

ZnO 纳米棒 Al 掺杂和 Al, N 共掺杂的制备技术与光致发光性能

Preparation and Photoluminescent Properties of
Al Doped and Al, N Codoped ZnO Nanorods

刘 宝^{1,2}, 吴佑实², 张长桥¹

(1 山东大学 化学与化工学院, 济南 250061;

2 山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061)

LIU Bao^{1,2}, WU You shi², ZHANG Chang qiao¹

(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 采用水热法首先合成了 Al 掺杂 ZnO (AZO) 纳米棒, 在此基础上通过 550℃ 的氨气中退火制备了 Al, N 共掺杂 ZnO (ANZO) 纳米棒。运用 X 射线衍射(XRD), 场发射扫描电镜(FESEM), 透射电子显微镜(TEM), X 射线能谱(EDS) 和光致发光(PL) 对样品进行了表征与分析。结果表明, 制备的 AZO 和 ANZO 纳米棒均为六角纤锌矿结构, 掺 Al 可使 ZnO 纳米棒的直径变细; 该制备技术使 Al, N 两种元素有效地掺入 ZnO 纳米棒, 而且 N 元素的掺入量随 Al 掺杂浓度的增加而提高。室温光致发光(PL) 测试结果表明, 制得的 AZO 和 ANZO 纳米棒在 390nm 处都有一个强的紫外发光峰, 而在 468nm 处都存在一个很弱的蓝色发光峰。与 AZO 纳米棒的 PL 光谱比较, ANZO 纳米棒在 555nm 处的绿色发光峰几乎消失。这些结果说明 Al 掺杂和 Al, N 共掺杂 ZnO 纳米棒对于开发一维纳米光电子器件具有潜在的应用价值。

关键词: 铝掺杂; 铝氮共掺杂; 氧化锌纳米棒; 光致发光

中图分类号: O482.31; TN304.2⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)03-0065-05

Abstract: Al doped ZnO (AZO) nanorods were firstly synthesized by hydrothermal method, and then Al, N co-doped ZnO (ANZO) nanorods were prepared by annealing the AZO nanorods at 550 °C in ammonia atmosphere. The samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and photoluminescence (PL). The results show that the as-prepared AZO and ANZO nanorods are all hexagonal wurtzite structure, the diameter of the ZnO nanorod can be reduced by doping Al; Al and N elements have been effectively doped into ZnO nanorods through this preparation technique, and the content of N element increases with the increase of Al doping concentration. Room-temperature photoluminescence (PL) measurements show that the obtained both AZO and ANZO nanorods have a strong UV emission peak at 390nm and a weak blue emission peak at 468nm. Compared with the PL spectrum of the AZO nanorods, the green emission peak at 555nm of the ANZO nanorods is almost disappear. These results indicate that Al doped and Al, N co-doped ZnO nanorods possess potential application for the development of one dimensional nanoscale optoelectronic devices.

Key words: Al doping; Al, N codoping; ZnO nanorod; photoluminescence

氧化锌(ZnO)是一种重要的直接宽禁带半导体氧化物,具有六角纤锌矿晶体结构,室温下禁带宽度为 3.37eV,激子结合能达 60meV,使其成为开发蓝色和紫外光电子器件的理想材料。而一维和准一维 ZnO 纳米材料,由于其对研制紫外激光器及其他光电子器

件上潜在的应用前景,已引起科学工作者对其在光学、电学、介电及动态力学响应等方面性质^[1,2] 研究的浓厚兴趣。未掺杂的 ZnO,因本身存在间隙锌原子和氧空位等点缺陷,使其呈现 n 型导电性,并可通过掺入 Al, Ga, In 等施主杂质较容易实现载流子浓度的控

