

掺 AlZnO 纳米线阵列的光致发光特性研究*

唐 斌^{1,2)} 邓 宏²⁾ 税正伟¹⁾ 韦 敏²⁾ 陈金菊²⁾ 郝 昕²⁾

1) 西南石油大学理学院, 成都 610500

2) 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054

(2006 年 11 月 9 日收到, 2006 年 12 月 11 日收到修改稿)

采用化学气相沉积方法, 以金做催化剂, 在 Si(100) 衬底上制备了掺 AlZnO 纳米线阵列. 扫描电子显微镜 (SEM) 表征发现 ZnO 纳米线的直径在 30 nm 左右. X 射线衍射 (XRD) 图谱上只存在 ZnO 的 (002) 衍射峰, 说明 ZnO 纳米线沿 *c* 轴择优取向. 掺 AlZnO 纳米线阵列的室温光致发光 (PL) 谱中出现了 3 个带边激子发射峰: 373 nm, 375 nm, 389 nm. 运用激子理论推算出掺 AlZnO 纳米线的禁带宽度为 3.343 eV, 束缚激子结合能为 0.156 eV. 纯 ZnO 纳米线阵列 PL 谱中 3 个带边激子发射峰为 377 nm, 379 nm, 389 nm. 其禁带宽度为 3.301 eV, 束缚激子结合能为 0.113 eV. 通过比较发现掺 Al 增大了 ZnO 纳米线的禁带宽度.

关键词: 光致发光, 化学气相沉积 (CVD), 激子, ZnO 纳米线阵列

PACC: 0765E, 7135, 7280E

1. 引 言

ZnO 为直接宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度达到 3.37 eV, 束缚激子结合能高达 60 meV. 一维 ZnO 纳米结构的量子效应使其具有优越光电性能, 使之在场发射、紫外探测、紫外激光器等诸多领域具有应用价值^[1-3]. 自 1997 年 Tang 等人报道了 ZnO 的紫外激射以来^[4,5], ZnO 的光致发光 (PL) 特性研究成为热点. 通过 ZnO 的 PL 特性研究, 可以得出 ZnO 的能带结构特征, 为获得 ZnO 高效率稳定的紫外发射提供理论支持. 在常见的 ZnO 纳米线 (薄膜) 的室温 PL 谱中^[6-10], 大约在 380 nm, 480 nm 附近存在 2 个发射峰. 一般解释为 480 nm 峰是深能级发射峰, 与 ZnO 的缺陷有关^[11-13], 380 nm 峰是带边激子复合发射峰. 本文运用化学气相沉积法制备了掺 AlZnO 纳米线阵列, 研究发现其 PL 谱与常见的 PL 谱^[6-10]不同, 出现了四个发射峰, 波长分别为 373 nm, 375 nm, 389 nm 和 480 nm. 运用激子理论研究发现, 373 nm, 375 nm, 389 nm 是 ZnO 不同能级激子复合发射峰, 并推算出掺 AlZnO 纳米线的禁带宽度为 3.343 eV, 束缚激子结合能为 0.156 eV. 其理论分析结果与试验数据符合得非常好. 并用相同的方法分析纯 ZnO 纳

米线阵列的 PL 谱, 其 4 个发射峰的波长分别为 377 nm, 379 nm, 389 nm 和 480 nm, 禁带宽度为 3.301 eV, 束缚激子结合能为 0.113 eV.

