文章编号:1007 - 4252(2024)02 - 0002 - 074 DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0009

锡掺杂对氧化锌纳米柱阵列结构与光电性能的影响

汤小兰[1,*],吴振英[1]
(1. 苏州工业职业技术学院 电子与通信工程系,江苏 苏州 215104)

摘要:选择不同的 Sn 浓度,以溶胶凝胶法在 N 型重掺杂基板上制备了系列 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.01-0.07)纳米柱样品,并在不同温度下(500 ℃、600 ℃、700 ℃) 进行了退火热处理。利用光/暗电流测试对样品的光电性能进行了表征,发现当偏压为 5V 时,在 600 ℃退火 1 小时后,x = 0.04 的样品表现出最佳的光/暗电流变化比(600%)。XRD 与 FE-SEM 结果显示该纳米柱样品具有最大的长度以及较好的结晶度,意味着样品具有较高的结晶质量;PL 测试发现 x = 0.04 时样品缺陷浓度最小,这说明在该缺陷浓度下锡对锌进行替代时产生了更多的载流子,从而导致了最优的光电性能。

关键词:锡掺杂氧化锌;光电性能;溶胶凝胶法;
中图分类号:O484.41 **文献标志码**:A

Investigation of tin-doping effect on the microstructure and photo detection of zinc oxide nanorod arrays

TANG Xiaolan[1,*], WU Zhenying[1]
(1. Suzhou Institute of Industrial Technology, Jiangsu Suzhou, 215104, China)

Abstract: A series of $Zn_{1-x}Sn_xO$ (x = 0.01-0.07) nanopillar samples were prepared on N-type heavily doped substrates by the sol gel method with different concentrations of Sn, and annealed at different temperatures (500 ℃, 600 ℃, 700 ℃). The photoelectric performance of the sample was characterized using light/dark current testing, and it was found that when the bias voltage was 5V, the sample with x = 0.04 exhibited the best light/dark current change ratio (600%) after annealing at 600 ℃ for 1 hour. The XRD and FE-SEM results show that the nanopillar sample has the maximum length and good crystallinity, indicating that the sample has a higher crystalline quality. PL testing found that the defect concentration of the sample was the smallest at x = 0.04, indicating that at this defect concentration, tin replaced zinc and produced more charge carriers, resulting in optimal optoelectronic performance.

Key words: tin-doping ZnO; Photoelectric properties; sol-gel method

收稿日期:2023-11-21; **修订日期**:2024-04-01

作者简介:汤小兰(1978-),女,硕士,讲师,主要研究方向为半导体材料及智能产品研发(E-mail:00253@siit.edu.cn).
吴振英(1979-),女,硕士,副教授,主要研究方向为嵌入式物联网研发(E-mail:00282@siit.edu.cn)
通信作者:汤小兰(1978-), 女, 硕士, 讲师, 主要研究方向为半导体材料及智能产品研发(E-mail:00253@siit.edu.cn).

0　引言

伴随纳米科技的快速发展,具有良好光电性能的氧化锌(ZnO)被广泛地应用于 LCD、ELD、太阳能电池、光检测器等[1]。氧化锌作为备受嘱目的光电材料之一,以其 3.27ev 的直接带隙带、高热稳定性、低成本以及与硅基微电子器件的高兼容性,以及对光具有高灵敏度、低暗电流等特性,成为最有前途的紫外探测器材料[2]。

紫外探测器是将输入的光信号转换成电信号的感测件,已应用于天文学研究、火焰侦测、导弹警报、燃烧监控、光通讯系统与海洋污染物检测等方面应用。由于 ZnO 的自身结构非常容易被掺杂,尝试掺杂不同浓度的锡(Sn)元素,能够促进载流子迁移率,载流子浓度会发生改变从而改善其光电性能,进一步提高对紫外光的敏感程度。分析探讨不同掺杂比例锡在氧化锌纳米柱上所造成的影响,以期待可以应用于未来的光传感器上[3]。

