

双掺杂透明导电氧化物纳米线的制备与发光性能

肖海花, 陈翌庆, 徐亮, 苏勇, 朱黎昂, 周庆涛

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章以金属镓(Ga)、铟(In)和氧化亚锡(SnO)粉末作为前驱反应物,通过简单的热蒸方法成功制备出双掺杂的氧化物 ISGO(掺杂了 In、Sn 的 Ga_2O_3) 纳米线。样品的形貌、结构与成分的测定分别在场发射扫描电镜、X 射线衍射谱仪、选区电子衍射、高分辨透射电镜以及 X 射线能量散射谱仪上进行,结果表明已合成的纳米线为掺杂 In 和 Sn 具有单斜晶结构的 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$; 还提出了用自催化气-液-固(VLS)生长机制来解释双掺杂氧化物 ISGO 纳米线的生长; 提出了由于 Sn 和 In 成分的双掺杂, 使得其发光峰的峰位明显红移、半高宽变宽。

关键词:透明导电氧化物; 双掺杂氧化物; 光致发光

中图分类号: TN304.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5060(2007)01-00011-04

Synthesis and optical properties of quaternary oxide Ga_2O_3 (ISGO) nanowires co-doped with In and Sn

XIAO Hai-hua, CHEN Yi-qing, XU Liang, SU Yong, ZHU Li-ang, ZHOU Qing-tao
(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Uniform co-doped oxide ISGO nanowires are successfully synthesized by the simple thermal evaporation method using Ga and In metals and SnO powder as the sources. The morphology and microstructure of the as-prepared nanowires have been extensively investigated using field-emission scanning electron microscopy, X-ray powder diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, high-resolution transmission electron microscopy and selected-area electron diffraction(SAED). The results indicate that synthesized products are single-crystalline with monoclinic $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ structure doped with In and Sn. A self-catalytic vapor-liquid-solid mechanism is proposed for interpreting the growth of co-doped oxide ISGO nanowires. Due to the heavy doping of In and Sn, the emission peak in photoluminescence spectra have red-shifted and broadened seriously.

Key words: transparent conductive oxide(TCO); co-doped oxide; photoluminescence(PL)

0 引 言

准一维透明导电氧化物纳米材料(TCOs)在半导体和电子科技中得到广泛的应用,它们在光电器件中起着至关重要的作用,这是由于这些纳米材料的一些优良特性使其在纳米电极、光电器件以及气敏元件中成为理想的功能配件^[1,2],如

被作为关键配件使用在各种显示器以及光电技术中。目前国内外已经成功地合成了多种 TCOs,如二元氧化物纳米材料^[3-7]: ZnO 、 CdO 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Ga_2O_3 , 同时三元氧化物纳米材料也有报道,科学研究者通过不同的方法合成了 In_2O_3 : Sn (ITO) 纳米线^[8]; 三元透明 Zn_2SnO_4 、 ZnO : In 、 ZnO : Ga 的纳米线也有报道^[9-12]。而双掺杂

收稿日期:2006-02-17;修改日期:2006-05-16

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(050440904)

作者简介:肖海花(1981-),女,湖南衡阳人,合肥工业大学硕士生;

陈翌庆(1963-),男,安徽南陵人,合肥工业大学教授,博士生导师;

苏勇(1963-),男,安徽合肥人,合肥工业大学教授,硕士生导师。

透明氧化物纳米材料还未见报道,该材料有更优良的性质,比如导电率更小,透光性更好^[13,14]。

本文通过热蒸发法成功地制备出双重掺杂透明氧化物纳米材料 ISGO 纳米线。使用场发射扫描电子显微镜、X 射线衍射、高分辨透射电镜、X 射线能量散射谱仪和电子衍射,对双掺杂透明导电氧化物 ISGO 纳米线的结构和形貌进行表征,通过光致发光谱(PL)研究它的发光性能。

