

文章编号:1672-3961(2008)06-0082-05

# Ga 掺杂 ZnO 纳米粉体的合成及其光、电学性能研究

徐润春, 吕伟\*, 徐青

(山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100)

**摘要:**利用简单的溶剂热法,在具有不同镓浓度的锌前驱体溶液得到了 Ga 掺杂 ZnO 纳米粉体.采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)、X-射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、荧光光谱仪(PL)及霍尔效应测试(HES)等研究手段分别对样品的成分、形貌及光、电性能进行了研究.分析了前驱体溶液中镓浓度对产物光、电学性能的影响.

**关键词:**Ga 掺杂 ZnO; 纳米粉体; 光致发光; 霍尔效应

**中图分类号:**TQ132.4+1      **文献标志码:**A

## Study of the synthesis and optical and electrical properties of Ga-doped ZnO nanopowders

XU Run-chun, LÜ Wei\*, XU Qing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Ga-doped ZnO nanopowders were obtained from zinc precursor solutions with different Ga concentrations via a simple solvo-thermal route. The optical and electrical properties of the obtained nanopowders have been investigated by XRD, TEM, XPS, PL and Hall effect measurement system (HES). The influence of Ga concentration in zinc precursor solutions on the optical and electrical properties of the product was investigated.

**Key words:** Ga-doped ZnO; nanopowders; photoluminescence; Hall effect

## 0 引言

氧化锌(ZnO)作为一种半导体材料,室温下其带隙宽为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV,这使其具备了优良的光学、电学性能,并被广泛应用于光学器件和电学器件领域<sup>[1]</sup>.目前,ZnO 在透明导电材料和压电材料方面的应用研究得到了普遍关注,研究的热点主要体现在光电池,平板显示器,电极,图像传感器及电致变色窗口等方面<sup>[2]</sup>.另外,由于 ZnO 材料具有低毒性、低成本、高反应活性等特点,使得其作为光催化剂降解环境污染物的研究也得到了广泛重视<sup>[3]</sup>.在紫外发射二极管(LED)和激光二极管(LD)等短波光电器件领域内,ZnO 一直被公认为是

佳的候选材料之一.这也是目前氧化锌的光学、电学性能成为相关研究人员关注热点的原因之一.

近年来,为改善 ZnO 的光学、电学性能,科研人员采用不同的方法对其进行了掺杂研究<sup>[4-6]</sup>.一般多采用第 III 族(如:Al, Ga, In 等)作为掺杂剂来提高 ZnO 的电学性质<sup>[2,4-6]</sup>.其中,Ga 被认为是一种有效的 n 型掺杂剂.由于 Ga—O 键键长(0.192 nm)接近 Zn—O 键键长(1.97 nm),并且  $Zn^{2+}$  与  $Ga^{3+}$  半径几乎相同( $R(Zn^{2+}) \approx 0.074$  nm,  $R(Ga^{3+}) \approx 0.062$  nm).所以,Ga 掺杂不会引起大的晶格变形<sup>[7]</sup>.由此,关于 Ga 掺杂 ZnO 的研究得到了普遍关注.但各课题组对于 Ga 掺杂 ZnO 的研究多集中在薄膜的制备及其性能研究方面<sup>[5][8]</sup>,对 Ga 掺杂 ZnO 纳米粉体的制备及其性能研究的报道较少.本实验采用简单的低温溶剂

收稿日期:2008-10-13

基金项目:山东省优秀中青年科学家奖励基金资助项目(2006BS04008)

作者简介:徐润春(1976-),女,黑龙江五常人,硕士研究生,主要从事无机纳米材料合成与性质研究.

E-mail: xrunchun\_2006@163.com

\* 通讯作者:吕伟(1965-),男,山东成武人,副教授,博士,主要从事无机功能纳米材料合成与性质研究.

E-mail: lwei@sdu.edu.cn

热方法合成了Ga掺杂ZnO纳米粉体,并研究了前驱体溶液中镓浓度对氧化锌光学、电学性能的影响.