制^[3]。然而由于受主掺杂剂(如 N, P, As 等)在 ZnO 中的固溶度很低,受主能级深以及本征施主缺陷会对受主产生高度自补偿作用^[4],导致实现 ZnO 的 p 型转变非常困难。理论研究表明, N 是一种较理想的受主掺杂剂,在 ZnO 中能够产生较浅受主能级,而且利用共掺杂技术将受主 N 和活性施主(如 Al, Ga, In 等)共同掺入 ZnO 中,可提高 N 在 ZnO 中的溶解度,得到更浅的受主能级^[5]。已有一些研究小组通过 Al, N 共掺杂制备出了 p 型 ZnO,并取得了一些进展^[5-13]。到目前为止,国内外对于 Al 掺杂,特别是 Al, N 共掺杂 ZnO 的研究主要集中在薄膜材料的电学性能方面,对光学性能方面的研究则刚刚起步^[14-16],因而对于 Al, N 共掺杂低维 ZnO 纳米材料发光性能的研究逐渐成为该领域研究的前沿与热点问题。

本工作通过水热法制备出 Al 掺杂 ZnO 纳米棒,在此基础上通过 550℃ 的氨气氛中退火制备了 Al, N 共掺杂 ZnO 纳米棒。采用 XRD, FESEM, TEM 和 EDS 等手段,对 Al 掺杂和 Al, N 共掺杂 ZnO 纳米棒进行了表征与分析,探讨了 Al 掺杂及 Al, N 共掺杂对于一维 ZnO 纳米材料结晶形貌的影响。采用光致发光(PL)探讨了 Al 掺杂及 Al, N 共掺杂 ZnO 纳米棒的发光性能。

1 样品的制备

1.1 Al 掺杂氧化锌(AZO)样品的制备

所用试剂均为分析纯,使用时未作进一步提纯。固定每次配制 ZnCl_2 溶液的浓度均为 0.5 mol/L, Al 掺杂剂是通过加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 得到,前驱混合液中 Al 掺杂剂的浓度分别为 0%, 1% 和 2% (Al/Zn, 摩尔比,下同)。移取 10 mL 上述溶液放入 100 mL 烧杯中,加入 35 mL 蒸馏水,在 50℃ 恒温水浴中和磁力搅拌下用 1:1 的氨水滴加至溶液 pH 值为 8.5,继续搅拌陈化 30 min。将陈化后的溶液超声分散 15 min 后,等量分别放入两个聚四氟乙烯衬里的反应釜中,填充度约为 90%。将反应釜放入高温箱形电阻炉中,1 h 加热至 180℃ 并保温 10 h。降至室温后取出,将生成的沉淀离心分离并用蒸馏水洗涤数次,直至清液用 AgNO_3 溶液检测无沉淀生成。再用无水乙醇洗涤 2 次,在 60℃ 的烘箱中干燥制得白色 Al 掺杂氧化锌样品。

1.2 Al, N 共掺杂氧化锌(ANZO)样品的制备

取适量上述制备的 AZO 样品平铺于石英舟内,然后将石英舟放置在管式电阻炉石英反应管的中间部位。先以较小的流量通入高纯氨气约 10 min,然后改

通干燥的氨气,控制氨气的流量为 50 mL/min。以 10℃/min 升温速率加热反应管至 550℃ 并保温 1 h,然后在氨气保护下降温至约 200℃。切断电源,停止通入氨气,让其自然降至室温,制得肤色 Al, N 共掺杂氧化锌产品。

2 样品的表征

样品的 XRD 物相分析在 Bruker, D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行,以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线作辐射源,波长 0.15406 nm。用 JEOL, JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FESEM)观察样品的表面形貌和粒度。用 OXFORD instrument INCAX sight X 射线能谱仪(EDS)分析样品的成分。用 JEOL, JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)对样品进行形貌分析,加速电压为 200 kV。样品的光致发光(PL)光谱用 Shimadzu, RF-5301PC 型荧光分光光度计测试,激发源为 150 W 的 Xe 灯,激发波长为 349 nm。所有测试均在室温下进行。

