

Ag 掺杂对 n-ZnO 纳米棒/p-GaN 异质结结构和发光性能的影响

余春燕^{*1,2} 户芳^{1,2} 梅伏洪² 李锐^{1,2} 贾伟² 李天保^{1,2}

(¹太原理工大学,材料科学与工程学院,太原 030024)

(²太原理工大学,新材料界面科学与工程教育部重点实验室,太原 030024)

摘要: 利用简单的水热合成法在 p-GaN 薄膜上制备了 Ag 掺杂的一维 ZnO 纳米棒(ZnO NRs),并且研究了 Ag 掺杂对于 ZnO NRs 结构和形貌以及 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结发光特性的影响。结果表明,不同 Ag 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒截面均呈六边形的棒状结构,且纳米棒的取向垂直于衬底;XRD 分析结果表明,随着 Ag 掺杂浓度的增加,ZnO 纳米棒(0002)晶面的峰位向衍射角减小的方向移动,表明 Ag⁺置换了 ZnO 晶格中的部分 Zn²⁺后使其晶格常数略增加;随着 Ag 掺杂浓度的增加,ZnO 纳米棒近带边发光峰发生一定的红移并且强度逐渐减弱,黄带发光峰逐渐增强,n-ZnO NRs/p-GaN 异质结具有更好的传输效率。

关键词: 氧化锌纳米棒;银掺杂;结构;光致发光

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)02-0289-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.033

Effect of Ag-Doping on Structural and Photoluminescence Properties of n-ZnO Nanorods/p-GaN Heterojunction

YU Chun-Yan^{*1,2} HU Fang^{1,2} MEI Fu-Hong² LI Rui^{1,2} JIA Wei² LI Tian-Bao^{1,2}

(¹College of Materials Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²Key Laboratory of Interface Science and Engineering, Advanced Materials of Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: 1D Ag-doped ZnO nanorods (NRs) have been synthesized on p-GaN films using a facile hydrothermal method, and investigated the effect of the Ag doping on the morphology and structure of the NRs and the optical performances of the n-ZnO NRs/p-GaN heterojunction. The results show that the section of ZnO nanorods is hexagon and ZnO nanorods were vertically grown on the p-GaN film. The XRD analysis shows that the (002) peak of the 1D ZnO NRs shifted toward a lower 2θ with increasing the Ag content, indicating that the substitution of the Ag ions with the Zn ions leads to expansion of the ZnO lattice. With the increase of Ag doping concentration, the near band edge emission peak of ZnO nanorods shows a redshift, the intensity of near band edge emission peak weakened gradually and the intensity of yellow band emission peak has the opposite trend, and n-ZnO nanorods/p-GaN heterojunction reveals a better transmission efficiency.

Keywords: ZnO nanorod; Ag-doping; structure; photoluminescence

收稿日期:2017-01-19。收修改稿日期:2017-12-04。

国家自然科学基金(No.51672185,61404089),山西省自然科学基金(No.2014011016-6)和山西省青年科技研究基金(No.2015021103,201601D202029)资助项目。