1　正文

1.1　实验过程

将电阻率为 0.55Ω · cm 的 N 型硅衬底分别在丙酮、乙醇和水中超声清洗 10 分钟。在 HF (10%) 溶液中进行 5 分钟湿法蚀刻,以去除基底表面的天然氧化膜。然后在去离子水中冲洗 N 型硅衬底并在流动氮气中干燥。在衬底清洗后,采用溶胶凝胶 (Sol-gel) 采用旋转涂布法 (spin coating) 在 N 型硅衬底上分别沉积 ZnO 制作薄膜晶种层,然后在热板上 300 ℃加热,在管式炉中分别以 500 ℃、600 ℃、700 ℃退火一小时。以醋酸锌锌 $Zn(CH_3OO)_2 \cdot 2H_2O$、HMTA($C_6H_{12}N_4$) 和四氯化锡 ($SnCl_4$) 混合溶液为原料,按化学计量比溶于去离子水中,制做了 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.01、0.02、0.03…0.07) 纳米柱生长溶液[4]。然后将种子基质倒置放入 90 ℃的封闭小瓶中的溶液中 3 小时生长 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 纳米柱。四价锡的离子半径略小于锌 (r_{Zn}^{2+} = 0.074 nm, r_{Sn}^{4+} = 0.069 nm),容易取代晶格内锌离子位置从而实现掺杂。最后,在 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 纳米柱和 N 型硅基片上压制铟焊料球,对 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 纳米柱进行 I-V 特性测量,研究紫外光电特性。通过实验观察来探讨不同退火温度与不同锡掺杂量氧化锌纳米柱 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 的差异变化。

1.2　实验结果分析

1.2.1 XRD 分析

为研究退火温度对 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 薄膜晶体性质的影响,使用 XRD(X-射线衍射仪)衍射图谱观察不同锡掺杂比例对氧化锌纳米柱的影响[5],并根据其特征衍射峰的位置探讨锡掺杂造成的影响和在相同的退火温度下的结晶状态。

图 1、图 2、图 3 显示 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.01、0.02、0.03、……0.07) 纳米柱分别以 500 ℃、600 ℃、700 ℃退火一小时的 X 射线衍射图,量测条件为 2θ 由 20-60°每分钟 2°。发现由水热法合成出来的掺锡氧化锌纳米柱,具有高度的结晶性,为 wurtzite 结构,空间群属于 P63/mc 纤锌矿六方晶体结构相同的多晶相,发现 2θ = 31.77°和 34.4°对照标准 ZnO 粉末 (PDF#79-0206),样品的衍射峰分别对应于 ZnO 六角闪锌矿结构的(100)和(002)衍射峰信号,发现(002)方向的晶面成长较明显,这表示锡的掺杂仅影响结晶度并没有大幅改变氧化锌的结构,只是取代晶格中锌的位置。

随着锡掺杂量的增加,其衍射峰(002)强度越来越强,在 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.04)掺杂量的样品,其衍射峰(002)强度达到最强,半高宽(FWHM)宽度为 0.2 度,比起其它掺杂浓度半高宽较窄,显示掺杂(x=0.04)时有较佳的结晶性,但继续增加锡掺杂量到 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.05、0.06、0.07),其衍射峰(002)强度反而转弱,半高宽宽度增加。表示过多的掺杂会增加晶粒尺寸的不均匀程度,这是因为大量 Sn^{4+} 离子进入氧化锌晶格内,已不是取代锌进入晶格内,而是形成其它化合物,造成晶格变化大,许多晶面间距发生改变,使得纳米柱 C 轴择优取向减弱。

1.2.2 FE-SEM 分析

通过 FE-SEM(场发射扫描式电子显微镜)来观察掺杂锡的氧化锌纳米柱表面微结构的变化。掺锡氧化锌纳米柱表面图倍率设定为 10 万倍,剖面图倍率设定为 5 万倍。图 4 显示了 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.01、0.02、0.03、……0.07)纳米柱的横截面和俯视图。

结果表明,适量锡的掺杂帮助氧化锌纳米柱成长,随着 Sn 掺杂浓度的增加,六方纳米柱的平均直径和长度略有增加,掺杂浓度 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.04)

