

## Ga 掺杂对 ZnO 纳米结构可见光发射的抑制效应\*

沈庆鹤<sup>1)</sup> 高志伟<sup>1)</sup> 丁怀义<sup>1)</sup> 张光辉<sup>1)</sup> 潘楠<sup>2)</sup> 王晓平<sup>1)2)†</sup>

1) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

(2011 年 12 月 31 日收到; 2012 年 2 月 4 日收到修改稿)

采用碳热还原反应和原位掺杂的方法制备了不同 Ga 掺杂浓度的 ZnO 纳米结构. X 射线衍射显示掺杂纳米结构中为单一的氧化锌纤锌矿结构. 扫描电子显微镜观测发现随掺杂浓度的增大, 纳米结构的形貌逐渐从纳米六棱柱变为纳米锥. 光致发光和 X 射线光电子能谱测量分别发现随着掺杂浓度升高, 纳米结构的可见发光强度和其中空位氧峰相对强度逐渐减小直至消失, 两者存在很强的相关性. 上述结果为 ZnO 可见光发射的氧空位机理提供了新的实验证据. 对 Ga 掺杂抑制纳米结构中氧空位的原因进行了分析.

**关键词:** Ga 掺杂, ZnO 纳米结构, 光致发光, 氧空位

**PACS:** 71.55.Gs, 78.40.Fy, 78.55.Et

## 1 引言

ZnO 的室温禁带宽度为 3.36 eV, 激子束缚能高达 60 meV, 因此是制备紫外光电器件的优选材料之一<sup>[1]</sup>. 由于存在尺寸效应和表面效应, ZnO 一维纳米结构也引起了人们的广泛关注<sup>[2]</sup>. 有关其制备<sup>[3]</sup>、物理化学性质<sup>[4]</sup>和应用<sup>[5]</sup>等方面的研究近来都有很大的进展. 作为一种重要的光电材料, ZnO 纳米结构的发光性质是人们研究的重点之一<sup>[6]</sup>. ZnO 的室温光致发光 (photoluminescence, 简记为 PL) 谱通常由一个波长在 380 nm 左右的近紫外峰和一个或几个可见峰组成<sup>[7]</sup>. 常见的可见光发射主要有峰值分别位于 500 nm 左右的绿光<sup>[8]</sup>、450 nm 左右的蓝光<sup>[9]</sup>和 600 nm 左右的红光<sup>[10]</sup>. ZnO 的近紫外发射一般可归结为带边的激子跃迁<sup>[11]</sup>, 而可见光发射尤其是绿光发射的来源却一直没有定论<sup>[12]</sup>. 一种观点是绿光发射来源于材料中的氧空位和锌填隙<sup>[13]</sup>, 另一种观点是电子从导带底到氧错位缺陷能级的跃迁<sup>[14]</sup>, 也有报道将其归结为 ZnO 中的 Cu 杂质<sup>[15]</sup>. 此外, 我们通

过对 ZnO 纳米线进行微区阴极荧光发射 (cathodoluminescence, CL) 研究发现, 其可见光发射还与纳米线的尺寸及其缺陷在表面的分布有关<sup>[16]</sup>. 另一方面, 从 ZnO 材料的应用角度出发, 如果能利用合适的手段对 ZnO 材料的发光特性进行调控, 进而抑制其可见发光并增强近紫外发光, 将有助于提高 ZnO 材料的近紫外发光效率及相关器件性能.

掺杂是调控 ZnO 纳米结构光电特性的有效手段之一<sup>[17]</sup>. 在 ZnO 的掺杂中, 相对 Al 和 In, Ga 因为其原子半径和离子半径同 Zn 比较接近, 且具有更强的抗氧化性, 因此是常用的掺杂源之一. 近来, 已有不少有关 Ga 掺杂 ZnO 的研究报道, 例如, Ga 掺杂可提高 ZnO 纳米线的导电能力<sup>[18,19]</sup>并得到发光特性不同的 ZnO 纳米结构<sup>[20,21]</sup>.