3 结果与讨论

3.1 X 射线衍射(XRD)分析

图 1 为制备的纯氧化锌和不同浓度 Al 掺杂及 Al, N 共掺杂氧化锌样品的 XRD 图谱。由图 1(a)可见,所有样品的 XRD 图谱均与体相 ZnO 标准 XRD 图谱(JCPDS card No. 36-1451)一致,说明制得的样品均具有六角纤锌矿结构,而且除 ZnO 的衍射峰外,没有其他物质的衍射峰出现,表明在实验掺杂浓度范围内,Al 掺杂及 Al, N 共掺杂没有改变 ZnO 的物相结构,掺杂剂在 ZnO 晶体中是以高度分散态存在。但是,从放大后的 XRD 图谱(见图 1(b))看出,掺杂后产物的衍射角都发生了轻微偏移。随着 Al 掺杂浓度的增加, AZO 样品的衍射峰先向低角方向移动,后向高角方向移动;而 ANZO 样品的衍射峰则均向低角方向移动。造成这种现象的原因,可能与 Al, N 两种元素在 ZnO 晶体中的固溶形式有关。由于 Al^{3+} 的半径较小,因此,当 Al 的掺杂浓度较低时, Al^{3+} 主要以填隙形式进入 ZnO 晶格,这些处于间隙的 Al^{3+} 与近邻离子的强烈的库仑排斥作用,导致晶胞晶格畸变,体积膨胀^[17],晶格常数变大,衍射峰向低角度方向移动;随着 Al 掺杂浓度的增加, Al^{3+} 主要以置换形式进入 ZnO 晶格,替换格点位置上的 Zn^{2+} 。由于 Al^{3+} 的半径(0.050 nm)小于 Zn^{2+} 的半径(0.074 nm),导致晶胞体积缩小,晶格常数变小,衍射峰向高角度方向移动。对

于 Al, N 共掺杂 ZnO 的衍射峰逐渐向低角方向移动, 则可能来自于半径较大的 N^{3-} 或 $(NH)^{2-}$ 对 ZnO 晶格

中 O^{2-} 的置换或占据氧空位所造成的晶胞体积膨胀, 晶格常数变大。

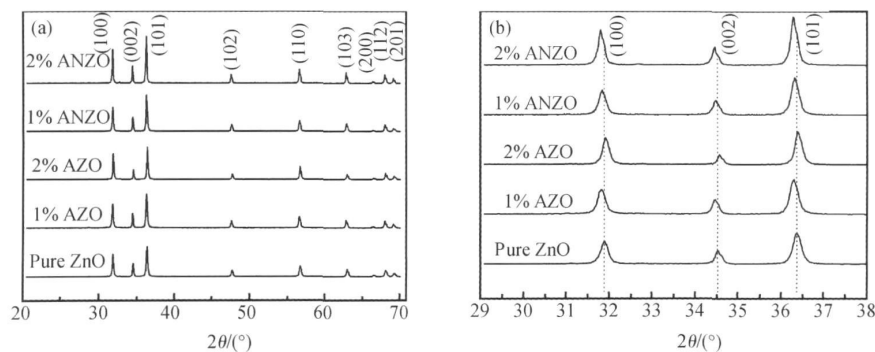


图 1 纯氧化锌、AZO、ANZO 样品的 XRD 图谱(a) 及所得氧化锌产品 XRD 图谱中三个强度最大衍射峰[(100), (002) 和 (101)] 的相应位移图(b)

Fig. 1 XRD patterns of pure ZnO, AZO, ANZO samples(a) and corresponding shift of the three most intense peaks [(100), (002), (101)] of the XRD patterns of the as prepared ZnO samples(b)