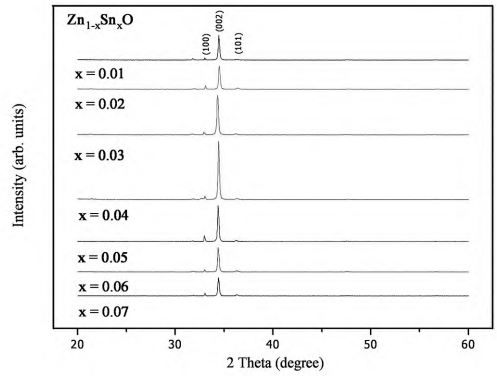

图 1 500 ℃退火不同掺杂浓度比较

Fig. 1 Comparison of Different Doping Concentrations during 500 ℃ Annealing

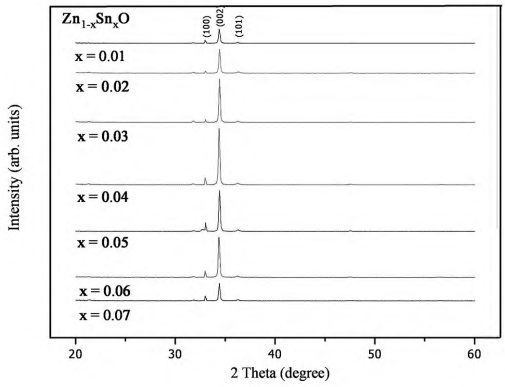

图 2 600 ℃退火不同掺杂浓度

Fig. 2 Comparison of Different Doping Concentrations during 600 ℃ Annealing

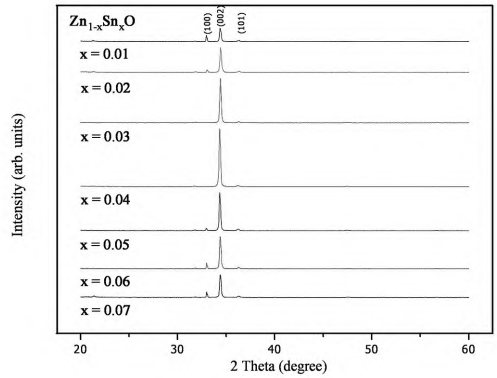

图 3 700 ℃退火不同掺杂浓度比较

Fig. 3 Comparison of Different Doping Concentrations during 700 ℃ Annealing

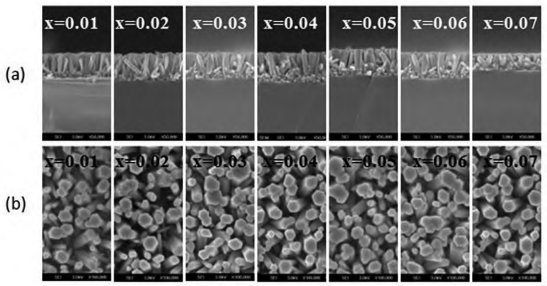

图 4(a) x = 0.01、0.02、0.03……0.07 的 $Zn_{1-x}Sn_xO$ 纳米柱的横截面和(b)俯视图

Fig. 4 (a) Cross section of Zn1 xSnxO nanocolumns with x = 0.01, 0.02, 0.03... 0.07 in and (b) top view

为最长,随着掺杂浓度的继续增加 $Zn_{1-x}Sn_xO$ (x = 0.05、0.06、0.07)纳米柱长度减少, 推论有可能是过多的锡导入氧化锌晶格结构后,晶格结构遭到破坏,使纳米柱生成产生改变。如图 5 所示,不同锡掺杂浓度对长短轴影响的对比。

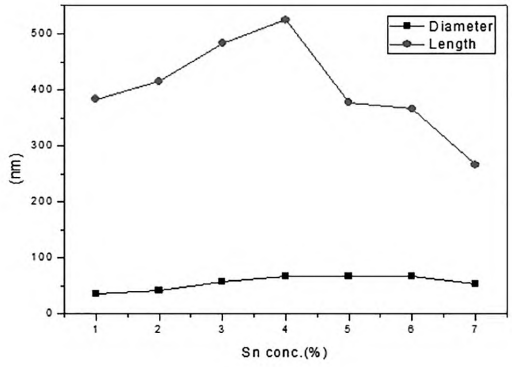

图 5 不同锡掺杂浓度对长短轴的影响对比

Fig. 5 Comparison of the effects of different tin doping concentrations on the long and short axes