我们利用碳热还原反应和原位掺杂的方式, 制备了不同 Ga 掺杂浓度的 ZnO 准一维纳米结构. PL 研究表明, Ga 的掺入可显著抑制 ZnO 纳米结构的绿光发射. 结合 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, 简记为 XPS) 分析, 发现掺杂可有效抑制 ZnO 纳米结构中氧空位缺陷的生成, 并同 ZnO 纳米结构中的绿光发射强度存在很强的关

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB921403) 资助的课题.

† E-mail: xpwang@ustc.edu.cn

关联性. 这些结果为 ZnO 绿光发射的氧空位机理提供了新的实验证据.

## 2 实验

利用管式炉通过基于碳热还原反应的化学气象沉积方法制备 ZnO 纳米结构<sup>[22]</sup>. Zn 源是摩尔比 ZnO : C = 1 : 1 (ZnO 粉末纯度为 99.99%, 石墨粉为光谱纯) 的均匀混合粉末, Ga 源为 Ga 单质 (纯度为 99.999%). Zn 源、Ga 源和衬底的温度分别为 1060 °C, 800 °C 和 640 °C. Zn 源与衬底距离为 12 cm, Ga 源位于 Zn 源和衬底中间. 反应器的本底气压约 10 Pa. 通入氩气 20 sccm (1 sccm = 1 mL/min), 升温速率约为 40 °C/min, 待源和衬底达到上述设置温度后, 再通入氧气 20 sccm, 生长 30 min, 然后关闭氧气流, 在氩气保护下自然冷却到室温. 掺杂浓度通过调整 Ga 源的质量进行控制.

ZnO 纳米结构形貌和结构通过扫描电子显微

镜 (scanning electron microscopy, 简记为 SEM) 和 X 射线衍射 (X-ray diffraction, 简记为 XRD) 等加以表征. 利用室温 PL 测试样品的发光特性, 激发光波长为 325 nm. 样品的元素组成由 XPS 分析获得.

## 3 结果和分析

对样品进行 XPS 测试, 并将 Ga 掺杂浓度分别为 0 (未掺杂 ZnO), 0.05%, 0.1%, 0.17% 和 1.43% 的样品依次命名为 S1, S2, S3, S4, S5. 图 1(a)—(e) 分别是不同掺杂浓度的 ZnO 纳米结构形貌的 SEM 观察结果. 由图 1 可见, 纯 ZnO 样品具有均匀的尺寸分布和清晰的六棱柱形态, 随 Ga 掺杂浓度的升高, 纳米棒的顶端逐渐收缩, 并演变为纳米锥的形貌. 这些结果同已有的文献<sup>[23]</sup>报道一致, 也间接说明对样品的 Ga 掺杂是有效的. 此外, XPS 谱显示 Ga 2p<sub>3/2</sub> 的峰值在 1117.5 eV 左右, 进一步表明 Ga 在样品中形成了 Ga—O 键并已成功地掺入到 ZnO 的晶格中<sup>[24,25]</sup>.