1 实验部分

在陶瓷舟中放入 In (99.99%)、Ga (99.999%)和SnO(99.9%)的混合物,并将陶瓷舟放入半封闭的石英管中,将其放入水平反应炉刚玉管的正中央,将陶瓷管封闭,利用真空泵将陶瓷管内的空气抽尽,15 min 后开始加热,而真空泵一直持续工作,以保证反应腔内气压保持在 1.33 Pa 当温度达到 900 °C 时,保温 30 min。后开始降温,冷却至室温时,将石英管取出来,在陶瓷舟的内壁上发现了白色羽毛状的沉积物。

采用场发射扫描电镜(FE-SEM)对其进行形貌表征,高分辨透射电镜(HR-TEM)用来检测产物的微结构,利用电子能谱(EDS)来分析产物的成分,并通过电子衍射(SAED)和高分辨图分析纳米线的组织结构。

2 实验结果与讨论

实验产物的 FE-SEM 照片如图 1 所示,从图 1 可见产物为大量的纳米线结构,另外还有少量的纳米带。

进一步观察发现所制备的纳米线表面非常光滑,纳米线的直径在 100~200 nm 范围内,其长度达到了数十微米。

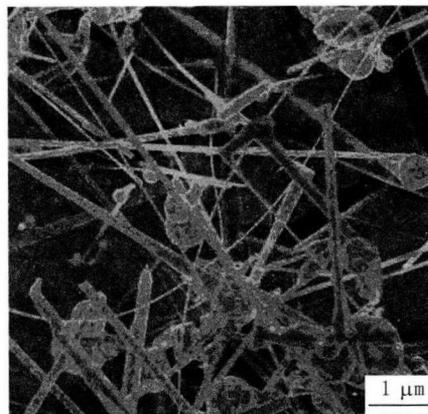


图 1 产物的 FE-SEM 照片

为了确定产物的晶体结构以及主要的晶态成分,采用 XRD 对产物进行测试,其衍射谱如图 2 所示。

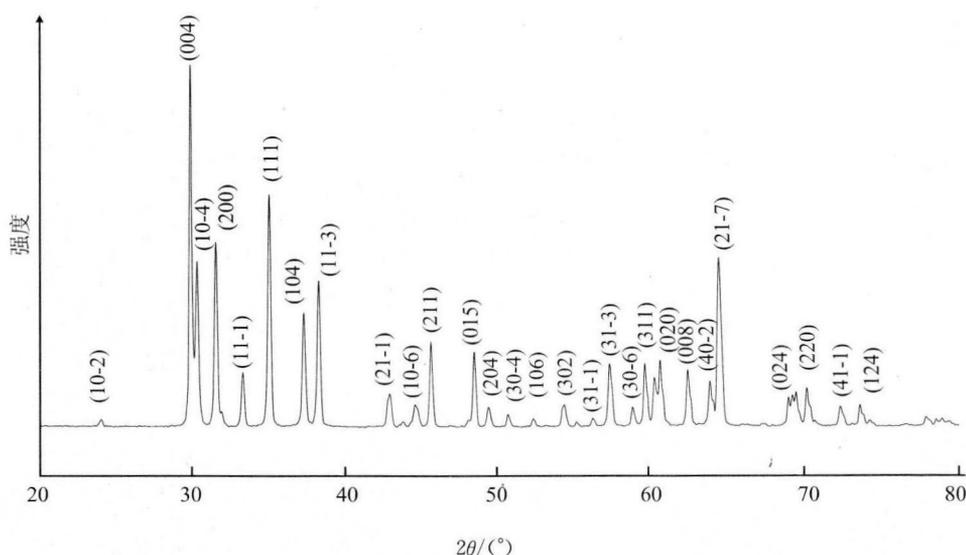


图 2 产物的 XRD 衍射图谱

从图 2 可以确定该试样为具有单斜晶结构的 β - Ga_2O_3 (JCPDS 11-370, 晶格常数分别为 $a = 1.2236 \text{ nm}$, $b = 0.30392 \text{ nm}$, $c = 0.58087 \text{ nm}$)。在合成产物的图谱中未发现 In_2O_3 、 SnO_2 或其他杂质的衍射峰,表明所合成的产物为高纯

