Al 和 Sb 共掺对 ZnO 有序阵列薄膜的结构和光学性能的影响*

钟文武[1)] 刘发民[1)†] 蔡鲁刚[1)] 丁 芃[1)] 柳学全[2)] 李 一[2)]

1)(北京航空航天大学物理科学与核能工程学院,微纳测控与低维物理教育部重点实验室,北京 100191)

2)(钢铁研究总院,北京 100081)

(2010 年 12 月 24 日收到;2011 年 2 月 17 日收到修改稿)

采用水热合成法在预先生长的 ZnO 种子层的玻璃衬底上制备出 Al 和 Sb 共掺 ZnO 纳米棒有序阵列薄膜. 通过 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜和选区电子衍射分析表明:所制备的薄膜由垂直于 ZnO 种子层的纳米棒组成,呈单晶六角纤锌矿 ZnO 结构,且沿[001]方向择优生长,纳米棒的平均直径和长度分别为 27.8 nm 和 1.02 μm. Al 和 Sb 共掺 ZnO 纳米棒有序阵列薄膜的拉曼散射分析表明:相对于未掺杂 ZnO 薄膜的拉曼振动峰(580 cm^{-1}),Al 和 Sb 共掺 ZnO 阵列薄膜的 E_1 (LO)振动模式存在拉曼位移. 当 Al 和 Sb 的掺杂量为 3.0at%,4.0at%,5.0at%,6.0at% 时,Al 和 Sb 共掺 ZnO 阵列薄膜的拉曼振动峰的位移量分别为 3,10,14,12 cm^{-1}. E_1 (LO) 振动模式位移是由 Al 和 Sb 掺杂 ZnO 产生的缺陷引起的. 室温光致发光结果表明:掺杂 Al 和 Sb 后,ZnO 薄膜在 545 nm 处的发光强度减小,在 414 nm 处的发光强度增加. 这是由于掺杂 Al 和 Sb 后,ZnO 薄膜中 Zn_i 缺陷增加,O_i 缺陷减少引起的.

关键词: Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜,纳米棒有序阵列,结构表征,拉曼散射

PACS: 81.07.-b, 81.05.Dz

1. 引 言

氧化锌(ZnO)是一种六角纤锌矿结构的宽禁带直接带隙半导体材料,室温下禁带宽度约为 3.37 eV[1,2],在光电子材料中具有广泛的应用[3]. 此外,ZnO 具有良好的化学稳定性、无毒、原料丰富、价格低廉等优点,从而使 ZnO 成为一种具有发展潜力的短波长发光材料[4]. 然而,纯 ZnO 的光电性能不能满足高性能半导体器件的使用要求[5],因而引起掺杂改性 ZnO 成为近年来的研究热点之一. 例如 Yamamoto[6]通过理论研究认为:一定量的施主与受主元素共掺 ZnO 能显著增加离子电荷分布的稳定性,且降低其受主结合能,因而提高了其光电特性. Sui 等人[7]通过 B 与 N 共掺提高了 ZnO 薄膜的光电性能. 进一步通过纳米制备技术可使掺杂 ZnO 的光电性能得到很大的提高,因此准一维纳米 ZnO 及纳米棒 ZnO 薄膜已成为制备光电子器件的候选材料之一[8]. 目前制备纳米棒 ZnO 薄膜的方法比较多,主要包括脉冲激光烧蚀[9]、化学气相沉积[10]、水热合成等[11]. 水热合成方法因具有设备成本低、制备温度低以及易于实现产业化而受到研究者的广泛关注[12]. 但是用水热法制备 ZnO 薄膜结晶性较差[8],因此通过生长种子层来提高纳米棒的结晶性能. 目前人们对 ZnO 纳米结构已有许多相关报道,但是用水热合成 Al 和 Sb 共掺纳米棒 ZnO 有序阵列薄膜方面的研究工作还很少报道. 本文通过低温水热合成方法在预先生长 ZnO 种子层的玻璃基底上制备出 Al 和 Sb 共掺 ZnO 纳米棒有序阵列薄膜,并研究了 Al 和 Sb 共掺剂量对薄膜的结构及光学性能的影响.