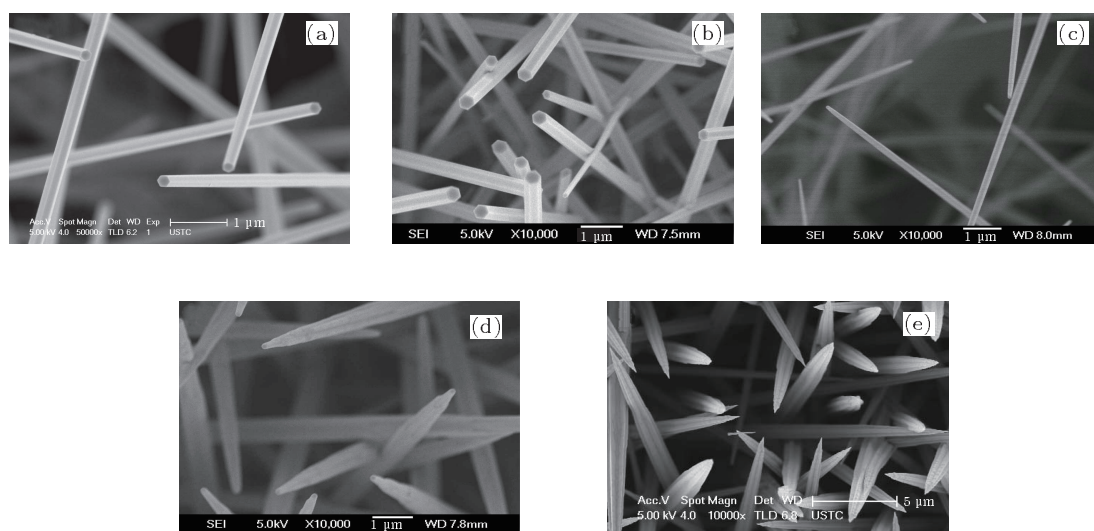


图 1 不同 Ga 掺杂浓度 ZnO 样品的 SEM 结果 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5

需要说明的是, 随 Ga 掺杂量增加, ZnO 从纳米棒演变为纳米锥是常见的现象<sup>[23,26]</sup>, 但其相关机理目前还没有确定. 一般认为 Ga 掺杂在纳米棒生长中引入的应力会导致堆垛层错产生, 随后为释放应力, 纳米棒变为堆积型生长, 产生顶端逐渐收缩的形态<sup>[26,27]</sup>. 除此之外, 我们认为在以气固生长机理为主导的一维 ZnO 纳米棒的气相生长中, 轴向 (0001 方向) 和径向生长并存. 在没有掺杂的情

况下, 轴向生长速率远大于径向生长速率, 从而形成直径均一的纳米棒. 随着 Ga 的掺入, 其表面特性可能发生变化, 导致径向 (特别是沿 ZnO 棒六个棱角的方向) 生长速率明显增大, 导致纳米棒的形貌随 Ga 掺杂量的增加发生如下变化: 1) 纳米棒顶端逐渐收缩; 2) 长径比减小 (如 S4 和 S5 样品); 3) 纳米棒周边棱角突出 (如 S5 样品).

对掺杂样品进行了 XRD 的测量, 所有样品有

类似的结果,图2仅给出样品S5的XRD观测结果.从图2中可见,仅存在纤锌矿ZnO结构的衍射峰,且(002)衍射峰强度很强,说明掺杂在样品中没有引入杂相,且纳米结构主要沿(001)生长,这同文献[28]报道一致.

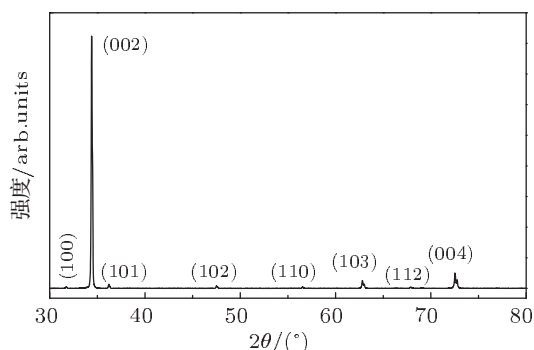


图2 S5样品的XRD结果

为了研究掺杂对ZnO纳米结构发光特性的影响,对上述样品(S1—S5)进行了室温PL的测量,将不同样品以近紫外光发射峰强度归一化后的结果见图3.由图3可见,随着Ga掺杂浓度的升高,可见光发射强度逐渐减弱直至趋于消失,即Ga掺杂对样品的可见光发射有明显的抑制作用.图3的插图进一步给出了可见光与近紫外光发射强度比 $I_{vis}/I_{UV}$ 随Ga掺杂浓度的变化关系,该插图清楚地反映出Ga掺杂对样品发光特性的调控,在ZnO材料中仅需掺入0.2%的Ga就可以有效地抑制ZnO中的可见发光.

