

# 掺铟氧化锌纳米阵列的制备、 结构及性质研究\*

李会峰<sup>1)</sup> 黄运华<sup>2)</sup> 张 跃<sup>1)†</sup> 高祥熙<sup>2)</sup> 赵 婧<sup>2)</sup> 王 建<sup>1)</sup>

1) 北京科技大学新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

2) 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

(2008 年 7 月 14 日收到, 2008 年 10 月 20 日收到修改稿)

通过碳热辅助化学气相沉积法, 用 Au 做催化剂在 850℃ 下制备了铟掺杂的氧化锌 (In/ZnO) 纳米阵列. 纳米棒的尺寸均匀, 表面光滑, 直径约为 400 nm, 长为 2—3 μm. 能量色散谱和 X 射线光电子能谱分析表明, 六棱柱状的纳米阵列中成功地进行了 In 的掺杂, 含量约为 0.8%. 室温光致发光谱显示掺杂后的紫外发射峰位有红移, 峰的半高宽变大, 没有观察到绿光发射峰位. 拉曼光谱显示出 ZnO 的峰位有不同程度的偏移, 并且有新的峰位出现, 这表明 In 的掺杂有效地取代了部分 Zn 的晶格.

关键词: In 掺杂, ZnO, 纳米阵列, 光致发光

PACC: 7280E, 6140M, 6170R, 7840G

## 1. 引 言

一维氧化锌 (ZnO) 纳米材料在功能材料领域得到了广泛的研究, 并取得了一定的成果, 有望应用于蓝光发射二极管、场效应管、传感器、声电装置及探测器等<sup>[1]</sup>. 但是由于纯 ZnO 的载流子浓度低以致其电阻很高, 使得制作的器件存在灵敏度较低、稳定性差、响应速度慢等问题. 通过对 ZnO 的生长、掺杂和组装的进一步控制, 能有效改善其电学、光学和磁学性能, 可广泛应用于紫外光发射、变阻器、透明高功率电子设备、声表面波器件、压电转换器和传感器等<sup>[2]</sup>.

元素的掺杂, 一方面可以改变 ZnO 一维纳米结构的形貌, 另一方面也可以实现 ZnO 半导体中有目的的掺杂, 从而改变 ZnO 的光电性能. 对于纳米尺度的材料而言, 掺杂对其性能的影响比块体材料更为显著. 通过对一维 ZnO 纳米材料进行掺杂改性, 充分发挥其形貌、能级和功能特性的综合效应, 可以较好地满足场发射显示器件<sup>[3]</sup>和气敏传感器<sup>[4]</sup>及发光材料<sup>[5]</sup>等方面的使用要求. In 掺杂的 ZnO 具有高

的电子传导性、独特的热稳定性、好的化学稳定性和优良的发光性质<sup>[6]</sup>, 所以引起了人们的广泛兴趣. 齐俊杰等<sup>[6]</sup>利用 In 的掺杂, 制备出了 In/ZnO 的六方纳米盘, 这在 ZnO 的众多形貌中较为少见, 对应用于纳米尺度激光器、传感器等纳米光电子器件<sup>[7]</sup>有十分重要的理论价值. Seung 等<sup>[8]</sup>利用热蒸发法制备出了不同含量的 In/ZnO 的纳米线, 平均直径为 70 nm, 长度可达 10 μm 之多, 具有高的长径比. Jie 等<sup>[9]</sup>同样也用热蒸发法制备出了高质量的 In/ZnO 的纳米带.

本文通过热蒸发 Zn, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 C 粉的混合物, 用 Au 做催化剂制备出 In 掺杂的 ZnO (In/ZnO) 六棱柱状纳米阵列, 探讨了纳米阵列的结构、生长机理和光学性质.