2. 实验过程

衬底采用 n-Si(100) (10 × 10 cm²) 基片, 先用 HF:HCl = 1:3 的酸溶液浸蚀 60 s, 去离子水清洗干净后再分别用丙酮与酒精超洗 2 min, 然后在 Si 基片上蒸镀大约 10 nm 厚的金膜为催化剂. 将 ZnO 与 Al₂O₃ 的混合粉末 (Al₂O₃ 含量 10%) 盛在氧化铝舟中, 将舟放入管式炉的恒温中心位置, Si 基片放在距 ZnO 源气路下游 25 cm 的位置, 生长面向下. 炉管升温速率为 25 °C/min, 当 ZnO 源温度上升到 1400 °C 时 (此时基片温度在 700 °C 左右) 通 Ar 气 (> 99.99%), 流量为 40 sccm. 炉管内保持在 200—300 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 的真真空度, 生长时间 30 min, 自然冷却取出样品, 表面显灰黑色. 采用英国 Bede D1 System X 射线衍射仪和日本 JEOL-EDAX 扫描电子显微镜, 对样品的物相和形貌分别进行表征; 运用 RF-5301PC 荧光光谱仪测试了样品在室温下的光致发光谱.

* 国家自然科学基金重大项目 (批准号: 60390073), 四川省应用基础研究项目 (批准号: JY0290681), 预研基金 (批准号: ZJ0508) 资助的课题.

3. 实验结果与分析

3.1. ZnO 纳米线的形貌、物相表征与分析

图 1 是掺 AlZnO 纳米线阵列的扫描电子显微镜的形貌图, 从图 1 中可以看到, ZnO 纳米线阵列密集生长, 均匀的分布在基片上, 单根 ZnO 纳米线具有一定的倾斜度, 直径比较一致, 在 30 nm 左右. 图 2 是掺 AlZnO 纳米线阵列的 X 射线衍射图谱. 在 34.425° 处出现了 ZnO 的 (002) 衍射峰, 说明 ZnO 纳米线沿 c 轴择优生长, 衍射峰窄说明结晶度高. ZnO 纳米线 c 轴晶格常数为 $c = 0.5206$ nm. 在 43.978° 处出现了 Al_2O_3 的 (113) 衍射峰, 说明不是单一的 Al^{3+} 替位式掺杂. 图 3 是单根掺 AlZnO 纳米线顶端的能谱图, 能谱仪测试出其顶端 Al 的质量百分比为 0.7%. 含 Au 的原因是由于生长过程中 Au 的催化作用形成的金冠.

