USMAN M, et al. Effect of vanadium doping on structural, magnetic and optical properties of ZnO nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 8506-8510.

[12] LI G R, LU X H, SU C Y, et al. Facile synthesis of hierarchical ZnO: Tb^{3+} nanorod bundles and their optical and magnetic properties[J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112: 2927-2933.

[13] HU Y M, CHEN Y T, ZHONG Z X, et al. The morphology and optical properties of Cr-doped ZnO films grown using the magnetron co-sputtering method[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 3873-3878.

[14] DIETL T, OHNO H, MATSUKURA F, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors[J]. Science, 2000, 287(5545): 1019-1022.

[15] CHANG Y Q, WANG D B, LUO X H, et al. Synthesis, optical, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor ZnMnO nanowires via vapor phase growth[J]. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 4020-4023.

[16] LIN X X, ZHU Y F, SHEN W Z. Synthesis and optical and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor Zn_{1-x} Mn_xO hollow spherical structures[J]. J. Phys. Chem., C, 2009, 113: 1812-1817.

[17] SHARMA P, GUPITA A, RAO K V, et al. Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO[J]. Nat. Mater., 2003, 2(10) : 673-677.

[18] MILIVOJEVIC D, BLANUSA J, SPASOJEVIC V, et al. Room temperature ferromagnetism in Zn-Mn-O[J]. Solid State Commun., 2007, 141: 641-644.

[19] JIN Z W, YOO Y Z, SEKIGUCHI T,et al. Blue and ultraviolet cathodoluminescence from Mn-doped epitaxial ZnO thin films[J]. Applied Physics Letters, 2003, 83: 39-42.

[20] FUKUMURA T, JIN Z, OHTOMO A, et al. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO[J]. Appl. Phys. Lett., 1999, 75: 3366-3369.

[21] FUKUMURA T, JIN Z W, KAWASAKI M, et al. Magnetic properties of Mn-doped ZnO[J]. Applied Physics Letters, 2001, 75: 958-960.

[22] WU Z F, WU X M, ZHUGE L J, et al. Effect of Mn doping on the nanostructure and optical properties of ZnO films synthesized by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 2259-2262.

[23] VISWANATHA R, SAPRA S, GUPTA S S, et al. Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO nanocrystals[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(20): 6303-6310.

[24] BAGNALL D M, CHEN Y F, ZHU Z, et al. Room temperature excitonic stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE[J]. Journal of Crystal Growth, 1998, 184-185: 605-609.

[25] BYLSMA R B, BECKER W M, KOSSUT J. Dependence of energy gap on x and T in $Zn_{1-x}Mn_xSe$: The role of exchange interaction[J]. Physcal Review B, 1986, 33 (12-15): 8207-8215.

[26] YANG M, GUO Z X, QIU K H,et al. Synthesis and characterization of Mn-doped ZnO column arrays[J]. Applied Surface Science, 2010, 256: 4201-4205.