

# 射频磁控溅射制备 Mn 掺杂 ZnO 薄膜的结构与光学性能\*

张欢欢<sup>1</sup>, 李 智<sup>2</sup>, 苗春雨<sup>1</sup>, 马春雨<sup>1</sup>, 张庆瑜<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;

2. 大连大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116623)

**摘要:** 采用反应射频磁控溅射方法制备  $Zn_{1-x}Mn_xO$  薄膜 ( $0 \leq x \leq 0.25$ ), 并在不同温度下进行退火处理。通过原子力显微镜、薄膜 X 射线衍射、透射电子显微镜和透射光谱对薄膜的成分、表面形貌、微结构和光学性质进行了研究。结果表明, 薄膜结晶质量明显地依赖于掺杂 Mn 元素的浓度, 所有薄膜都表现了沿(002)晶面方向择优取向生长, 当 Mn 含量为 7% 时, Mn 完全进入 ZnO 晶格, 无纳米级第二相析出, 当 Mn 含量超过 13% 时, 会有  $ZnMnO_3$  杂相析出。Mn 掺杂 ZnO 薄膜 ( $Zn_{1-x}Mn_xO, x \approx 0.07$ ) 经 600~800℃ 退火处理后, 薄膜的光学带隙发生蓝移, 带隙能由 3.17 eV 升高到 3.27 eV, 当退火温度高于 700℃ 时, 薄膜中压应力得到释放。

**关键词:** Mn 掺杂 ZnO 薄膜; 射频磁控溅射; 微结构; 光学特性

中图分类号: O484.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2011)增刊 III-0536-05

## 1 引言

ZnO 作为新一代宽带半导体材料, 具有良好的光电、压电和气敏特性, 在发光二极管、光探测器、表面声波器件及气敏传感器等众多领域有着广泛的应用。当其掺杂过渡金属时, 有可能实现磁性材料和半导体材料的结合, 即实现稀磁半导体(diluted magnetic semiconductor, DMS)。自从 2000 年, Dietl 等人<sup>[1]</sup>采用 Zener(齐纳)模型计算预测, Mn 掺杂的 p 型 ZnO 具有室温下的铁磁性, 此后 ZnO 基稀磁半导体材料受到人们特别的关注。目前有关 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体的报道较多, 其样品制备通常采用脉冲激光沉积法、磁控溅射法、离子注入法等, 但结论相差很大<sup>[2]</sup>, 对 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体是否具有室温铁磁性还没达成一致的结论。有报道认为 Mn 掺杂 ZnO 稀磁半导体的铁磁性是由金属团簇或者杂质相引起的, 而其它报道认为材料的铁磁性是其本质特性。怎样控制制备过程中的因素, 避免杂质相与团簇的产生, 找到合适的合成条件和掺杂比, 一直以来是研究人员致力解决的难点。在未来可能的自旋发光二极管和磁光设备应用中, DMS 具有优良的光学性质对磁学信息转换为光学信号有很大影响。相对而言, 目前研究较多的是掺杂

对 ZnO 磁学、电学性质的影响, 而对其结构和光学特性的研究比较少。由于不同过渡金属 Mn, Co, Fe, Cu 等掺杂 ZnO 对光学禁带宽度  $E_g$  具有调制作用, 通过研究其光学特性也有望为发展宽带隙可调半导体材料提供实验依据, 然而,  $E_g$  随着掺杂浓度的变化而出现红移、蓝移或非单调变化等现象, 其中的机制至今仍是未解决的问题。为此, 本文利用反应射频磁控溅射法制备 Mn 掺杂 ZnO 薄膜, 探讨不同 Mn 含量的掺杂和退火温度对 Mn 掺杂 ZnO 薄膜微结构和光学性质的影响。