*通信联系人。E-mail:yuchunyan75@163.com

0 引言

ZnO 具有较宽的禁带宽度(3.37 eV)和较高的激子结合能(60 meV),适合在光电器件如太阳能电池和发光二极管(LEDs)^[1-4]中用作 n-型半导体材料,其中基于 ZnO 一维纳米结构的 LEDs 作为固态发光的一种可替代材料近年来也引起了广泛的关注^[5-7]。在以相对于基体垂直的纳米线(或棒)阵列为 n 型,薄膜为 p 型作为 p-n 结构成的最简单的非平面器件结构中,垂直取向的纳米线(或棒)阵列为注入电子提供了极好的传输路径^[1,8],而且也可充当被困光的逃逸路径,因此可提高器件的光提取效率^[2-3],这使它在功能或工作原理上优于传统的平面 p-n 结 LEDs。在由纳米线(或棒)阵列/薄膜构成的 p-n 结 LEDs 中,ZnO/GaN 异质外延结构引起了研究者的广泛关注,因为 GaN 具有和 ZnO 相同的晶体结构(纤锌矿结构),且它们之间的晶格失配较小(约为 1.8%),所以这种结构对于高性能的光电器件具有很好的物理性能相容性^[9-12]。然而,为了得到高性能的器件,n-ZnO NRs/p-GaN 异质结 LEDs 的发射效率和输出功率还不能满足要求,因为在异质结的界面能量势垒较高^[13],导致载流子的注入效率较低。这个问题可以试图通过在 ZnO NRs 中加入其它的元素而解决,有研究者已通过加入 Al、Ga、In、Cl、Sn、Cu 和 Br 等元素来改变 ZnO NRs 的结晶度、尺寸和形貌,从而提高 LEDs 的电学和光学性能进行了研究^[14-17]。理论研究也表明,用 IB 族元素对 ZnO 掺杂,在富氧条件下 ZnO 中 IB 族元素的形成能是较低的,其中 Ag 代替 Zn 位是最稳定的掺杂模式^[18-19]。ZnO 薄膜进行 Ag 掺杂后光学带隙减小,Ag 可以起到调节其光学性质的作用^[20-23]。本研究对 n-ZnO 纳米棒/p-GaN 异质结中的 ZnO 进行 Ag 掺杂,对其形貌、结构和光学性能进行了表征。目的是试图通过 Ag 的掺杂来改变 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结中的带隙偏移,平衡异质结上载流子的注入来增加 ZnO 中的缺陷辅助发射,从而提高 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结 LEDs 的发光效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验试剂均为分析纯,其中醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、丙酮、无水乙醇和硝酸银(AgNO_3)为天津市第三化学试剂厂生产,单乙醇胺和六次甲基四胺为天

津市博迪化工股份有限公司生产,乙二醇甲醚为天津市光复精细化工研究所生产。

采用 Y-2000 Automated X-Ray Diffractometer (XRD)对所得样品的物相进行分析,以连续扫描方式收集数据,扫描范围是 $15^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $0.05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ 。设备的测试条件是,管电压 30 kV,管电流 40 mA,Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.15418 \text{ nm}$),镍滤波片,正比探测器;采用日本电子株式会社(JEOL)JSM-6700F 型场发射扫描电镜(SEM)观察样品的表面形貌,其测试电压为 10 kV,工作距离为 8 mm 左右;采用美国 Nanometrics 公司生产的光致发光谱扫描仪(NAN-RPM2000 PL)对所得样品进行光致发光(PL)谱分析,该仪器采用 YAG 作激发光源,测量中使用的激发波长为 266 nm,测试范围为 200~1100 nm;利用美国 Perkin Elmer 公司 Lambda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计测试样品的紫外-可见光吸收光谱;采用 FS-TL 系列 LED 测试设备对样品进行伏安测试来表征异质结的电学性质。

1.2 Ag 掺杂 ZnO 纳米棒的制备

首先通过金属有机化合物化学气相沉积方法(Metalorganic Chemical Vapor Deposition-简称 MOCVD)在蓝宝石(0001)衬底沉积 $0.5 \mu\text{m}$ 的 p-GaN。然后用两步法在 p-GaN 上制备 Ag 掺杂 ZnO 纳米棒。沉积之前先将 p-GaN 分别用丙酮、酒精、去离子水各超声清洗 10 min 以去除表面油污,清洗完后用高纯 N_2 吹干备用。沉积时先将醋酸锌溶于乙二醇甲醚($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),并加入单乙醇胺稳定剂在 60°C 搅拌 2 h 配制成种子层旋涂液,然后采用低速和高速旋转将种子层溶液旋涂在 p-GaN 上,随后放入管式加热炉里在 350°C 下退火 90 min,最后将涂有种子层的 p-GaN 垂直放入装有生长溶液的高压釜中,并在 95°C 下保温 3 h。生长溶液是先由浓度为 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与等浓度的六次甲基四胺溶液混合,然后再通过加入的 AgNO_3 溶液的量使生长溶液中 Ag 的掺杂浓度分别为 0%、3%、6%和 9%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a)为未掺杂 Ag 以及不同 Ag 掺杂浓度的 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结的 XRD 图,图 1(b)为 GaN(0002)和 ZnO(0002)衍射图。从图 1(a)中可以看出,不同 Ag 掺杂浓度的样品都在 GaN(0002)和 ZnO(0002)晶面(PDF No.36-1451)出现了一个较强的衍射峰和

