

文章编号: 1000-324X(2007)05-0911-06

Mn 掺杂对 ZnO 薄膜结构和光学性质的影响

孙 柏, 赵朝阳, 徐彭寿, 张国斌, 韦世强

(中国科学技术大学 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘 要: 利用脉冲激光淀积的方法在 Si 衬底上生长出了 c 轴高度取向的 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜. 光致发光结果显示了 Mn 的掺杂引起了薄膜的带边发射蓝移, 强度减弱, 紫光发射几乎消失, 但绿光发射增强. 利用 X 射线衍射, X 射线吸收精细结构和 X 射线光电子能谱等实验技术对 Mn 掺杂的 ZnO 薄膜的结构及其对光学性质影响进行了研究. 结果表明: Mn 掺入到 ZnO 薄膜中形成了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金薄膜, Mn 以 +2 价的价态存在, 这就导致了掺 Mn 以后的薄膜带隙变大, 在发光谱中表现为带边发射的蓝移. 同时由于掺入的 Mn 与薄膜中的填隙 Zn 反应, 导致薄膜的结晶性变差, 薄膜中的填隙 Zn 减少, O 空位增多, 引起带边发射和紫光发射减弱, 绿光发射增强.

关 键 词: ZnO; 脉冲激光淀积; XAFS; XPS; 光致发光

中图分类号: O484 **文献标识码:** A

Influence of Mn-doping on the Structure and Optical Properties of ZnO Thin Film

SUN Bai, ZHAO Chao-Yang, XU Peng-Shou, Zhang Guo-Bin, WEI Shi-Qiang

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Highly c -axis oriented ZnO and $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ thin films were fabricated on Si substrates by pulsed laser deposition. Photoluminescence results show that Mn atoms doping induces the blue-shift of UV emission. At the same time, the intensity of UV emission decreases, while green emission increases. X-ray diffraction, X-ray absorption fine structure and X-ray photoelectron spectroscopy were employed to characterize the influence of Mn-doping on properties of ZnO thin films. The results indicate that $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ alloy forms after Mn doping in ZnO. Mn atoms enter into the ZnO crystal lattice and substitute Zn atoms with Mn^{2+} state. As a result, the band gap of $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ increases, which is associated with the UV emission blue-shift. Furthermore, the reaction between the doped Mn and interstitial Zinc atoms (Zn_i) prompts the decay of samples' crystallinity. Thus, interstitial Zinc atoms (Zn_i) decrease and the oxygen vacancy (V_O) increases, showing the intensity weakening of the UV and violet emission, and the increasing of green emission of the film samples.

Key words: zinc oxide; pulsed laser deposition; X-ray absorption fine structure; X-ray photoelectron spectroscopy; photoluminescence

1 引言

ZnO 是一种纤锌矿结构的直接带隙的宽禁带半导体材料, 室温下带隙为 3.3eV, 由于它具有优良

的电学、光学和压电性质, 因此在很多领域都有很广泛的应用^[1-3]. 相比于其他的宽带隙材料, ZnO 的激子束缚能高达 60meV, 这使得在常温下 ZnO 具

收稿日期: 2006-10-18, 收到修改稿日期: 2006-11-24

基金项目: 国家自然科学基金 (50532070); 中科院知识创新工程资助项目

作者简介: 孙 柏 (1980-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 徐彭寿. E-mail: psxu@ustc.edu.cn

有更高效率的激子发光^[4]. 近年来, 理论计算预言了 Mn 掺杂的 p 型 ZnO 的居里温度高达 300K 以上, 并且显示出铁磁性^[5,6], 因此很多研究者都对 Mn 掺杂的 ZnO 产生了浓厚的兴趣, 认为它是一种很有前景的稀磁半导体 (DMS) 材料, 在自旋电子学方面有着重要的应用^[7-12]. 近年来, 人们对 Mn 掺杂的 ZnO 体系的磁性研究较多, 而对其发光性质的研究较少.

本工作利用 X 射线衍射 (XRD), X 射线光电子能谱 (XPS), X 射线吸收精细结构 (XAFS) 和光致发光 (PL) 来研究 Mn 掺杂对脉冲激光淀积 (PLD) 方法生长的 ZnO 薄膜的微结构及其对光学性质的影响.

