

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Sn 掺杂 ZnO 半导体纳米带的制备、结构和性能

陈红升¹ 齐俊杰¹ 黄运华¹ 廖庆亮¹ 张跃^{1,2*}¹北京科技大学材料物理与化学系, ²新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要: 在无催化剂的条件下, 利用碳热还原反应气相沉积法制备出了高产率单晶 Sn 掺杂 ZnO 纳米带. XRD 和 TEM 研究表明纳米带为结晶完好的纤锌矿结构, 生长方向沿[0001], EDS 分析表明纳米带中 Sn 元素含量约为 1.9%. 室温光致发光谱(PL)显示掺锡氧化锌纳米带存在强的绿光发射峰和较弱的紫外发射峰, 谱峰峰位中心分别位于 494.8 nm 和 398.4 nm 处, 并对发光机制进行了分析. 这种掺杂纳米带有望作为理想的结构单元应用于纳米尺度光电器件领域.

关键词: Sn 掺杂; 纳米带; ZnO; 光致发光; 生长机理

中图分类号: O649

Synthesis, Structure and Properties of Sn-doped ZnO Nanobelts

CHEN Hong-Sheng¹ QI Jun-Jie¹ HUANG Yun-Hua¹ LIAO Qing-Liang¹ ZHANG Yue^{1,2*}¹Department of Materials Physics and Chemistry; ²State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China)

Abstract: Single crystalline Sn-doped ZnO nanobelts were successfully synthesized by the carbon thermal reduction deposition process without using any catalyst. XRD investigation confirmed that the products were the wurtzite structure of ZnO. SEM, EDS, and TEM analyses showed that the Sn-doped ZnO nanostructures contained a belt-like morphology with Sn doping content about 1.9%, and the growth direction of nanobelts was along the [0001] direction. A weak UV emission peak at around 398.4 nm and a strong green emission peak at around 494.8 nm were observed at room temperature. The luminescence mechanism of the Sn/ZnO nanobelts was also discussed. These nanobelts were promising building blocks for fabrication of nanoscale optoelectronic devices.

Key Words: Sn-doped; Nanobelt; ZnO; Photoluminescence; Growth mechanism

ZnO 是重要的半导体氧化物, 属于宽带隙 II-VI 族化合物, 其激子结合能高(60 meV), 显著高于 ZnS(40 meV)和 GaN(25 meV)等半导体化合物, 且作为一种透明导电材料, 具有压电性, 可以应用于光电器件、传感器、催化剂和复合材料等方面. 近年来, 准一维 ZnO 纳米结构材料由于具有独特的物理化学性能以及在纳米级光电器件方面潜在的应用前景而成为研究的热点^[1-6]. 对一维 ZnO 纳米结构的制备、表征、性能及应用的研究已经取得了巨大进展, 利用热蒸发气相沉积、模板辅助生长、金属有机气相外延法、碳热还原法等成功获得了多种氧化锌纳

米结构形态, 包括纳米线^[7]、纳米阵列^[8]、纳米梳^[9]、纳米带^[1,10]、纳米盘^[11]、纳米电缆^[12]以及其他纳米结构^[13], 并且采用一维 ZnO 纳米结构已经构建了多种纳米器件.

为了改善 ZnO 纳米材料的性能, 除了控制材料的尺寸、结构外, 通常采用第 III、IV 和 V 族元素如 Al、Ga、In、Sn 及 Sb 等进行掺杂. 目前, 已获得了多种掺杂氧化锌纳米结构形貌^[11,14-19], 对掺杂后的光致发光、场发射特性和磁性的研究证实了掺杂对氧化锌纳米材料光、电和磁性能有显著影响. Sn 作为重要的改性元素之一, 其对氧化锌薄膜光性能的影响

Received: July 21, 2006; Revised: August 28, 2006. English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: Yuezhang@ustb.edu.cn; Tel: +8610-62334725; Fax: +8610-62332281.

国家杰出青年基金(50325209)、国家自然科学基金(50572005)、国际合作与交流重大项目(50620120439)及国家纳米科学中心资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

已经进行了一些研究^[20,21],但在已报道的制备工艺中大多采用金等作催化剂,不使用催化剂的方法报道极少.本研究以 ZnO、SnO 和 C 粉为蒸发源,在不使用催化剂的条件下,利用碳热还原气相反应沉积的方法制备出了高质量的掺锡氧化锌纳米带,并研究了锡掺杂氧化锌纳米带的结构和光学性能.