## 2. 实验方法

In/ZnO 纳米阵列按以下过程制备: 氧化铝瓷舟底部放置 1—3 mm 厚的 Zn 粉 (纯度高于 99.9%), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉 (纯度高于 99.9%) 和 C 粉的混合物, 其摩

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2007CB936201) 科技部国际重大合作与交流项目 (批准号: 50620120439, 2006DFB51000) 国家自然科学基金 (批准号: 50772011) 和教育部新世纪优秀人才支持计划 (NCET-07-0066) 资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yuezhang@ustb.edu.cn

尔比按  $n(\text{Zn}):n(\text{In}):n(\text{C})=8:1:4$  的比例. 事先在 Si 基片上镀有 10—20 nm 厚的 Au 作为催化剂, 镀有 Au 面的硅基片面朝下扣在瓷舟上, 混合物粉末表面距硅基片间的垂直距离约为 5—8 mm. 然后将瓷舟放入已升温至 850℃ 的管式炉的石英管 ( $\phi=30$  mm) 中, 恒定流速为  $250\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  的氩气和  $15\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  的氧气混合气流下, 在石英管中保温 20 min. 这一过程完成之后取出瓷舟, 可以观察硅基片表面有一层松软的淡黄色沉积物.

通过 SUPRA-55 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和 Rigaku DMAX-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对产物进行形貌和结构表征. 利用 X 射线色散谱 (EDS) 和 MICROLAB MK II 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 对产物进行元素分析. 产物的室温光致发光 (PL) 特性由 HITACHI-4500 型 PL 谱仪 (以  $\text{Xe}$  灯为激发光源) 测试, 激发波长为 325 nm. 拉曼性能测试

使用 JY-T64000 型拉曼光谱仪, 光源为 Kr 灯, 波长为 531 nm.

### 3. 结果及讨论

利用热蒸发法制备的 In/ZnO 纳米阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 形貌如图 1 所示. 图 1(a) 是硅基片上所得产物的大面积形貌图, 可以看出在基片上获得了大量的六棱柱状的纳米阵列, 产物形貌均一. 图 1(b) 和 (c) 是产物的高倍 SEM 照片, 可明显看出六棱柱状的纳米阵列长度约为 3—5  $\mu\text{m}$ , 直径约为 400 nm 左右, 纳米棒的底端较顶部略粗, 形成类似塔状的形貌. EDS 分析如图 1(d) 所示, 测试结果表明 ZnO 纳米阵列中 In 的含量约为 0.8%, In 的掺杂量较少, 处在误差范围之内. 为了确定产物中是否真正具有 In 的掺杂, 对其进行 XRD 与 XPS 等分析.