图 2 是典型 ANZO 样品的 EDS 图。图中在 0.5keV 处出现了 O 的特征峰, 在 1.00, 8.60, 9.60keV 处出现的 EDS 峰为 Zn 元素的特征峰。值得注意的是, 在 1.45keV 出现了 Al 元素的特征峰, 在 0.25keV 处出现了 N 的特征峰, 表明 Al, N 两种元素存在于 ZnO 样品中。根据 EDS 的测试结果, 1%, 2% ANZO 样品中 Al 和 N 两种元素的摩尔分数分别为 0.27%, 0.44% 和 0.83%, 0.54%。可见 ZnO 样品中 Al 元素的含量低于相应前驱液中 Al 元素的含量, 说明在制备 Al 掺杂 ZnO 的过程中并非所有 Al^{3+} 都掺入 ZnO 晶体中。同时可以看出, ZnO 样品中 N 元素的含量随着 Al 元素含量的增加而增大, 表明 Al 元素的掺入可提高 N 元素在 ZnO 中的固溶度。

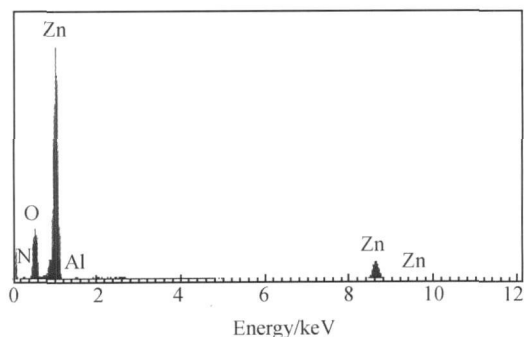


图 2 ANZO 样品的 EDS 能谱图

Fig. 2 EDS pattern of ANZO sample

3.2 样品的 FESEM 和 TEM 形貌分析

利用场发射扫描电镜(FESEM)对制备的未掺杂和不同 Al 掺杂浓度 AZO 和 ANZO 样品的表面形貌和粒度进行观察, 如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出,

未掺杂时制得的产物 ZnO 是比较规则的截面为六边形的微米级棒状结构, 棒的平均直径为 $3\mu m$, 平均长度为 $20\mu m$ 。仅掺 Al 的 ZnO 样品其形貌仍为棒状(见图 3(b), 3(c)), 但棒的直径大幅减小, 由微米级减小至纳米级, 1% Al 掺杂制得的 ZnO 为近圆柱状的纳米棒, 粒径分布比较均匀, 直径为 70~100nm, 长度为 400~700nm; 而 2% Al 掺杂制得的 ZnO 纳米棒则由粗细两种粒径组成, 粗纳米棒的直径为 130~360nm, 长度为 0.8~2 μm , 细纳米棒的直径为 50~60nm, 长度为 180~440nm。可见, Al 掺杂在一定程度上能够影响 ZnO 的成核与生长。由负离子配位多面体生长模型^[18]可知, ZnO 是典型的极性晶体, 在弱碱性制备条件下, 正极轴[001]方向的生长速度最快, 柱面方向的生长较慢, 而负极轴[00 $\bar{1}$]方向的生长速度最慢, 因此得到的 ZnO 为棒状。在 ZnO 制备过程中加入 Al 元素, 部分掺杂的 Al 元素会吸附于 ZnO 晶体的某些晶面上, 降低了 ZnO 晶面上的表面能, 从而抑制了 ZnO 晶体各晶面上的定向生长, 也即抑制了 ZnO 晶体的极性生长特性, 导致生成的纳米棒细而短。随着 Al 掺杂浓度的增大, 这些掺杂的 Al 元素不仅影响 ZnO 晶体的生长, 而且还会影响 ZnO 晶体的成核, 使生成的 ZnO 晶核有大有小, 导致最终生成粗细两种直径的纳米棒。对于通过在 NH_3 中高温退火制得的 ANZO 样品, 其形貌仍为纳米棒状结构(见图 3(d) 和 3(e)), 但纳米棒的直径明显变大。1% Al, N 共掺杂 ZnO 纳米棒的直径为 100~150nm, 2% Al, N 共掺杂 ZnO 纳米棒则主要由直径 230~350nm 粗纳米棒组成, 这可能源于高温退火造成的晶粒长大以及掺 N 造成的晶胞膨胀。