1 实验部分

在不使用催化剂的条件下,采用碳热还原气相反应沉积法,通过控制反应沉积装置的温度、气氛和沉积时间等制备 Sn 掺杂 ZnO 纳米带.将 ZnO 粉(纯度>99.9%)、SnO 粉(纯度>99.9%)和 C 粉按摩尔比 5:1:6 放入研钵中研磨 40 min,使原料充分混合均匀,然后把混合物粉末(约 1 g)作为蒸发源放入氧化铝瓷舟中.清洗干净的(100)面单晶硅基片作为衬底放置在瓷舟上方并固定好.将炉温由室温快速升至 850 °C,保持温度恒定;调节流量计向水平炉内的石英管中持续通入 Ar 气,流量控制在 180–200 cm³·min⁻¹ 的范围内,然后将瓷舟放入石英管的中部,整个热沉积过程约 20 min,从石英管中取出基片在空气中冷却至室温,在硅基片上获得的白色沉积物即为产物.

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-RB, Cu K_α, λ=0.154178 nm, Japan)、扫描电子显微镜(SEM, Cambridge S-360, UK)、X 射线能谱分析(EDS)、高分辨透射电镜(HRTEM, JEOL-2010, Japan)及选区电子衍射(SAED)对沉积产物的形貌、组成和结构进行了表征.利用 HITACHI F-4500 型荧光光谱仪测试所得样品的光致发光性能,以氙灯为激发光源,激发波长 325 nm,获得了室温下的光致发光谱.

2 结果与讨论

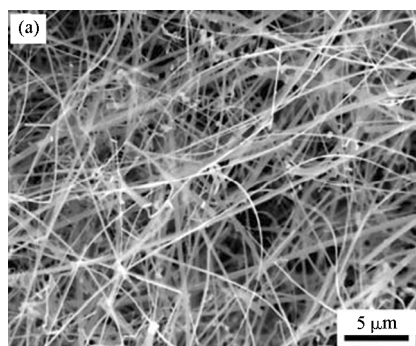


图 2 Sn 掺杂 ZnO 纳米带的 SEM 形貌(a)和单根纳米带的 EDS 图谱(b)
Fig.2 (a) SEM image of Sn-doped ZnO nanobelts obtained on the substrates,
(b) EDS of individual Sn/ZnO nanobelt

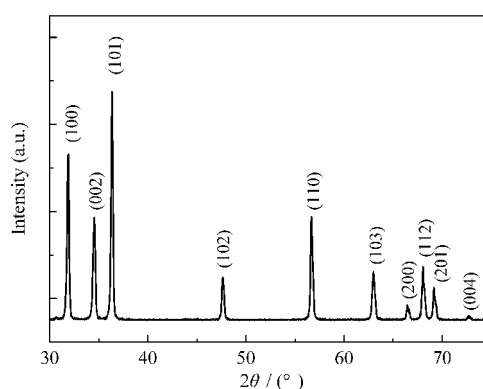
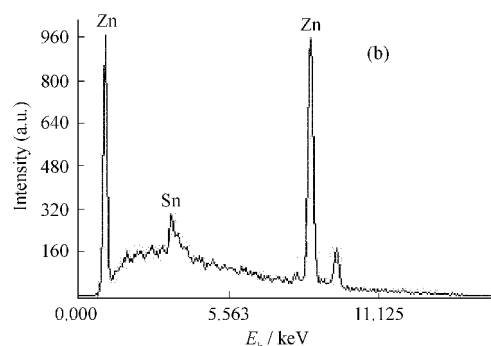


图 1 Sn 掺杂 ZnO 纳米带的 XRD 谱
Fig.1 XRD pattern of Sn-doped ZnO nanobelts

所获产物的 XRD 图谱如图 1 所示.对照标准衍射谱进行标定,所有主要衍射峰与六方纤锌矿结构的氧化锌的衍射图谱相一致(JCPDS 75-576),点阵常数 $a=b=3.242$ nm, $c=5.194$ nm,未发现其他物质的衍射谱峰存在.由 XRD 分析可知,产物中没有生成锡的化合物,表明锡掺杂进入了氧化锌的点阵位置,形成单晶结构,后续的高分辨电镜分析进一步证实了这一结果.图 2(a)是硅基片上所得产物的 SEM 形貌,可以看出在基片上获得了大量的带状纳米结构.纳米带长度几微米到几百微米,宽度几十到几百纳米,厚度小于 100 nm,所得掺锡氧化锌纳米带具有大的宽厚比.能谱分析如图 2(b)所示,EDS 测试结果表明 ZnO 纳米带中 Sn 的含量约为 1.9%.因此,综合 XRD、SEM 和 EDS 结果可知制得产物为锡掺杂氧化锌纳米带.