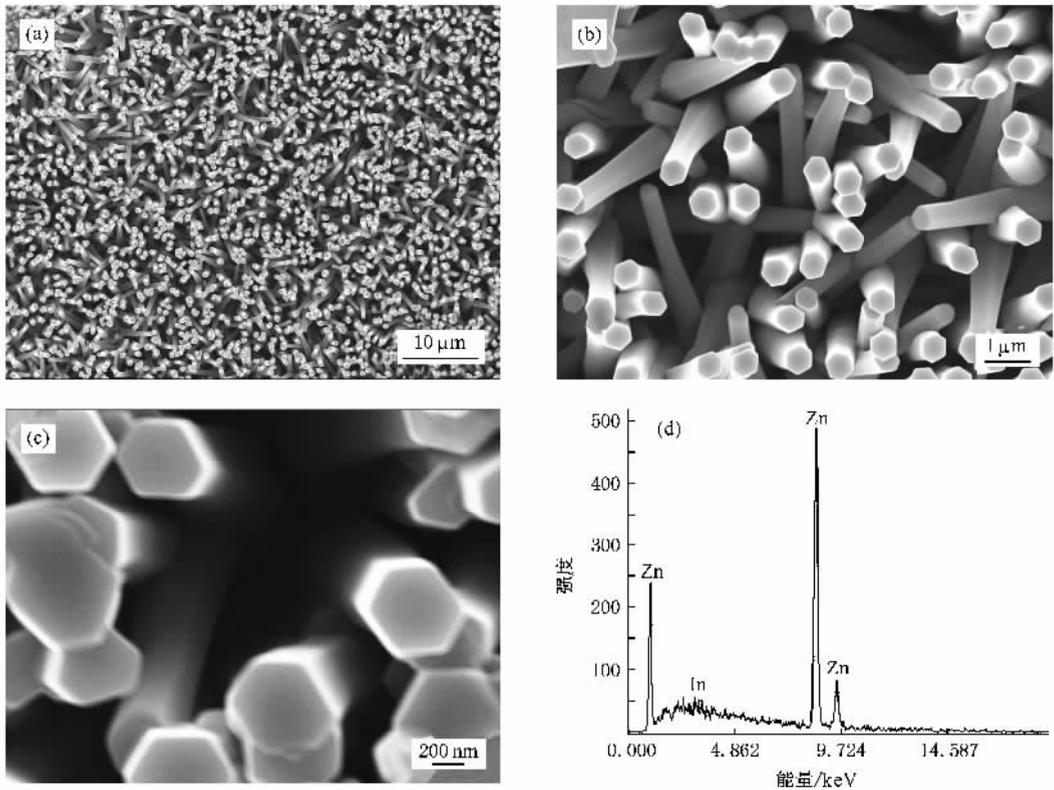


图 1 In/ZnO 纳米阵列的 SEM 形貌和 EDS (a) 为产物的 SEM 照片 (b) 和 (c) 为产物的高倍 SEM 照片 (d) 为 EDS

利用 XRD 对 In/ZnO 纳米阵列进行结构与物相的分析, 进一步确定其结构和相的纯度. 图 2 示出了 In/ZnO 纳米阵列的 XRD 谱. 对照 JCPDS 标准谱图 (No. 36-1451), 晶格参数为  $a=b=3.25$ ,  $c=5.20$ , 空间点阵为  $P63mc$ , 主要的衍射峰对应 ZnO 的晶

面, 产物中没有生成 In 的化合物, 表明 In 掺杂进入了 ZnO 的点阵位置, 形成单晶结构. 通过对其标定可知, 其中 (100) (002) (101) 晶面所对应的峰发生了相对的偏移 (如图 2 内插图所示), 这是由于 In 的掺杂取代了 Zn 的位置, 使晶格间距发生了变化, 导

致其峰值的偏移. 其中没有发现  $\text{In}_2\text{O}_3$  的峰, 说明在样品中成功地进行了  $\text{In}$  的掺杂.

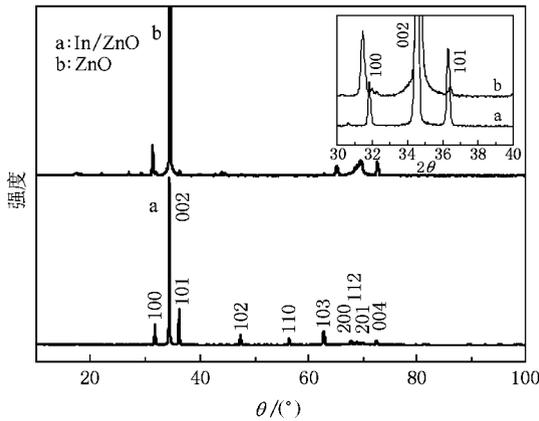


图 2  $\text{In}/\text{ZnO}$  纳米阵列的 XRD 谱 内插图为局部放大

图 3 是  $\text{In}/\text{ZnO}$  纳米阵列在 0—1200 eV 范围内获得的 XPS 谱. 从图 3 可以看出 除了  $\text{In}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{C}$  元素可以认为是真空腔中泵油和样品处理过程中引入的杂质 这四种元素外, 没有其他元素. 在 447 和 455 eV 处对应出现了电子态为  $\text{In } 3d_{5/2}$  和  $\text{In } 3d_{3/2}$  的  $\text{In}$  元素 (见图 3 插图), 说明  $\text{In}$  取代  $\text{ZnO}$  晶格中的  $\text{Zn}$  原子, 进行了掺杂改性. 两峰之间的结合能差为 8 eV, 这符合它们的标准差值 (7.54 eV)<sup>[10]</sup>.