## 1 实验过程

### 1.1 样品制备

本实验所用试剂均为分析纯.实验制得的未掺杂ZnO为白色粉末,Ga掺杂ZnO为青绿色粉末.且随着前驱体溶液中Ga浓度的增加,粉末颜色逐渐变深.实验步骤如下:(1)分别称取适量的 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 粉末,将其加入盛有NaOH溶液的50 mL聚四氟乙烯反应釜中(注: $n(\text{Ga}^{3+}):n(\text{OH}^-) = 1:20$ ),然后将反应釜放入不锈钢衬套中密封,置于80℃的烘箱中,反应2 h,得到透明的 $\text{NaGaO}_2$ 溶液( $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $0.025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).(2)将10 g NaOH和5.5 g  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 先后加入50 mL蒸馏水中,充分搅拌后,得到白色悬浊液(前驱体).(3)分别将1 mL前驱体、39 mL乙醇、5 mL乙二胺( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ )加入聚四氟乙烯反应釜中,得到前驱体溶液.该溶液在水浴槽中超声混合10 min后,测得 $\text{pH} = 13.1$ .然后,将经超声处理的前驱体溶液移入聚四氟乙烯反应釜内,密封后置于140℃烘箱中,反应24 h,用自来水冷却至室温.反应液经离心、蒸馏水洗涤、乙醇洗涤后,于60℃干燥8 h,得到白色氧化锌纳米粉末.对于Ga掺杂ZnO纳米粉末的前驱体溶液(溶液中Ga与Zn的摩尔分数分别为1%, 2%, 5%, 8%),在加入 $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ 之前,分别向不同的反应釜内加入1 mL  $\text{NaGaO}_2$ 溶液,其他过程

与制备未掺杂氧化锌粉末相同.

### 1.2 样品表征

样品的物相分析是在Bruker D8-advance X射线衍射仪(XRD)上进行,辐射源为Cu  $\text{K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ),衍射角范围是 $20 \sim 70^\circ$ .利用JEM-100CX II透射电镜对纳米粉体的形貌进行观察.样品的表面成分分析在PHI5300型X射线光电子能谱仪(XPS)上进行.样品的室温光致发光(PL)性能测试在970CRT荧光光谱仪上进行.使用Xe灯为激发光源,激发波长为325 nm.样品的室温电学特性数据在HES-3000霍尔效应仪上测得.测量之前,首先在压力约为10 atm下,将粉末样品压成厚度约为2 mm的薄膜.然后,利用范德堡法在霍尔效应测试仪上测得样品的载流子浓度、迁移率和电阻率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌分析

图1为锌前驱体溶液中Ga、Zn摩尔分数分别为1%和5%样品的XPS谱.对图1(a)、(b)中所有峰进行标定的结果表明:除Zn和O元素的强峰外,均能观察到一个与Ga  $2\text{p}_{3/2}$ 能级对应的较弱的峰.这表示样品表面存在Zn、O和Ga元素.图1(a)和(b)中插图是XPS图中Ga  $2\text{p}_{3/2}$ 峰放大和平滑处理后的结果.由图可知,图1(a)插图中Ga  $2\text{p}_{3/2}$ 峰位在1118.2 eV处,图1(b)插图中Ga  $2\text{p}_{3/2}$ 峰位在1115.9 eV处,这与Ga—O键的结合能在1117 eV附近<sup>[9]</sup>相吻合.由此说明:在样品的表面Ga元素以离子态存在.这表明Ga离子代替Zn的位置成功掺杂进入ZnO粉末.