2. 实 验

本实验采用分析纯的二水醋酸锌[$Zn(CH_3COO)_2\cdot 2H_2O$],硝酸锌[$ZnNO_3\cdot 6H_2O$],乙二

* 国家高技术研究发展计划(批准号:2009AA03C116)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail:fmliu@buaa.edu.cn

©2011 中国物理学会 Chinese Physical Society

醇甲醚($C_3H_8O_2$)，单乙醇胺(C_2H_7NO)，氨水($NH_3\cdot H_2O$)，三氯化铝($AlCl_3$)和三氯化锑($SbCl_3$)为主要原料. 第一步采用溶胶-凝胶法制备 ZnO 种子层. 将一定量的二水醋酸锌在室温下溶于乙二醇甲醚和单乙醇胺的混合溶液，二水醋酸锌在溶液中的浓度为 0.8 mol/L，醋酸锌与单乙醇胺的摩尔比保持 1∶1. 该混合液置于水浴中控温 60 ℃，磁力搅拌 4 h，得到澄清透明、均匀的溶胶，将制得的溶胶静置陈化 24 h，用于薄膜的涂敷. 以洁净的玻璃片为基底，采用匀胶机(KW-4A)旋涂法镀膜，在 200 ℃下烘干，反复多次，增加膜厚. 然后将试样转移至箱式电阻炉中 300 ℃恒温 30 min，接着在 550 ℃恒温退火 2 h，炉内自然冷却至室温，即可得到无掺杂的 ZnO 种子层.

第二步水热生长纳米棒 ZnO 薄膜. 将一定量的氨水滴加到搅拌中的硝酸锌溶液中，使氨水与硝酸锌的摩尔比达到 8∶1，硝酸锌在溶液中的浓度为 0.06 mol/L. 接着将不同量的三氯化铝和三氯化锑添加到上述溶液中，依据 Yamamoto[6] 的共掺理论，使 Al 和 Sb 的摩尔比保持为 1∶2. 然后将生长了 ZnO 种子的样品放入高压反应釜中，并倒入上述溶液，最后将密封好的反应釜放入烘箱中于 70 ℃加热 5 h. 在烘箱中冷却到室温后，将样品取出，并用去离子水冲洗，然后在空气中干燥.

利用荷兰 Panalytical 公司生产的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的结构，所用辐射源为 Cu 靶，波长是 0.154059 nm，工作条件为 40 kV，40 mA. 利用美国 FEI 公司生产的 SIRION 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品表面形貌和膜厚. 采用剥离-分散方法制备了薄膜的透射电镜样品，利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)研究了薄膜的晶体结构. 用 Horiba Jobin Yvon LabRAM Aramis 型激光 Raman 谱仪记录样品的室温 Raman 光谱，激发线是氩离子激光器的 514.5 nm 线，激光功率为 30 mW. 利用荧光分光光度计(F-4500 Fluorescence Spectrophotometer)对样品的光致发光谱(PL)进行测量，激发光波长为 325 nm，光谱的波长范围为 330—800 nm.

3. 结果与讨论

3.1. 结构和形貌表征

图 1 给出相同制备条件下不同 Al 和 Sb 掺杂纳米棒 ZnO 薄膜的 XRD 图谱. 通过查 XRD 标准图谱可知，所有的衍射峰与六角纤锌矿 ZnO (JCPDS 76-0704)相对应. 掺杂后没有出现新的衍射峰，可以认为 Al 和 Sb 的掺杂未导致新相生成. 从图 1 还可以看出，衍射峰位置没有因掺杂发生明显的变化，各样品在 (002)晶面的相对衍射强度与其他晶面相比强，这说明薄膜沿(002)晶面择优生长，结晶良好.

