

衬底位置对化学气相沉积法制备的磷掺杂p型ZnO纳米材料形貌和特性的影响*

冯秋菊^{1)†} 许瑞卓²⁾ 郭慧颖¹⁾ 徐坤¹⁾ 李荣¹⁾ 陶鹏程³⁾
梁红伟³⁾ 刘佳媛¹⁾ 梅艺赢¹⁾

1) (辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

2) (大连民族学院理学院预科部, 大连 116600)

3) (大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2014年1月15日收到; 2014年4月18日收到修改稿)

采用化学气相沉积方法, 在无催化剂的条件下, 通过改变衬底位置在Si(100)衬底上制备出了高取向的磷掺杂ZnO纳米线和纳米钉. 测试结果表明, 当衬底位于反应源上方1.5 cm处时, 所制备的样品为钉状结构, 而当衬底位于反应源下方1 cm处时样品为线状结构. 对不同形貌磷掺杂ZnO纳米结构的生长机理进行了研究. 此外, 在ZnO纳米结构的低温光致发光谱中观测到了一系列与磷掺杂相关的受主发光峰. 还对磷掺杂ZnO纳米结构/n-Si异质结*I-V*曲线进行了测试, 结果表明, 该器件具有良好的整流特性, 纳米线和纳米钉异质结器件的开启电压分别为4.8和3.2 V.

关键词: 化学气相沉积, 磷掺杂ZnO, 纳米材料, 衬底位置

PACS: 81.15.Gh, 78.55.Et, 73.63.Nm

DOI: 10.7498/aps.63.168101

1 引言

ZnO是一种宽禁带II-VI族半导体材料, 室温下禁带宽度为3.37 eV, 激子束缚能高达60 meV, 在光电、催化、传感以及生化等不同领域有着广阔的应用前景^[1,2]. 而纳米结构的ZnO具有比ZnO薄膜和ZnO体单晶更加优越的性能, 如高的结晶质量和量子尺寸效应等, 可以用于纳米紫外激光器、发光二极管、场发射晶体管和太阳电池等纳米光电器件的制备, 已成为纳米半导体材料研究领域的热点之一^[3]. 要实现ZnO纳米材料在光电器件方面的应用, 高质量的n型和p型ZnO纳米材料的制备是必不可少的. 非故意掺杂ZnO为n型材料, 且很容易获得, 而通过掺杂制备p型ZnO纳米材料是

目前研究的难点之一. 目前, 国内外已有一些关于p型ZnO纳/微米材料及器件的研究报道. 2007年, Xiang等^[4]利用化学气相沉积(CVD)法制备出磷掺杂的p型ZnO纳米线, 并通过制备场效应晶体管确定了纳米线的导电类型. 2008年, Yuan等^[5]利用CVD法, 采用N₂O作为掺杂源, 在蓝宝石衬底上制备出高取向的氮掺杂p型ZnO纳米线阵列. 2010年, Liu等^[6]通过CVD法制备出Na掺杂的p型ZnO微米线. 但是, 目前相关报道中关于衬底位置对p型ZnO纳米材料的影响的研究还很少. 利用CVD法, 本文通过改变衬底位置在低阻Si(100)衬底上制备出了高取向的磷掺杂ZnO纳米线和纳米钉, 并对其形貌、晶体结构、光学和电学等特性进行了研究.

* 国家自然科学基金(批准号: 10804040, 11004020)、辽宁省博士科研启动基金(批准号: 20101061)、大连市自然科学基金(批准号: 2010J21DW020)和中国科学院空间激光通信及检验技术重点实验室开放基金(批准号: KJJG10-1)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: fengqiuju@163.com

