

文章编号: 1000-7032(2013)02-0139-05

Cu 掺杂 ZnO 纳米材料的制备及表征

兰飞飞, 王金忠*, 王敦博, 黎倩,
颜源, 于清江, 高世勇, 矫淑杰

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 光电信息材料与量子器件系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 利用 CuO 作为前驱体对 ZnO 进行了 Cu 掺杂研究, 分别在不同温度下获得了 ZnO 纳米带及有纳米带构成的微米花状结构, 对其生长机理进行了分析。并且以 Cu 片为衬底获得了 ZnO 的纳米梳以及有纳米梳构成的多层结构 ZnO。XRD 表明产物中只有 ZnO 单质相的存在, EDS 证明产物中存在 Cu 元素。ZnO 室温下的 PL 谱表明其 UV 与深能级发射强度比随 Cu 掺杂量的增加而变大, 说明 Cu 的掺杂能够降低 ZnO 的缺陷峰强度。

关键词: ZnO; Cu 掺杂; 光致发光

中图分类号: O472

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fgxb20133402.0139

Preparation and Characterization of Cu-doped ZnO Nano Materials

LAN Fei-fei, WANG Jin-zhong*, WANG Dun-bo, LI Qian, YAN Yuan,
YU Qing-jiang, GAO Shi-yong, JIAO Shu-jie*(Department of Opto-electric Information Materials and Quantum Devices,**School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)*** Corresponding Author, E-mail: jinzhong_wang@hit.edu.cn*

Abstract: Cu-doped ZnO samples were prepared by CVD under different growth temperature, and their growth mechanism was analyzed. The samples were characterized by X-ray diffraction patterns, SEM, and PL spectra. XRD patterns confirm that the samples are polycrystal and show single ZnO hexagonal phase. EDS analysis proved that Cu is doped in ZnO samples. Room temperature PL spectra indicate that the intensity ratio of UV to deep energy level emission increases with Cu content in ZnO, which implies the introduction of Cu causes the decreases in the emission related to defects.

Key words: ZnO; Cu doping; photoluminescence

1 引 言

ZnO 是一种具有良好光电性能的半导体材料, 目前关于 ZnO 微纳米材料的制备已经引起了

研究人员的广泛关注。ZnO 纳米结构的掺杂不仅能够实现 ZnO 光学和电学等性能的改变, 而且选择不同的掺杂源还能够获得不同结构的氧化锌纳米材料。在众多的掺杂源中, 过渡金属掺杂的研

收稿日期: 2012-10-21; 修订日期: 2012-12-10

基金项目: 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-10-0066); 科技部“863”项目(2013AA031502); 哈尔滨市科技创新项目(2011RFLXG006)资助项目

作者简介: 兰飞飞(1986-), 女, 吉林公主岭人, 主要从事光电材料制备及应用的研究。

E-mail: oemlab@hit.edu.cn

究是目前研究的一个热点。其原因是过渡金属掺杂不仅能够影响 ZnO 的磁学性能,而且还能够影响 ZnO 的光学性能^[1-3]。Cu 作为 n 型材料的补偿剂以及光催化剂对 ZnO 的性能和结构具有很大影响,并且 Cu 离子半径与 Zn 离子半径十分接近,所以当 Cu 以离子形式取代 Zn 离子后 ZnO 晶格畸变较小。

本文选择 Cu 作为掺杂源,通过改造的常压 CVD 系统研究了 Cu 掺杂下氧化锌结构和性能的变化。

2 实 验

以高纯 ZnO 粉(天津市风船化学试剂有限公司)作为生长源,采用活性炭热还原法,通过由高温加热炉改装的 CVD 系统制备 ZnO 纳米材料。将 ZnO、活性炭粉末、CuO 粉末各取 0.2 g,研磨混合均匀后送入高温加热炉的恒温区,将超声清洗过的石英衬底置入低温区(有源区与衬底间的距离固定),以 Ar 为载气,在 900,910,920,930 °C 下生长 30 min。为研究不同 Cu 前驱体对生成 ZnO 纳米材料形貌的影响,以 Cu 片作衬底,在相同的条件下生长了 ZnO 纳米材料。所得样品通过 D/max-rb X 光多晶衍射仪(Cu K α 靶)测试其 XRD 谱,并研究其物相及晶体结构变化;通过场发射扫描显微镜(SEM)和能谱(EDS)研究样品形貌和组分的变化;通过光致发光光谱(PL)研究 Cu 掺杂对 ZnO 发光光谱的影响。