## 2 实验

在 JGP450 型高真空磁控溅射设备上制备 Mn 掺杂 ZnO 薄膜, 溅射靶采用直径为 60mm 的金属锌靶(纯度  $\geq 99.99\%$ ) 和若干高纯薄 Mn 片, Mn 片均匀放置在 Zn 靶上, 实验中 Mn 的掺杂量通过调整小 Mn 片的面积来控制。Mn 掺杂 ZnO 薄膜沉积采用石英片和 n 型 Si(001) 基片。基片清洗处理的方法为: 将基片放入丙酮、乙醇、去离子水中各超声波清洗 5min; 最后, 经去离子水冲洗, 用干燥  $N_2$  气吹干后快速放入真空室。溅射的气体为纯度  $\geq 99.99\%$  的 Ar 和  $O_2$  混合气体, 真空室的本底真空为  $6.0 \times 10^{-4}$  Pa, 溅射过程中的工作气压为 0.5 Pa, Ar 和  $O_2$  表观质量流量分别为 20 和 19 mL/min。溅射靶的射频输入功率为 80 W, 基片温度为 400℃, 沉积时间为 2h, 基片与溅射靶之间的距离为 70mm。薄膜在空气环境中进行了不同温度的退火处理。退火温度范围为 600~800℃, 退火时间为 1h, 然后样品自然冷却至室温。

薄膜的结构表征主要采用 X 射线衍射(XRD)分析和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察。XRD 是在日本岛津公司 XRD-6000 衍射分析仪( $Cu K\alpha, \lambda = 0.15418$  nm)上进行的, HRTEM 观察是在 Philips Tecnai F30 上进行的。薄膜的成分分析是在 EPMA-1600 型电子探针扫描显微镜上完成的。用 CSPM5500 型原子力显微镜分析薄膜的表面形貌, 采用轻敲扫描模式。薄膜的光学性能研究主要是通过透射光谱完成的。在 Lambda 35UV/VIS 光谱仪上测薄膜的透射光谱, 通过拟合光谱的方法可以确定折射率、消光系数、光学禁带宽度等薄膜的光学参数。

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10774018, 10605009)

收到初稿日期: 2010-10-26

收到修改稿日期: 2011-03-16

通讯作者: 马春雨

作者简介: 张欢欢 (1985-), 女, 河北人, 硕士研究生, 主要从事 ZnO 半导体薄膜的光电性质的研究。

### 3 结果与分析

#### 3.1 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O 薄膜的微结构和表面形貌

图 1 为 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O ( $x \approx 0, 0.07, 0.13, 0.24$ ) 薄膜的 X 射线衍射谱 (XRD)。

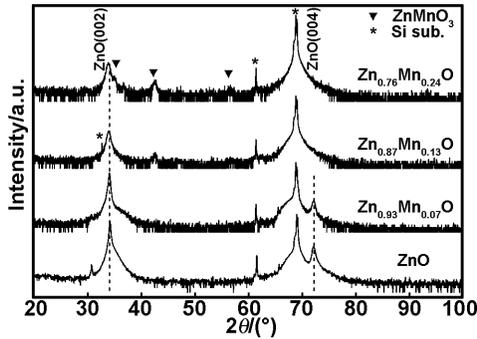


图 1 不同掺杂浓度 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O 薄膜的 X 射线衍射图

Fig 1 XRD patterns of bare, 7mol%, 13mol% and 24mol% Mn doped ZnO films

由图 1 可知,薄膜结晶质量明显地依赖于掺杂 Mn 元素的浓度。3 个不同掺杂浓度薄膜样品衍射峰的中心位置均对应纯 ZnO 薄膜(002)衍射峰的位置,且低浓度掺杂(Zn<sub>0.93</sub>Mn<sub>0.07</sub>O)薄膜(002)衍射峰优势显著,几乎看不到其它衍射峰的存在,只有在较高掺杂浓度时,才有其它衍射峰出现,但(002)衍射峰仍然优势显著,由此说明所有薄膜都表现了沿(002)晶面方向择优取向生长。对于低浓度掺杂(Zn<sub>0.93</sub>Mn<sub>0.07</sub>O)薄膜,除了纤锌矿 ZnO 之外,没有观察到明显的相应的 Mn 或

者 Mn 的氧化物的衍射峰,这说明 Mn 以替代 Zn 的方式很好地纳入到了六方晶系的纤锌矿结构中。当 Mn 含量高于 13% 时,Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O 薄膜在 2θ 为 35.6、43.44 和 57.36° 处出现微弱的杂峰,经过判断分析被判定为四方相 ZnMnO<sub>3</sub> (JCPDS No. 19-1461),ZnMnO<sub>3</sub> 杂相的析出是 Mn 在 ZnO 晶体中达到过饱和的结果。有关文献已报道 Mn 在 ZnO 的平衡溶解度约为 13% (原子分数)<sup>[3]</sup>。此外,Abouzaid 等<sup>[4]</sup>用射频磁控溅射在蓝宝石基片上制备 MnZnO (Mn 含量为 10%) 薄膜的高分辨透射电镜中也发现 ZnMnO<sub>3</sub> 杂相的析出,这与本文的分析结果基本一致。