2 实验

利用CVD法, 在无催化剂的情况下, 通过改变衬底位置在低阻的Si(100)衬底上制备不同形貌的磷掺杂一维ZnO纳米材料. 实验装置由高温水平管式电阻炉、石英玻璃管和机械泵组成, 如图1所示. 实验采用高纯锌粉(99.999%)作为反应源, P_2O_5 (99.99%)作为磷掺杂源, O_2 作为氧源, Ar作为载气. 首先将锌粉和 P_2O_5 充分混合均匀后放在石英舟的中间位置处, 将通过丙酮、乙醇、HF酸处理过的Si衬底放在距离反应源的不同位置处(图1). 实验中样品A放在距离反应源下方1.5 cm处, 样品B放在反应源上方1 cm处, 之后将石英舟推入炉子的中间位置. 通过机械泵将炉内压强控制在10 Pa左右, O_2 流量为10 mL/min, Ar流量控制在300 mL/min, 生长温度为500 °C, 生长时间为30 min, 生长完成后在Ar的保护下降至室温, 取出样品.

采用日本Hitachi公司生产的S-4800型带有能谱仪的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对样品的形貌和成分进行分析. 采用日本Rigaku公司生产的D/max PSPC-MDG 2000型X射线衍射(XRD)仪($Cu K\alpha$, $\lambda = 0.154$ nm)测试样品的晶体结构. 利用法国Jobin Yvon公司生产的HR320型光致发光谱仪对样品的光学性质进行测试, 激发光源是波长为325 nm的He-Cd激光器. 采用宁波中策公司生产的DF4810型晶体管特性图示仪及美国Keithley公司生产的4200型电流-电压特性测试系统测试器件的*I-V*特性.

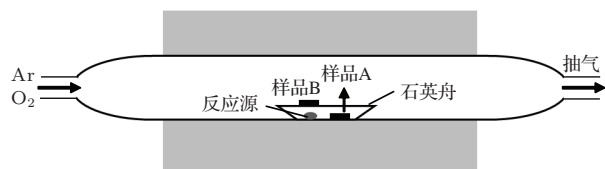


图1 CVD实验装置示意图

3 结果及讨论

3.1 样品的表面形貌

为了研究不同衬底位置对磷掺杂ZnO纳米材料表面形貌的影响, 对样品进行了FE-SEM测试.

图2为样品A的FE-SEM照片. 从图2(a)可以看出, 对于放在反应源下方的样品, 其表面为线状结构, 并且在大面积范围内该纳米线都具有较好的取向性, 纳米线的直径、长度和密度都比较均匀. 为了更清楚地观察ZnO纳米线的表面形貌, 图2(b)给出了高倍FE-SEM照片. 从图2(b)可以看出, 纳米线为六角线状结构, 其顶端直径和底端直径分别约为200和80 nm, 长度约为6 μm . 位于反应源上方的样品B的FE-SEM照片如图3所示. 从图3能够清晰地看出, 样品表面为纳米钉状结构, 且纳米钉垂直于Si衬底生长, 其长度、直径、密度分布都比较均匀. 从图3(b) (高放大倍数)可以看出, 单根的纳米钉是由一个六边形的帽和一个直杆组成, 其中, 六边形帽的边长约为1.5 μm , 杆的长度约为8 μm . 此外, 从图3(a)可以发现, 部分纳米钉帽的顶端存在着一些白色颗粒, 这可能是由于样品B距离反应源较近, 在生长时间内生长完纳米钉后还有一些没反应完的源材料或是在降温过程中生长室内残余的ZnO分子沉积在纳米钉的顶端, 通过聚集生长形成了纳米颗粒团簇.