2 实验

样品制备是在本实验室的 PLD 设备中进行的, 在 PLD 生长室中, 有四个可以旋转的靶托和一个放置衬底的底座, 靶和衬底之间的距离约为 45mm. 生长室中的本底真空可达到 8×10^{-5} Pa. 生长时为了保持薄膜的均匀, 靶和衬底都以合适的速度旋转. 制备的样品使用 Si(111) 作为衬底, ZnO 靶由 ZnO 粉末压制烧结而成. $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 靶是由 10at% 的 MnO_2 粉末掺入到 ZnO 粉末中均匀混合后压制烧结而成, ZnO 粉末和 MnO_2 粉末的纯度分别为 99.99% 和 99.999%, 所用的 ZnO 靶和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 靶的直径都为 1 英寸. 采用波长为 248nm 的 KrF 激光, 以 45° 角入射到靶上. 具体的生长条件为: 激光的单脉冲能量为 200mJ/P, 脉冲频率 5Hz, 淀积时间 5min, 淀积时生长室氧分压为 0.13Pa, 衬底温度为 500°C . 薄膜的晶体结构采用 XRD 分析, 所用的波长为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线 ($\lambda=0.154056\text{nm}$). XAFS 则被用来分析薄膜局域结构, Zn 和 Mn 的 K 边 XAFS 谱的测量是在合肥国家同步辐射实验室 (NSRL) 的 U7C 线站上进行, 采用荧光模式测量 XAFS 信号, Zn K 边的 XAFS 谱测量的光子能量扫描一直延伸到吸收边 (9659eV) 后 800eV, Mn K 边的 XAFS 谱只测量了近边的数据. 样品的表面元素组成和化学态则采用 XPS 来研究, 实验中所使用的 X 射线源为 Al 靶 $\text{K}\alpha$ 线 (1486.6eV), 仪器的真空度好于 2×10^{-8} Pa. 利用 PL 谱来测试样品的发光特性, 所用的激发源为 Xe 灯, 激发波长为 325nm.

3 结果和讨论

3.1 光致发光结果

常温下利用 Xe 灯做激发源, 研究了 Mn 的掺杂对 PLD 方法制备的 ZnO 薄膜的光致发光性质的影响, 实验所用的激发波长为 325nm, 实验结果如图 1 所示. 图中的 a 谱线为 ZnO 薄膜的光致发光谱, b 谱线为掺 Mn 的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的光致发光谱. 从图中可以看出, ZnO 薄膜 PL 谱中有两个发光峰, 分别位于 382 和 410nm, 而 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的两个发光峰则分别位于 370 和 510nm, 此外在 382nm 处还有一个肩峰. 与纯 ZnO 的带隙 (3.3eV) 相比, 370nm (3.35eV) 处的发光已经超过了纯 ZnO 带隙, 因此我们认为该发光中心并不是由于 Mn 掺杂引起的 ZnO 中的杂质能级与带间跃迁, 而可能是由 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金所引起的较宽带隙的带边发射. 为了研究 Mn 掺杂后的 ZnO 的微结构并探讨其对发光特性的影响, 采用 XPS、XRD 和 XAFS 进行结构表征.

3.2 XPS 结果

利用 XPS 测量了 PLD 方法制备的 ZnO 薄膜和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的表面组成和化学态, 结果如图 2 所示. 图 2(a) 是 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中 Mn 2p 的 XPS 芯能级谱, 图 2(b) 是 ZnO 薄膜和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中的 Zn 2p 的 XPS 芯能级谱. 在图 2(a) 中有一个中心位于 641eV 处的芯能级峰存在, 它的位置与 Mn^{2+} 的 2p 芯能级峰的位置吻合^[13-16], 而与其他价态的 Mn 的 2p 芯能级峰的位置有所差别, 由此说明了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中 Mn 主要是以 +2 价存在的. 从图中还可以看到在 639eV 附近还有一个很小的肩峰存在, 说明了在 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中可能还有少量的单质 Mn 存在. 从图 2(b) 中可以看出, ZnO 中 Zn 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 芯能级峰的位置分别位于 1021.9 和 1045eV, $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 中 Zn 的 2p_{3/2}