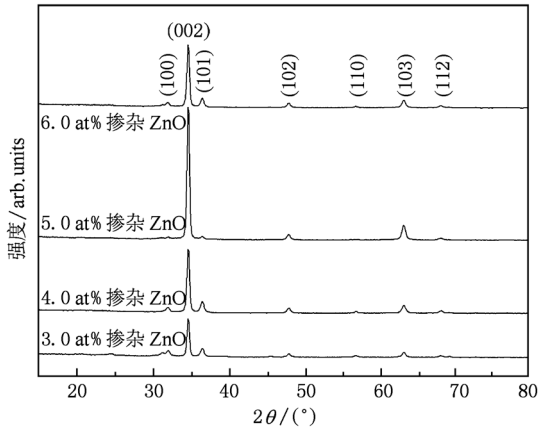

图 1 不同 Al 和 Sb 掺杂纳米棒 ZnO 薄膜的 XRD 图谱

图 2 给出 ZnO 薄膜的 SEM 显微照片，图 2(a)和(b)分别是未掺杂 ZnO 薄膜的截面和表面图，而图 2(c)和(d)分别是 5.0 at% 的 Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜的截面和表面图. 由图 2(a)和(c)可以看到，纳米棒垂直于种子层生长，且呈有序排列；图 2(b)和(d)可以看出，未掺杂的 ZnO 纳米棒顶部呈六角型，掺杂后顶部六角部分被腐蚀掉了，这是由于 Sb 具有强烈的腐蚀性. 由图 2 还可看到，在相同制备条件下，未掺杂 ZnO 薄膜与 5.0 at% 的 Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜的纳米棒直径和长度基本相同，大约为 27.8 nm 和 1.02 μm.

为了进一步研究 Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜的精细结构，采用剥离-分散的方法来制备透射电镜样品. 具体操作步骤如下：首先，用手术刀在 Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜表面轻刮，将薄膜从衬底上剥离，用盛有丙酮溶液的称量瓶收集脱落的薄膜碎片；然后，将浸泡有薄膜碎片的称量瓶放到超声清洗机中超声若干分钟；最后，用微栅捞取被超声分散的薄膜样品碎片. 这种方法的特点是工序少，且能将制备过程对样品结构的破坏降到最低. 图 3(a)，(b)及(c)分别对应于 5.0 at% Al 和 Sb 共掺 ZnO 纳米棒的低分辨 TEM 显微照片、高分辨 TEM 显微照片及