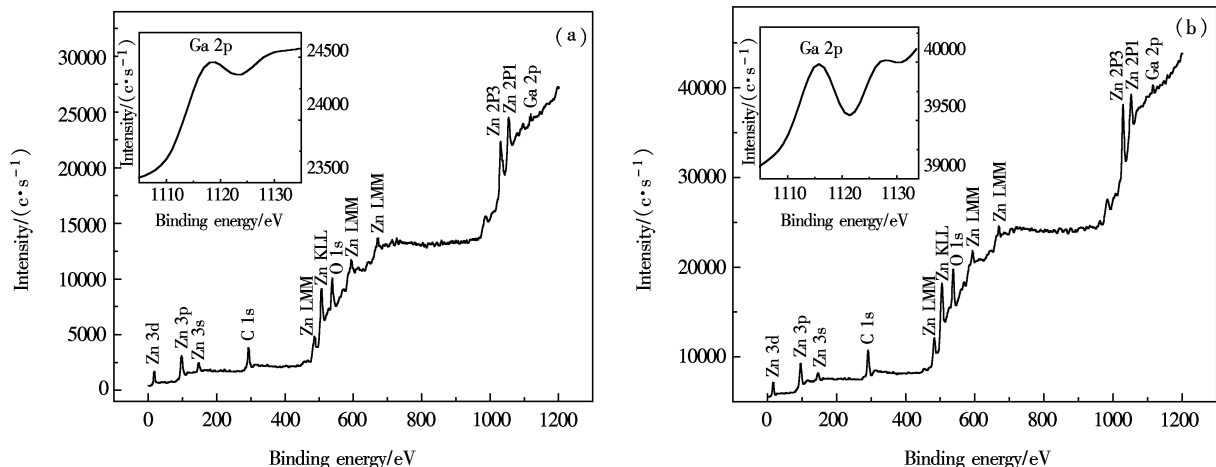


图1 锌前驱体溶液中Ga:Zn摩尔比分别为1% (a)和5 mol% (b)样品的X射线光电子能谱  
Fig. 1 XPS spectrum of the sample from 1% (a) and 5 mol% (b) (Ga:Zn) Zinc precursor solutions

图2为ZnO与不同镓摩尔分数(1%, 2%, 5%, 8%)前驱体溶液中所得Ga掺杂ZnO纳米粉体的

XRD谱.对图2中所有衍射峰进行标定的结果表明:所有样品均体现六方纤锌矿的氧化锌结构(JCP-

DS: 36-1451), 无  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaGaO}_2$  等含镓化合物的特征峰存在. 这表明  $\text{Ga}^{3+}$  可能替代  $\text{ZnO}$  晶格中的  $\text{Zn}$  的位置或占据了  $\text{ZnO}$  的晶格间隙, 而过量的镓可能被隔离到晶粒边界的非晶区形成  $\text{Ga}-\text{O}$  键<sup>[8]</sup>.

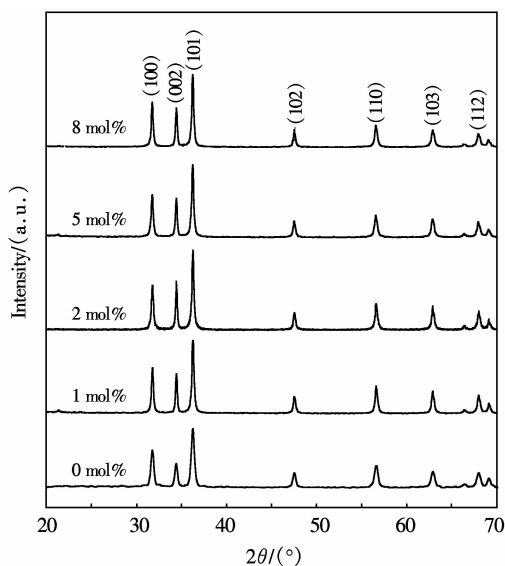


图2 未掺杂与 Ga 掺杂 ZnO 纳米粉末的 X-射线衍射图  
Fig.2 X-ray diffraction patterns of the undoped and Ga doped ZnO nanopowders