由于 XRD 无法排除纳米级第二相的存在,对组分为 Zn<sub>0.93</sub>Mn<sub>0.07</sub>O 样品的结构进行了 HRTEM 表征。图 2 给出了经 600°C 退火后 Zn<sub>0.93</sub>Mn<sub>0.07</sub>O 薄膜样品的平面和截面 TEM 形貌图。图 2(a) 为 TEM 形貌图和选区电子衍射,(b) 为截面 TEM 形貌图,(c) 为所选圆形区域的 HRTEM 形貌图和方形区域对应的 FET 图。可以看到,薄膜呈均匀的柱状晶组织,薄膜厚度约为 200nm,平均晶粒尺寸约为 30nm,薄膜表面平整而光滑。薄膜的晶格像和选区电子衍射都没有观察到第二相的存在,由图 2(c) 中所选 3 个不同方形区域(分别对应着 3 个不同的晶粒)HRTEM 晶格像的快速傅里叶反演(FET)斑点图均基本一致。因此可以认为薄膜样品是结构单一的六方纤锌矿结构的 ZnO, Mn<sup>2+</sup> 成功地替代了 ZnO 晶体中的 Zn<sup>2+</sup>。

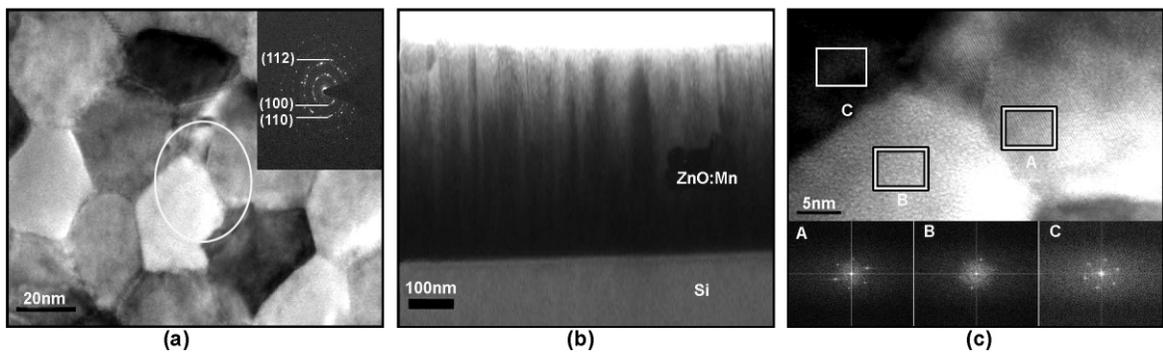


图 2 Zn<sub>0.93</sub>Mn<sub>0.07</sub>O 经 600°C 退火的样品

Fig 2 The images of the Zn<sub>0.93</sub>Mn<sub>0.07</sub>O film annealed at 600°C

表 1 不同掺杂浓度 Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O 薄膜晶格常数、应力和晶粒尺寸

Table 1 Lattice constant, stress, and grain size of the Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O thin films

Sample	Conditions	2θ(002)/(°)	Lattice constant c (nm)	Stress (10 <sup>10</sup> dyn cm <sup>-2</sup> )	Grain size (nm)
ZnO	As-deposited	34.34	0.5218	-0.5500	37.01
Zn <sub>0.93</sub> Mn <sub>0.07</sub> O	As-deposited	34.28	0.5227	-0.9590	34.80
	Annealed 600°C	34.32	0.5221	-0.6945	34.96
	Annealed 700°C	34.43	0.5205	0.0296	36.10
	Annealed 800°C	34.43	0.5205	0.0296	35.87
Zn <sub>0.87</sub> Mn <sub>0.13</sub> O	As-deposited	34.14	0.5248	-1.890	14.09
Zn <sub>0.76</sub> Mn <sub>0.24</sub> O	As-deposited	34.06	0.5260	-2.425	11.99