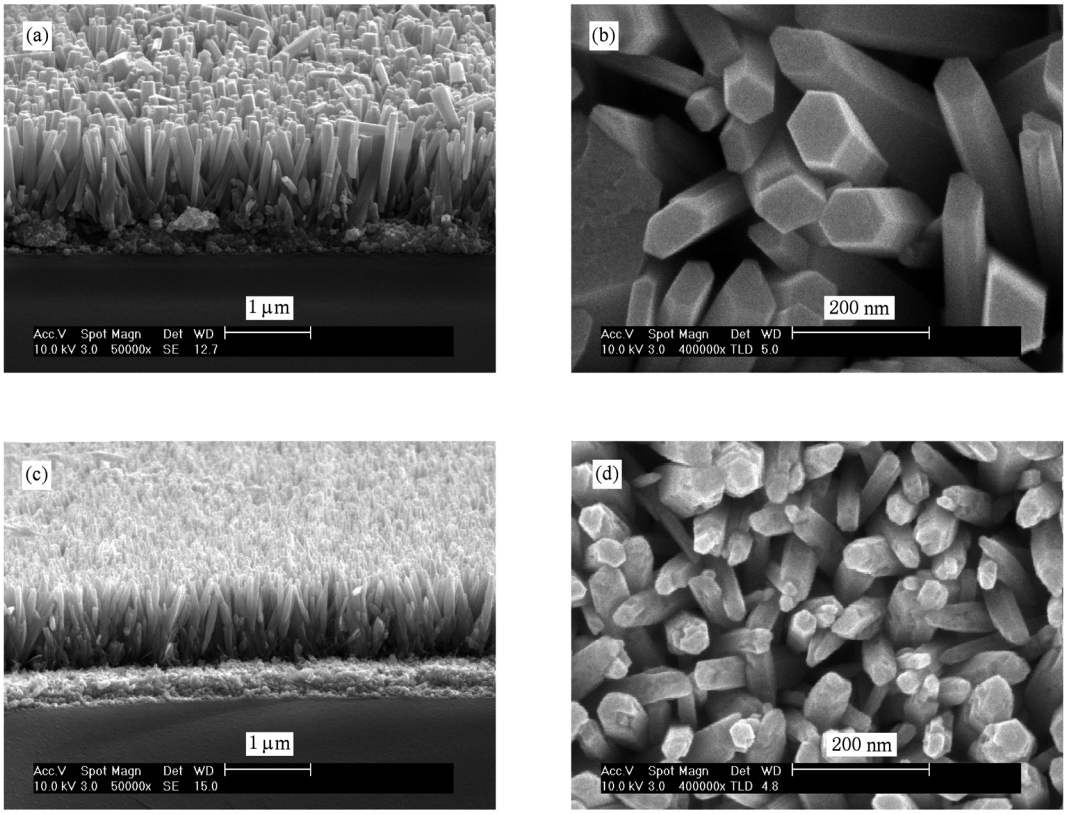

图2 未掺杂以及 Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜的 SEM 图 (a) 纯 ZnO 薄膜的截面图;(b) 纯 ZnO 薄膜的表面图;(c) 5.0 at% Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜的截面图;(d) 5.0 at% Al 和 Sb 共掺 ZnO 薄膜的表面图

选区电子衍射图. 从图3(a)可以看出, 纳米棒为直立状且平行生长, 这与图2的SEM结果是一致的. 从图3(b)和(c)可以看出, 纳米棒ZnO呈单晶且结晶度好. 通过对衍射图和条纹间距的标定可以得出棒状晶为纤锌矿ZnO, 其中0.52 nm与纤锌矿ZnO的(001)晶面对应.

3.2. Raman 分析

由群的理论可知, 纤锌矿ZnO属于C_{6v}空间群[13], 有3种Raman振动模式[14]: A_1, E_1, E_2. 图4(a)为不同Al和Sb共掺量的ZnO阵列薄膜的Raman谱图, 曲线A表示未掺杂ZnO阵列薄膜, 曲线B, C, D, E分别表示3.0 at%, 4.0 at%, 5.0 at%, 6.0 at% Al和Sb掺杂的ZnO阵列薄膜, 其中Al和Sb的摩尔比保持1∶2. 从图4(a)中的曲线A可以看出, 未掺杂ZnO阵列薄膜的Raman振动峰主要有331, 380, 437, 580 cm^{-1}, 分别对应2-E_2(M), A_1(TO), E_2(High), E_1(LO)振动模式, 这是纤锌矿ZnO的特性[15]. 而从图4(a)中的曲线B, C, D, E可以看出, 薄膜主要有两个振动峰, 分别为437和~570 cm^{-1}, 其中435 cm^{-1}左右的振动峰被认为是氧原子振动引起的高频率E_2模式[16]或纤锌矿ZnO的典型非极性模式[17]. 此外, 随着Al和Sb掺杂量的变化, ~570 cm^{-1}处的宽峰相对于纯ZnO发生了一定量的位移, 可以看到3.0 at%, 4.0 at%, 5.0 at%, 6.0 at% Al和Sb共掺ZnO阵列薄膜相对于未掺杂ZnO薄膜的振动峰580 cm^{-1}的位移量分别为3, 10, 14, 12 cm^{-1}. 采用最小二乘法对位移量和Al和Sb掺杂量进行拟合, 得到Raman位移与Al和Sb掺杂量之间的关系式为

$$Y = -6 - 6X + 4.5X^2 - 0.5X^3, \quad (1)$$

其中Y为拉曼位移, X为Al和Sb的掺杂量. 图4(b)为Raman位移与Al和Sb掺杂量的曲线图. 从图4(b)中也可看出, 当Al和Sb掺杂量为5.0 at%, 其位移量接近最大. 位移量越大说明掺杂引起的缺陷越大. Permogorov等人[18]认为在非共振模式中观察到的类似LO现象可能是缺陷引起的; 而Samanta等人[19]认为振动频率的降低可能是不匹配Sb^{3+}离子取代Zn引起的部分晶格软化; 也有学者认为A_1(LO)振动模式的增强是由掺Al引起的[20, 21].