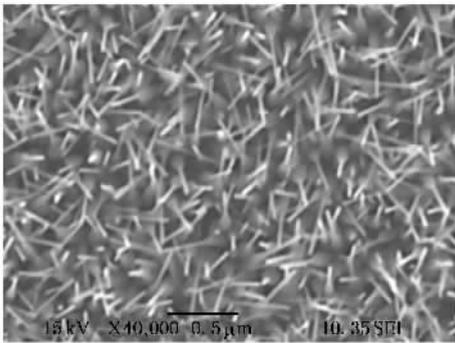


图 1 掺 Al 的 ZnO 纳米线阵列的 SEM 图

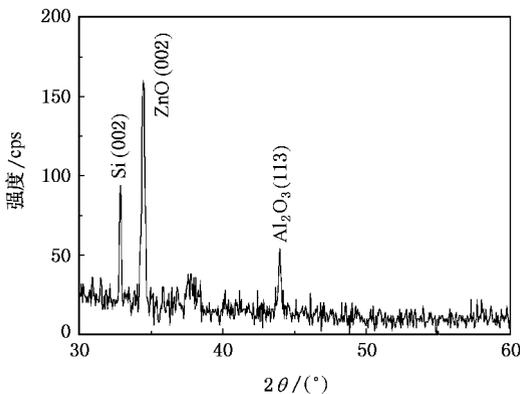


图 2 掺 Al 的 ZnO 纳米线阵列的 XRD 图

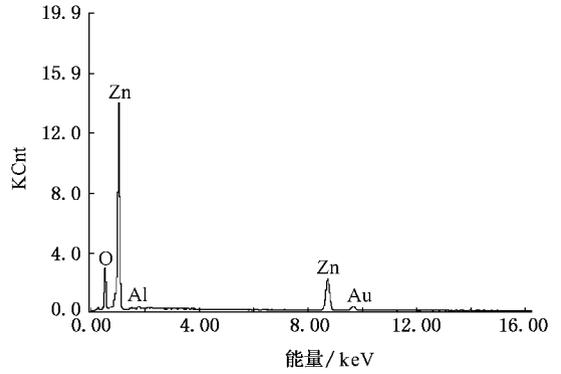


图 3 单根掺 Al 的 ZnO 纳米线顶端的能谱图

3.2. 掺 AlZnO 纳米线阵列的 PL 谱及理论分析

图 4 是样品在 340 nm 光激发下的室温 PL 谱. 插图为箭头所指处的放大图, 此处出现了两个发射峰, 其中心波长分别为 375 nm, 373 nm, 记为 P_B 和 P_C . 另外两个峰的波长分别为 389 nm, 480 nm, 记为 P_A , P_D . P_D 是深能级发射峰, 与 ZnO 纳米线的晶体

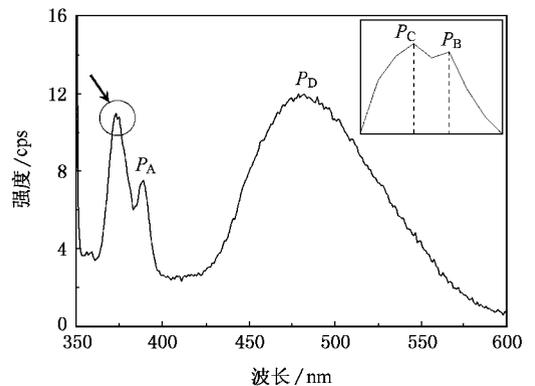


图 4 样品在 340 nm 光激发下的室温 PL 谱

缺陷有关^[11,13]. 对于 P_A , P_B 和 P_C 三个发射峰, 本文研究认为是 ZnO 的第一、第二、第三能级的激子复合发射峰. 其理论分析如下, 激子是通过库仑作用相互束缚的电子-空穴对, 其能级与氢原子的能级相似. 如果从价带顶量起, 激子的能级可表示为

$$E_n = E_g - R^* / n^2 + \frac{\hbar^2 K^2 [14]}{2M}, \quad (1)$$

式中 E_n 为激子的能级, $R^* = \frac{\mu e^4}{4 \cdot 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}$, 为激子的类里德伯能量, 即激子结合能 E_{ex} . E_g 为禁带宽度.

$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_h^*}$, μ 为激子的简约有效质量, m_c^* 为

电子的有效质量 m_n^* 为空穴的有效质量 $\frac{\hbar^2 K^2}{2M}$ 为激子的动能 m 为激子的能级. 由于激子的动能相对类里德伯能量较小, 所以激子的能量可近似表示为

$$E_n = E_g - R^*/n^2 = E_g - E_{ex}/n^{2[15]}. \quad (2)$$

实验中 P_A, P_B 和 P_C 的波长所对应的光子能量分别为 3.187 eV, 3.306 eV, 3.324 eV. 图 5 是 ZnO 纳米线激子的能级结构示意图, E_1, E_2, E_3 分别是激子的第一、第二、第三能级, P_A, P_B 和 P_C 分别是处于 E_1, E_2 和 E_3 的电子跃迁到价带顶的激发峰. 由于 E_n 与 $1/n^2$ 成线性关系, 本文运用最小二乘法 (Origin 软件) 做了线性拟合, 如图 6 所示. 三个点分别是 P_A, P_B 和 P_C 所对应的实验值, 直线是线性拟合结果. 通过拟合直线可以得出掺 AlZnO 纳米线的禁带宽度和激子结合能分别为 $E_g = 3.343$ eV, $E_{ex} = 0.156$ eV, 线性相关系数 $R = 0.9997$.