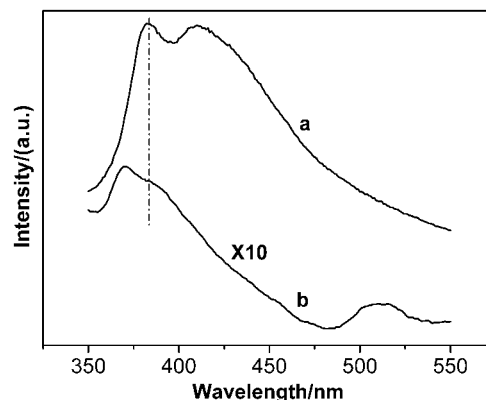


图 1 ZnO(a) 和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ (b) 的 PL 谱, 激发波长 325nm

Fig. 1 PL spectra of ZnO (a) $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ (b), exciting wavelength is 325nm

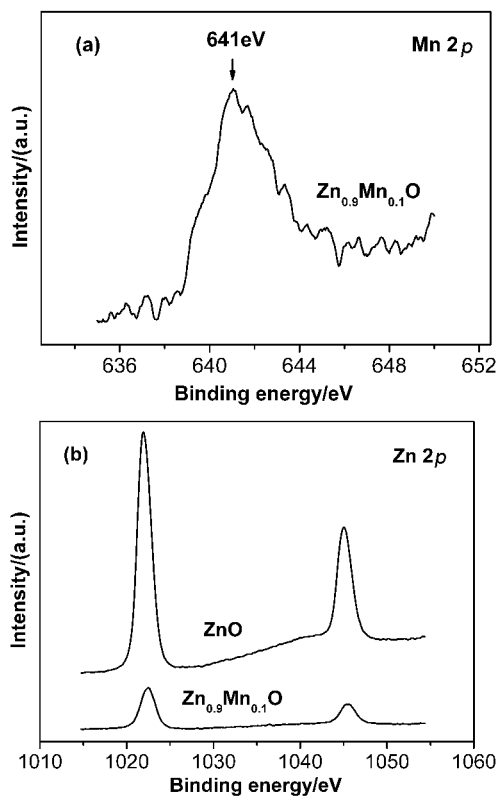


图 2 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 的 XPS 芯能级谱
Fig. 2 XPS core level spectra of ZnO and $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$

(a) Mn 2p; (b) Zn 2p

和 $2p_{1/2}$ 芯能级峰的位置分别位于 1022.5 和 1045.5 eV, Mn 的掺入引起了 Zn 的 $2p$ 芯能级峰向高结合能方向偏移. 另外, Mn 的掺入还导致了 $\text{Zn}2p$ 芯能级峰的强度减弱.

3.3 XRD 分析

图 3 是以 Si(111) 为衬底, 在衬底温度为 500°C 时, 用 PLD 方法制备的 ZnO 薄膜和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 两个样品都只有 ZnO 的 (002) 衍射峰而没有其他的衍射峰, 说明了它们都是高度 c 轴取向, 并且具有良好晶体质量的六方纤锌矿结构. 图 3 可以看出, 在 XRD 可以探测的范围内, Mn 的掺杂并没有引起 ZnO 晶体结构明显的变化. 然而在图 3 中, 掺 Mn 的样品与纯的 ZnO 样品相比, (002) 衍射峰的位置往低角度方向偏移, 根据 Bragg 衍射公式可以计算出两个样品的 c 值分别为: 0.5173nm (ZnO), 0.5246nm ($\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$), 这说明了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜在 c 方向的晶格常数比 ZnO 薄膜的大. 另外, 由 XRD 图还可以得到 ZnO 薄膜和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 (002) 衍射峰的 FWHM 分别为 0.18° 和 0.21° , 可以看出 Mn 的掺入导致薄膜的 (002) 衍射峰的 FWHM 变大, 薄膜的结晶性变差.

3.4 XAFS 的实验结果

图 4 是以 Si(111) 为衬底, 在衬底温度为 500°C 下用 PLD 方法生长的 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜 Zn K 边的扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 谱图. 利用 USTCXAFS3.0 软件包^[17], 对 Zn K 边的 EXAFS 谱进行背景扣除、归一化处理和 k 空间转换可以得到 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜 Zn K 边的 EXAFS 函数经过 k^3 权重之后所得的 $k^3\chi(k)$ 对 k 曲线, 如图 5 所示, k 的范围为 $0.26\sim 1.30\text{nm}^{-1}$.

