

铁掺杂氧化锌纳米悬臂阵列的拉曼光谱与发光特性研究

张斌, 周少敏*, 王海威, 杜祖亮

河南大学特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004

* 联系人, E-mail: smzhou@henu.edu.cn

2007-10-11 收稿, 2008-01-11 接受

国家重点基础研究发展计划前期专项(批准号: 2007CB616911)和河南省高校科技创新人才支持计划资助项目

摘要 通过简单的热蒸发 Zn-Fe-C-O 混合物前躯体的方法, 合成出单晶结构的 Fe 掺杂氧化锌(ZnO)纳米悬臂阵列体系, 并对样品的形貌、化学成分和微观结构进行了表征. 发现所得样品的形貌为梳子状, 齿子规则地分布在主干一侧, 间距为几十纳米. XPS 和拉曼光谱证明, Fe 离子替代式掺入 ZnO 晶格(即小部分 Zn 被 Fe 取代). 室温光致发光测试发现, 随着 Fe 离子的掺入, 绿光激发峰有明显的红移现象, 而发射强度却急剧减弱.

关键词
半导体
掺杂
纳米阵列
光致发光

直接带隙为 3.37 eV 的氧化锌(ZnO)作为新型的宽禁带半导体材料, 在短波长发光和激光器件等方面有着广泛的应用前景 [1-12]. 近来, 阵列结构的 ZnO 纳米材料成为研究的热点, 其中纳米悬臂、纳米梳子等阵列体系作为纳米器件的重要组装单元而备受关注. 制备这类特殊可控的 ZnO 阵列结构是实现纳米器件功能化的关键一步, 同时它也是纳米科学领域中最具有挑战性的一步 [3-11]. 最近已有关于合成 ZnO 悬臂阵列结构或者梳状结构的文献报道 [3-11]. 例如, 杨培东研究小组报道了室温紫外纳米线激光器和树枝状纳米线阵列激光器 [2,3]; 王中林研究小组研究了 ZnO 纳米悬臂阵列的取向生长机制 [4,5]. 但是, 铁元素掺杂的 ZnO 纳米悬臂阵列结构及其声子谱特性研究却未见报道. 虽然我们研究小组在过去合成了 Cd 掺杂的 ZnO 纳米悬臂, 却没有对其相关的发光特性和机制进行详细分析 [9]. 在本征半导体中选择过渡元素掺杂可以有效地调节半导体的电学、光学、磁学特性, 在未来的纳米器件应用中这种半导体掺杂技术也仍然是至关重要的 [11-20]. 在本征半导体掺杂方面, 我们曾合成了掺杂 ZnO 纳米线 [1,16-19], 掺杂 CdS 纳米线 [15], 掺杂 GaN 纳米线 [13,21], 并研究了掺杂对其发光性能的影响 [1,13,16-19,21]. 由于 Fe 在稀磁半导体研究领域表现出优异的性能, 引起了物理、材料、化学界等研究人员的广泛关注. 国内外很多研究小组都

在进行 Fe 掺杂 ZnO 薄膜的磁学和光学性质研究 [22-24]. 本研究报道了 Fe 掺杂 ZnO 纳米悬臂阵列结构的合成, XRD 和 XPS 图谱分析表明, 随着 Fe 离子的掺入, ZnO 的晶格出现收缩. 另外, 对其声子谱特性也进行了分析研究.