采用 TEM 对纳米带的结构形态进行了分析,典型的 TEM 图像如图 3 所示,右下角插图显示为单根纳米带的 TEM 形貌,清楚地显示了 Sn/ZnO 纳米带结构的表面形貌和规则的几何形态,带宽度约 40 nm,且尺寸均匀,表面平整光滑.为了深入了解掺杂



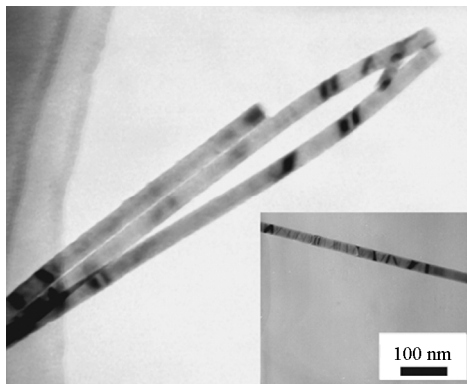


图3 Sn 掺杂 ZnO 纳米带的透射电镜形貌
Fig.3 Typical TEM images of Sn-doped ZnO nanobelts

Inset shows one individual nanobelt.

氧化锌纳米带的结构,对单根纳米带进行了高分辨电子显微分析.图4给出了具有四边形截面的单根掺杂纳米带(图3右下角插图所示)的HRTEM形貌及SAED谱.从图4右上角插入的选区电子衍射谱可知掺杂氧化锌纳米带为单晶结构,生长方向为[0001].高分辨图像中纳米带清晰的点阵条纹表明,表面原子排列整齐,相邻原子点阵平面间距离为0.26 nm,与纤锌矿结构氧化锌(0001)晶面间距相一致.高分辨图像显示没有生成锡的化合物,表明锡掺杂进入了氧化锌的点阵位置,替代锌原子的位置,形成单晶纤锌矿结构,并沿[0001]方向生长.

已报道的氧化锌纳米结构可能的生长机理主要包括气-液-固(VLS)^[22]和气-固(VS)^[1]机制,在VLS生长过程中,纳米结构顶端会存在金属或合金等催化剂颗粒,采用金作为催化剂制备掺杂氧化锌纳米结构,金与锌或掺杂物质在合成温度下首先形成小的合金液滴,当达到过饱和态时析出固相,同时掺杂原子取代锌原子,最终生长成为长的掺杂氧化锌纳米结构^[16,18],合金液滴影响产物形态.本实验制备过程中未使用任何催化剂,所制备掺杂纳米带端部及表面也没有观察到合金颗粒,因此与催化剂辅助生长掺杂ZnO纳米结构的VLS机理不同,Sn/ZnO纳米带的生长初步认为遵循VS机理.实验过程中,碳粉还原氧化锌和氧化亚锡而释放出锌蒸汽和锡蒸汽,在合成温度条件下扩散迁移,遇到作为衬底的硅基片与石英管内少量的O₂气反应生成ZnO,固化沉积,同时Sn原子取代ZnO中的Zn原子实现掺杂,随着反应沉积过程的不断进行,在较高的温度和过饱和度条件下得到掺杂纳米带结构.相同气氛条件下,降低反应室的温度,由于Sn蒸汽压的降低,锡

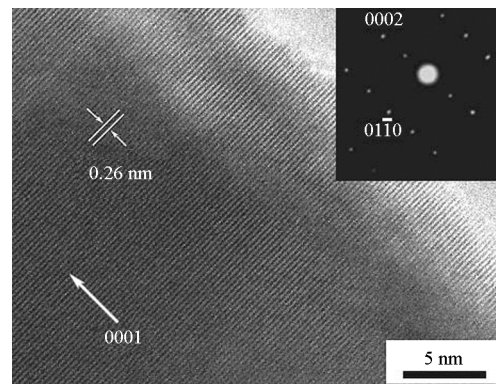


图4 单根 Sn 掺杂 ZnO 纳米带的高分辨电镜图片
Fig.4 HRTEM image recorded from an individual Sn-doped ZnO nanobelt

The inset is the corresponding SAED pattern of the nanobelt.