为了精确地确定 Mn 掺入到 ZnO 薄膜中对 ZnO 薄膜的结构的影响, 分别对两个样品的 Zn K 吸收边的 EXAFS 函数 $k^3\chi(k)$ 进行傅立叶变换. 变换所得径向分布函数 (RDF) $F(R)$ 如图 6 所示. 样品的第一个峰在 0.154nm 附近, 第二个峰在 0.286nm 附近. 通过对第一配位峰的拟合计算, 得到的局域结构参数如表 1 所示, 其中, N 是 Zn 原子周围 O 原子的配位数, R 是 Zn-O 键长, σ^2 是 Debye-Waller 因子, 又称为无序度 (定义为配位原子间距的均方偏离), ΔE_0 是能量零点漂移. 由表 1 可知, 在实验误差范围内, 两个样品的第一壳层的配位数 N 都是 4, 这说明有 4 个氧原子紧密地围绕着中心的 Zn 原子. 但是这两个样品的 Zn-O 键长和 Debye-Waller 因子却有差别, 纯的 ZnO 薄膜的 Zn-O 键长为 0.196nm , Debye-Waller 因子为 $3.97 \times 10^{-5}\text{nm}^2$, $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 Zn-O 键长为 0.1986nm , Debye-Waller 因子为 $4.62 \times 10^{-5}\text{nm}^2$. 这说明掺 Mn 以后的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金薄膜中的 Zn-O 键长变长, 晶格常数增大, Mn 离子进入到 ZnO 的晶格并且处于 Zn 离子的替代位置, 引起晶格畸变, 导致了 Debye-Waller 因子变大, 薄膜的结晶性变差, 这与 XRD 的结果是一致的.

为了进一步确认 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中 Mn 的价态, 对该样品进行了 Mn 的 K 边的近边 X 射线吸收精细结构 (NEXAFS) 的研究, 并与其他价态的 Mn 的样品进行对比. 图 7 是以 Si(111) 为衬底, 在衬底温度为 500°C 下用 PLD 方法生长的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜以及纯 MnO, MnO_2 和 Mn_3O_4 的 Mn K 边的

表 1 经过 USTCXAFS3.0 软件包处理后得到的样品的第一配位层的结构参数

Table 1 Structural parameters of first shell treated with USTCXAFS3.0 software

Sample	N	R/nm	σ^2/nm^2	$\Delta E_0/\text{eV}$
ZnO	4	0.196	3.97×10^{-5}	4.59
$\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$	4	0.1986	4.62×10^{-5}	5.61

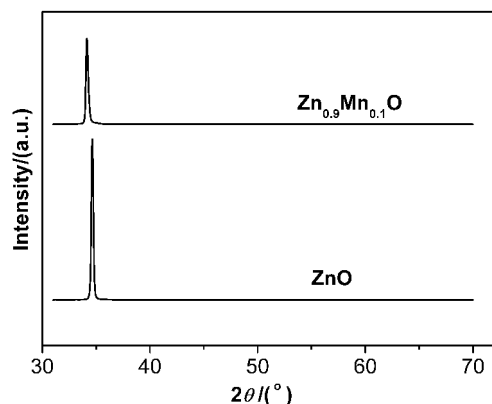


图3 以 Si(111) 为衬底, 在衬底温度 500°C 下用 PLD 方法生长的 ZnO 薄膜和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of ZnO and $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ thin films grown on Si(111) at 500°C by PLD technique