1 实验

通过两步法制备 Fe 掺杂 ZnO 纳米悬臂阵列. 第一步合成胶体, 先将 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶解在去离子水中(Fe/Zn=2%, 摩尔比), 逐滴加入适量的柠檬酸和乙二醇, 搅拌直至形成透明溶液. 对溶液搅拌并加热至 353 K 形成溶胶, 在 423 K 形成凝胶. 将得到的凝胶装入带有盖子的陶瓷坩埚中, 并放入马弗炉加热至 673 K 保温 1 h, 冷却后形成无定形的 Zn-Fe-C-O 混合物前躯体. 第二步将前躯体研磨, 装入氧化铝瓷舟中, 再将瓷舟插入到管式炉中部, Si 衬底置于瓷舟上方收集样品. 以 50 mL/min 的流量向管内通以高纯氮气, 并迅速升温至 1173 K 并保温 1 h. 待管式炉自然冷却至室温后, Si 衬底表面生成一层白色薄膜状产物, 即为所得的 Fe 掺杂 ZnO 样品. 对制得的样品用 X-射线衍射仪(XRD, Phillips X'Pert Pro MPD)、扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-5600LV)、透射电子显微镜(TEM, JEOL 2010)、X-光电子能谱仪(XPS, KRATOS AXIS ULTR)、拉曼光谱仪(Renishaw microscopic confocal Raman spec-

trometer, RW-1000, UK)和室温光致发光谱仪(RTPL, SPEX F212, USA)进行表征。

2 结果与讨论

图 1(a)和(b)为典型的 ZnO 纳米悬臂阵列结构 SEM 图。从图中可以看出,悬臂上的纳米线阵列均具有相近的直径,且规则地生长在主干一侧,周期排列,间距约为 50 nm。我们的样品在形貌上与先前报道的纳米悬臂阵列有所不同 [3-5,8,9],我们的悬臂为单侧生长,齿子(即纳米线)的直径约为 40~50 nm,长度可达 1 μm 以上。如图 1(a)和(b)所示,每一个悬臂包含几十至上百纳米线状的齿子。图 1(c)是相应的样品的 TEM 图像,从图中可以更加清楚地看到梳子阵列结构,与 SEM 结果一致。选区电子衍射花样(SAED)证明悬臂是单晶结构(如图 1(d)所示),且主干沿[2110]方向生长,上下两个表面沿(0110)方向生长,纳米线齿子则沿[0001]取向生长。图 1(e)所示为单个齿子的 HRTEM 图像,图中显示出清晰的晶格条纹,且证明 Fe³⁺ 已掺入 ZnO 晶格并取代 Zn 的位置形成掺杂 ZnO 单晶六方结构。结合 HRTEM 和 SAED 图分析,Fe 掺杂 ZnO (0002) 面的面间距为 0.251 nm,小于未掺杂 ZnO (0002) 面的面间距(0.26 nm)。我们推断是由于 Fe³⁺ (0.55 Å)

的半径略小于 Zn²⁺(0.74 Å)的半径,当 Fe³⁺ 掺入 ZnO 晶格并替代 Zn²⁺ 的位置时导致晶格收缩造成的。

图 2(a)是掺杂与未掺杂 ZnO 样品的 XRD 对比衍射花样谱图,图中标注了衍射峰及相应的米勒指数,分析发现,两个样品均与六方晶型 ZnO 纤锌矿结构相符。插图是(002)峰的放大图,从插图可以看出,Fe 掺杂样品的衍射峰(峰位在 34.52°)比未掺杂的样品(峰位在 34.4°)明显地向大角度偏移,移动量为 0.12°,对应的晶胞参数 *c* 减小量为 0.3%,与 HRTEM 分析结果对应。

如图 2(b)所示,样品的化学组分及电子价态由高分辨 XPS 进行分析。以 Al Kα X-射线作为光电子激发源(能量为 1486.8 eV),以 C1s 电子结合能为 284.8 eV 对荷电效应引起的结合能位移进行校正。图 2(b)是对应于图 1(a)和(b)中大量纳米悬臂阵列的各种元素的高分辨 XPS 谱图,其中图 2(b)-1 是 Zn2p_{3/2} 和 Zn2p_{1/2} 的高分辨光电子能谱,它的两个峰分别对应 1021.2 和 1044.4 eV。图 2(b)-2 中, O1s 的结合能为 530.1 eV 的主峰归结为晶格氧,而能量稍高的伴峰(531.7 eV)则一般被认为是吸附氧。图 2(b)-3 显示了 Fe2p_{3/2} 和 Fe2p_{1/2} 的谱峰,峰位分别在 704 和 717.3 eV。因为这两个峰劈裂得很好并且没有肩峰,说明所有的 Fe 都是 +3 价的氧化态。进一步对 XPS 积分面积计算得到 Fe 的含量约为 3%,该 Zn2p 和 O1s 的结合能与未掺杂 ZnO 的 Zn2p 和 O1s 光电子能谱对照,证明 Fe 掺入到 ZnO 纳米悬臂中 Zn 的位置。