的掺杂浓度极小,未得到Sn/ZnO纳米带.锡掺杂氧化锌纳米带的生长机理及引入的锡元素对其生长的影响还有待进一步探讨和研究.

在室温下测试了Sn/ZnO纳米带的光致发光谱(PL),采用的光激发波长为325 nm,如图5所示.从谱图中可以看出,锡掺杂氧化锌纳米带存在强的绿光发射谱峰和较弱的紫外发射谱峰两个发射峰,光致发光谱峰峰位中心分别处于494.8 nm和398.4 nm,图5左上角插图对应纳米带的紫外发光谱峰.近紫外发射峰起源于宽带隙(3.37 eV)氧化锌的近带边激子跃迁,ZnO作为直接宽带隙半导体氧化物,激子结合能较高(60 meV),因而可以在室温下观察到紫外发射的现象.绿光发射通常涉及深能级或俘获态发射,对于氧化锌绿光发射机制,一般认为与氧化锌纳米结构材料中的缺陷相关,包括空位,间隙原子等.Vanheusden等^[23]指出绿光发射谱峰与氧化锌中单个离子化的氧空位相关,光激发产生的空穴与

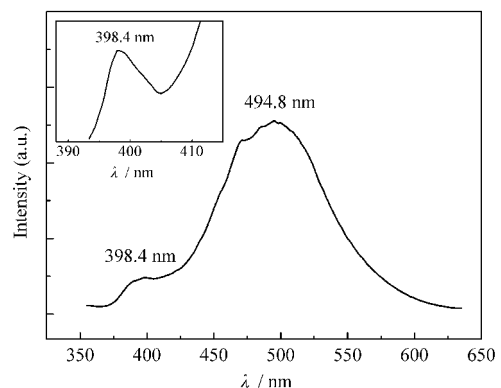


图5 Sn/ZnO 纳米带的室温光致发光谱

Fig.5 Room temperature PL spectrum of the Sn-doped ZnO nanobelts

The inset is an enlarged image of UV emission band.

占据氧空位的电子相复合产生绿光发射, 单个离子化的氧空位存在越多, 绿光发射强度越大. 由于纳米带中离子化氧空位的浓度与绿光发射强度紧密相关, Sn/ZnO 纳米带具有较强的绿光发射峰, 可以推测所制备的掺杂氧化锌纳米带中含有数量较多的氧空位. 本实验是在高温下进行, 采用碳还原氧化物的工艺, 容易导致氧空位的产生. 掺杂元素 Sn 作为二价离子施主杂质对纯氧化锌本征能隙 E_g 产生影响, 增加体系的载流子浓度, 还可在纳米带中引入锌空位缺陷. 同时由于 Sn 和 Zn 离子半径的不同 ($r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.069 \text{ nm}$, $r_{\text{Zn}^{2+}} = 0.074 \text{ nm}$) 而导致的晶格畸变以及存在 Sn 元素作为发光中心都可导致纳米带 PL 谱的改变, 使得 Sn/ZnO 纳米带光致发光谱在 398.4 nm 处出现相对较弱的紫外发射峰, 494.8 nm 处出现强的绿光发射谱, 且谱带宽度明显增大. 同时, 在 PL 谱中绿光发射峰位附近存在一个小的次级峰, 其产生原因可能是掺杂导致间隙原子、缔合中心等缺陷作为发光中心, 也可能是纳米带尺寸的差异. 对掺杂 ZnO 纳米带光学性能的研究有助于调节 ZnO 纳米带的光学性能, 对于氧化锌纳米尺度光电子器件的应用具有重要意义.