表 1 给出了不同掺杂浓度  $Zn_{1-x}Mn_xO$  薄膜晶格常数、应力和晶粒尺寸。从表 1 中可以得到,不同掺杂浓度  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x \approx 0, 0.07, 0.13, 0.24$ ) 薄膜对应的 (002) 峰位分别为  $34.34, 34.28, 34.14$  和  $34.06^\circ$ , 均小于纯净 ZnO 粉末 (002) 峰的位置 ( $34.42^\circ$ ), 并且 (002) 衍射峰的峰位随着 Mn 掺杂量的增加向小角度方向移动。较小的  $2\theta$  值说明所有薄膜均处于沿  $c$  轴方向的压应力状态。这是由于  $Mn^{2+}$  离子的半径  $0.066nm$  略大于  $Zn^{2+}$  离子的半径  $0.06nm$ , 当越来越多的  $Mn^{2+}$  替换  $Zn^{2+}$  将导致晶格常数增加因而使峰位  $2\theta$  角减小。晶格常数  $c$  与 Mn 含量  $x$  之间关系如图 3 所示。

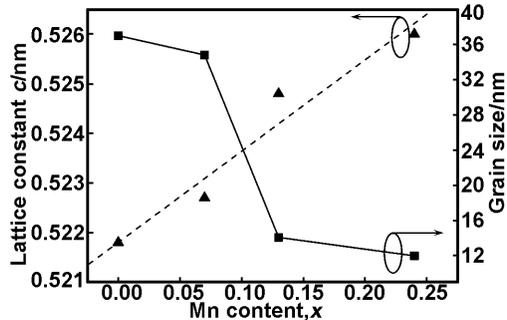


图 3 不同掺杂浓度  $Zn_{1-x}Mn_xO$  薄膜的  $c$  轴晶格常数和晶粒尺寸

Fig 3 Variation of  $c$ -axis lattice constant and grain size of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  films as a function of Mn content 随着薄膜中 Mn 含量的增加,  $c$  轴晶格常数从  $0.5218nm$  ( $x=0$ ) 近乎呈线性地增加到  $0.5260nm$  ( $x \approx 0.24$ ), 满足 Vegard's law, 即薄膜中阳离子之间的距离随着 Mn 含量的增加而发生变化。线性拟合结果为  $c=0.52+0.018x$ , 与文献[5-7]中  $c=0.52+0.013x$  拟合结果基本接近。依据 (002) 衍射峰的峰位, 由下面的公式可估算得到薄膜中应力的大小:

$$\sigma_c = -4.5 \times 10^{12} (c_0 - c) / c_0 \quad (1)$$

其中,  $c$  为  $Zn_{1-x}Mn_xO$  薄膜的晶格常数,  $c_0$  为无应力 ZnO 粉末的晶格常数 ( $0.52062nm$ ), 计算结果如表 1 所示。可以看出, 随着 Mn 含量的增加, 薄膜沿  $c$  轴

方向的压应力增加, 薄膜结晶质量变差。同时, 表 1 也列出不同退火温度 ( $600 \sim 800^\circ C$ ) 下  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜的晶格常数和应力, 可以看出, 随着退火温度的增加, (002) 衍射峰的峰位向高角度方向移动, 并接近于没有掺杂的 ZnO 峰位值, 当退火温度高于  $700^\circ C$ , 薄膜中压应力完全释放, 薄膜结晶质量得到改善。根据谢乐 (Scherrer) 公式<sup>[8]</sup>:

$$D_{hkl} = 0.9\lambda / B \cos\theta$$

其中,  $D_{hkl}$  为沿垂直于膜面方向的晶粒尺寸,  $\lambda$  为入射 X 射线波长 ( $\lambda = 0.154184nm$ ),  $B$  为衍射峰半高宽 (单位为弧度),  $\theta$  为相应的 Bragg 衍射角, 计算薄膜的晶粒尺寸, 由图 3 所示, 随着 Mn 掺杂量的增加, 薄膜晶粒尺寸有减小的趋势。