图 3(a)是 Fe 掺杂 ZnO 样品的拉曼光谱图,对于纤锌矿的 ZnO 样品,330 cm⁻¹ 处的谱峰源于 ZnO 内的多声子模式,379 cm⁻¹ 处的谱峰属于横向光学模 A₁ (TO) 振动模 E₂ (high) 和 E₁ 的纵向光学模 E₁ (LO) 的谱峰分别在 436 和 578 cm⁻¹ 的位置。520 cm⁻¹ 处的谱峰是衬底 Si 的特征峰。与未掺杂的 ZnO 样品的拉曼谱对比,发现 Fe 掺杂后的 ZnO 样品除了具有以上经典的谱峰以外,在 634 cm⁻¹ 处还出现一个弱的附加峰。我们推断是由于 Fe³⁺ 占据 ZnO 晶格中的 Zn 的位置或者缺陷的位置所造成的,对此文献中已有类似的报道。例如, Bundesmann 等人 [22] 在 Fe-, Sb-, Al-, Ga- 和 Li- 等掺杂 ZnO 薄膜的拉曼谱中发现在 644 cm⁻¹ 处有一个附加峰,这个附加峰被解释为由掺杂导致的内部晶格缺陷造成的。

图 3(b)是室温光致发光谱图。红色和黑色曲线分别对应为 Fe 掺杂 ZnO 和未掺杂 ZnO 样品的光致发光谱图。从图中可以看出两个样品均有一个较宽的

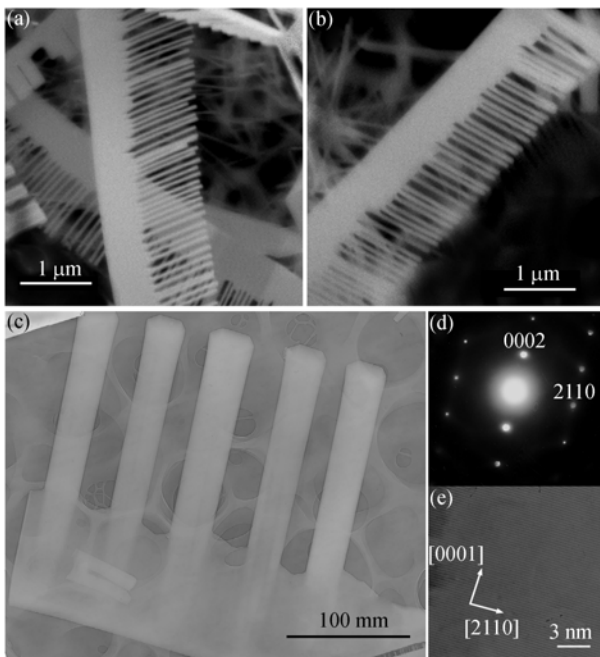


图 1

(a), (b) 典型的 ZnO 纳米悬臂 SEM 图像; (c) Fe 掺杂 ZnO 纳米悬臂的 TEM 图像; (d) 电子衍射花样显示悬臂主干沿[2110]方向生长,齿子沿[0001]方向生长; (e) Fe 掺杂 ZnO 纳米悬臂的 HRTEM 图像