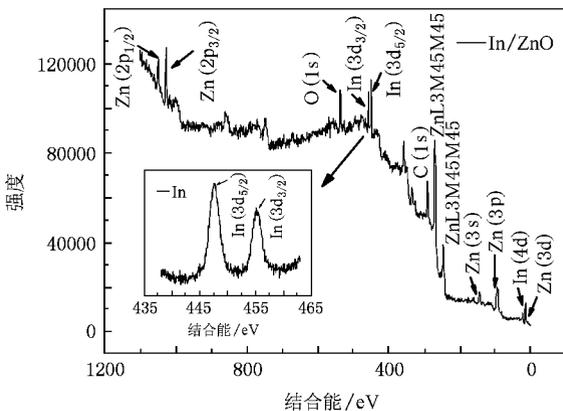


图 3  $\text{In}/\text{ZnO}$  的 XPS 谱 内插图为  $\text{In}$  的特征谱

图 4 为  $\text{In}/\text{ZnO}$  纳米阵列的室温 PL 谱, 激发光源波长为 325 nm. 从图 4 可以看到, 掺杂后  $\text{ZnO}$  的 PL 谱有着明显的不同. 纯  $\text{ZnO}$  紫外发射峰的峰位一般为 380 nm, 绿光发射峰的峰位为 520 nm, 掺杂后的  $\text{In}/\text{ZnO}$  纳米阵列紫外发射峰的峰位变为 410 nm, 相比  $\text{ZnO}$  峰的峰位有明显的红移, 同时半高宽 (FWHM) 变大, 没有观察到绿光发射峰.

一般认为 380 nm 的近紫外峰来源于带边激子跃迁, 由于  $\text{ZnO}$  的激子束缚能 (60 meV) 较高, 因而在室温下观察到其激子发射<sup>[11,12]</sup>. 依据半导体-金属过渡理论, 杂质含量低于 Mott 临界密度, 能隙  $E_g$  增大, 超过 Mott 临界密度, 杂质掺入半导体则会导致能隙  $E_g$  骤减. Seung 等<sup>[8]</sup> 合成了  $\text{In}/\text{ZnO}$  纳米线, Jie 等<sup>[9]</sup> 合成了  $\text{In}/\text{ZnO}$  纳米带, 掺杂后 PL 谱发生明显“红移”, 即重掺杂使得能隙减小. 本文结果与前人相一致, 说明掺杂造成了  $\text{ZnO}$  能隙的减小. Vanheusden 等<sup>[13]</sup> 认为  $\text{ZnO}$  绿光发射是由于存在单个离子化的氧空位, 而占据氧空位的电子与光生空穴复合产生了光发射. 发光强度与  $\text{ZnO}$  中单离子氧空位数直接相关, 空位越多, 发光越强. 本实验掺杂  $\text{In}/\text{ZnO}$  纳米阵列绿光发射峰消失, 也是氧空位的浓度减少引起.