图 4 给出了不同退火温度下  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜的 AFM 表面形貌, 扫描范围为  $5\mu m \times 5\mu m$ 。AFM 结果表明, 不同退火温度对  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜表面形貌有很大的影响。未处理和经过退火处理 ( $600, 700, 800^\circ C$ ) 后薄膜的表面粗糙度分别为  $1.97, 6.4, 4.98$  和  $8.7nm$ 。退火处理使薄膜表面岛尺寸变大, 但是表面岛尺寸随退火温度的增加而减小。从图 4 中可以看出, 当退火温度为  $600^\circ C$  时, 薄膜的表面粗糙度增加, 表面岛尺寸较大, 岛密度小, 呈现大小不一的竹笋状表面岛; 而当退火温度为  $700^\circ C$  时, 表面岛尺寸明显减小, 岛密度增大, 表面岛的尺寸较为均匀, 薄膜的表面粗糙度略有降低; 当温度继续升高到  $800^\circ C$  时, 尺寸较大的表面岛上出现尺寸较小的表面岛, 薄膜的表面粗糙度继续增加。从未处理样品到经  $600^\circ C$  退火处理样品, 随着退火温度的逐渐升高, 首先, 薄膜中的增氧程度增加, 氧空位浓度逐渐减小, 薄膜成分趋于稳定, 关于这一点已从样品电子探针成分分析得到证实; 其次, 由于热激活将加速原子间的相互扩散, 晶粒相互融合长大, 疏松晶界减少, 薄膜致密化, 晶面间距和薄膜应力都降低, 退火温度高于  $700^\circ C$ , 薄膜中压应力完全释放。由此可见, 退火是改善薄膜质量的有效方法。

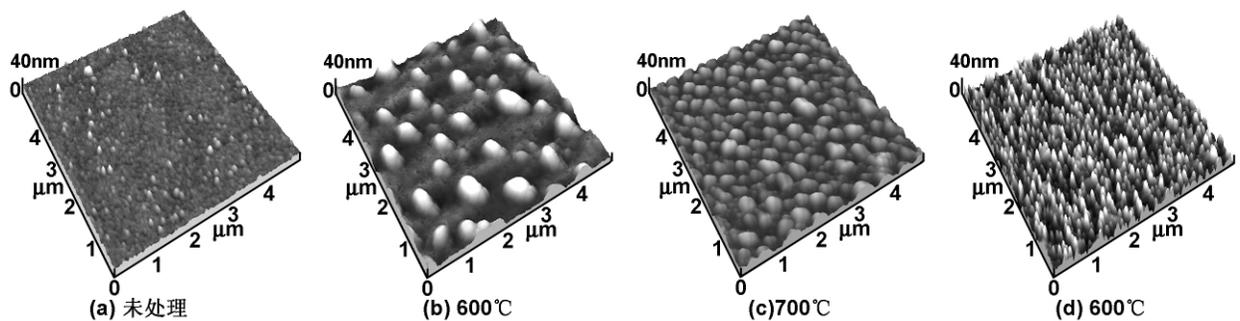


图 4 不同退火温度下  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜的 AFM 表面形貌

Fig 4 AFM images of the  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  film annealed at different temperatures

### 3.2 $Zn_{1-x}Mn_xO$ 薄膜的光学性质

利用紫外-可见分光光度计测量不同退火温度下  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜的透射率随波长的变化曲线。由图 5(a) 看出, 总体上退火前后  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜透明性

较好, 薄膜在可见光范围内的透射率随着退火温度的提高不断增加, 当退火温度高于  $700^\circ C$  时, 薄膜的平均透过率达到  $80\%$  以上, 在已有实验中也发现类似现象。本文认为, 透射光谱的变化主要由 ZnO 薄膜中缺

陷浓度的变化造成的。高含量 Mn 掺杂过程会在 ZnO 薄膜中引入大量的缺陷,这些缺陷使得可见光区的光吸收率显著增强,随后 600~800℃ 的退火消除了薄膜中 Mn 掺杂过程产生的缺陷,从而光吸收率下降,相应的光透射率增强。根据薄膜的透射率  $T$  和薄膜厚度  $d$ ,由下面的公式可得到薄膜的吸收系数:

$$\alpha = \frac{-\ln(T)}{d} \quad (3)$$

根据能带理论,直接带隙半导体材料的吸收系数  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{0.5}$ ,其中  $h\nu$  为光子能量,  $E_g$  为带隙宽度。使用线性拟合,在横坐标轴(代表着光子能量)上获得的截距便是薄膜的光学带隙能,具体结果见图 5(b)。所得  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜的光学带隙能与退火温度的关系显示在图 5(b)内插图中。与纯 ZnO 薄膜的光学带隙能(约为 3.23eV)相比,Mn 掺杂后薄膜的光学带隙发生了红移。随后经 600~800℃ 退火处理后,薄膜的光学带隙发生蓝移,带隙能由 3.17eV 升高到 3.27eV。