为研究溶液中 Ga 摩尔分数对样品晶态及形貌的影响, 对样品形貌进行 TEM 观察. 根据图 3(a)、(b)、(c)和(d)可知: 当溶液中 Ga 摩尔分数为 0%、1%、2%、5%时, 随着 Ga 摩尔分数的增加, 纳米粒子的长度逐渐变短, 而直径几乎无变化, 长径比从 20

减小到 2. 图 3(a)所示为未掺杂 ZnO 纳米棒, 其长度约为 700~1500 nm, 直径约为 30~70 nm. ZnO 纳米棒的选区电子衍射(SAED)花样(见插图)说明 ZnO 纳米棒为单晶. 当溶液中 Ga 摩尔分数分别为 1%和 2%时(见图 3(b)和(c)), 样品的形貌仍为一维纳米棒. 当溶液中 Ga 摩尔分数为 5%时(见图 3(d)), 纳米粒子长度继续变短, 接近于零维球状或零维六方棱状结构. 类似实验现象也出现在 Al 掺杂  $\text{ZnO}$ <sup>[10]</sup> 和 Er 掺杂  $\text{TiO}_2$ <sup>[11]</sup> 的研究中. 研究认为纳米粒子形貌的变化与溶液中  $\text{GaO}_2^-$  浓度有关, 随着溶液中  $\text{GaO}_2^-$  浓度增加, 吸附于晶粒表面  $\text{GaO}_2^-$  增多, 这些  $\text{GaO}_2^-$  通过阻止晶粒边界运动抑制其沿  $[001]$  方向生长, 导致纳米粒子逐渐变短. 而在本实验中, 以上结论不适合溶液中 Ga 摩尔分数为 8%的样品(见图 3(e)). 图 3(e)表明: 该样品形貌为花状. 这种纳米花的形成可归因于 Ostwald 熟化作用, 即表面自由能降低的过程. 如前所述, 随溶液中掺杂剂浓度增加, 纳米粒子表面的  $\text{GaO}_2^-$  增多, 同时粒子表面自由能提高. 当表面能达到某一临界值时, 小粒子开始接触、合并以降低表面能. 最终形成大的纳米花. 此外, 从样品的 SAED 图(见图 3 插图)可以看出: 随着溶液中 Ga 浓度改变, 样品的晶态发生变化. 当溶液中 Ga 摩尔分数从 0%增加到 5%时, 样品的结晶状态由完美的单晶转变为多晶. 而溶液中 Ga 摩尔分数为 8%时, 样品又体现出完美的单晶结构.