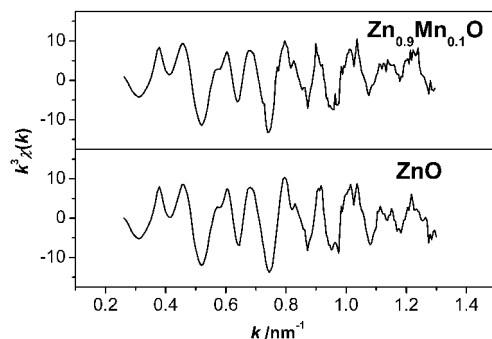


图5 归一化、扣除背景后 k^3 权重的 EXAFS 谱图

Fig. 5 Normalized, background-subtracted and k^3 weighted EXAFS spectra

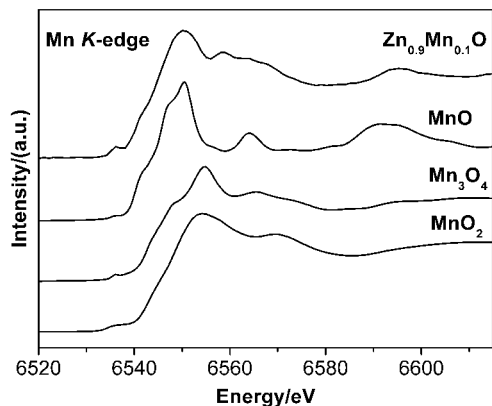


图7 归一化后 Mn K 边的 NEXAFS 谱图

Fig. 7 Normalized NEXAFS spectra of Mn K edge

NEXAFS 谱. 从图中可以看出, $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 中 Mn 的 NEXAFS 谱的主吸收峰的位置位于 6550 eV 处, 与 MnO_2 和 Mn_3O_4 中 Mn 的 NEXAFS 谱的主吸收峰的位置相差比较大, 而与 MnO 中 Mn 的 NEXAFS 谱主吸收峰的位置比较接近, 这也说明了在

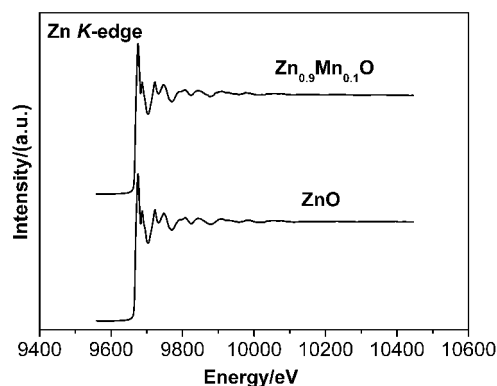


图4 归一化后的 ZnO 和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜 Zn K 边的 EXAFS 谱图

Fig. 4 Normalized EXAFS spectra of Zn K edge of ZnO and $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ thin films

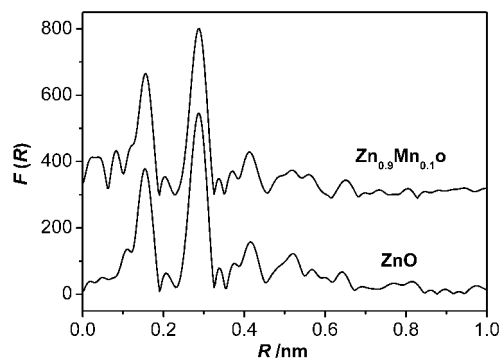


图6 傅立法变换后的径向分布函数

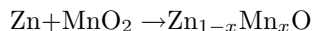
Fig. 6 Radial distribution functions obtained by Fourier transformation

$\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中, Mn 是以 +2 价存在的, 这个结果与 XPS 的结果是一致的.

4 讨论

在对 Mn 掺杂的 ZnO 体系的研究中, 很多研究者^[10,18,19] 都是认为 Mn 掺入 ZnO 后是以 +2 价的价态存在的, 但没有从实验上加以证实, 我们的 XPS 和 NEXAFS 的结果则直接证实了 Mn 进入 ZnO 晶格后是以 +2 价的价态存在的. 由于 Mn 是以 +4 价的 MnO_2 的形式掺入 ZnO 的, 但为何在 ZnO 中会以 +2 价的价态出现, 我们认为这与 ZnO 中存在的填隙 Zn 有关. 一般说来, ZnO 中存在多种本征缺陷, 如 Zn 填隙, O 填隙, Zn 空位, O 空位, 氧锌反位等. 由于 ZnO 是纤锌矿结构, 在其八面体或四面体间隙中有较大的空隙, 同时 ZnO 中 O 原子比 Zn 原子的半径大, 因此半径较小的 Zn 原子就很容易进入填隙位置产生填隙原子型缺