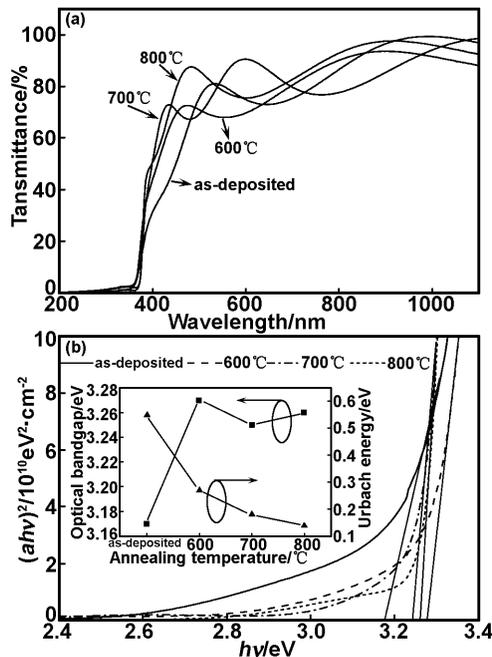


图 5 (a) 不同退火温度下石英基片上  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  薄膜的透射光谱和 (b) 对应的  $(ah\nu)^2 - h\nu$  的曲线  
Fig 5 (a) Transmission spectra for  $Zn_{0.93}Mn_{0.07}O$  films on glass annealed at different temperatures and (b) plots of  $(ah\nu)^2$  vs photon energy for the films

影响薄膜光学带隙宽度的因素很多,如高电子载流子浓度引起的 Burstein-Moss 效应和导带中电子-电子相互作用以及晶体内部的不完整性导致的近带边吸收<sup>[9]</sup>等。实验发现,掺杂 7% Mn 后 ZnO 薄膜的光学带隙发生了红移,一般认为是在取代了阳离子后过渡金属的局域化 d 电子与半导体带边电子发生了 sp-d 自旋交换作用。掺杂 7% Mn 后薄膜的光学带隙随退火温度的变化,主要归因于晶体内部不完整性的改善。高含量 Mn 掺杂可造成 ZnO 薄膜的晶格不完整性(缺

陷),这可以在吸收带尾中反映出来,并可以使用乌尔巴赫(Urbach)经验规则来表征。Urbach 带尾可以表征材料中结构上的不完整性,一般是由材料的缺陷和掺杂引起的,因此与材料中的缺陷密度有关。在光吸收边附近,薄膜的吸收系数  $\alpha$  与光子能量  $h\nu$  遵从指数关系<sup>[10]</sup>:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left[\frac{h\nu - E_U}{E_U}\right] \quad (4)$$

式中,  $E_U$  是 Urbach 能量值;  $\alpha_0$  和  $E_U$  是常数,由公式(4)可以看出,  $\ln\alpha$  与  $h\nu$  呈线性关系,Urbach 能量值  $E_U$  可以从线性部分斜率的倒数求出。  $E_U$  随退火温度的变化关系也显示在图 5(b)内插图中,从图中可以看出,随着退火温度的增加,  $E_U$  呈逐渐减小的趋势变化,Urbach 能量值的变化与薄膜中的缺陷密度变化是一致的。 Urbach 能量值增大,薄膜中缺陷密度增加;而 Urbach 能量值减小,薄膜中缺陷密度降低,因此,Urbach 能量值随退火温度的变化关系与前面关于薄膜结构和光学特性的分析一致,通过退火处理,Mn 掺杂过程中产生的缺陷可以有效地消除,从而使薄膜的结构和光学性质得到一定程度的恢复。

## 4 结论

采用射频磁控溅射法制备出了不同含量 Mn 掺杂 ZnO 薄膜( $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $0 \leq x \leq 0.25$ )。对样品的微结构、表面形貌和光学特性研究发现薄膜结晶质量明显地依赖于掺杂 Mn 元素的浓度,所有薄膜都表现了沿(002)晶面方向择优取向生长,当 Mn 含量为 7% 时, Mn 完全进入 ZnO 晶格,无纳米级第二相析出,当 Mn 含量超过 13% 时,会有  $ZnMnO_3$  杂相析出。随着 Mn 含量的增加,薄膜晶粒尺寸有减小的趋势,薄膜沿 c 轴方向的压应力增加,薄膜结晶质量变差。 Mn 掺杂 ZnO 薄膜( $Zn_{1-x}Mn_xO$ ,  $x \approx 0.07$ )经过退火处理后,晶面间距和薄膜应力都降低,退火温度高于 700℃,薄膜中压应力完全释放。经 600~800℃ 退火处理后,薄膜的光学带隙发生蓝移,带隙能由 3.17eV 升高到 3.27 eV。