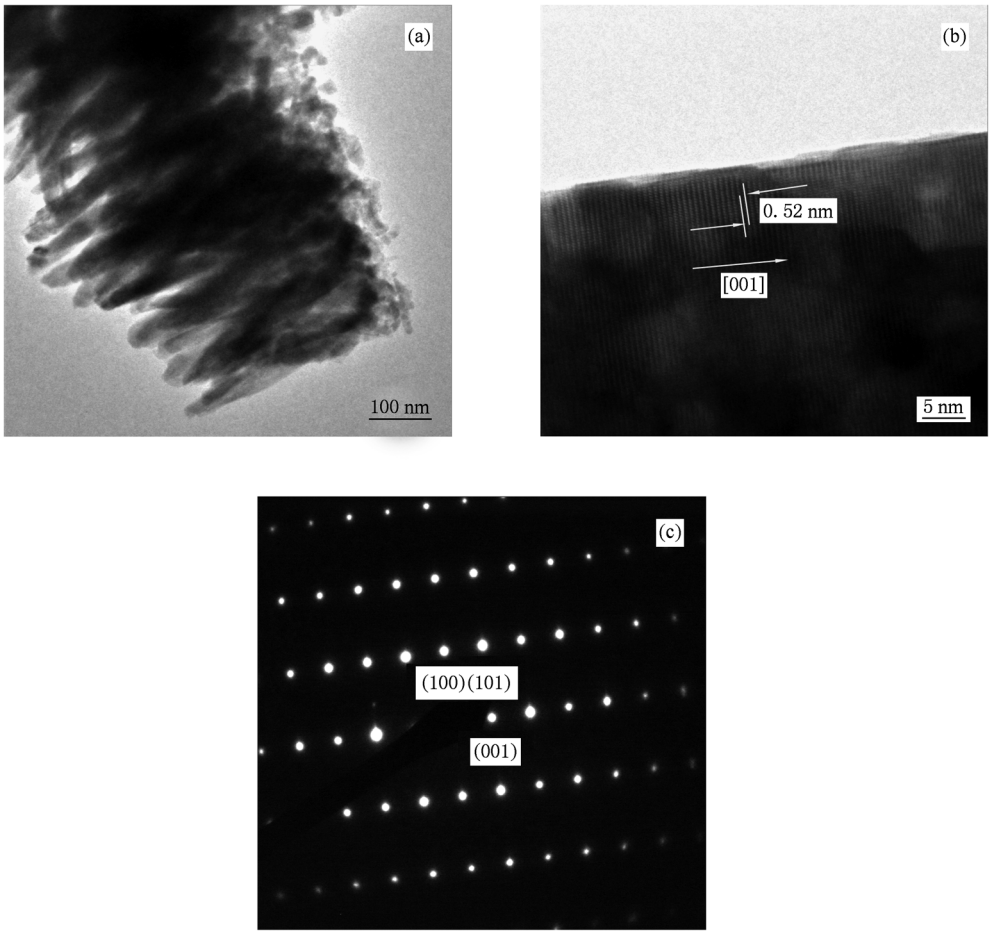

图3 (a) ZnO 纳米棒的低分辨 TEM 显微照片；(b) ZnO 纳米棒的高分辨 TEM 显微照片；(c) ZnO 纳米棒的选区电子衍射图

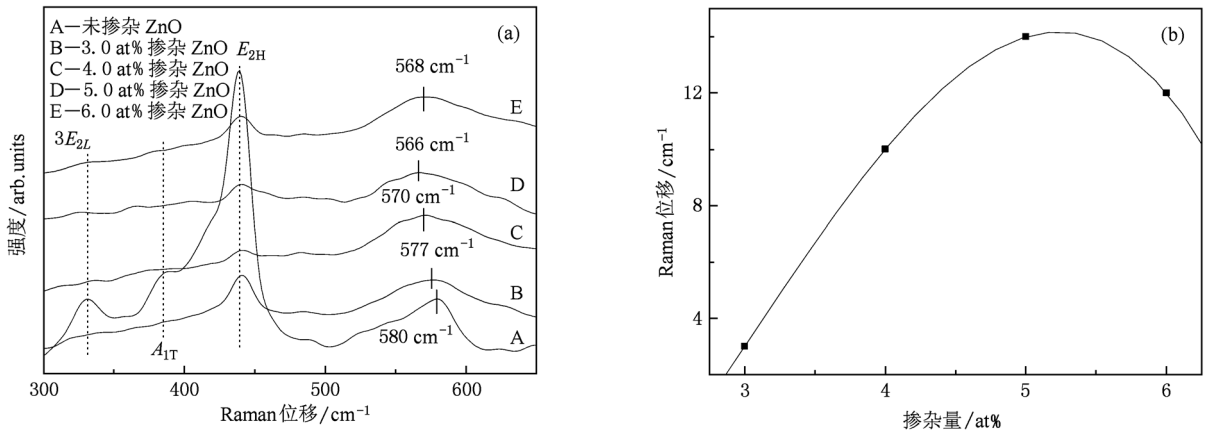

图4 (a) ZnO 纳米棒阵列薄膜的 Raman 谱图，(b) Al 和 Sb 掺杂量与 Raman 位移的拟合图

因此，通过分析实验结果和参考相关报道，作者认为 ZnO 阵列薄膜的 Raman E_1 (LO) 振动模式位移是由 Al 和 Sb 掺杂 ZnO 产生的缺陷引起的.