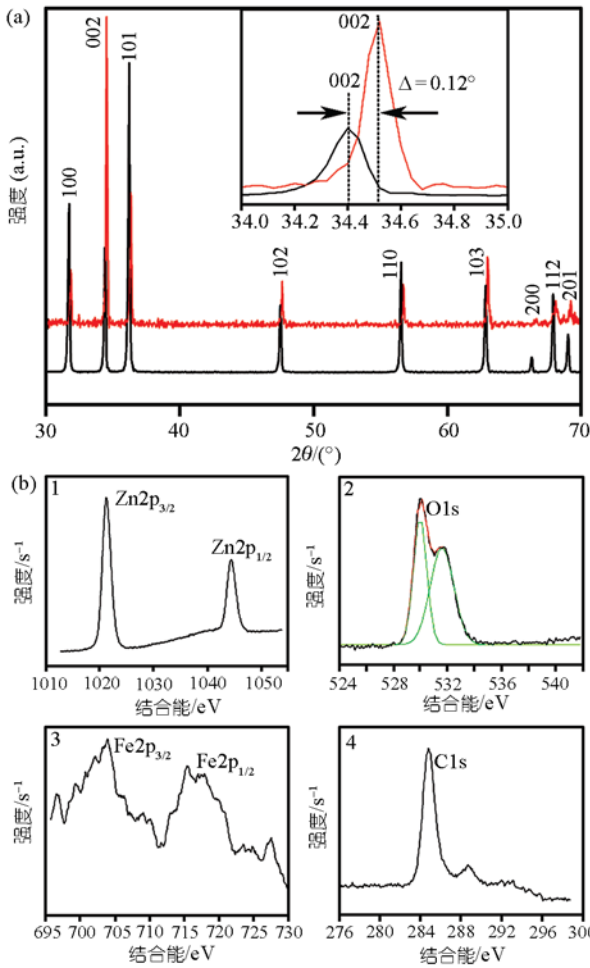


图 2

(a) 红色和黑色曲线分别对应 Fe 掺杂和未掺杂 ZnO 纳米悬臂的 XRD 图谱, 插图是(002)峰的放大图谱, 该峰移动量为 0.12°; (b) ZnO 纳米悬臂的高分辨 XPS 谱: 1, Zn2p; 2, O1s; 3, Fe2p; 4, C1s

绿色发光带, Fe掺杂ZnO样品的光致发光峰在 536 nm 处. 比较未掺杂ZnO的样品发射峰(500 nm)有一个明显的红移, 如红色曲线所示. 但Fe掺杂ZnO样品的发光强度很弱, 其类似的结果已有相关文献报道, 例如, 在Fe掺杂ZnO纳米晶和Mn掺杂ZnO薄膜 [23,24]中均出现荧光淬灭现象. 对于淬灭机理的解释尚不统一, 但是我们却可以将它作为Fe掺入ZnO晶格的证明. 另外, 对于红移的解释, 可能是由于增加了发光离子的数量造成的 [1,24].

纳米悬臂阵列结构的生长机制如何呢? Ma等人 [26]对锯齿状CdSe纳米结构生长过程的解释为: 首先生长纳米带, 然后生长纳米齿. 我们推断该悬臂的生长也经历这样两个过程, 即第一步形成晶核, 然后沿[2110]方向生长变成悬臂的主干, 再沿[0001]方向