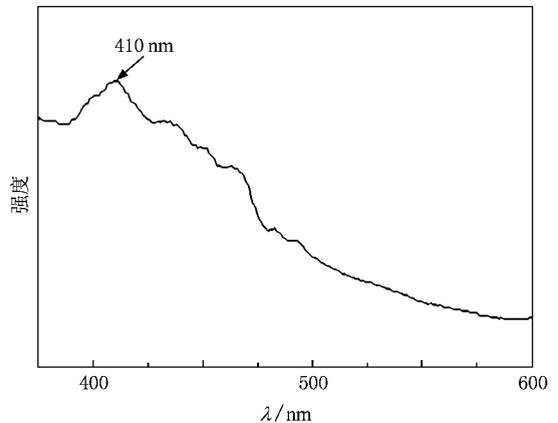


图 4  $\text{In}/\text{ZnO}$  的 PL 谱

图 5 给出了  $\text{In}/\text{ZnO}$  的拉曼谱. 从图 5 可以看出, 在 98.63, 124.05, 330.46, 437.54, 583.27, 1152.63 nm 处都有较强的峰. 由  $\text{ZnO}$  的拉曼谱<sup>[14]</sup> 可以知道, 一般的纯  $\text{ZnO}$  拉曼光谱在 99 ( $E_2^{\text{low}}$ ), 333 ( $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ ), 380 ( $A_1(\text{TO})$ ), 438 ( $E_2^{\text{high}}$ ), 590 ( $E_1(\text{LO})$ ), 1158 nm ( $2A_1(\text{LO})$ ),  $2E_1(\text{LO})$ ;  $2\text{LO}$ ) 处有较强的峰位. 对比图 5 发现, 除 124.05 处的峰是新出现以外, 其余所有的峰位都和原  $\text{ZnO}$  符合, 但较纯  $\text{ZnO}$  的峰略有偏移, 说明  $\text{In}$  的掺杂导致了主峰的偏移. 在图 5 出现 124.05 nm 的新峰, 是由于样品中  $\text{In}$  的掺杂所导致<sup>[15]</sup>.

$\text{In}/\text{ZnO}$  的生长机理遵循典型的气-液-固 (VLS) 理论<sup>[16,17]</sup>. 在纳米材料的生长过程中, 反应物和催化剂形成合金液滴 (或者称为催化过程, 催化可以是外加催化剂的作用, 也可以是自催化作用), 合金液滴

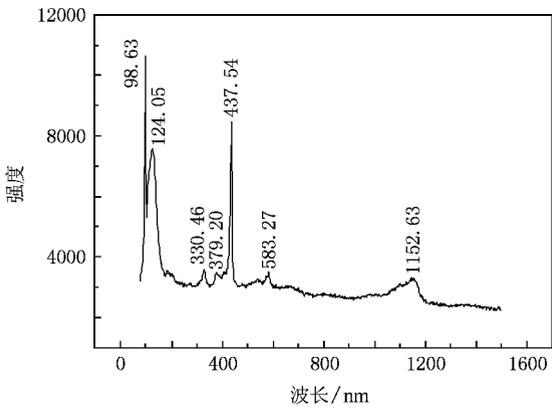


图5 In/ZnO的拉曼谱

与反应物存在有一个固-液界面,它的存在将会对晶体各项异性的生长产生促进作用,可使材料在某一个方向择优生长,而其他方向的生长受到抑制,从而得到纳米材料.存在于纳米材料顶端的凝固的球状颗粒通常被认为是纳米材料 VLS 生长机理的证据.虽然在产物的 SEM 形貌图中我们没有观察到纳米棒的顶端有 Au 颗粒的存在,但预先喷镀的 10—

20 nm厚的这层催化剂在实验过程中有着不可替代的作用.实验也显示,若事先未预制 Au 层,则不能形成纳米棒阵列.实验过程中,C 粉还原  $\text{In}_2\text{O}_3$  释放出 In 蒸汽,在合成温度的条件下扩散迁移并与 Zn 蒸汽以及催化剂 Au 形成合金的小液滴,在 Si 基片的衬底与石英管内少量的  $\text{O}_2$  反应生成 ZnO 后固化沉积,同时 In 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棒状的阵列结构.

## 4. 结 论

通过热蒸发 Zn,  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 C 粉混合物,在 Au 做催化剂的条件下制备出六棱柱状 In/ZnO 纳米阵列. XRD, EDS 和 XPS 表征显示, In 成功地掺入 ZnO 晶格中,取代了 Zn 原子的位置,且无杂质相生成. PL 谱和拉曼光谱表明, In 的掺杂导致 ZnO 的紫光发射峰峰位产生了明显的红移,并且 FWHM 增大.由于氧空位的浓度减少,绿光发射峰消失.