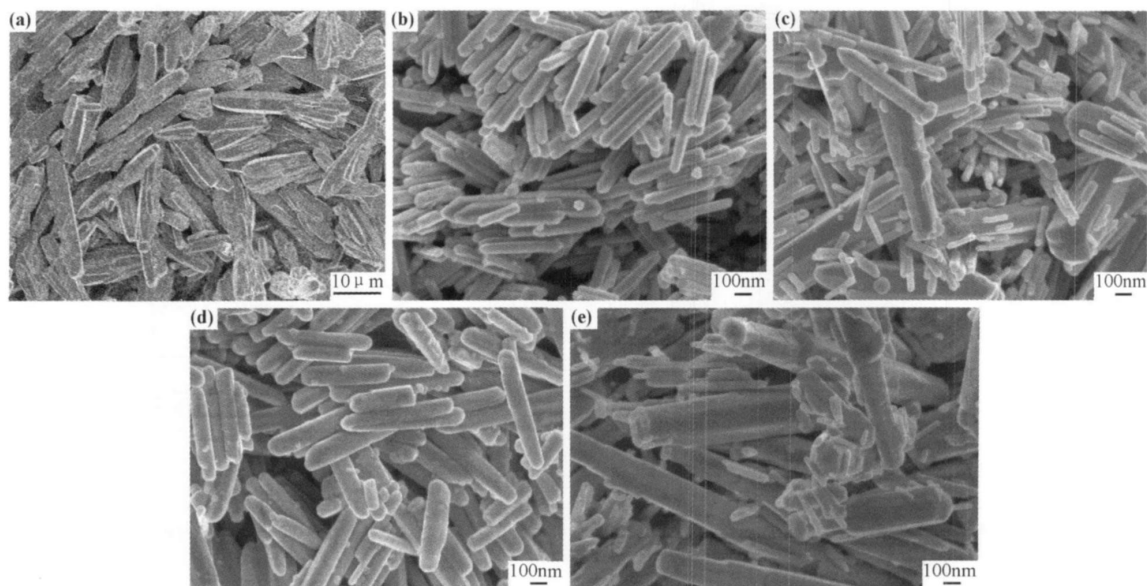


图3 ZnO 样品的 FESEM 图 (a) 纯 ZnO; (b) 1% Al 掺杂 ZnO; (c) 2% Al 掺杂 ZnO;
(d) 1% Al, N 共掺杂 ZnO; (e) 2% Al, N 共掺杂 ZnO

Fig. 3 FESEM images of ZnO samples (a) pure ZnO; (b) 1% Al doped ZnO;
(c) 2% Al doped ZnO; (d) 1% Al, N codoped ZnO; (e) 2% Al, N codoped ZnO

为进一步证实所制得样品的形貌, 对 Al 掺杂浓度为 1% 时制得的 AZO(图 4(a)) 和 ANZO(图 4(b)) 样品还进行了 TEM 测试, 如图 4 所示。图中清楚可

见, 所得样品的形貌均为纳米棒, AZO 纳米棒的平均直径约为 70nm, 而 ANZO 纳米棒的平均直径约为 120nm, 这与 FESEM 的形貌分析基本一致。

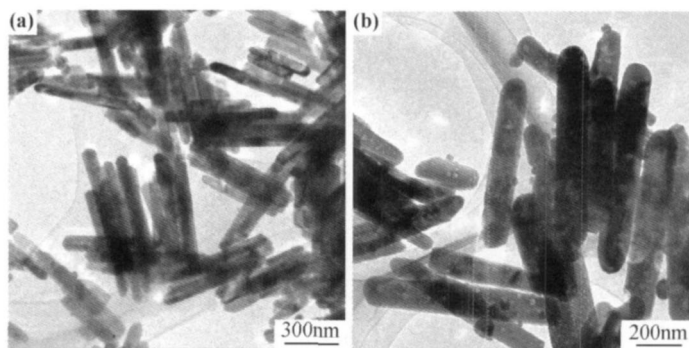


图4 Al 掺杂浓度为 1% 时制得的 ZnO 样品的 TEM 照片 (a) AZO; (b) ANZO

Fig. 4 TEM micrographs of ZnO samples with 1% Al doping concentration (a) AZO; (b) ANZO