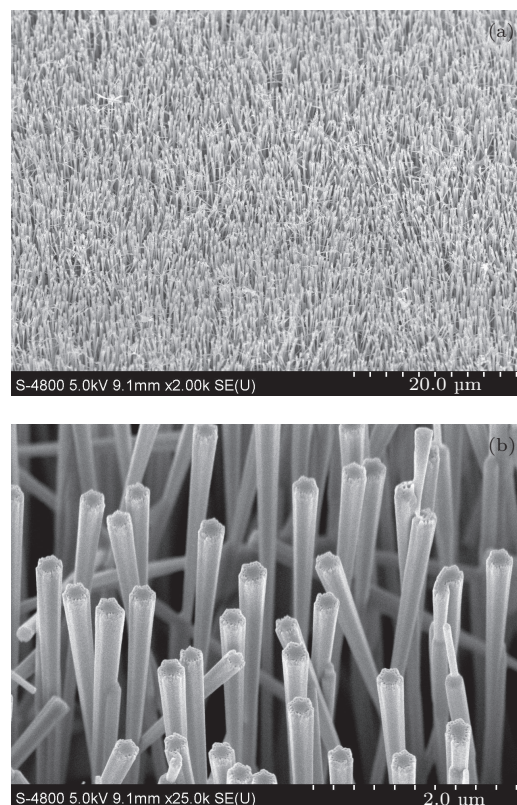


图2 不同放大倍数下磷掺杂ZnO纳米线的FE-SEM照片 (a) 低倍; (b) 高倍

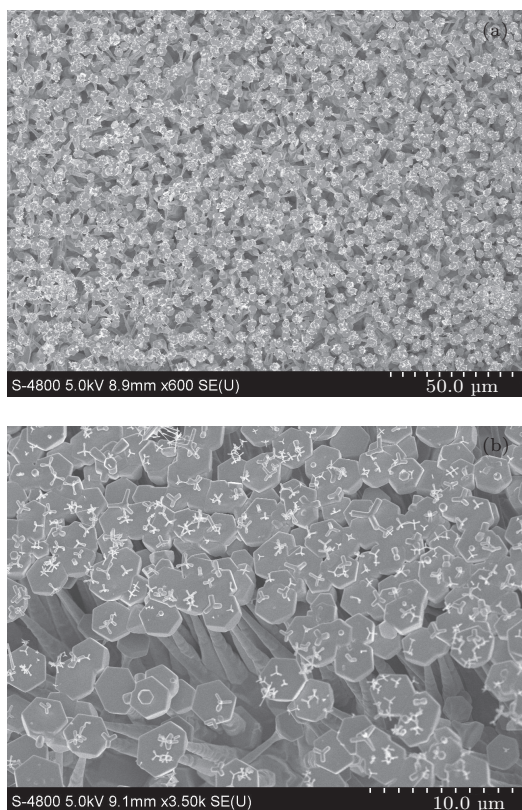


图3 不同放大倍数下磷掺杂 ZnO 纳米钉的 FE-SEM 照片 (a) 低倍; (b) 高倍

3.2 样品的结构特性

图 4(a) 和 (b) 分别给出了衬底位置不同的样品 A 和样品 B 的 XRD 谱. 从图 4(a) 能够观察到一个很强的位于 34.51° 的 (002) 衍射峰, 同时还观察到来自六角纤锌矿结构 ZnO (100), (101), (103) 和 (004) 取向的衍射峰, 这表明样品 A 是沿着 c 轴方向择优生长的. 从图 4(b) 可以观察到来自六角纤锌矿结构 ZnO (002), (100), (101), (103), (004), (102), (110) 和 (112) 取向的衍射峰, 其中位于 34.50° 的 (002), 衍射峰的强度最强, 这表明纳米钉也是沿着 c 轴方向择优生长的. 此外, 还发现 ZnO 纳米钉比 ZnO 纳米线多出了 (102), (110) 和 (112) 3 个取向的衍射峰, 这可能是由于纳米结构的形貌不同, 特别是纳米钉的钉帽和杆的晶体取向不同所造成的.

对磷掺杂 ZnO 纳米线和纳米钉分别做能量色散谱 (EDS) 测试, 在两块样品中都观测到了磷元素的存在. 样品 A 和样品 B 中磷元素的摩尔含量分别约为 2% 和 2.5%, 其中纳米钉的磷含量相对较高, 这可能与衬底所放位置有着直接的关系.