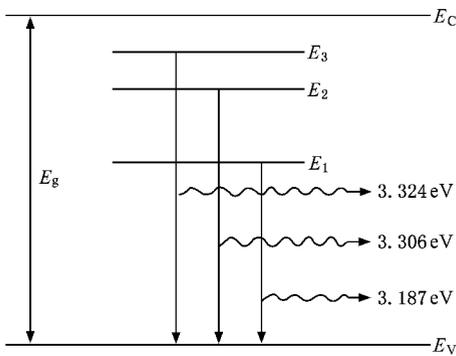


图 5 ZnO 纳米线激子能级结构示意图

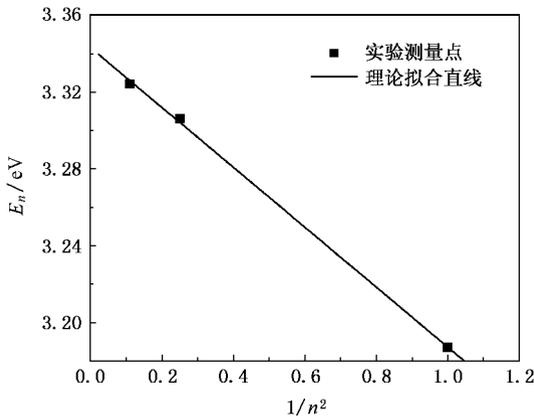


图 6 E_n 与 $1/n^2$ 的关系

为了研究掺 Al 对 ZnO 纳米线的光致发光特性的影响, 运用同样的方法分析了纯 ZnO 纳米线阵列

在相同条件下的光致发光谱, 如图 7 所示. 插图为箭头所指处的放大图, 从图谱中仍然发现了 4 个峰, 其波长分别为 377 nm, 379 nm, 389 nm, 480 nm. 480 nm 是深能级发射峰, 377 nm, 379 nm, 389 nm 是激子复合发射峰, 对应光子能量分别为 3.289 eV, 3.271 eV, 3.187 eV. 直线拟合结果如图 8 所示, 通过拟合直线得出纯 ZnO 纳米线的禁带宽度和激子结合能分别为 $E_g^0 = 3.301$ eV, $E_{ex}^0 = 0.113$ eV, 线性相关系数 $R = 0.9999$. 通过两组数据的直线拟合, 都得到了很高的相关系数, 说明理论分析与实验符合得很好, 证实了 P_A, P_B 和 P_C 是不同能级激子的激发峰. 同时可以看出, 掺 Al 的 ZnO 纳米线的禁带宽度比纯 ZnO 纳米线的禁带宽度大 (3.343 eV $>$ 3.30 eV), 因此可以得出掺 Al 可以增大 ZnO 纳米线的禁带宽度.

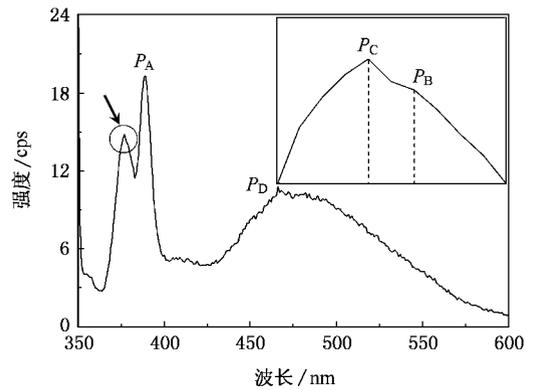


图 7 ZnO 纳米线的光致发光谱

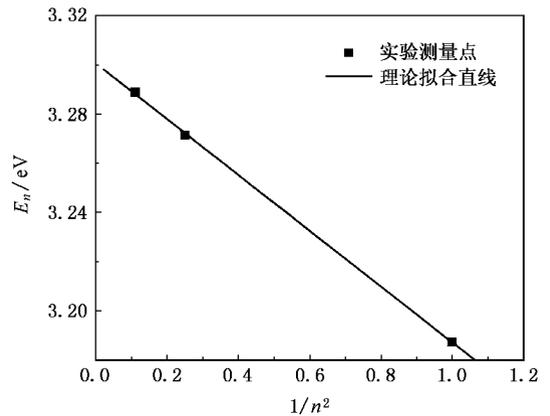


图 8 ZnO 纳米线的直线拟合结果

4. 结 论

采用化学气相沉积方法, 以金做催化剂, 在 Si

(100)衬底上制备了掺 AlZnO 纳米线阵列. 运用激子理论对掺 AlZnO 纳米线阵列和纯 ZnO 纳米线阵列 PL 谱做了分析, 推算出掺 AlZnO 纳米线禁带宽度为