如前所述,ZnO纳米结构中可见光发射主要在450—650 nm波长之间.图3显示Ga掺杂ZnO的可见光发射峰位在500 nm附近,属于绿光发射范围.文献[29]将ZnO中的绿光发射归结为氧空位缺陷.我们也曾研究过退火对ZnO纳米结构可见光发射的影响,发现在空气中退火可以减弱绿光发射,结果与绿光源于氧空位缺陷的机制相符合[30].另外,我们还通过CL研究了不同尺寸ZnO纳米棒的发光特性,发现绿光发射主要来源于ZnO纳米棒表层10 nm的范围[31].考虑到XPS既对表面敏感,也能够探测样品中氧元素的不同化学状态,我们利用XPS研究了不同Ga掺杂浓度ZnO纳米结构中的O1s峰的特征,结果如图4(a)—(e)所示.由图4可见,未掺杂的S1样品(图4(a))的O1s信号呈现出很宽的、由多个峰叠加的谱峰,整体半宽可

达2.45 eV;随着Ga的掺入,O1s峰的高能侧强度显著下降,整体半宽减小.例如对于S5样品(图4(e)),整体半宽仅有1.54 eV.这一结果说明Ga的掺入可有效改变ZnO中O元素的化学状态分布.

一般地,ZnO中的O1s峰可根据其不同的来源用三个高斯峰来拟合.其一是晶格氧峰(ZnO晶格中氧离子),峰位在 $530.35 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$ ;其二是空位氧峰(ZnO晶格中缺氧中心周围的氧离子),峰位在 $531.31 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$ ,其相对强度与ZnO中氧空位缺陷浓度成正比;其三是吸附氧峰(如吸附在ZnO表面的 $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-\text{CO}_3$ 等),峰位在 $532.25 \text{ eV} \pm 0.3 \text{ eV}$ [32].为了更好地研究Ga掺杂对ZnO中氧化学状态的影响,我们对O1s峰进行了分峰处理.

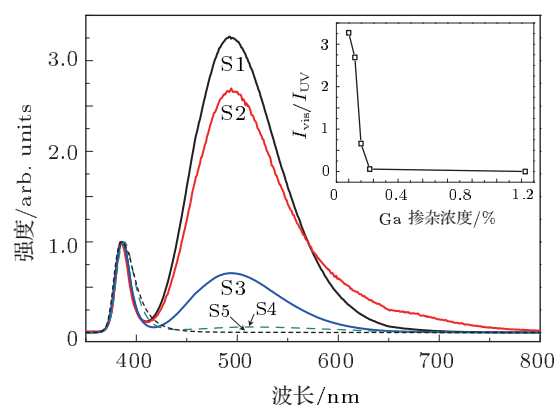


图3 不同Ga掺杂浓度ZnO样品S1, S2, S3, S4, S5对近紫外光发射强度归一化后的PL谱,插图为可见光与近紫外光发射强度比随样品掺杂浓度的变化关系

图4显示了不同Ga掺杂浓度ZnO样品(S1—S5)的O1s峰的分峰结果,并给出了拟合曲线和实验观测谱线(已扣背底)的对比,可见拟合曲线和实验谱线符合得很好.以空位氧峰与晶格氧峰积分强度的比值作为空位氧峰的相对强度,可得其随Ga掺杂浓度的变化关系,如图5所示.从图5可见空位氧峰相对强度对Ga掺杂很敏感,随着Ga掺杂浓度升高,空位氧峰相对强度显著下降直至消失.