3 结果与讨论

图 1 为不同温度下制备的 Cu 掺杂 ZnO 纳米材料样品的 XRD 谱。图中呈现出多条 ZnO 的衍射峰,而与 Cu 或其氧化物等的第二相并没有出现,这表明纳米材料只有单一的 ZnO 相存在,而且 Cu 以离子形式均匀存在于 ZnO 中。随着温度的升高,ZnO 的三强峰(100)、(002)和(101)呈现规律性变化,(002)衍射峰随温度升高逐渐增强,当温度为 920 °C 时,衍射峰强度达到最大值,随后随温度升高而降低。(100)和(101)衍射峰与(002)衍射峰强度之比随温度升高而减小,在 920 °C 时达到极小值,之后随温度升高而增加。这种变化表明 ZnO 纳米材料在 920 °C 时具有最佳的择优取向生长特性,高于或低于该温度,择优取向生长特性下降。

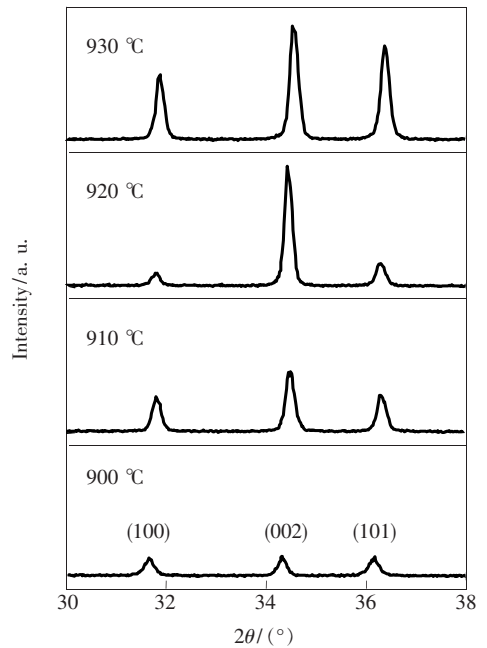


图 1 不同温度下样品的 XRD 衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of the samples grown under different temperature

由衍射谱中 ZnO(002)衍射峰获得的样品参数见表 1。从表中 ZnO 晶格常数 c 随温度的变化可知,低温生长的纳米晶内存在压应力,高温生长的纳米晶内存在张应力,在 910 °C 和 920 °C 获得的纳米晶基本成无应力状态。另外,随着温度的升高,衍射峰的半高宽先减小后增大,在 920 °C 时达到最小值 0.191°,之后随温度的升高而增大。以上变化表明,在 920 °C 下可获得无应力、高质量的(002)方向择优取向生长的 ZnO 纳米晶。

表 1 由 XRD 谱获得的样品参数

Table 1 Parameters of the samples obtained from XRD patterns

$T/^\circ\text{C}$	$2\theta/^\circ$	FWHM/ $^\circ$	c/nm
900	34.318	0.227	0.522 6
910	34.476	0.219	0.520 3
920	34.441	0.191	0.520 8
930	34.551	0.204	0.519 2

样品的组分和表面形貌的变化通过 SEM 照片和 EDS 来分析。EDS 谱表明 ZnO 中有 Cu 元素存在,表 2 为 EDS 分析得到的 Cu 的相对含量。由表 2 可以看出,随着温度的升高,纳米材料中 Cu 的含量增加,在 910 °C 时达到最大,之后下降。尤其是超过 920 °C 后,Cu 的含量急速下降,而且总的看来,不同温度下 Cu 的掺杂量均处于较低