1.2.3 荧光光谱分析

缺陷分析使用荧光光谱分析仪是一种非破坏性、高侦测、高灵敏度的工具,可以根据光谱图来推测半导体材料杂质、缺陷、光学特性、材料的成份和性质。

如图 6(a)(b)所示晶种层成长掺锡氧化锌纳米柱的荧光光谱图。随着掺杂浓度的增加,紫外光区放射峰呈现增加趋势,在掺杂到 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.04)时达到最大值,掺杂 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.04)有较佳的结晶品质。

选择可见光区 550 nm 的绿光放射峰最大值

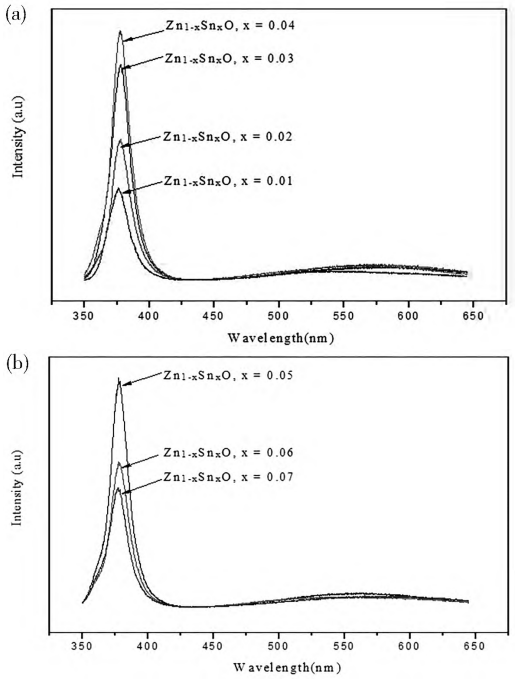

图 6　(a) $Zn_{1-x}Sn_xO$ (x = 0.01、0.02、0.03、0.04) 纳米柱的荧光光谱和(b) $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.05、0.06、0.07) 纳米柱的荧光光谱

Fig. 6 (a) Fluorescence spectra of Zn1 xSnxO (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) nanocolumns and (b) Fluorescence spectra of Zn1 xSnxO (x = 0.05, 0.06, 0.07) nanocolumns

(I_{VIS})与紫外光区放射峰最大值(I_{UV})做比较,用 I_{VIS}/I_{UV}的比值来推论在氧化锌纳米柱在不同的锡掺杂浓度下缺陷与结晶性改变的情况。如表 1 所示,随着锡掺杂浓度 $Zn_{1-x}Sn_xO$ (x = 0.01、0.02、0.03、0.04)增加,纳米柱缺陷逐步减小,由缺陷比较表来看,掺杂到 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.04)时,缺陷最少,但继续掺杂,缺陷反而增加。推论有可能因 Sn^{4+} 离子掺杂到氧化锌晶格内,造成晶格结构产生变化,缺陷增多。

表 1　氧化锌晶种层不同锡掺杂浓度对 PL 缺陷影响分析

Table 1 Analysis of the Effect of Different Tin Doping Concentrations on PL Defects in Zinc Oxide Seed Layers

$Zn_{1-x}Sn_xO$	I_{VIS}	I_{UV}	I_{VIS}/I_{UV}
x = 0.01	196.7	1003.7	0.19
x = 0.02	131.5	1117.8	0.11
x = 0.03	108.3	1735.0	0.06
x = 0.04	141.2	2923.4	0.04
x = 0.05	154.3	2773.0	0.05
x = 0.06	131.6	1897.6	0.07
x = 0.07	122.9	1464.3	0.08

1.2.4 光电特性分析

光检测器可以供给样品电压和电流值,测量电流-电压特性(如暗电流、光电流等)的仪器。它具有精准、低噪声、高稳定度的电源和低噪声、高重复性及高阻抗的五位半电表,减少许多仪器的同步和接线问题,简化测试流程。可以做大范围的直流特性测量,包括在特定电流电压下的电阻量测,崩溃电压,漏电流,绝缘组抗及电性特性分析。

各个掺杂浓度的暗电流和光电流比较图如图 7 (a)(b),观察到掺杂锡 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.04)样品有较佳的电流变化百分比。