3 结 论

采用硅基片为衬底, 在无催化剂的条件下, 通过热蒸发 ZnO、SnO 和 C 粉的混合物, 制备出大量的具有规则几何形态的掺锡氧化锌纳米带, 纳米带中 Sn 含量约为 1.9%. 透射电镜研究表明纳米带为单晶纤锌矿结构, 生长方向为 [0001]. 室温下测试掺杂氧化锌纳米带的光致发光谱, 结果表明紫外发射谱峰位于 398.4 nm 处, 绿光发射峰位于 494.8 nm 处, 实验使用的工艺条件以及具有较小离子半径、较大电荷密度锡元素的掺入, 导致纳米带中产生较多的缺陷如锌空位、氧空位及间隙原子等, 从而使得紫外发光峰减弱, 绿光发射谱峰增强, 半高宽明显增大. 掺杂元素 Sn 及掺杂量对氧化锌纳米带性能的影响有待于进一步研究, 这对于促进 ZnO 一维纳米材料在微纳米尺度功能器件方面的应用具有重要的意义.

References

- Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L. *Science*, **2001**, **291**: 1947
- Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. *Science*, **2001**, **292**: 1897
- Dai, Y.; Zhang, Y.; Li, Q. K.; Nan, C. W. *Chemical Physics Letters*, **2002**, **358**: 83
- Lyu, S. C.; Zhang, Y.; Ruh, H.; Lee, H. J.; Shim, H. W.; Suh, E. K.; Lee, C. J. *Chemical Physics Letters*, **2002**, **363**: 134
- Dai, Y.; Zhang, Y.; Bai, Y. Q.; Wang, Z. L. *Chemical Physics Letters*, **2003**, **375**: 96
- Wen, J. G.; Lao, J. Y.; Wang, D. Z.; Kyaw, T. M.; Foo, Y. L.; Ren, Z. F. *Chemical Physics Letters*, **2003**, **372**: 717
- Lee, J. S.; Kang, M.; Kim, S.; Lee, M. S.; Lee, Y. K. *Journal of Crystal Growth*, **2003**, **249**: 202
- Geng, C.; Jiang, Y.; Yao, Y.; Meng, X.; Zapfen, J. A.; Lee, C. S.; Lifshitz, Y.; Lee, S. T. *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, **14**: 589
- Huang, Y. H.; Zhang, Y.; He, J.; Dai, Y.; Gu, Y. S.; Ji, Z.; Zhou, C. *Ceramics International*, **2006**, **32**: 561
- Zhang, X. Y.; Dai, J. Y.; Ong, H. C.; Wang, N.; Chan, H. L. W.; Choy, C. L. *Chemical Physics Letters*, **2004**, **393**: 17
- Liu, J.; Zhang, Y.; Qi, J. J.; He, J.; Huang, Y. H.; Zhang, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**: 38 [刘娟, 张跃, 齐俊杰, 贺建, 黄运华, 张晓梅. 物理化学学报, **2006**, **22**: 38]
- He, J.; Huang, Y. H.; Zhang, Y.; Gu, Y. S.; Ji, Z.; Zhou, C. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**: 637 [贺建, 黄运华, 张跃, 顾有松, 纪箴, 周成. 物理化学学报, **2005**, **21**: 637]
- Wang, Z. L. *Materialstoday*, **2004**, **6**: 27
- Lee, W.; Jeong, M. C.; Myoung, J. M. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, **85**: 6167
- Jung, S. W.; Park, W. I.; Yi, G. C.; Kim, M. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**: 1358
- Seu, Y. L.; Pang, L.; Chia, Y. L.; Tseung, Y. T.; Chorng, J. H. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2004**, **37**: 2274
- Zhang, X. M.; Zhang, Y.; Gu, Y. S.; Qi, J. J.; Huang, Y. H.; Liu, J. *Chinese Science Bulletin*, **2006**, **51**: 490
- Jie, J. S.; Wang, G. Z.; Han, X. H.; Yu, Q. X.; Liao, Y.; Li, G. P.; Hou, J. G. *Chemical Physics Letters*, **2004**, **387**: 466
- Yan, M.; Zhang, H. T.; Widjaja, E. J.; Chang, R. P. H. *J. Appl. Phys.*, **2003**, **94**: 5240
- Mendoza, G. A.; Trejo, C. C.; Lee, J.; Bhattacharyya, D. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **99**: 014306
- Seung, Y. B.; Chan, W. N. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 2526
- Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Appl. Phys. Lett.*, **1964**, **4**: 89
- Vanheusden, K.; Warren, W. L.; Seager, C. H.; Tallant, D. R.; Voigt, J. A.; Gnade, B. E. *J. Appl. Phys.*, **1996**, **79**: 7983