水平,这可能是 Cu 在 ZnO 中的溶解度较低^[4-5]或者气体输运效率过低造成的。

表 2 由 EDS 方法所获得的样品中 Cu 的原子相对含量

Table 2 Atomic ratio of Cu in the samples measured by EDS method

$T/^\circ\text{C}$	$x(\text{Cu})/\%$
900	0.48
910	0.62
920	0.54
930	0.33

ZnO 纳米材料样品的 SEM 图片如图 2 所示。从图中可以看出,在 900 °C 和 910 °C 下制备的产物均为纳米带。这些纳米带的共同点是其宽度从底部至尖端尺寸逐渐减小,至尖端时尺寸骤减成为纳米线。当温度达到 920 °C 时,产物不再是单纯的纳米带,而是由长度较小、宽度较大的纳米片构成的微米花,这些微米花的尖端是尺寸很小的纳米线。当温度升高至 930 °C 时,产物中只有少量的纳米带,这些纳米带大多为形状相对较为规则的长方形,在高温下所得产物厚度明显增加,并且有很多类棒状结构出现,这可能是由于温度过高使得 Zn 的过饱和度增大,在较高的过饱和度下容易得到二维结构的 ZnO 纳米材料。

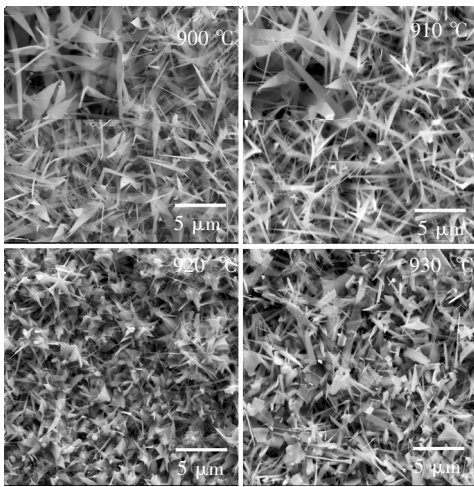


图 2 石英衬底上 Cu 催化 900,910,920,930 °C 下生长的 ZnO 纳米带的 SEM 图像。

Fig. 2 SEM images of ZnO: Cu samples grown on quartz under 900, 910, 920, 930 °C.

研究表明,单纯采用石英衬底很难生长出具有特定形貌的 ZnO 纳米材料。Cu 掺杂的氧化锌生长遵循 VLS^[6-9] 以及自催化机制^[10], 而且能够

诱导 ZnO 的成核生长,但目前关于这种 Cu 催化下 ZnO 纳米带的形成机制尚不明确,这可能与催化剂前驱体的形式不同有关。为了验证这一结论,我们用金属 Cu 为衬底,在不同温度下进行 ZnO 的生长,获得样品的 SEM 图片如图 3 所示。从图中可以看出,不同温度下产物的形貌有很大的变化。900 °C 下的产物为纳米棒,纳米棒尺寸范围为 30 ~ 230 nm,产物相对均匀;910 °C 得到的氧化锌由薄片状结构、纳米棒以及纳米梳组成,片状结构的尖端为尺寸大小不一的纳米棒,构成纳米梳的纳米臂是由细小的纳米棒组成的,这些纳米棒的尖端尺寸骤减,成为针形结构,长度约为 2 μm;当温度升高到 920 °C 时,产物为纳米梳构成的微米花,这些微米花是由不同的纳米梳之间相互结合构成的多层结构。从 SEM 图中可以看出,这些多层结构的形成与 910 °C 时相同。在生长的初期,首先形成如同 910 °C 时的薄片,不同的薄片之间彼此共通;随着温度的升高,这些薄片的尖端开始生长出长度不同的纳米臂,进而形成纳米梳。在各个方向上生长出尺寸不同的纳米臂,进而形成 SEM 中所示的纳米梳,不同的纳米梳之间相互组合形成 SEM 中的多层结构。目前,关于这些纳米梳的形成机理尚不明确,我们推测这可能与 Cu 的诱导作用有关,因为 Cu 的晶格结构为面心立方结构,而这种晶格结构可能就是这些纳米梳形成的原因。当温度达到 930 °C 时,样品表面为不规则的纳米墙片,这些片状结构的厚度约为 80 nm,在这些纳米片的表面为由细小的纳米线构成