陷, 从而使得 ZnO 中填隙 Zn 的浓度较高^[20]. 由于 ZnO 中的填隙 Zn 具有还原性, 在 ZnO 中掺入 Mn^{4+} , 填隙 Zn 会把 Mn^{4+} 还原到 Mn^{2+} , 而自身变为 Zn^{2+} , 具体反应为:



因此 Mn 掺杂以后的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜中的填隙 Zn 比 ZnO 薄膜少. 这一点也可以从 XPS 谱中得到证实, 在 XPS 谱中, 掺 Mn 以后的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 $\text{Zn}2p$ 芯能级的结合能较高, 而纯 ZnO 薄膜 $\text{Zn}2p$ 芯能级的结合能较低.

XRD 结果 (图 3) 显示 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 c 方向的晶格常数比 ZnO 薄膜的大. 这是因为 Mn^{2+} 的离子半径 (0.083nm) 要比 Zn^{2+} 的离子半径 (0.074nm) 大^[18,21], Mn 掺入 ZnO 后处于 Zn^{2+} 的替代位置, 在未改变 ZnO 纤锌矿结构的情况下形成了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金. 这个观点与一些研究者的观点一致^[10,18,19,22]. 掺 Mn 以后由于 Mn^{2+} 处于 Zn^{2+} 的替代位置引起薄膜的应力变大^[10], 同时也会引起晶格畸变, 导致薄膜的结晶性变差.

在 PL 谱结果 (图 1) 中, 位于 382nm 处的紫外发光一般认为是 ZnO 包括自由激子发光的带边发射, 而位于 410nm 处的发光, 我们认为它与存在于晶粒间界的界面势阱所引起的缺陷态有关, 这个势阱可能起源于 Zn 填隙 (Zn_i)^[23], 对于 510nm 处绿光的起源至今仍是一个争论的话题, 一般认为绿光起源于 ZnO 中的 O 空位^[24-32]. 对比两个样品的 PL 谱可以发现, 掺 Mn 以后的 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜增加了一个位于 370nm 处的紫外发光峰, 我们认为它来源于 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金薄膜的带边发射, 根据前面的 XPS 和 XAFS 结果可知, 进入 ZnO 的晶格处在 Zn^{2+} 的替代位置的 Mn 是以 +2 价的价态存在并形成了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金薄膜, 它的带隙应介于 MnO (4.2eV)^[21] 和 ZnO (3.3eV) 之间, 从而导致 PL 谱中带边发射峰的蓝移. 掺 Mn 以后带边发射峰强度减弱主要因为 Mn 的掺入导致结构畸变, 结晶性变差, 缺陷能级增多, 增加了无辐射的再结合过程^[33]. 对于 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜的 PL 谱中出现的 382nm 处的肩峰, 我们认为它来源于少量未掺杂的 ZnO 的带边发射. 由 XPS 结果可知, 纯 ZnO 薄膜中存在一定数量的填隙 Zn, 因此在图 1 中的 ZnO 薄膜的 PL 谱中会出现与填隙 Zn 有关的 410nm 处的紫光发射. 掺 Mn 以后, 原来 ZnO 中的填隙 Zn 由于被 Mn^{4+} 氧化而减少, 在 PL 谱中表现为与填隙 Zn 有关的 410nm 处的紫光发射消失了. 关于 ZnO 薄膜掺 Mn 以后出现的绿光发射, 可能

的原因是: 填隙 Zn 与 MnO_2 发生反应, Zn 与氧结合而导致与 Mn 成键的氧产生空位, 薄膜中的氧空位增多, 在 PL 谱中表现为绿光发射.