度的单斜晶体 β - Ga_2O_3 , 但是其峰位较 β - Ga_2O_3 体材料有一定的小角度偏移, 向小角度偏移了 0.5° 。考虑到 In^{3+} 和 Sn^{4+} 的离子半径比 Ga^{3+} 要大, 因此可能是由于 In^{3+} 和 Sn^{4+} 取代 Ga^{3+} 进入 β - Ga_2O_3 晶格中, 并且 In 和 Sn 的体积分数比较

高,导致晶格明显膨胀,使得晶格常数比未掺杂前的有微小的增大。产物中具有代表性的单根氧化物纳米线对应的 TEM 照片如图 3 所示。

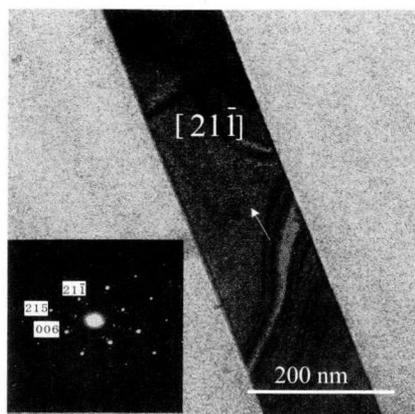


图 3 ISGO 纳米线的 TEM 照片及 SAED

从图 3 中可以看到纳米线表面光滑。图 3 中插图是其对应的选区电子衍射花样,通过对电子衍射的标定可以确定其生长方向为 $[21\bar{1}]$ 。图 3 对应的高分辨晶格图片如图 4 所示,通过计算所得(215)面的晶面间距为 0.1445 nm,这与 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 的实际晶格间距 0.1439 nm 很接近。纳米线的 EDS 分析结果如图 5 所示。

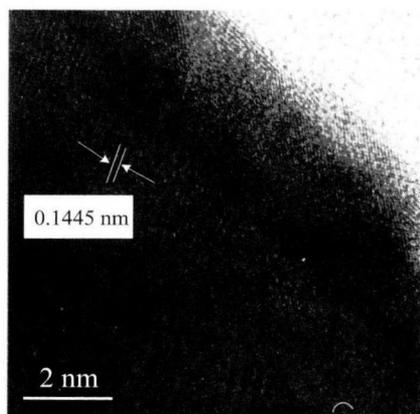


图 4 ISGO 纳米线对应晶格照片

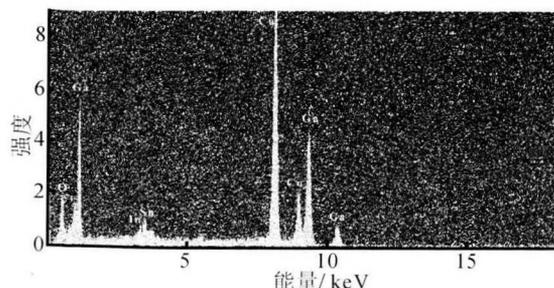
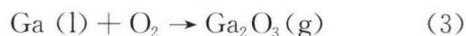
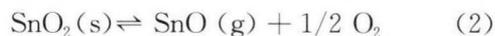
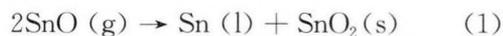


图 5 ISGO 纳米线的 EDS

从图 5 可以看出纳米线的成分是由 Ga、In、Sn、O 4 种元素组成的,其原子比为 31.41 : 3.25 : 5.26 : 60.09,因此也进一步说明了纳米线的成分为 In 和 Sn 双掺杂的 Ga_2O_3 ,即所谓的 ISGO 纳米线。

从图 1 可以看出在纳米线的端部附有不规则形态的纳米颗粒。这意味着纳米线是以 VLS 机制生长的。一般来说,金属催化剂是纳米线 VLS 生长必不可少的条件^[15]。而在本试验中并没有额外添加诸如 Au、Ni 等金属催化剂,那么导致 ISGO 纳米线 VLS 生长的催化剂液滴是怎样形成的呢?