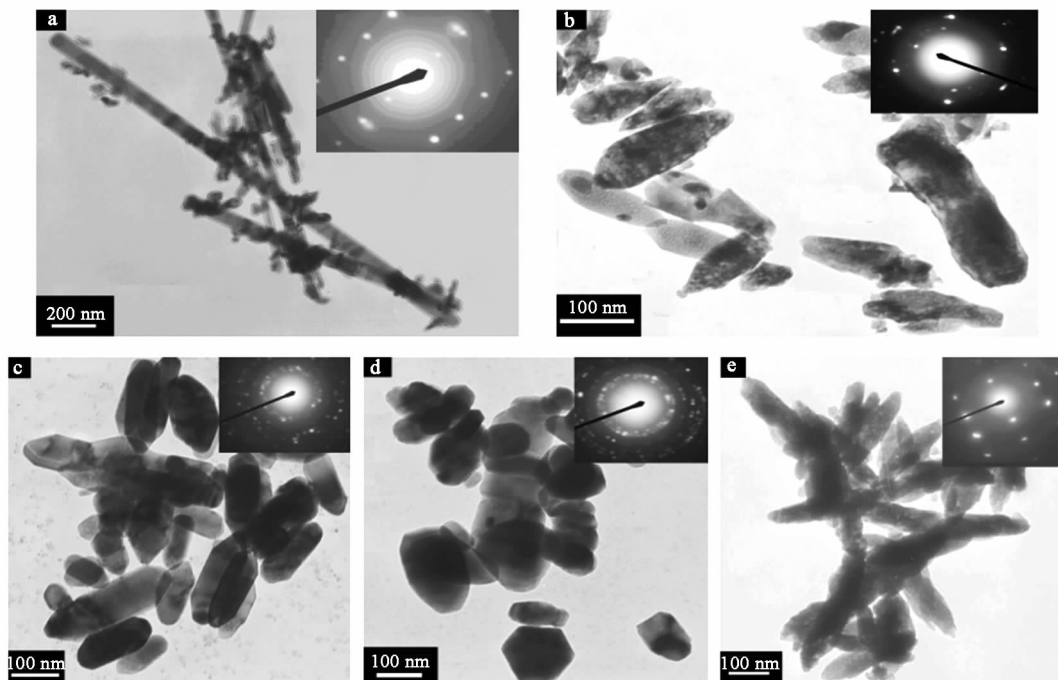


图3 Ga 掺杂 ZnO 纳米粉末的透射电镜图片  
前驱体溶液中 Ga 摩尔分数分别为: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 5%, (e) 8%

Fig.3 TEM images of Ga-doped ZnO nanopowders  
(a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 5%, (e) 8% Ga:Zn in precursor solutions

### 2.2 光学性质

图4为ZnO与不同镓摩尔分数(1%, 2%, 5%和8%)前驱体溶液中所得Ga掺杂ZnO纳米粉体的室温PL谱.从图4可以看出:所有样品的PL谱中均出现两个宽峰,一个是强近带边发射(NBE)峰,其波长范围从近紫外区(~375 nm)到整个紫光区.另一个为弱蓝光-靛光发射,峰值约在466 nm处.其中,NBE峰产生于氧化锌自由激子的重结合,而这种重结合是通过激子-激子碰撞过程实现的<sup>[3]</sup>.蓝光-靛光发射是由氧化锌能带形成过程中产生的氧空位缺陷引起的<sup>[12]</sup>.随着溶液中Ga浓度的增长,蓝光-靛光发射峰峰位无明显变化,这说明Ga在掺杂过程中只替代或占据ZnO晶格中Zn位置,未填补到氧空位缺陷处.因而,Ga掺杂浓度未对氧空位引起的缺陷能级产生影响.对于NBE峰,当溶液中Ga浓度低于5%时,随着溶液中Ga浓度的增长,NBE峰逐渐红移,而红移现象是由能级缺陷引起的<sup>[3]</sup>.研究认为Ga掺杂过程导致了额外的氧化锌带隙缺陷能级产生,这一缺陷能级的存在使得晶体场中电子跃迁的带隙变窄,即Ga掺杂起到了诱导带隙重整(BGR)的作用<sup>[13]</sup>.当溶液中Ga摩尔分数从0%增加到5%时,NBE峰从412.7 nm红移至415.9 nm.这表明Ga掺杂浓度越大,额外的氧化锌带隙缺陷越多,电子跃迁的带隙越窄,跃迁能级也越低,最终导致电子的重结合能降低,NBE峰逐渐红移.以上结论同样不适用于溶液中Ga摩尔分数为8%的掺杂ZnO,相对于未掺杂氧化锌,该Ga掺杂ZnO纳米粉体的NBE峰发生蓝移.这一激子带蓝移现象可能与该纳米粉体的结晶状态有关,从图2(e)插图可以看出:样品为完美的六方纤锌矿单晶结构,这说明晶体中无明显的缺陷能级存在,且Ostwald熟化过程可能使其结晶状态优于未掺杂氧化锌样品,因而,导致蓝移发生.