- [1] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [2] Huang Y H, Zhang Y, Bai X D, He J, Liu J, Zhang X M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1491 (in Chinese)[黄运华、张跃、白雪冬、贺建、刘娟、张晓梅 2006 物理学报 **55** 1491]
- [3] Ni S L, Chang Y Q, Long Y, Ye R C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5409 (in Chinese)[倪赛力、常永勤、龙毅、叶荣昌 2006 物理学报 **55** 5409]
- [4] Wan Q, Li H Q, Chen Y J, Wang T H 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3085
- [5] Wang Y X, Zhang Q F, Sun H, Chang Y L, Wu J L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1141 (in Chinese)[王艳新、张琦锋、孙晖、常艳玲、吴锦雷 2008 物理学报 **57** 1141]
- [6] Qi J J, Zhang Y, Huang Y H, Liao Q L, Liu J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 252115
- [7] Li F, Ding Y, Gao P X, Xin X Q, Wang Z L 2004 *Angew Chemie* **116** 5350
- [8] Seung Y B, Hyun C C, Chan W N, Jeunghye P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 033102
- [9] Jie J S, Wang G Z, Han X H, Yu Q X, Liao Y, Li G P, Hou J G 2004 *Chem. Phys. Lett.* **387** 466
- [10] Seung Y B, Chan W N, Ja H K, Jeunghye P 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 2526
- [11] Kong Y C, Yu D P, Zhang B, Fang W, Feng S Q 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 407
- [12] Park W I, Jun Y H, Jung S W, Yi G Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 964
- [13] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A, Gnade B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [14] Ramon C, Esther A L, Jordi I, Luis A 2007 *Phys. Rev. B* **75** 165202
- [15] Chen Y W, Liu Y C, Lu S X, Xu C S, Shao C L, Wang C, Zhang J Y, Lu Y M, Shen D Z, Fan X W 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 134701
- [16] Wang Y W, Zhang L D, Wang G Z, Peng X S, Chu Z Q, Liang C H 2002 *J. Cryst. Growth* **234** 171
- [17] Bai Z G, Yu D P, Zhang H Z, Ding Y, Wang Y P, Gai X Z, Hang Q L, Xiong G C, Feng S Q 1999 *Chem. Phys. Lett.* **303** 311



# Fabrication and characterization of In-doped zinc oxide nanoarrays<sup>\*</sup>

Li Hui-Feng<sup>1)</sup> Huang Yun-Hua<sup>2)</sup> Zhang Yue<sup>1,2)†</sup> Gao Xiang-Xi<sup>2)</sup> Zhao Jing<sup>2)</sup> Wang Jian<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

<sup>2)</sup> *Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

( Received 14 July 2008 ; revised manuscript received 20 October 2008 )

## Abstract

In-doped ZnO nanoarrays were successfully synthesized by the carbon thermal reduction deposition process, at 850°C using Au catalyst. The length of legs of T-ZnO nanorods is 2—3  $\mu\text{m}$  and the diameter is  $\sim 400$  nm, dimensionally uniform and the surface smooth. Energy dispersive spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy investigations show that the In content of nanorods reaches about 0.8%. Room temperature photoluminescence spectra of the nanoarrays shows that the ultraviolet emission peak red-shifts and becomes broader after doping. Raman scattering study shows that ZnO peaks have different shift, and a new peak appears, which proved a part of In atoms replacing Zn in the crystal lattice.

**Keywords :** In-doped ZnO, nanoarrays, photoluminescence, Raman

**PACC :** 7280E, 6140M, 6170R, 7840G

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2007CB936201 ), the Funds for International Cooperation and Exchange of the Ministry of Science and Technology of China ( Grant Nos. 50620120439, 2006DFB51000 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50772011 ) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education, China ( Grant No. NCET-07-0066 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : yuezhang@ustb.edu.cn