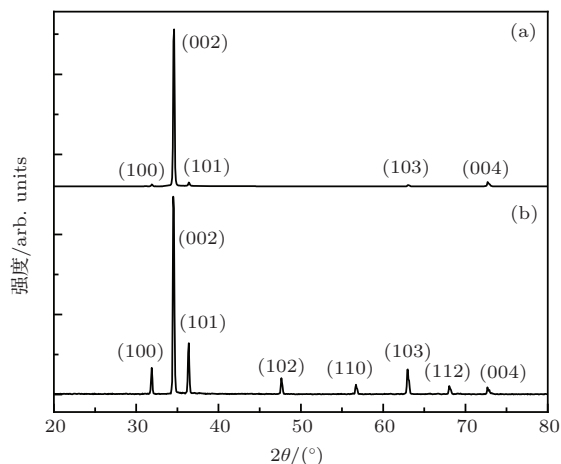


图4 磷掺杂 ZnO 纳米结构的 XRD 谱 (2θ 为衍射角) (a) 纳米线; (b) 纳米钉

3.3 磷掺杂 ZnO 纳米结构的生长机理

实验中, 我们没有使用催化剂, 并且所得到的产物末端没有其他颗粒的存在, 这表明纳米线和纳米钉的生长过程遵循气-固生长机理. 实验中由于衬底位置的不同而得到不同形貌的产物, 经分析提出如下生长机理: ZnO 是一种极性晶体, 由于不同的晶面所带的电荷不同, 从而导致晶面吸附生长基元的能力有所不同, 使得晶面生长速率也不相同, 不同晶面的生长速率由大到小依次为^[7,8] (0001), (01 $\bar{1}\bar{1}$), (01 $\bar{1}$ 0), (01 $\bar{1}$ 1), (000 $\bar{1}$), 可以看出 ZnO 沿 c 轴 [0001] 方向生长最快. 由于样品 B 正对着反应源材料, 而且距反应源较近, 因此在样品 B 位置处衬底表面的 Zn 和 O 的浓度较大, 晶面生长得较快, 所以随着生长时间的推移, 晶体生长为钉状结构, 这种生长特性在文献^[9]中也有报道. 此外, 高温条件下, 在生成 ZnO 纳米线和纳米钉的同时由于五氧化二磷具有一定的蒸气压, 五氧化二磷蒸气随着载气进入到衬底处并与 ZnO 结晶, 最终生成磷掺杂 ZnO 纳米线和纳米钉.

3.4 样品的光学性质

尽管在 EDS 中观察到磷元素的存在, 但在制备过程中磷元素有可能仅是沉积在样品的表面, 为了进一步确认磷元素是否进入到 ZnO 晶格中, 在 10 K 下对所制备的样品进行了光致发光谱的测试, 结果如图 5 所示. 图 5 中的曲线 a 是磷掺杂 ZnO 纳米线的光致发光谱. 从图 5 曲线 a 可以观

察到一个尖锐的位于 3.359 eV 的发光峰, 其源于中性受主束缚激子 (A^0X) 的发光^[10]. 此外, 还观测到了位于 3.362 和 3.364 eV 的两个中性施主束缚激子 (D^0X) 的发光峰^[11] 以及位于 3.374 eV 的自由激子 (FX) 的发光峰^[12]. 另外, 图 5 曲线 a 中位于 3.312 eV 的发光峰是来自于导带自由电子向受主能级跃迁 (FA) 引起的发光峰^[13], 而在 3.237 eV 左右还有一个微弱的发光峰, 它是源于施主-受主对 (DAP) 的发光^[14]. 在磷掺杂 ZnO 纳米钉的光致发光谱 (图 5 曲线 b) 中, 也观察到了一系列与受主相关的发光峰: 位于 3.358 eV 的 A^0X 的发光峰, 位于 3.311 eV 的 FA 引起的发光峰^[15], 同时还有一个位于 3.235 eV 的 DAP 的发光峰^[16]. 与磷掺杂 ZnO 纳米线的发光峰相比, 磷掺杂 ZnO 纳米钉少了源于 FX 和两个 D^0X 的发光峰, 这可能是与纳米钉的磷含量相对较高有关.