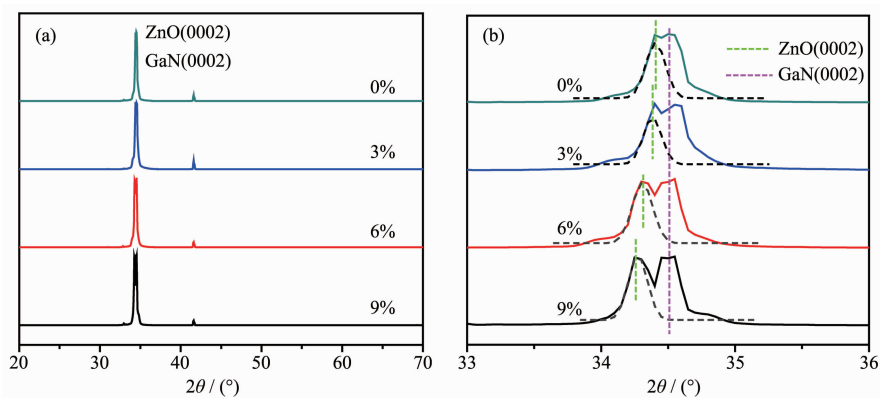


图 1 不同 Ag 掺杂浓度的 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结的 XRD 图 (a) 和局部放大图 (b)

Fig.1 XRD patterns (a) of the n-ZnO NRs/p-GaN heterojunction with various Ag dopant concentrations and its closeup view (b)

一个蓝宝石衬底的(0001)衍射峰,说明不同 Ag 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒都呈六方纤锌矿结构,并具有良好的 c 轴择优取向性。图 1(b)为图 1(a)的 GaN(0002) 和 ZnO(0002)晶面的局部放大图,并拟合出 ZnO 的(0002)面的衍射峰,由图 1(b)可以看出随着 Ag 掺杂浓度的增加,ZnO 纳米棒的(0002)晶面的峰位向衍射角减小的方向移动,这可能是由于 Ag 原子的引入,使晶格常数发生了变化。据报道,Ag⁺半径为 126 pm,Zn²⁺半径为 76 pm,当 Ag⁺进入晶格替换部分 Zn²⁺后,使 ZnO 的晶格常数增加,从而导致了掺杂 Ag 的 ZnO 样品的峰位移动^[24,25]。在图 1(a)不同掺杂浓度的 n-ZnO NRs/p-GaN 的 XRD 图中并没有出现其它的杂峰,这表明在本实验中的掺杂浓度范围内

并没有新的物相形成,说明掺杂的 Ag 已经固溶到 ZnO 的晶格当中。

2.2 形貌分析

图 2(a)、(b)、(c)和(d)分别为 Ag 掺杂浓度为 0%、3%、6%和 9%的 ZnO 纳米棒的表面 FESEM 形貌。从图 2 中可知不同 Ag 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒均呈截面为六边形的棒状结构,且纳米棒的取向垂直于衬底,并完全覆盖了衬底的表面。从表 1 中的不同 Ag 掺杂浓度下 ZnO 纳米棒的 EDS 能谱分析结果可知随着 Ag 掺杂浓度的增加,ZnO 纳米棒中 Ag 与 Zn 的比值越大,这说明通过在水热法反应溶液中加入 AgNO₃ 溶液这种方法可以有效地将 Ag 原子掺入到 ZnO 纳米棒中。

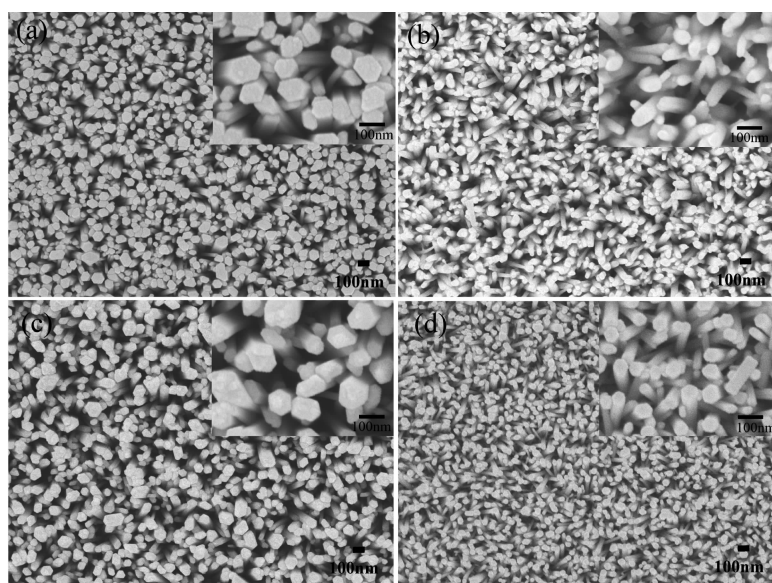


图 2 不同 Ag 掺杂浓度 ZnO 纳米棒扫描图: (a) 0%, (b) 3%, (c) 6%, (d) 9%

Fig.2 SEM images of (a) pure ZnO NWs and Ag-doped ZnO NWs grown with (b) 3%, (c) 6%, (d) 9%