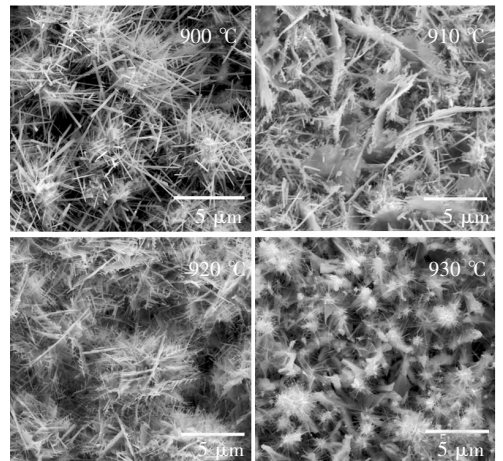


图 3 Cu 衬底上 900,910,920,930 °C 下生长的 ZnO 的 SEM 图像。

Fig. 3 SEM images of ZnO samples grown on copper substrate under 900, 910, 920, 930 °C.

的纳米团簇,这种变化可能与高温下的高比表面纳米臂生长速度下降有关。由以上结果可以看出,催化剂前驱体的不同对生成的 ZnO 纳米材料结构有很大的影响。采用金属 Cu 作为催化剂时可获得 ZnO 的纳米线和纳米梳结构;而选择 CuO 作为前驱体进行掺杂时,可以获得 ZnO 的纳米带结构。因此,催化剂前驱体的不同是形成不同纳米材料形貌的一个重要原因。

为了研究 Cu 掺杂对 ZnO 纳米材料光学性能的影响,我们对 900,910,920,930 °C 下生长的样品进行了室温光致发光性能测试,其结果如图 4 所示。从 PL 谱中可以看出,在不同温度下所得 Cu 掺杂 ZnO 均有很强的深能级 (Deep energy level, DEL) 发光峰和微弱的近带边紫外发光峰,这表明 ZnO 中存在着大量的与氧空位有关的深能级缺陷^[11-12]。

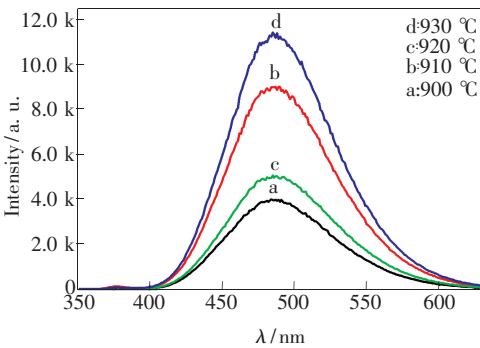


图 4 不同温度下生长的 Cu 掺杂 ZnO 样品的室温 PL 谱
Fig. 4 RT PL spectra of ZnO: Cu samples

图 5 为 PL 谱 UV 区域的发光峰。其中 910 °C 下生长的样品的 UV 发光峰强度最高。表 3 为不同温度下的 ZnO 的 UV 与深能级发光峰强度及两者的强度比。从表中可以看出:910 °C 下样品的 UV 发光强度与深能级发光强度之比具有最大值,高于或低于 910 °C,该比值都将减小,尤其是高于 920 °C 时,比值急剧减小。深能级与 UV 发光强度比的变化与样品中 Cu 含量(表 2)的变化一致,而与样品的结晶性能分析结果即 920 °C 时半高宽最小、择优取向生长性能最强不符,这表明样品光学性质的变化与 Cu 掺杂有一定的关系,而与样品的结晶性能未见明显联系。尽管我