### 2.3 电学性质

图5为ZnO与不同镓摩尔分数(1%, 2%, 5%和8%)前驱体溶液中所得Ga掺杂ZnO纳米粉体的电学特性图.未掺杂ZnO的电阻率( $\rho$ )为 $1.93 \times 10^3 \Omega\text{m}$ 、电子迁移率( $\mu$ )为 $13.17 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,载流子浓度( $n$ )为 $3.07 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .当溶液中Ga摩尔分数为1%、2%、5%时,样品的电阻率分别下降至 $2.04 \Omega\text{m}$ ,  $0.656 \Omega\text{m}$ 和 $0.234 \Omega\text{m}$ .而载流子浓度分别增加至 $9.18 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $2.56 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6.20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .这表明:当溶液中Ga摩尔分数低于5%时,随着Ga掺杂浓度的增加,载流子浓度增加,电阻率下降.但当溶液中Ga摩尔分数为8%时,载流子浓度减少至

$3.26 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 这导致该样品的电阻率增大至 $0.421 \Omega\text{m}$ .这一现象可能与Ga在ZnO中的最大溶解度为3.53%有关.从图5可以看出:当溶液中Ga摩尔分数低于5%时,随Ga摩尔分数的增加,样品的电子迁移率下降.但是当溶液中Ga摩尔分数为8%时,样品的电子迁移率增加.这一结果可能与样品的结晶状态有关<sup>[14]</sup>.由图5可知:少量Ga掺杂入ZnO就可明显改善其电学性质.

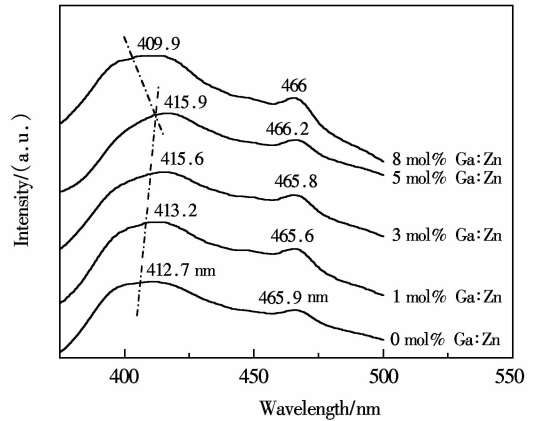


图4 Ga掺杂ZnO纳米粉末的室温光致发光谱(图中标示的数值为对应发射峰的峰值)

Fig.4 PL spectra of the as-synthesized Ga-doped ZnO nanoparticles measured at room temperature, the numerical values in the spectra denote the peak value of the corresponding curves

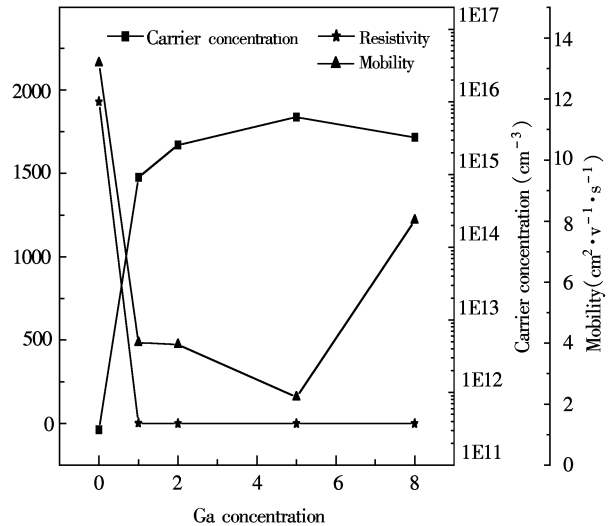


图5 样品的电阻率、载流子浓度和迁移率与对应前驱体溶液中Ga掺杂浓度的关系图

Fig.5 Resistivity, carrier concentration and mobility as a function of Ga doping concentration in zinc precursor solutions