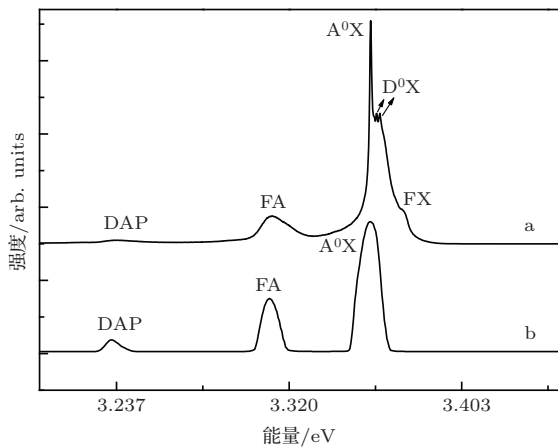


图 5 10 K 下磷掺杂 ZnO 纳米结构的光致发光谱

3.5 异质结的 $I-V$ 曲线

为了进一步研究磷掺杂 ZnO 纳米结构的电学特性, 我们分别对 ZnO 纳米线和纳米钉进行了电学性质的测量. 首先, 采用热蒸发方法在异质结低阻 Si 衬底的背面蒸镀一层半透明的 Al 薄膜作为背电极. 然后, 用氧化铟锡 (ITO) 透明导电玻璃紧紧压在磷掺杂 ZnO 纳米材料的上表面, 作为上电极. 所构造的磷掺杂 ZnO 纳米结构/n-Si 异质结器件的结构及 $I-V$ 特性曲线如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 由两块样品制备出的异质结都具有良好的整流特性, 并且纳米线和纳米钉异质结器件的正向开启电压分别约为 4.8 和 3.2 V, 这表明该纳米结构可能为

p 型导电. 纳米钉异质结的开启电压要比纳米线异质结的开启电压小, 这可能是由于纳米线和纳米钉的形貌不同, 纳米钉的钉帽面积较大, 其与 ITO 导电玻璃的接触面积比纳米线与 ITO 导电玻璃的接触面积大. 这也可能是由于纳米钉中磷的含量相对较高引起的.

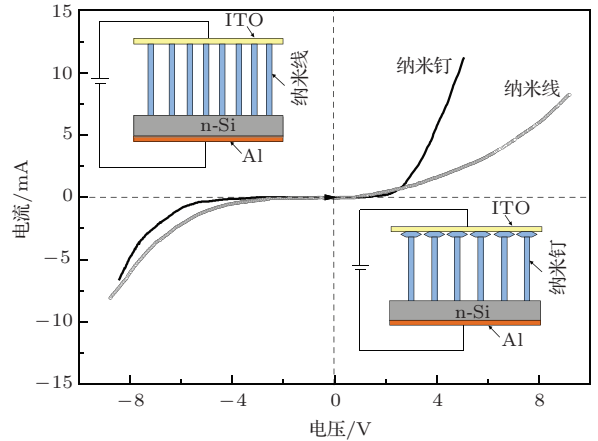


图 6 磷掺杂 ZnO 纳米结构/n-Si 异质结的 $I-V$ 特性 (内插图为相应的结构示意图)

4 结 论

本文采用自组装 CVD 方法, 在无催化剂的情况下, 通过改变衬底位置在低阻 Si(100) 衬底上制备出了高取向的磷掺杂 ZnO 纳米线和纳米钉. 测试结果表明, 位于源材料上方的样品为钉状结构, 位于反应源下方的样品为线状结构, 并且 EDS 给出纳米钉中磷的摩尔含量稍高, 约为 2.5%. 此外, 在 10 K 下的 ZnO 纳米线和纳米钉的光致发光谱中都观测到了一系列与磷元素相关的受主发光峰, 而且异质结器件的 $I-V$ 曲线均呈现出良好的整流特性, 表明磷掺杂 ZnO 纳米线和纳米钉可能具有 p 型导电特性.