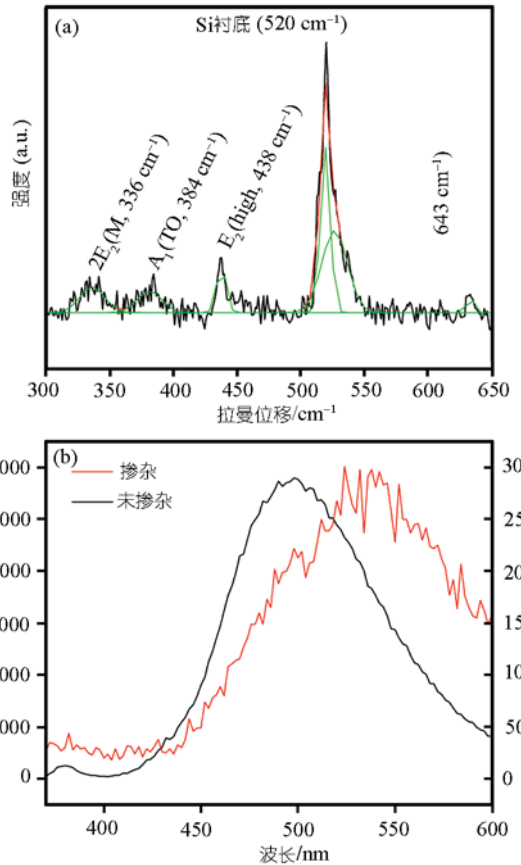


图 3

(a) Fe 掺杂 ZnO 纳米悬臂的拉曼散射谱; (b) 掺杂与未掺杂 ZnO 纳米悬臂的光致发光谱, 激发波长为 330 nm

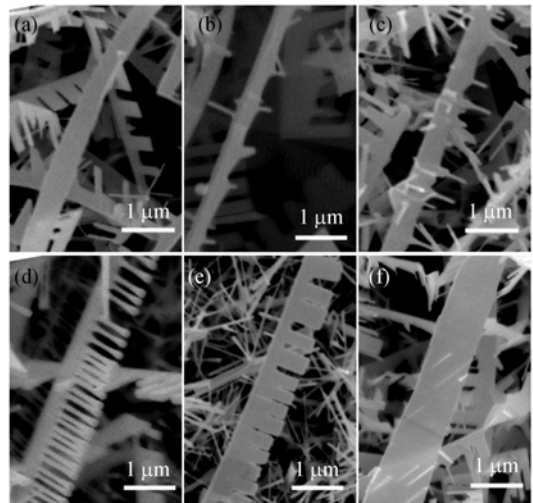


图 4 Fe 掺杂 ZnO 纳米悬臂生长过程的 SEM 图

外延生长变成纳米齿子(纳米线) [27]. 纳米悬臂详细的生长过程如图 4(a)~(f)的系列SEM图所示, 在Fe催化作用下, 碳原子直接还原混合物前驱体中的氧化物

形成气态的 Zn(Fe), 气态的 Zn(Fe) 与 O_2 反应形成 ZnFeO 低共熔体晶核, 进一步成为如图 4(a) 中的线状或棒状结构。由于存在扩散梯度及微扰的作用, 纳米线(棒)的表面会有不规则的晶核形成, 这些晶核会在气固界(表)面形成一些零星的突起, 如图 4(b) 和(c) 所示, 这些突起物沿(0001) 面优先生长。它们持续吸收 Zn(Fe) 源和氧源, 突起物开始长大变长, 于是形成了悬臂的纳米齿子(图 4(d))。悬臂的纳米齿子继续吸收 Zn(Fe) 源和氧源和进一步生长, 相互连在一起最终形成带状的结构(图 4(e) 和(f))。当然, 在以后的工作中, 我们将提供更加详细可信的数据来证明这样一个纳

米悬臂阵列结构的生长机制。

3 结论

通过两步法合成了 Fe 掺杂的 ZnO 纳米悬臂阵列结构, 这为组装一维的半导体纳米线阵列结构提供一条新的合成路线。合成的 ZnO 纳米悬臂遵循 VS 生长机制, 且微观结构分析证明悬臂为单晶结构。XRD, HRTEM, XPS 和拉曼光谱分析证明, Fe^{3+} 进入 ZnO 晶格并取代 Zn^{2+} 的位置。这种简单实用的掺杂技术可以被用来制备其他形貌可控的掺杂半导体纳米线阵列, 以实现纳米器件的大规模应用。