对比图3插图和图5可以发现,可见光发射强度与空位氧峰相对强度随Ga掺杂浓度的变化趋势相似,表明存在一定的相关性.图6给出了不同Ga掺杂浓度ZnO样品中可见光与近紫外光发射强度比 $I_{vis}/I_{UV}$ 和空位氧峰相对强度之间的关系.可见两者近似成线性的变化关系.这一结果有力地证明了在Ga掺杂ZnO样品中可见光发射主要源自样品中的氧空位缺陷.

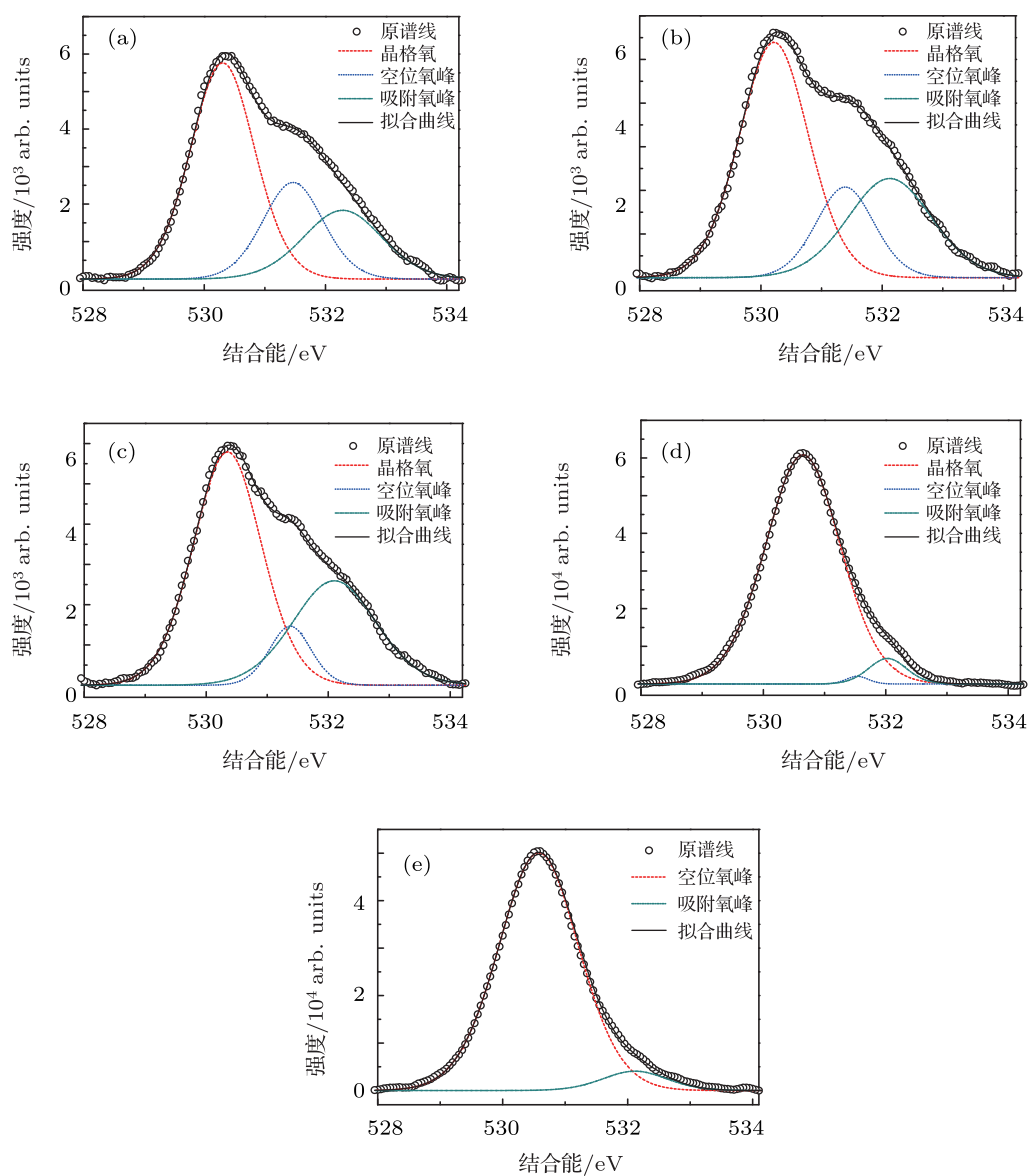


图 4 不同样品的 O 1s 谱峰及其分峰结果 (a) S1; (b) S2; (c) S3; (d) S4; (e) S5

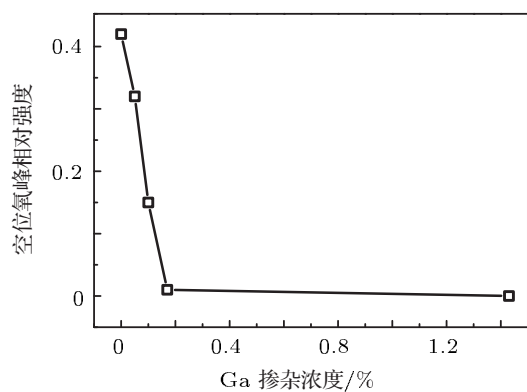


图 5 空位氧峰相对强度随 Ga 掺杂浓度的变化

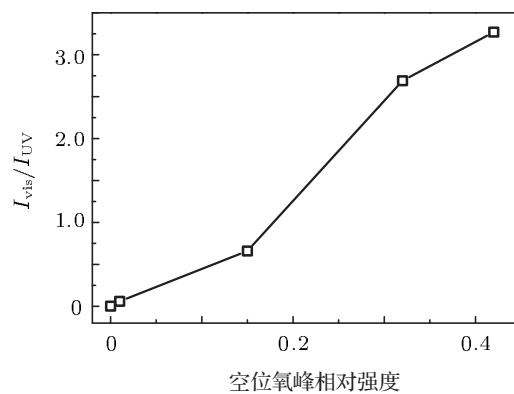


图 6 不同掺杂浓度样品的可见光与近紫外光发射强度比同空位氧峰相对强度的变化关系