事实上,在试验中当 SnO 和 Ga 及 In 粉混合料被加热到 900 °C 后,就会不断产生 SnO、Ga、In 蒸气,Ga 和 In 蒸气随后与 O_2 反应又形成 Ga_2O_3 和 In_2O_3 蒸气。伴随着 SnO 蒸气的产生,将会发生下列化学反应^[16-18]:



从(1)式可以看出,气相 SnO 会分解产生液相 Sn,这些低熔点的 Sn 液滴对 Ga_2O_3 纳米线的形成具有催化作用。在热蒸发过程中,由于 Sn 颗粒的熔点(232 °C)很低,在生长温度(900 °C)呈液滴状。一旦 Sn 液滴形成以后,气相 SnO 和 O_2 将会吸附在 Sn 液滴的表面并反应生成 SnO_2 ,随后 SnO_2 分解成 Sn 和 O 原子,逐渐溶入金属 Sn 液滴中;与此同时, Ga_2O_3 和 In_2O_3 蒸气也不断吸附在 Sn 液滴表面,通过分解为 Ga、In、O 原子逐渐溶入金属 Sn 液滴中。随着气相 Ga_2O_3 、 In_2O_3 、SnO 以及 O_2 不断的溶入,液滴 Sn 中的 Ga_2O_3 将会达到过饱和而以纳米线的形式从液滴中逐渐析出,而同时 Sn 和 In 以替位式掺杂形式进入 Ga_2O_3 纳米线,生长出 ISGO 纳米线。由于纳米线的催化剂为其中一反应组元,故称之为自催化生长机制^[6]。

掺杂会对半导体的能带产生非常大的影响,而半导体的发光与其能带结构直接相关,因此通过测量其发光情况可以对掺杂产生的效应进行研究。产物在室温下光致发光谱(PL)如图 6 所示,光致发光谱的测量是使用 He-Cd 325 nm, 5~15 mW 连续光激光器作为激发源,在室温下进行。图 6 可以观察到它只有一个发光峰为 443 nm (2.80eV),与 Ga_2O_3 纳米线的 PL 谱的峰值 410

nm(3.02 eV)^[19] 相比明显地发生了红移,对于 Ga₂O₃ 粉末的 PL 机理,一些报道认为 Ga₂O₃ 的发光峰是由于氧空位(V_O)、镓空位(V_{Ga})、镓氧空位对(V_O, V_{Ga})引起的^[19,20]。根据对 ISGO 纳米线结构和成分的分析,443 nm 的发光带应该来自于双掺杂 Ga₂O₃ 纳米线的发光。和掺杂前的结果相比较,掺杂后发光峰向低能方向红移并且明显展宽,发光峰的红移可以归结为 Ga₂O₃ 能带的缩窄。

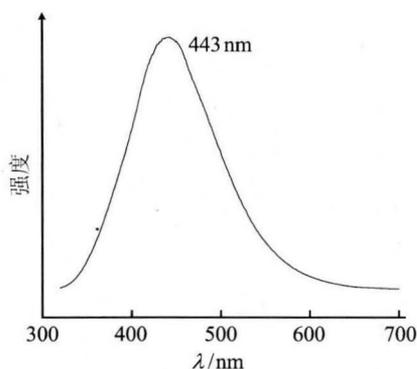


图 6 ISGO 纳米线的室温下光致发光谱

3 结 论

以金属镓(Ga)、铟(In)和氧化亚锡(SnO)粉末作为前驱反应物,通过简单的热蒸方法成功制备出双掺杂氧化物 ISGO 纳米线。分析表明已合成了掺杂 In 和 Sn 的 β-Ga₂O₃ 纳米线,并发现自催化 VLS 生长是该纳米线生长的主要生长机理,由室温下 PL 谱(光致发光谱)观察到只有一个发光峰在 443 nm。