参考文献

- 1 Zhou S, Zhang X, Meng X, et al. The fabrication and optical properties of highly crystalline ultra-long Cu-doped ZnO nanowires. *Nanotechnology*, 2004, 15: 1152—1155[doi]
- 2 Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, 292: 1897—1899[doi]
- 3 Yan H Q, He R R, Johnson J, et al. Dendritic nanowire ultraviolet laser array. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 4728—4729[doi]
- 4 Wang Z L, Kong X Y, Zuo J M. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 185502[doi]
- 5 Wang Z L, Kong X Y, Ding Y, et al. Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces. *Adv Funct Mater*, 2004, 14: 943—956[doi]
- 6 Liu F, Cao P, Zhang H, et al. Controlled self-assembled nanoaeroplanes, nanocombs, and tetrapod-like networks of zinc oxide. *Nanotechnology*, 2004, 15: 949—952[doi]
- 7 Shen G, Bando Y, Lee C. Growth of self-organized hierarchical ZnO nanoarchitectures by a simple In/ In_2S_3 controlled thermal evaporation process. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10779—10785 [doi]
- 8 Pan Z, Mahurin S, Dai S, et al. Nanowire array gratings with ZnO combs. *Nano Lett*, 2005, 5: 723—727[doi]
- 9 Zhou S, Meng X, Zhang X, et al. Large-scale fabrication and characterization of Cd-doped ZnO nanocantilever arrays. *Micron*, 2005, 36: 55—59[doi]
- 10 Wang J, Sun X, Wei A, et al. Zinc oxide nanocomb biosensor for glucose detection. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 233106[doi]
- 11 Yuhas B, Fakra S, Marcus M, et al. Probing the local coordination environment for transition metal dopants in zinc oxide nanowires. *Nano Lett*, 2007, 7: 905—909[doi]
- 12 Yuhas B, Zitoun D, Pauzauskis P, et al. Transition-metal doped zinc oxide nanowires. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 420—423[doi]
- 13 Zhou S. Fabrication and PL of Al-doped gallium nitride nanowires. *Phys Lett A*, 2006, 57: 374—377[doi]
- 14 Song Y, Wang P, Zhang X, et al. Magnetism and luminescence evolution due to nitrogen doping in manganese - gallium oxide nanowires. *Phys Lett A*, 2006, 351: 302—307[doi]
- 15 Zhou S. Fabrication and optical properties of Sb-doped CdS nanowires. *Mater Lett*, 2007, 61: 119—122[doi]
- 16 Zou K, Qi X, Duan X, et al. Sb-induced bicrystal ZnO nanobelts. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 013103[doi]
- 17 Zhou S, Zhang X, Meng X, et al. Preparation and photoluminescence of Se-doped ZnO nanowires. *Physica E*, 2005, 25: 587—591[doi]
- 18 Zhou S, Zhang X, Meng X, et al. Synthesis and optical properties of Pb-doped ZnO Nanowires. *Phys Stat Sol*, 2005, 202: 405—410[doi]
- 19 Zhou S, Zhang X, Meng X, et al. Fabrication of large-scale ultra-fine Cd-doped ZnO nanowires. *Mater Res Bull*, 2006, 41: 340—346[doi]
- 20 He J, Lao C, Chen L, et al. Large-scale Ni-doped ZnO nanowire arrays and electrical and optical properties. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 16376—16377[doi]
- 21 Zhou S. Near UV photoluminescence of Hg-doped GaN nanowires. *Physica E*, 2006, 33: 394—397 [doi]
- 22 Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, et al. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 1974—1976[doi]
- 23 Norberg N, Kittilstved K, Amonette J, et al. Synthesis of colloidal Mn^{2+} :ZnO quantum dots and high- T_c ferromagnetic nanocrystalline thin films. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9387—9398[doi]
- 24 Wang Y, Thomas P, Brien P. Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 21413—21415
- 25 Zhou S, Feng Y, Zhang L. Growth and optical characterization of large-scale crystal $Cd_xZn_{1-x}S$ whiskers via vapor reaction. *J Cryst Growth*, 2003, 252: 1—3[doi]
- 26 Ma C, Ding Y, Moore D, et al. Single-crystal CdSe nanosaws. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 708—709[doi]
- 27 Chen Y, Jiang J, He Z, et al. Growth mechanism and characterization of ZnO microbelts and self-assembled microcombs. *Mater Lett*, 2005, 59: 3280—3283[doi]