3.3 样品的光致发光(PL)分析

图 5 为 Al 掺杂浓度为 1% 时制备的 AZO 和 ANZO 纳米棒的室温光致发光(PL)光谱。由图可见 AZO 纳米棒共有三个发光峰: 一个是在 390nm 处的强紫外发光峰, 一个是中心位于 468nm 处的弱蓝色发光峰, 还有一个是中心在 555nm 处的弱绿色发光峰。紫外发光可归属于 ZnO 的近带边发射, 来自于自由激子的辐射复合^[19, 20]。一般认为绿色发光与单价离子氧空位^[21]有关, 而且氧空位浓度越高, 绿色发光越强。对于在 468nm 处的蓝色发光, 其发光机理目前还不清楚, 可能与 ZnO 结构中含有的缺陷或杂质能级有关。

与 AZO 纳米棒的 PL 光谱对比可以看出, ANZO 纳米棒的紫外发光峰的强度降低, 而在 555nm 处的绿色发光峰几乎消失。这表明在氨气中退火生成的 Al, N 共掺杂 ZnO 纳米棒, 由于棒的直径变大, 从激子到缺陷的能量传递增加, 致使激子发光下降, 而 N 的掺入补偿了 AZO 纳米棒中的氧空位, 导致由氧空位引起的绿色发光消失。

4 结论

(1) 采用水热法制备出 Al 掺杂 ZnO(AZO) 纳米

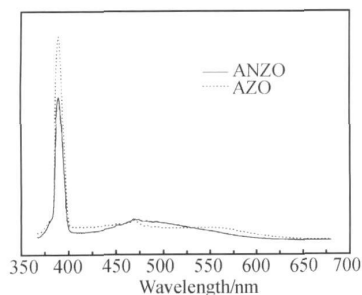


图5 Al掺杂浓度为1%时制得的AZO及ANZO纳米棒的室温PL光谱

Fig. 5 Room temperature PL spectra of AZO and ANZO nanorods with 1% Al doping concentration

棒,在此基础上通过550℃的氨气氛中退火制备了Al, N共掺杂ZnO (ANZO)纳米棒。制备技术温和易控,所制备的ZnO纳米棒均为六角纤锌矿结构。

(2)在制备过程中,掺Al可以调节ZnO晶体的成核和生长速率;ZnO纳米棒中N元素的含量呈现出随着掺入Al含量的增加而增大的规律,因此Al元素的掺入可提高N元素在ZnO中的固溶度,减少ZnO晶体中的氧空位浓度。

(3)室温光致发光结果表明,制得的AZO和ANZO纳米棒在390nm处均有一个很强的紫外发射峰,而在可见光区的荧光峰都很弱,因而其在开发一维Al掺杂和Al, N共掺杂ZnO纳米光电子器件领域具有潜在应用价值。