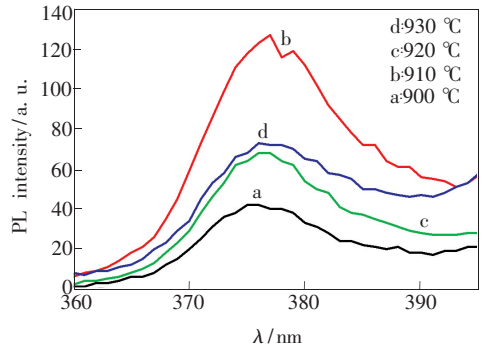


图 5 Cu 掺杂 ZnO 的 UV 区域发光峰
Fig. 5 UV emission peak of ZnO: Cu samples

表 3 由 PL 谱获得的样品光学参数
Table 3 Parameters obtained from PL spectra

$T/^\circ\text{C}$	I_{DEL}	I_{UV}	$I_{\text{UV}}:I_{\text{DEL}}$
900	3 500	42	0.012 0
910	8 950	128	0.014 3
920	4 950	68	0.013 7
930	11 050	70	0.006 3

们不能通过 SEM、EDS 以及 XRD 的测试结果确定 Cu 离子以何种价态存在于 ZnO 中,但是从以上结果中可以看出,Cu 的掺杂能够改善 ZnO 的光致发光性能。此外,ZnO 中 Cu 的含量越高,则 ZnO 中紫外发光峰与深能级发光峰的强度比越大,这一结果也与 Lin^[13]的结果一致。

4 结 论

研究了 Cu 掺杂氧化锌纳米材料的制备、结构和性能及不同 Cu 催化前驱体对纳米材料结构形貌的影响。以 CuO 作为掺杂源在石英衬底上于 920 °C 获得了高结晶质量和(001)择优取向的 ZnO 纳米带,以 Cu 片为衬底于 920 °C 下获得了 ZnO 纳米梳结构材料。通过对 Cu 掺杂 ZnO 的室温 PL 谱研究还发现,ZnO 纳米材料的带边发光峰与深能级发光峰强度比随 ZnO 中 Cu 含量的增加而逐渐增大,这表明 Cu 的掺入能够有效抑制 ZnO 的深能级发光峰强度及相关深能级缺陷的产生。

参 考 文 献:

[1] Pearton S, Norton D, Ip K, *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. *Progress in Mater. Sci.*,

- 2005, 50(3):293-340.
- [2] Li P, Liao Z, Zhang X, *et al.* Electrical and photoresponse properties of an intramolecular p-n homojunction in single phosphorus-doped ZnO nanowires [J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(7):2513-2518.
- [3] Soci C, Zhang A, Xiang B, *et al.* ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain [J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(4):1003-1009.
- [4] Park M, Min B. Ferromagnetism in ZnO codoped with transition metals: $Zn_{1-x}(FeCo)_xO$ and $Zn_{1-x}(FeCu)_xO$ [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, 68(22):224436-1-6.
- [5] Wang X, Xu J, Cheung W, *et al.* Aggregation-based growth and magnetic properties of inhomogeneous Cu-doped ZnO nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(21):212502-1-3.
- [6] Pan Z, Dai S, Rouleau C. Germanium-catalyzed growth of zinc oxide nanowires; A semiconductor catalyst for nanowire synthesis [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(2):274-278.
- [7] Chang P, Fan Z, Wang D. ZnO nanowires synthesized by vapor trapping CVD method [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(24):5133-5137.
- [8] Choi J H, Seo J S, Cha S N, *et al.* Effects of flow transport of the Ar carrier on the synthesis of ZnO nanowires by chemical vapor deposition [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2011, 50(1):015001-1-4.
- [9] Huang M, Wu Y, Feick H, *et al.* Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport [J]. *Adv. Mater.*, 2001, 13(2):113-116.
- [10] Wang L, Zhang X, Zhou S, *et al.* Synthesis of well-aligned ZnO nanowires by simple physical vapor deposition on *c*-oriented ZnO thin films without catalysts or additives [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(2):024108-1-3.
- [11] Zhou S, Zhang X, Meng X, *et al.* The fabrication and optical properties of highly crystalline ultra-long Cu-doped ZnO nanowires [J]. *Nanotechnol.*, 2004, 15(9):1152-1155.
- [12] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices [J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2005, 98(4):041301-1-103.
- [13] Lin C, Young S, Kung C, *et al.* Structural dependence of photoluminescence and room-temperature ferromagnetism in lightly Cu-doped ZnO nanorods [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2011, 47(10):3366-3368.