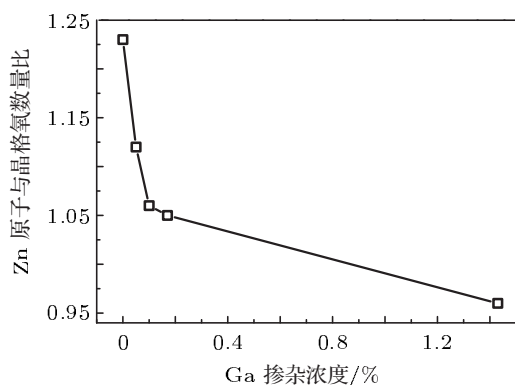


图7 不同样品中 Zn 原子与晶格氧数量比同掺杂浓度的关系

理想的 ZnO 材料中 Zn 与 O 的化学计量比为 1 : 1. 但由于材料生长制备过程中引入的各种缺陷 (比如氧空位) 会破坏 ZnO 晶格的完整性, 并使 Zn 与 O 的比例偏离 1 : 1. 我们的实验结果表明, Ga 掺杂可有效抑制氧空位缺陷的产生, 因此可促使 Zn:O 更接近化学计量比. 图 7 给出了利用 XPS 数据分析得到的掺杂 ZnO 纳米结构中 Zn 原子与晶格氧数量之比同 Ga 掺杂浓度的关系. 由图 7 可见, 随着 Ga 掺杂浓度的升高, Zn 原子与晶格 O 原子的比例逐渐接近 1 : 1, 表明 Ga 掺杂确实减少了氧空位缺陷, 从而抑制了样品的可见发光<sup>[33]</sup>. 对于 S5 样品, Zn 原子与晶格氧数量之比略小于 1 : 1, 这可能与 Ga 原子占据了一部分 Zn 的位置有关.