3.343 eV, 激子结合能为 0.156 eV. 纯 ZnO 纳米线禁带宽度为 3.301 eV, 激子结合能为 0.113 eV. 比较发现掺 Al 可以增大 ZnO 纳米线的禁带宽度.

- [1] Look D C 2001 *Mater. Sci. Eng. B* **80** 383
- [2] Bjork M T, Ohlsson B J, Sass T *et al* 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1058
- [3] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2230
- [4] Tang Z K, Wong G K L, Yu P *et al* 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 3270
- [5] Yu P, Tang Z K, Wong G K L *et al* 1998 *J. Cryst. Growth* **184** 601
- [6] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 943
- [7] Wang Z J, Wang Z J, Li S C *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 750
- [8] Yao Z G, Zhang X Q, Shang H K *et al* 2005 *Chin. Phys.* **14** 1205
- [9] Woong Lee, Min-Chang Jeong, Jae-Min Myoung *et al* 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6167
- [10] Liu H X, Zhou S M, Li S Z *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1398 (in Chinese) [刘红霞、周圣明、李抒智等 2006 物理学报 **55** 1398]
- [11] Egelhaaf H J, Oelkrug D 1996 *J. Crystal Growth* **161** 190
- [12] Xu P S, Sun Y M, Shi C S *et al* 2001 *Science in China(A)* **44** 1174
- [13] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞、傅竹西、贾云波等 2001 物理学报 **50** 2208]
- [14] Shen X C 2002 *Spectrum and optics character of the semiconductor* (Beijing Science Press) p 285 (in Chinese) [沈学础 2002 半导体光谱和光学性质 (北京 : 科学出版社) 第 285 页]
- [15] Liu E K, Zhu B S, Luo J S 2003 *Semiconductor physics* (Beijing : Electron Industry Publishing Company) p330 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生 2003 半导体物理学 (北京 : 电子工业出版社) 第 330 页]

Room-temperature optical properties of Al-doped ZnO nanowire array *

Tang Bin^{1,2)} Deng Hong²⁾ Shui Zheng-Wei¹⁾ Wei Min²⁾ Chen Jin-Ju²⁾ Hao Xin²⁾

1) School of Science Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

2) National Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrate Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(Received 9 November 2006 ; revised manuscript received 11 December 2006)

Abstract

Al-doped ZnO nanowire arrays were synthesized with Au catalysis on S(100) substrate using the chemical vapor deposition technique. Only (002) diffraction peaks of ZnO can be found in the XRD patterns of the samples, which shows that the as-grown nanowires are highly crystalline in nature and grow along the [001] direction. The SEM images show that the ZnO nanowires are perpendicular to the substrate surface. Room-temperature photoluminescence (PL) measurement shows 3 near band-edge emission peaks at 373, 375 and 389 nm. Analysis shows that the band gap of Al-doped ZnO nanowires is 3.343 eV and the exciton binding energy is 0.156 eV. Room-temperature PL spectrum of pure ZnO nanowires shows 3 near band-edge emission peaks at 377, 379 and 389 nm. The band gap of pure ZnO nanowires is 3.301 eV and the exciton binding energy is 0.113 eV, which shows that the band gap increases due to Al doping.

Keywords : photoluminescence, chemical vapor deposition, exciton, ZnO nanowires array

PACC : 0765E, 7135, 7280E

* Project supported by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60390073), the Sichuan Provincial Research for Application Basic Research, China (Grant No. JY0290681), the Program of Preceding Research Foundation of China (Grant No. ZJ0508).