参 考 文 献

- [1] Nakamura S. The roles of structural imperfections in In-GaN-based blue light-emitting diodes and laser diodes[J]. *Science*, 1998, 281: 956-961.
- [2] Cui Y, Leiber C M. Functional nanoscale electronic devices assembled using Silicon nanowire building blocks[J]. *Science*, 2001, 291: 851-853.
- [3] He Ying, Sang Wenbin, Wang Jun'an, et al. Vertically well-aligned ZnO nanowires generated with self-assembling polymers[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 94: 29-33.
- [4] Wang Z L. Functional oxide nanobelts: materials, properties and potential applications in nanosystems and biotechnology[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2004, 55: 159-196.
- [5] Zhang Jun, Qing Xin, Jiang Feihong, et al. A route to Ag-catalyzed growth of the semiconducting In₂O₃ nanowires[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 371(3/4): 311-316.
- [6] Chen Yiqing, Cui Xuefeng, Zhang Kun, et al. Bulk-quantity synthesis and self-catalytic VLS growth of SnO₂ nanowires by lower-temperature evaporation[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 369: 16-20.
- [7] Chun H J, Choi Y S, Bae S Y. Controlled structure of gallium oxide nanowires[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107 (34): 9042-9046.
- [8] Kalyanikutty K P, Gundiah G, Edem C, et al. Doped and undoped ITO nanowires[J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 408(4-6): 389-394.
- [9] Chen Hanyuan, Wang Jianxiong, Yu Hongchun, et al. Transmission electron microscopy study of pseudoperiodically twinned Zn₂SnO₄ nanowires[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2573-2577.
- [10] Jie Jiansheng, Wang Guanzhong, Han Xinhai, et al. Synthesis and characterization of ZnO: In Nanowires with superlattice structure[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 17027-17031.
- [11] Bae S Y, Na C W, Kang J H, et al. Comparative structure and optical properties of Ga-, In-, and Sn-Doped ZnO nanowires synthesized via thermal evaporation[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 2526-2531.
- [12] Xu C X, Sun X W, Chen B J. Field emission from gallium-doped zinc oxide nanofiber array[J]. *Appl Phys Lett*, 2005, 84: 1540-1542.
- [13] Cava F L J, Phillips J M, Kwo J, et al. GaInO₃: a new transparent conducting oxide[J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 64: 2071-2072.
- [14] Phillips J M, Kwo J, Thomas G A, et al. Transparent conducting thin films of GaInO₃ [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 115-117.
- [15] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth [J]. *Appl Phys Lett*, 1964, 4: 89-90.
- [16] Nagano M. Growth of SnO₂ whiskers by VLS mechanism [J]. *J Cryst Growth*, 1984, 66: 377-379.
- [17] 斯拉文斯基(М. Л. Славинский). 元素的物理化学性质(上册)[M]. 王勤和译. 北京: 冶金工业出版社, 1959: 219-222.
- [18] Zhang J, Jiang F H, Zhang L D. Fabrication, structural characterization and optical properties of semiconducting gallium oxide nanobelts [J]. *Phys Lett A*, 2004, 322: 363-368.
- [19] Guha P, Chakrabarti S, Chaudhuri S. Synthesis of β-Ga₂O₃ nanowire from elemental Ga metal and its photoluminescence study[J]. *Physica E*, 2004, 23: 81-85.
- [20] Binet L, Gourier D. Origin of the blue luminescence of β-Ga₂O₃[J]. *J Phys Chem Solids*, 1998, 59: 1241-1249.

(责任编辑 闫杏丽)