需要指出的是, 实验观察到的 Ga 掺杂抑

制 ZnO 纳米结构中氧空位缺陷形成的具体原因还需要结合理论做进一步的研究. 在此提出几种可能: 1) 生长纯 ZnO 纳米结构时, Zn 蒸气压过高可导致氧分压不足, 进而在样品中产生大量氧空位缺陷<sup>[34]</sup>, 而 Ga 源的引入可降低 Zn 蒸气浓度, 降低氧空位缺陷的形成几率; 2) 由于 Ga 具有 3 个价电子, 在以替代 Zn 位的方式掺入 ZnO 后, 可形成比 Zn 离子更强的正电中心, 具有更强的俘获氧的能力, 从而减少氧空位缺陷的产生; 3) Ga 原子和离子的半径均略小于 Zn 原子和离子半径, 因此 Ga 替代 Zn 位后, 可形成局部的应力, 有助于氧的吸附和反应.

## 4 结论

本文制备并系统研究了不同 Ga 掺杂浓度对 ZnO 纳米结构的形貌和发光特性的影响. 发现随着 Ga 的掺入, 纳米结构的形貌从纳米柱逐渐演变成纳米锥, 同时其可见光发射强度及氧空位缺陷浓度也显著下降直至趋于消失. 我们还发现 Ga 掺杂 ZnO 纳米结构的可见光与近紫外光发射强度比同其空位氧相对强度之间存在很强的相关性, 进而从新的视角证实了 ZnO 中的可见光发射主要来源于氧空位缺陷. 我们的研究结果还表明低浓度的 Ga 掺杂就可有效减少 ZnO 纳米结构中的氧空位缺陷, 完善其化学计量比并抑制其可见光发射, 从而为通过微量掺杂调控 ZnO 纳米结构的光电特性提供了新的证据和思路.

- [1] Ahsanulhaq Q, Umar A, Hahn Y B 2007 *Nanotechnology* **18** 115603
- [2] Shen G Z, Chen P C, Ryu K M, Zhou C W 2009 *J. Mater. Chem.* **19** 828
- [3] Song J H, Wang X D, Riedo E, Wang Z L 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9869
- [4] Umar A, Karunakaran B, Suh E K, Hahn Y B 2006 *Nanotechnology* **17** 4072
- [5] Liu J Z, Ahn Y H, Park J Y, Koh K H, Lee S 2009 *Nanotechnology* **20** 5203
- [6] Djurišić A B, Ng A M C, Chen X Y 2010 *Prog. Quant. Electron.* **34** 191
- [7] Djurišić A B, Leung Y H 2006 *Small* **2** 944
- [8] Zhang G B, Shi C S, Han Z F, Shi J Y, Fu Z X, Kirm M, Zimmerer G 2001 *Chin. Phys. Lett.* **18** 441
- [9] Dai L, Chen X L, Wang W J, Zhou T, Hu B Q 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** 2221
- [10] Qiu J, Li X, He W, Park S J, Kim H K, Hwang Y H, Lee J H, Kim Y D 2009 *Nanotechnology* **20** 155603
- [11] Guo C X, Fu Z X, Shi C S 1999 *Chin. Phys. Lett.* **16** 146
- [12] Chen X L, Xu C S, Liu Y X, Qiao H Q, Xu H T, Ning Y H, Liu Y C 2010 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** 2185
- [13] Liu X, Wu X, Cao H, Chang R P H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3141
- [14] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞, 傅竹西, 贾云波, 廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]
- [15] Garces N Y, Wang L, Bai L, Giles N C, Halliburton L E, Cantwell G 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 662
- [16] Xue H Z, Pan N, Zeng R G, Li M, Sun X, Ding Z J, Wang X P, Hou J G 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 12715
- [17] McCluskey M D, Jokela S J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 071101
- [18] Ahn C H, Han W S, Kong B H, Cho H K 2009 *Nanotechnology* **20** 015601
- [19] Yuan G D, Zhang W J, Jie J S, Fan X, Tang J X, Shafiq I, Ye Z Z,