表 1 EDS 能谱分析测量的 ZnO 纳米棒中 Ag 的原子百分比以及 $n_{\text{Ag}}/(n_{\text{Ag}}+n_{\text{Zn}})$ 的比率Table 1 Atomic Ag content and $n_{\text{Ag}}/(n_{\text{Ag}}+n_{\text{Zn}})$ ratio in the ZnO NRs by EDS

Atomic Ag content in the growth solution / %	Atomic Ag content determined in the ZnO by EDS / %	Atomic Zn content determined in the ZnO by EDS / %	$n_{\text{Ag}}/(n_{\text{Ag}}+n_{\text{Zn}})$ / %
0	0	55.3	0
3	0.8	55.1	1.4
6	1.2	48.6	2.4
9	2.6	46.1	5.3

2.3 光学性能分析

图 3 为不同 Ag 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒的紫外-可见光吸收光谱。由于半导体材料不同其带隙能不同,相应的光吸收阈值 λ_g 也是不同的。按图 3 中做切线的方法,可得到与横坐标的交点分别为:408、422、446 和 466 nm,根据半导体的光吸收阈值与带隙 E_g 的关系式^[26]计算出不同 Ag 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒的带隙分别为:3.10、2.90、2.79 和 2.67 eV。可见,ZnO 纳米棒的带隙随着 Ag 掺杂浓度的增加而减小。半导体掺杂后带隙变窄是一个众所周知的普遍现象,在 ZnO 材料中也有报道^[20-22,27-28]。Nour 等的研究表明,Ag 掺杂 ZnO 纳米结构的光学带隙很大程度上决定于 Ag 在 ZnO 晶格中的位置^[27]。本实验中随着 Ag 掺杂浓度的增加 ZnO 纳米棒的带隙减小,这可能是由于当 Ag 掺杂进入到 ZnO 晶格内时,Ag 取代了晶格中 Zn 的位置,而 Ag 的原子半径比 Zn 的大,这导致 ZnO 的晶格常数增加,进而导致其带隙减小,Ag 原子取代 Zn 的位置可由 XRD 结果证明。

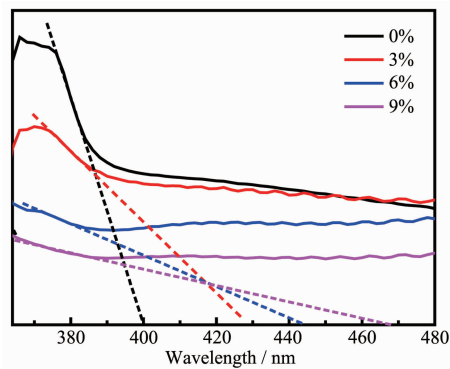
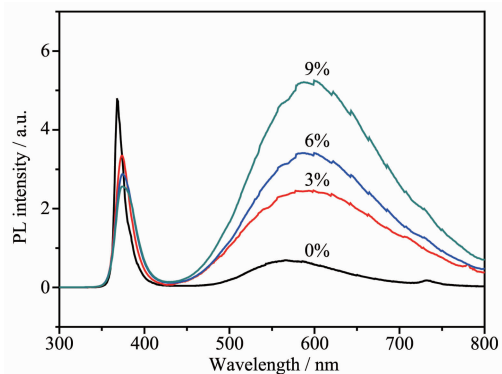


图 3 不同 Ag 掺杂浓度的 ZnO NRs 的紫外-可见光吸收光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of the ZnO NRs arrays with different Ag doped concentrations