## 3 结论

(1) 通过简单的低温溶剂热路线,在不同镓浓

度的锌前驱体溶液中得到了具有六方纤锌矿结构 Ga 掺杂 ZnO 纳米粉体。

(2) 当前驱体溶液中 Ga 摩尔分数为 0%、1%、2%、5% 时,随着 Ga 摩尔分数的增加,所得粉末样品的直径(30~70 nm)几乎不变,长度逐渐减小,其形貌由长径比约为 20 的一维纳米棒转变为长径比约为 2 的近似球状或六方棱状零维纳米粒子,且样品的结晶状态也由单晶逐渐转变为多晶。PL 谱分析表明:由于 Ga 掺杂诱导了带隙重整,引起了 NBE 峰随溶液中 Ga 摩尔分数的增加逐渐红移。样品的电学特性分析显示,随着溶液中 Ga 掺杂浓度增加,载流子浓度的增加,电阻率和电子迁移率逐渐下降。且本试验中所得粉末样品的最佳电学性质为载流子浓度  $6.20 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,电阻率为  $0.234 \Omega \text{ m}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 施利毅, 马书蕊, 冯欣, 等. 一维氧化锌纳米棒制备技术的最新研究进展[J]. 材料导报. 2006(20):86-89.  
SHI Liyi, MA Shurui, FENG Xin, et al. The newest synthetic routes of one-dimensional ZnO nanorods[J]. Materials Review. 2006(20):86-89.
- [2] DUENOW J N, GESSER T A, WOOD D M, et al. Effects of hydrogen content in sputtering ambient on ZnO:Al electrical properties [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, (354):2787-2790.
- [3] WU Li-li, WU You-shi, SHI Yuan-chang, et al. Synthesis of ZnO nanorods and their optical absorption in visible-light region [J]. RARE METALS, 2006, (25):68-73.
- [4] CHEN L L, YE Z Z, LUA J G, et al. Co-doping effects and electrical transport in In-N doped zinc oxide [J]. Chemical Physics Letters, 2006, (432):352-355.
- [5] 余旭浒, 马瑾, 计峰, 等. 射频磁控溅射制备 ZnO:Ga 透明导电膜及特性[J]. 半导体学报, 2005, 26(2):314-318.  
YU Xu-hu, MA Jin, JI Feng, et al. Properties of transparent conducting ZnO:Ga films prepared by RF magnetron sputtering [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 2005, 26(2):314-318.
- [6] AHN B D, OH S H, HONG D U, et al. Transparent Ga-doped zinc oxide-based window heaters fabricated by pulsed laser deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 2008(310):3303-3307.
- [7] 乔彬, 唐子龙, 张中太, 等. ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> 红色荧光粉的光致及电致发光性能[J]. 物理化学学报, 2006, 22(10):1291-1295.  
QIAO B, TANG Z L, ZHANG Z T, et al. Photoluminescent and electroluminescent characteristics of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr<sup>3+</sup> red phosphor[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2006, 22(10):1291-1295.
- [8] HERNG T S, LAU S P, YU S F, et al. Zn interstitial enhanced ferromagnetism in Cu-doped ZnO films[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007, (315):107-110.
- [9] JUN J H, CHO K, YUN J, et al. High quality p-type ZnO film grown by low pressure plasma-assisted MOCVD with N<sub>2</sub>O rf plasma doping source[J]. Organic Electronics, 2008, (9):445.
- [10] SUWANBOON S, AMORNPIITOKSUK P, HAIDOUX A, et al. Structural and optical properties of undoped and aluminum doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008 (462):335-339.
- [11] JEON S, BRAUN P V. Hydrothermal synthesis of Er-doped luminescent TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Chem Mater, 2003, 15:1256-1263.
- [12] FU Rui-peng, WANG Wei, HAN Rong-jiang, et al. Preparation and characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composite particles [J]. Materials Letters, 2008, (62):4066-4068.
- [13] YE J D, GU S L, ZHU S M, et al. Gallium doping dependence of single-crystal n-type ZnO grown by metal organic chemical vapor deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2005, (283):279-285.
- [14] KOBAYASHI K, KONDO Y, TOMITA Y, et al. Electrical and optical properties of ZnO films prepared by sputtering of ZnO targets containing AlN [J]. Applied Surface Science, 2007, (253):5035-5039.

(编辑:胡春霞)