- Lee C S, Lee S T 2008 *Adv. Mater.* **20** 168
- [20] Zhou M J, Zhu H J, Jiao Y, Rao Y Y, Hark S, Liu Y, Peng L M, Li Q 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 8945
- [21] Zhong J, Muthukumar S, Chen Y, Lu Y, Ng H M, Jiang W, Garfunkel E L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 3401
- [22] Huang M H, Wu Y Y, Feick H, Tran N, Weber E, Yang P D 2001 *Adv. Mater.* **13** 133
- [23] Chang L W, Yeh J W, Cheng C L, Shieu F S, Shih H C 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 3145
- [24] Song Y W, Lee S Y 2009 *Thin Solid Films* **518** 1323
- [25] Lee S Y, Song Y W, Jeon K A 2008 *J. Cryst. Growth* **310** 4477
- [26] Zhu L P, Li J S, Ye Z Z, He H P, Chen X J, Zhao B H 2008 *Opt. Mater.* **31** 237
- [27] Wang H H, Baek S, Song J J, Lee J, Lim S W 2008 *Nanotechnology* **19** 075607
- [28] Xu C X, Sun X W, Chen B J 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1540
- [29] Patra M K, Manzoor K, Manoth M, Vadera S P, Kumar N 2008 *J. Lumin.* **128** 267
- [30] Pan N, Wang X P, Zhang K, Hu H L, Xu B, Li F Q, Hou J G 2005 *Nanotechnology* **16** 1069
- [31] Pan N, Wang X P, Li M, Li F Q, Hou J G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17265
- [32] Chen M, Wang X, Yu Y H, Pei Z L, Bai X D, Sun C, Huang R F, Wen L S 2000 *Appl. Surf. Sci.* **158** 134
- [33] Escobedo-Morales A, Pal U 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 193120
- [34] Zhang S B, Wei S H, Alex Z 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205

# Suppression of visible light emission of ZnO nanostructures by Ga-doping\*

Shen Qing-He<sup>1)</sup> Gao Zhi-Wei<sup>1)</sup> Ding Huai-Yi<sup>1)</sup> Zhang Guang-Hui<sup>1)</sup>  
Pan Nan<sup>2)</sup> Wang Xiao-Ping<sup>1)2)†</sup>

1) (Department of Physics University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

2) (Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 31 December 2011; revised manuscript received 4 February 2012)

## Abstract

Ga-doped ZnO nanostructures with various doping concentrations are prepared by using carbon thermal reduction reaction and in situ doping method. X-ray diffraction measurement reveals only wurzite structures existing in Ga-doped ZnO nanostructures. Scanning electron microscopy observations show that with the increase of Ga doping concentration, the morphology of ZnO nanostructure varies gradually from nanorods to nanocones. From the photoluminescence, we find that the visible light emission of ZnO nanostructures can be suppressed obviously and even disappears with the increase of Ga doping concentration. Moreover, the suppression of visible light emission is correlated well with the behavior, and X-ray photoelectron spectroscopy measurement reveals that the vacancy oxygen in ZnO nanostructure decreases drastically with the increase of Ga doping concentration. This result offers a new strong evidence for the mechanism that the visible light emission of ZnO nanostructures is caused by the oxygen vacancy defects. This work also demonstrates that a little Ga incorporation into ZnO nanostructures can effectively reduce the oxygen vacancy defects occurring.

**Keywords:** Ga doping, ZnO nanostructures, photoluminescence, oxygen vacancy

**PACS:** 71.55.Gs, 78.40.Fy, 78.55.Et

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB921403).

† E-mail: xpwang@ustc.edu.cn