3.3. 光致发光特性

众所周知，ZnO 纳米颗粒的发光是由光照引起

电子和空穴重新结合引起的, 或者是由内在缺陷引起的[12]. 图 5 为不同 Al 和 Sb 掺杂的 ZnO 纳米棒阵列薄膜的光致发光谱图, 曲线 A 表示未掺杂 ZnO 阵列薄膜, 曲线 B, C, D, E 分别表示 3.0 at%, 4.0 at%, 5.0 at%, 6.0 at% Al 和 Sb 掺杂的 ZnO 阵列薄膜. 从图 5 可看出, 未掺杂 ZnO 阵列薄膜的发光峰主要有 390, 460, 475, 560 nm, 而 Al 和 Sb 共掺杂后 560 nm 处的发光峰消失, 且 493 nm 处新增加了一个发光峰, 且发光强度随着掺杂量的增加先增加后降低, 在掺杂量为 5.0 at% 时达到最大. 结合 Raman 分析可知, 掺杂引起 ZnO 薄膜缺陷的增加, 当 Al 和 Sb 掺杂量为 5.0 at% 时缺陷最多, 由此可认为发光强度增加也是由缺陷引起的. 此外, Srikant 和 Clarke[22] 认为 ~395 nm 处的紫外发光是由浅施主引起的[可能是间隙锌 (Zn_i)[23]]; Lee 等[24] 认为 ~420 nm 处的发光是由 Zn_i 引起的; Wei[25] 和 Roro 等[26] 认为 ~460 nm 处的发光是由受主 Zn 空位 (V_{Zn}) 引起的; ~490 nm 处的发光存在争议[26,27], 但目前大部分研究人员认为 ZnO 的 490 nm 是由氧空位 (V_O)[28,29] 引起的; 黄或橙发光 (>540 nm) 是由 O_i 引起的[30].

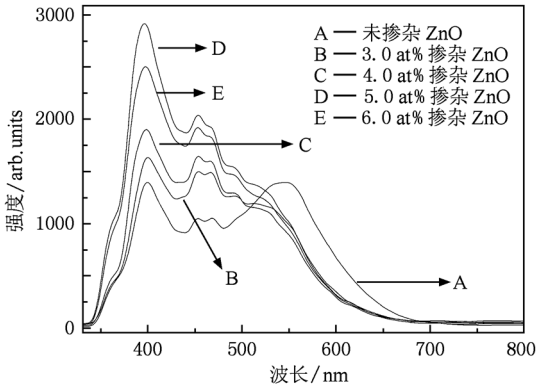

图 5 不同 Al 和 Sb 掺杂的 ZnO 纳米棒阵列薄膜的光致发光谱图

图 6 为未掺杂与 5.0 at% Al 和 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光的高斯分解. 从图 6(a) 可以看出, 未掺杂 ZnO 薄膜的光致发光通过高斯分解为 5 个发光峰: 361, 397, 444, 488 和 545 nm; 从图 6(b) 可看出, 5.0 at% Al 和 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光通过高斯分解为 5 个发光峰: 359, 389, 414, 497 和 502 nm. 比较图 6 (a) 与 (b) 可得出, 通过 Al 和 Sb 掺杂后, 545 nm 处的发光峰消失, 增加了 414 nm 处的发光峰. 结合上面的分析可知, ZnO 纳米棒有序阵列薄膜通过掺杂 Al 和 Sb 后, O_i 缺陷减少了, Zn_i 缺陷增加了. 另外, ZnO 纳米棒阵列薄膜在 359, 389, 497 和 502 nm 处还有光致发光, 其中紫外发光 359 和 389 nm 是由从导带到价带的激子发射引起的[24]; 497 和 502 nm 是由 ZnO 薄膜中 V_O 缺陷引起的. 此外, 当 Al 和 Sb 掺杂量为 5.0 at% 时, ZnO 薄膜发光强度最强, 这表明 Al 和 Sb 掺杂 ZnO 薄膜后, Zn_i 缺陷增加了, 而 O_i 缺陷减少了, 但总的缺陷量增加了.