参考文献

- [1] CAO M S, WANG D W, YUAN J, et al. Enhanced piezoelectric and mechanical properties of ZnO whiskers and Sb_2O_3 α -modified lead zirconate titanate composites [J]. *Materials Letters*, 2010, 64 (16): 1798–1801.
- [2] CAO M S, SONG W L, ZHOU W, et al. Dynamic compressive response and failure behavior of fiber polymer composites embedded with tetra-needle-like ZnO nanowhiskers [J]. *Composite Structures*, 2010, 92 (12): 2984–2991.
- [3] TSUJII T, HIROHASHI M. Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2000, 157(1–2): 47–51.
- [4] ZHANG S B, WEI S H, YAN Y F. The thermodynamics of co-doping: how does it work? [J]. *Physica B*, 2001, 302–303: 135–139.
- [5] 吕建国, 叶志镇, 诸葛飞, 等. N-Al共掺杂ZnO薄膜的p型导电特性[J]. *半导体学报*, 2005, 26(4): 730–734.
- [6] ZHANG X D, FAN H B, SUN J, ZHAO Y. Structural and electrical properties of p-type ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515 (24): 8789–8792.
- [7] YE Z Z, ZHUGE F, LU J G, et al. Preparation of p-type ZnO films by Al+ N-codoping method [J]. *Journal of Crystal Growth*,

2004, 265 (1–2): 127–132.

- [8] ZHANG C Y, LI X M, BIAN J M, et al. Structural and electrical properties of nitrogen and aluminum codoped p-type ZnO films [J]. *Solid State Communications*, 2004, 132 (2): 75–78.
- [9] YAMAMOTO T, KATAYAMAYOSHIDA H. Physics and control of valence states in ZnO by codoping method [J]. *Physica B*, 2001, 302–303: 155–162.
- [10] BHUVANA K P, ELANCHEZHIAN J, GOPALAKRISHNAN N, et al. Codoped (AlN) and monodoped (Al) ZnO thin films grown by RF sputtering: A comparative study [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 2026–2029.
- [11] TANG L D, ZHANG Y, YAN X Q, et al. Preparation and characteristics of transparent p-type ZnO film by Al and N co-doping method [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(15): 4508–4511.
- [12] DUTTA M, GHOSH T, BASAK D. N doping and AlN co-doping in sol-gel ZnO films: studies of their structural, electrical, optical and photoconductive properties [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(11): 2335–2342.
- [13] CHOU S M, HON M H, LEU I C. Synthesis of p-type AlN codoped ZnO films using N_2O as a reactive gas by RF magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 255 (5): 2958–2962.
- [14] ZHUGE F, ZHU L P, YE Z Z, et al. Al concentration dependence of electrical and photoluminescent properties of co-doped ZnO films [J]. *Chemical Physics Letters*, 2007, 437(4–6): 203–206.
- [15] TANG H P, YE Z Z, HE H P. Comparative photoluminescence study on p-type and n-type ZnO films codoped by nitrogen and aluminium [J]. *Optical Materials*, 2008, 30(9): 1422–1426.
- [16] KUMAR M, KIM S K, CHOI S Y. Formation of AlN co-doped p-ZnO/n-Si (100) heterojunction structure by RF co-sputtering technique [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 256(5): 1329–1332.
- [17] 杜晔平, 陈敬超, 冯晶, 等. Al掺杂纤锌矿ZnO的电子结构研究 [J]. *材料导报*, 2008, 22(12): 132–135.
- [18] 李汶军, 施尔畏, 仲维卓, 等. 负离子配位多面体生长基元的理论模型与晶粒形貌 [J]. *人工晶体学报*, 1999, 28(2): 117–125.
- [19] ZHANG B P, BINH N T, SEGAWA Y, et al. Photoluminescence study of ZnO nanorods epitaxially grown on sapphire (11 $\bar{2}$ 0) substrates [J]. *Applied Physics Letter*, 2004, 84(4): 586–588.
- [20] HSU H C, HSIEH W F. Excitonic polaron and phonon assisted photoluminescence of ZnO nanowires [J]. *Solid State Communications*, 2004, 131(6): 371–375.
- [21] WU J J, LIU S C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(3): 215–218.

收稿日期: 2010-09-13; 修订日期: 2010-12-26

作者简介: 刘宝(1964—), 男, 副教授, 在读博士生, 主要从事功能纳米材料的制备及性能方面的研究, 联系地址: 山东省济南市山东大学千佛山校区化学与化工学院 (250061), E-mail: liubao@sdu.edu.cn