## 参考文献:

- [1] Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al. [J]. Science, 2000, 287(11):1019-1022.
- [2] 刘学超,陈之战,施尔畏,等. [J]. 无机材料学报, 2009, 24(1):1-7.
- [3] Bates C H, White W B, Roy R. [J]. J Inorg Nucl Chem, 1966, 28(2):397-405.
- [4] Abouzaid M, Ruterana P. [J]. J Appl Phys, 2006, 99(11):113515-1-5
- [5] Masuko K, Ashida A, Yoshimura T, et al. [J]. J Appl Phys, 2008, 103(4):043714-1-4.
- [6] Xu H Y, Liu Y C, Xu C S, et al. [J]. Journal of Chemical Physics, 2006, 124(7):074707-1-4.

- [7] Rajamohan Reddy L, Prathap P, Venkata Subbaiah Y P, et al. [J]. Solid State Sciences, 2007, 9(8): 718-721.
- [8] Lee J B, Lee M H, Park C K, et al. [J]. Thin Solid Films, 2004, 447-448: 296-301.
- [9] Fukumura T, Jin Zhengwu, Ohtomo A, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1999, 75(21): 3366-3368.
- [10] Caglar Y, Iliacan S, Caglar M, et al. [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2010, 53(2): 372-377.

## Structural and optical properties of Mn-doped ZnO thin films by RF magnetron sputtering

ZHANG Huan-huan<sup>1</sup>, LI Zhi<sup>2</sup>, MIAO Chun-yu<sup>1</sup>, MA Chun-yu<sup>1</sup>, ZHANG Qing-yu<sup>1</sup>

- (1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, School of Physics and Optoelectronic Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;  
2. Department of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116623, China)

**Abstract:** Using reactive RF magnetron sputtering,  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) thin films were deposited on Si (001) substrate and were annealed at different temperatures. The microstructural, surface morphological and optical properties of  $Zn_{1-x}Mn_xO$  thin films were characterized by using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and transmittance spectroscopy. The results indicated that all the films are strongly oriented along (002) orientation corresponding to the hexagonal wurtzite structure. The ZnMnO film at concentration  $x \approx 0.07$  of Mn is of high quality, uniform, and free of clustering/segregated phases. However, at  $x \leq 0.13$ ,  $ZnMnO_3$  (tetragonal) is observed as the secondary phase. For  $Zn_{1-x}Mn_xO$  ( $x \approx 0.07$ ) thin films the optical band gap is found to be 3.17 eV for as-deposited and 3.27 eV for annealed at a high temperature. The as-deposited film is in a state of compressive stress and the stress can be largely relieved with annealing temperature of above 700°C.

**Key words:** Mn doped-ZnO film; RF magnetron sputtering; microstructure; optical properties

(上接第 535 页)

## Synthesis and characterization of quercetin and germanium complex modified by $Fe_3O_4$

SHENG Jian-guo, ZHANG Can-can

- (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

**Abstract:** For preparation of the anticancer medicine which has magnetic and targeted effect, the quercetin and germanium complex was prepared by quercetin and germanium standard solution which served as raw materials reacted with each other under certain conditions. Then adding nano  $Fe_3O_4$  that dispersed into ethanol solution. The temperature at 30°C and react 24h. The complex of quercetin and germanium modified by  $Fe_3O_4$  were studied by UV, IR spectrophotometry and magnetometer. It may be form quercetin-germanium complex in A and C ring of quercetin. Nano  $Fe_3O_4$  and quercetin hydroxy connect by hydrogen bond, the complex of quercetin and germanium modified by  $Fe_3O_4$  measure by magnetometer, the complex have magnetic. The single crystal of complex of quercetin and germanium modified by nano  $Fe_3O_4$  may be monoclinic system, the powder one may be un-defined structure.

**Key words:** quercetin; germanium; nano  $Fe_3O_4$ ; complex