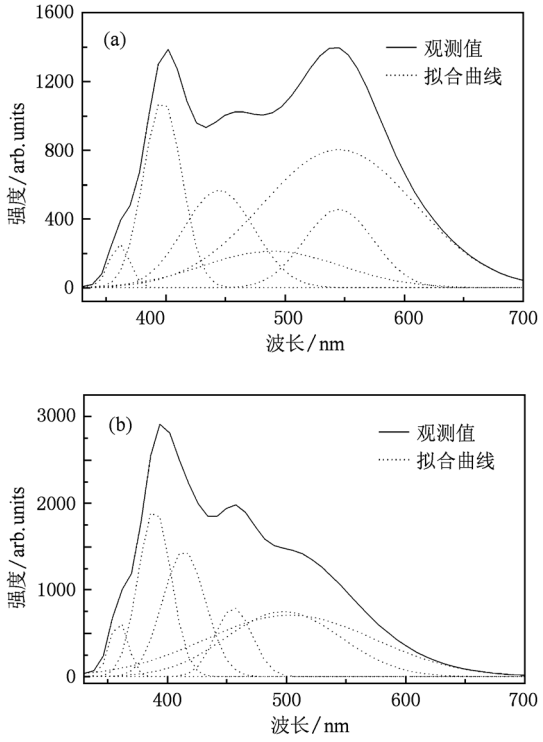

图 6 (a) 未掺杂 ZnO 薄膜的光致发光高斯分解图: 361, 397, 444, 488 和 545 nm; (b) 5.0 at% Al 和 Sb 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光高斯分解图: 359, 389, 414, 497 和 502 nm

4. 结 论

采用水热合成法在预先生长 ZnO 种子层的玻璃衬底上制备出 Al 和 Sb 共掺 ZnO 纳米棒阵列薄膜. 结果表明, 薄膜由垂直于种子层的纳米棒组成, 呈单晶纤锌矿 ZnO, 且沿 [001] 方向择优生长, 纳米棒的平均直径和长度分别为 27.8 nm 和 1.02 μm, 而掺杂后纳米棒顶部六角部分被腐蚀掉了, 这是由于 Sb 的强烈的腐蚀所造成的. 拉曼散射分析结果表明, 当 Al 和 Sb 的掺杂量为 5.0 at% 时, Al

和 Sb 共掺 ZnO 薄膜在 580 cm^{-1}处的 Raman 峰向短波长位移 14 cm^{-1}. 室温光致发光结果表明, 通过掺杂 Al 和 Sb 后, 薄膜在 545 nm 处的发光强度减少,在 414 nm 处的发光强度增强. 这是由于掺杂 Al 和 Sb 后, ZnO 薄膜中 Zn_i 缺陷增加, O_i 缺陷减少引起的.

[1] Wang D Y, Gao S X, Li G, Zhao M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3473 (in Chinese) [王德义、高书霞、李 刚、赵 鸣 2010 物理学报 **59** 3473]

[2] Cheng C W, Sie E J, Liu B, Huan C H A, Sum T C, Sun H D, Fan H J 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 071107

[3] Gao L, Zhang J M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1263 (in Chinese) [高 立、张建民 2010 物理学报 **59** 1263]

[4] Deng B, Sun H Q, Guo Z Y, Gao X Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1212 (in Chinese) [邓 贝、孙惠卿、郭志友、高小奇 2010 物理学报 **59** 1212]

[5] Yang Y, Qi J J, Liao Q L, Zhang Y, Yan X Q, Huang Y H, Tang L D 2009 *Appl. Phys.* A **94** 799

[6] Yamamoto T 2002 *Thin Solid Films* **420** 100

[7] Sui Y R, Yao B, Yang J H, Gao L L, Yang T, Deng R, Ding M, Zhao T T, Huang X M, Pan H L, Shen D Z 2010 *J. Lumine.* **130** 1101