5 结论

利用脉冲激光淀积的方法在 Si(111) 衬底上生长出了 c 轴高度取向的 ZnO 薄膜和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 薄膜. 由 XRD 和 XAFS 结果可以看出: Mn 进入了 ZnO 的晶格, 处在 Zn^{2+} 的替代位置形成了 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金, Mn 的掺杂导致 ZnO 薄膜的 c 方向的晶格常数变大, Zn-O 键的键长变长, 薄膜的结晶性变差. 通过 XPS 和 XAFS 分析, 从实验上证实了在 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金薄膜的晶格中, Mn 是以 +2 价的价态存在. XPS 结果还说明了 PLD 制备的 ZnO 薄膜中存在一定数量的填隙 Zn, 掺入的 Mn^{4+} 把填隙 Zn 氧化自身变为 Mn^{2+} , 导致填隙 Zn 的减少. 由于 MnO 的带隙比 ZnO 宽得多, $\text{Zn}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}$ 合金薄膜的带隙应介于 MnO 和 ZnO 之间, 从而导致 PL 谱中带边发射峰的蓝移. 由于掺入到薄膜中的 Mn 与填隙 Zn 发生反应, 导致掺 Mn 以后的薄膜的结晶性变差, 薄膜中的填隙 Zn 减少, O 空位增多, 在 PL 谱中表现为带边发射减弱, 紫光发射消失, 绿光发射增强.

参考文献

- [1] Hu J H, Gordon R G. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**: 2014-2022.
- [2] Barkers A, Crowther S, Rees D. *Sensors Actuators A*, 1997, **58**: 229-235.
- [3] Hamdani F, Yeadon M, Smith D J, et al. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 983-990.
- [4] Hummer K. *Phys. Stat. Sol. B*, 1973, **56**: 249-260.
- [5] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. *Science*, 2000, **287**: 1019-1022.
- [6] Sato K, Katayama-Yoshida H. *Physica E (Amsterdam)*, 2001, **10**: 251-255.
- [7] Gratens X, Bindilatti V, Oliveira N F, et al. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**: 125209-125220.
- [8] Spaldin N A. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**: 125201-125207.
- [9] Wang Q, Jena P. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 4170-4172.
- [10] Jung S W, An S J, Yi G C, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**: 4561-4563.
- [11] Norton D P, Pearton S J, Hebard A F, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 239-241.
- [12] Sharma P, Gupta A, Rao K V, et al. *Nat. Mater.*, 2003, **2**: 673-677.
- [13] Cong C J, Liao L, Li J C, et al. *Nanotechnology*, 2005, **16**: 981-984.

- [14] Chen Q W, Zhu D L, Zhang Y H. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 854–856.
- [15] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E, *et al.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.
- [16] Briggs D, Seah M P. *Practical Surface Analysis* vol.1, 2ed., Wiley, New York, 1993.
- [17] Wan X H, Wei S Q. USTCXAFS Software Package, 1999.
- [18] Maiti U N, Ghosh P K, Nandy S, *et al.* *Physica B: Condensed Matter*, 2007, **387**: 103–108. [DOI: 10.1016/j.physb.2006.03.090].
- [19] Zhang H W, Shi E W, Chen Z Z, *et al.* *J. Magn. Magn. Mater.*, 2006, **35 (2)**: 377–380. [DOI: 10.1016/j.jmmm.2006.01.108]
- [20] 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等, 中国科学 A, 2001, **31 (4)**: 358–365.
- [21] Viswanatha R, Sapra S, Gupta S S, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 6303–6310.
- [22] Li J H, Shen D Z, Zhang J Y, *et al.* *J. Lumin.*, 2007, **122-123**: 352–354. [DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.182]
- [23] 孙 柏, 邹崇文, 刘忠良, 等 (SUN Bai, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21 (4)**: 1005–1010.
- [24] Mo C M, Li Y H, Lin Y S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 4389–4391.
- [25] Borgohain K, Mahamuni S. *Semicond. Sci. Technol.*, 1998, **13**: 1154–1157.
- [26] Mahamuni, S, Borgohain K, Bendre B S, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**: 2861–2865.
- [27] Wong E M, Searcon P C. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2939–2941.
- [28] Guo L, Yang S H, Yang C L. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2901–2903.
- [29] Studenikin S A, Golego N, Cocivera M. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**: 2287–2294.
- [30] Haase M, Weller H, Henglein A. *J. Phys. Chem.*, 1988, **92**: 482–487.
- [31] Spanhel L, Anderson M A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 2826–2833.
- [32] Guo L, Yang S H, Yang C L, *et al.* *Chem. Mater.*, 2000, **12**: 2268–2274.
- [33] Zhang X T, Liu Y C, Zhang J Y, *et al.* *J. Cryst. Growth*, 2003, **254**: 80–85.