参考文献

- [1] Chen X M, Gao X Y, Zhang S, Liu H T 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 049102 (in Chinese) [陈先梅, 郜小勇, 张飒, 刘红涛 2013 物理学报 **62** 049102]
- [2] Feng Q J, Jiang J Y, Tang K, Lü J Y, Liu Y, Li R, Guo H Y, Xu K, Song Z, Li M K 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 057802 (in Chinese) [冯秋菊, 蒋俊岩, 唐凯, 吕佳音, 刘洋, 李荣, 郭慧颖, 徐坤, 宋哲, 李梦轲 2013 物理学报 **62** 057802]

- [3] Song Z M, Zhao D X, Guo Z, Li B H, Zhang Z Z, Shen D Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 052901 (in Chinese) [宋志明, 赵东旭, 郭振, 李炳辉, 张振中, 申德振 2012 物理学报 **61** 052901]
- [4] Xiang B, Wang P W, Zhang X Z, Dayeh S A, Aplin D P R, Soci C, Yu D P, Wang D L 2007 *Nano Lett.* **7** 323
- [5] Yuan G D, Zhang W J, Jie J S, Fan X, Zapien J A, Leung Y H, Luo L B, Wang P F, Lee C S, Lee S T 2008 *Nano Lett.* **8** 2591
- [6] Liu W, Xiu F X, Sun K, Xie Y H, Wang K L, Wang Y, Zou J, Yang Z, Liu J L 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 2498
- [7] Umar A, Hahn Y B 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 173120
- [8] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, Yin Z W 1999 *J. Cryst. Growth* **203** 186
- [9] Fan D H, Zhang R, Wang X H 2010 *Physica E* **42** 2081
- [10] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, Zhao D T, Liu J L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 252102
- [11] Geng C, Jiang Y, Yao Y, Meng X, Zapien J A, Lee C S, Lifshitz Y, Lee S T 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 589
- [12] Feng Q J, Hu L Z, Liang H W, Feng Y, Wang J, Sun J C, Zhao J Z, Li M K, Dong L 2010 *Appl. Surf. Sci.* **257** 1084
- [13] Shan C X, Liu Z, Hark S K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 073103
- [14] Zang C Y, Zang C H, Wang B, Jia Z X, Yue S R, Li Y S, Yang H Q, Zhang Y S 2011 *Physica B* **406** 3479
- [15] Li J C, Li Y F, Yao B, Xu Y, Long S W, Liu L, Zhang Z Z, Zhang L G, Zhao H F, Shen D Z 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 034704
- [16] Cao B Q, Lorenz M, Rahm A, von Wenckstern H, Czekalla C, Lenzner J, Benndorf G, Grundmann M 2007 *Nanotechnology* **18** 455707

Influences of the substrate position on the morphology and characterization of phosphorus doped ZnO nanomaterial*

Feng Qiu-Ju^{1)†} Xu Rui-Zhuo²⁾ Guo Hui-Ying¹⁾ Xu Kun¹⁾ Li Rong¹⁾
Tao Peng-Cheng³⁾ Liang Hong-Wei³⁾ Liu Jia-Yuan¹⁾ Mei Yi-Ying¹⁾

1) (School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

2) (Preparatory Department, School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China)

3) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 15 January 2014; revised manuscript received 18 April 2014)

Abstract

One-dimensional phosphorus doped ZnO nanowires and nanonails are prepared on Si substrate without employing any metal catalyst by chemical vapor deposition method. Field-emission scanning electron microscopy shows that the samples located downstream 1.5 cm away from the source material are of nanowire structure and located 1 cm above source materials of nanonail structure, and the growth mechanisms of phosphorus doped ZnO nanostructures with different morphologies are discussed. The photoluminescence properties of phosphorus doped ZnO nanowires and nanonails are studied at a temperature of 10 K. The phosphorus related acceptor emissions are observed. Furthermore, the current-voltage (I - V) measurement based on the ZnO nanostructures/Si heterojunctions shows a typical semiconductor rectification characteristic with positive open electric fields being 4.8 and 3.2 V, respectively.

Keywords: chemical vapor deposition, phosphorus doped ZnO, nanomaterials, substrate position

PACS: 81.15.Gh, 78.55.Et, 73.63.Nm

DOI: [10.7498/aps.63.168101](https://doi.org/10.7498/aps.63.168101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10804040, 11004020), the Doctoral Scientific Research Starting Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20101061), the Natureal Science Foundation of Dalian, China (Grant No. 2010J21DW020), and the Open Foundation of Key Laboratory of Space Laser Communication and Testing Technology of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. KJJG10-1).

† Corresponding author. E-mail: fengqiuju@163.com