[8] Wei S F, Lian J S, Wu H 2010 *Mater. Charact.* **61** 1239

[9] Fuge G M, Holmes T M S, Ashfold M N R 2009 *Chem. Phys. Lett.* **479** 125

[10] Wu J J, Liu S C 2002 *Adv. Mater.* **14** 215

[11] Koh Y W, Lin M, Tan C K, Foo Y L, Loh K P 2004 *J. Phys. Chem.* B **108** 11419

[12] Song J J, Lim S W 2007 *J. Phys. Chem.* C **111** 596

[13] Chien C T, Wu M C, Chen C W, Yang H H, Wu J J, Su W F, Lin C S, Chen Y F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 223102

[14] Han N, Wu X F, Chai L, Liu H D, Chen Q F 2010 *Sensor Actuat.* B: *Chem.* **150** 230

[15] Rajalakshmi M, Arora Akhilesh K, Bendre B S, Shailaja M 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2445

[16] Alim K A, Fonoberov V A, Balandin A A 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 053103

[17] Du G T, Ma Y, Zhang Y T, Yang T P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 213103

[18] Permogorov S, Reznitsky A 1976 *Solid State Commun.* **18** 781

[19] Samanta K, Bhattacharya P, Katiyar R S 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 113501

[20] Kim H W, Kebede M A, Kim H S 2010 *Current Appl. Phys.* **10** 60

[21] Bundersmann C, Ashkenov N, Schubert M, Spenmann D, Butz T, Kaidashev E M, Lorenz M, Grundmann M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1974

[22] Srikant V, Clarke D R 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 5447

[23] Look D C, Hemsky J W, Sizelove J R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2552

[24] Lee M K, Tu H F 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 126103

[25] Wei X Q, Man B Y, Liu M, Xue C S, Zhuang H Z, Yang C 2007 *Physica* B **388** 145

[26] Roro K T, Dangbegnon J K, Sivaraya S, Leitch A W R, Botha J R 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 053516

[27] Han N, Hu P, Zuo A H, Zhang D W, Tian Y J, Chen Y F 2010 *Sensor Actuat.* B: *Chem.* **145** 114

[28] Cheng W, Wu P, Zou X, Xiao T 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 054311

[29] Borseth T M, Svensson B G, Kuznetsov A Y, Klason P, Zhao Q X, Willander M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 262112

[30] Studenikin S A, Golego N, Cocivera M 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 2287

Effects of codoping of Al and Sb on structure and optical properties of ZnO nanorod ordered array thin films*

Zhong Wen-Wu[1)] Liu Fa-Min[1)†] Cai Lu-Gang[1)] Ding Peng[1)] Liu Xue-Quan[2)] Li Yi[2)]

1) (*Department of Physics, School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Key Laboratory of Micro-nano Measurement-Manipulation and Physics, Ministry of Education, Beihang University, Beijing* 100191, *China*)

2) (*Central Iron and Steel Research Institute, Beijing* 100081, *China*)

(Received 24 December 2010; revised manuscript received 17 February 2011)

Abstract

An Al and Sb codoped ZnO nanorod ordered array thin film is deposited on a glass substrate with a ZnO seed layer by hydrothermal method. The XRD, SEM, TEM, and SAED results indicate that the thin film consists of nanorods growing in the direction vertical to the ZnO seed layer, and that the nanorods with an average diameter of 27.8 nm and length of 1.02 μm consist of single crystalline wurtzite ZnO crystal growing along the [001] direction. Raman scattering analysis demonstrates that the Al and Sb codoped ZnO thin films with the concentrations of Al and Sb of 3.0 at%, 4.0 at%, 5.0 at%, 6.0 at% have Raman shifts of 3, 10, 14 and 12 cm^{-1} according to Raman shift 580 cm^{-1} of undoped ZnO nanorod thin film, respectively. Room temperature photoluminescence reveals that the emission intensity decreases at 545 nm and increases at 414 nm in ZnO film prepared by the codoping of Al and Sb. It is because the decrease of O_i and the increase of Zn_i are caused by the codoping of Al and Sb.

Keywords: Al and Sb codoped ZnO thin film, ordered array nanorod, structure characterization, Raman scattering

PACS: 81.07.-b, 81.05.Dz

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03C116).

† Corresponding author. E-mail: fmliu@buaa.edu.cn