图 4 是不同 Ag 掺杂浓度 ZnO 纳米棒的室温 PL 谱图,测试中采用 YAG 作为激发光源,激发波长

为 266 nm。从图 4 中可以看出 Ag 掺杂 ZnO 纳米棒的发光位置由 1 个 375 nm 紫外近带边发光峰和 1 个 600 nm 左右黄绿光发射峰组成。近紫外发光峰是由自由激子的复合引起的,黄绿光发射峰是由于导带与间隙原子、氧空位或杂质原子引起的深能级发光。随着 Ag 掺杂浓度的增大,近带边发光峰强度逐渐减弱,并出现一定红移。这是因为当对 ZnO 进行 Ag 掺杂时有两种模式,一种是 Ag 代替 Zn 作为替位原子,另一种是 Ag 作为间隙原子,在这两种掺杂模式中 Ag 离子在 ZnO 中都是充当受体^[20,29],由紫外-可见光吸收光谱图 3 可知随着 Ag 掺杂量的增加,光学带隙降低,从而使近带边发光峰发生红移。另外,随着 Ag 掺杂浓度的增加近带边发光峰强度减弱,这是由于随着 Ag 掺杂浓度的增大,对 ZnO 有一定的能级补偿作用(如图 5 中所示),使 ZnO 载流子浓度降低,从而降低了 ZnO 的辐射复合效率。黄带发光峰的强度随着 Ag 掺杂浓度的升高而增强,可能是由于随着 Ag 杂质原子的掺入,使得间隙原子和氧空位等缺陷增多,使 ZnO 纳米棒晶体质量有所下降从而导致深能级发光增强。因此可认为,通过 Ag 掺杂使得由带边激子复合引起的近带边发光峰中位置发生微小的红移,可知部分 Ag 原子进入

图 4 不同 Ag 掺杂浓度 ZnO 纳米棒的光致发光谱
Fig.4 Room-temperature photoluminescence spectra of ZnO NRs with various Ag concentrations

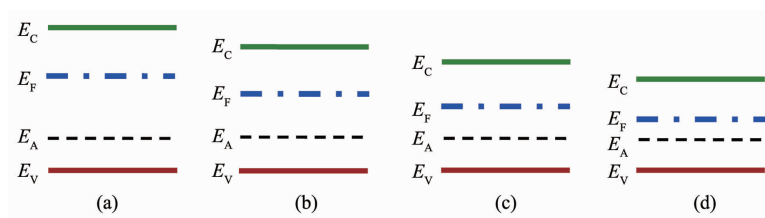


图 5 不同 Ag 掺杂浓度 ZnO 纳米棒的能级结构示意图

Fig.5 Energy level structure schematics of ZnO NRs with various Ag doped concentrations (a) 0%, (b) 3%, (c) 6%, (d) 9%

晶格,有一定的能级补偿。此外由氧空位以及间隙原子引起的深能级发光增强表明 Ag 的掺入使 ZnO 的晶体质量略降低。

2.4 I-V 特性分析

图 6 为不同 Ag 掺杂浓度的 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结 LED 的 I-V 曲线, 插图为异质结 LED 结构示意图, p-GaN 不仅充当了生长 ZnO 纳米棒的缓冲层, 而且也是空穴注入层。图 6 的 I-V 曲线表明 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结 LED 具有一定的整流特性, 同时随着电压的增加电流逐渐增大, 且随着 Ag 含量的增加增量更大。随着 Ag 掺杂浓度的增加, 试样的 I-V 曲线的斜率增加, 表明随着 ZnO 纳米棒中 Ag 含量的增加异质结的导电性提高了, 这可能是由于随着 Ag 掺杂浓度的提高增加了 ZnO 纳米棒中的载流子(电子)的数量, 而载流子浓度的增加可减小接触电阻, 因此随着 Ag 掺杂浓度的增加异质结的电阻减小, 从而提高了其传输性能^[30]。

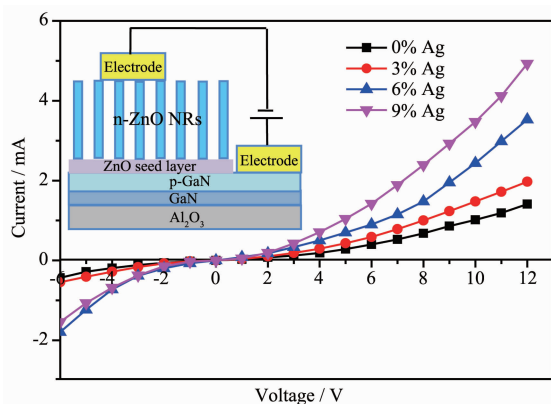


图 6 不同 Ag 掺杂浓度的 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结 LED 的 I-V 曲线

Fig.6 Current-voltage (I-V) characteristic curve of n-ZnO NRs /p-GaN heterojunction LEDs with different Ag doped concentrations (Insert is schematic diagram)

3 结论

通过水热法在 p-GaN 衬底上制备了不同 Ag 掺

杂浓度的 ZnO 纳米棒, 形成 n-ZnO NRs/p-GaN 异质结。结果表明, 不同 Ag 掺杂浓度的 ZnO 纳米棒都表现出了较强的 c 轴择优取向性, 且随着 Ag 掺杂浓度的增加, ZnO(0002)面衍射峰向角度减小的方向发生微小移动, 表明 ZnO 纳米棒 c 轴晶格常数增大。同时随着 Ag 掺杂浓度的增加, ZnO 纳米棒的带隙减小, 近带边发光峰位置发生一定的红移且发光峰逐渐减弱, 黄带发光峰增强, 这可能是由于 Ag 以替位原子或者间隙原子进入 ZnO 晶格后, 使 ZnO 纳米棒中缺陷增加所致。同时随着 Ag 掺杂浓度的增加, n-ZnO NRs/p-GaN 异质结具有更好的传输效率。

参考文献:

- [1] Lee Y J, Yang Z P, Lo F Y, et al. *APL Mater.*, **2014**,**2**(5): 056101
- [2] Jeong H, Park D J, Lee H S, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**(8): 4371-4378
- [3] Ye B U, Kim B J, Song Y H, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2012**, **22**(3):632-639
- [4] Shen Y, Chen X, Yan X, et al. *Curr. Appl. Phys.*, **2014**,**14** (3):345-348
- [5] Liang Z, Cai X, Tan S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(46):16111-16114
- [6] Sun X W, Huang J Z, Wang J X, et al. *Nano Lett.*, **2008**,**8** (4):1219-1223
- [7] Jeong M C, Oh B Y, Ham M H, et al. *Small*, **2007**,**3**(4):568-572
- [8] Kalele M H, Qiulong W, Owusu K A, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2015**,**5**:1500060
- [9] Van C G, Neugebauer J. *Nature*, **2003**,**423**(6940):626-628
- [10] Hassan J J, Mahdi M A, Yusof Y, et al. *Opt. Mater.*, **2013**, **35**(5):1035-1041
- [11] Mo X, Fang G, Long H, et al. *J. Lumin.*, **2013**,**137**(9):116-120
- [12] Chen X, Ng A M C, Fang F, et al. *J. Appl. Phys.*, **2011**,**110** (9):094513
- [13] Hong S K, Hanada T, Makino H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**,**78**(21):3349-3351

- [14]Park G C, Hwang S M, Lee S M, et al. *Sci. Rep.*, **2015**,**5**: 10410
- [15]Chen C H, Chang S J, Chang S P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**,**114**(29):12422-12426
- [16]Bae S Y, Choi H C, Na C W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, **86**(3):033102
- [17]Cai F, Zhu L, He H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2011**,**509**(2): 316-320
- [18]Yan Y, Al Jassim M M, Wei S H. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **89**(18):181912
- [19]Li Y, Zhao X, Fan W. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(9):3552-3557
- [20]Xu L, Zheng G, Zhao L, et al. *J. Lumin.*, **2015**,**158**:396-400
- [21]Kang H S, Ahn B D, Kim J H, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, **88**:202108
- [22]Liu M, Qu S W, Yu W W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**,**97**: 231906
- [23]Thierry P, Oleg L, Jie Z, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**:11871-11880
- [24]Duan L, Lin B, Zhang W, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**88** (23):232110
- [25]Lupan O, Chow L, Ono L K, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(29):12401-12408
- [26]LIU En-Ke(刘恩科), ZHU Bing-Sheng(朱秉升), LUO Jin-Sheng(罗晋生). *Semiconductor Physics. 7th Ed*(半导体物理学.7 版). Beijing: Publishing House of Electronics Industry (PHEI), **2011**:317-318
- [27]Nour E S, Echresh A, Liu X J, et al. *Aip Advances*, **2015**,**5**: 077163
- [28]Gruzintsev A N, Volkov V T, Yakimov E E. *Semiconductors*, **2003**,**37**(3):259-262
- [29]Fan J W, Freer R. *J. Appl. Phys.*, **1995**,**77**:4795-4800
- [30]Resasco J, Zhang H, Kornienko N, et al. *ACS Cent. Sci.*, **2016**,**2**(2):80-88