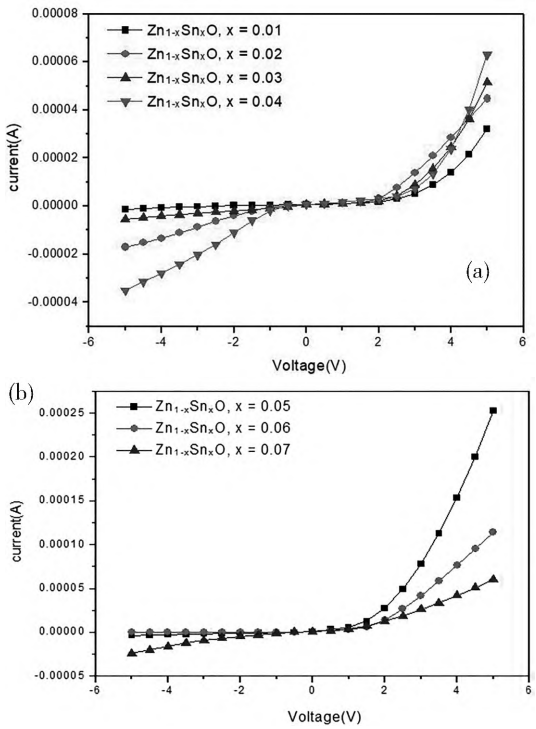

图 7(a)　$Zn_{1-x}Sn_xO$ (x = 0.01、0.02、0.03、0.04)纳米柱的 I-V 曲线和(b) $Zn_{1-x}Sn_xO$ (x = 0.05、0.06、0.07)纳米柱的的 I-V 曲线

Fig. 7 (a) I-V curves of Zn1-xSnxO (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) nanocolumns and (b) I-V curves of Zn1-xSnxO (x = 0.05, 0.06, 0.07) nanocolumns

如表 2 所示,以 $Zn_{1-x}Sn_xO$(x = 0.04)为例,暗电流为 6.3×10^{-5},光电流为 3.03×10^{-4},光/暗电流变化百分比为 380%,优于其它掺杂浓度的氧化锌那米柱,适量的掺杂可以帮助电流提升,让锡取代锌产生多余的载子,帮助电流提升。但当掺杂浓度超过 x > 0.04 时,电流变化百分比则开始减少,掺杂浓度过多导致电流下降,导致缺陷增多,无法帮助电流提升。

表 2 Zn1-xSnxO 电流变化百分比

Table 2 Percentage change in Zn1 xSnxO current

Zn1-xSnxO	Dark	Photo	电流变化百分比
x = 0.01	3.21×10^{-5}	5.42×10^{-5}	68%
x = 0.02	4.47×10^{-5}	5.38×10^{-5}	20%
x = 0.03	5.16×10^{-5}	1.01×10^{-4}	96%
x = 0.04	6.30×10^{-5}	3.03×10^{-4}	380%
x = 0.05	5.37×10^{-5}	2.53×10^{-4}	371%
x = 0.06	3.48×10^{-5}	1.15×10^{-4}	230%
x = 0.07	1.48×10^{-5}	3.3×10^{-5}	124%

2 结论

本研究设计并制作基于锡掺杂的氧化锌($Zn_{1-x}Sn_xO$)纳米柱在不同掺杂浓度时性状的改变,实验结果表明:

(1)锡掺杂浓度变化可以改变纳米柱长度、缺陷及衍射峰强度,当掺杂浓度为 x = 0.04 时,纳米柱长度最大,衍射峰强度最强,具有最佳的结晶度;

(2)可见光区与紫外光区放射峰的比值(I_{VIS}/I_{UV})随掺杂浓度改变而改变,掺杂浓度 x = 0.04 时最小;

(3)掺杂浓度影响光/暗电流变化百分比,掺杂浓度为 x = 0.04 时有较佳的百分比比值。

以上结论为光传感器在紫外线探测领域提供了一种新的思路。为了能探究传感性能良好、测量范围更广泛、灵敏度更高及稳定性能更高的紫外传感器,今后还可以通过改善敏感材料的涂覆方法、选择性能更好的制备方法以便让氧化锌和锡更好的复合、选择其他掺杂元素,从光电综合性能出发,获得灵敏度更高的紫外探测材料。

参考文献:

[1] San - Lin Young, Chung - Yuan Kung. Nanostructural dependence of photoluminescence and photosensing properties in hydrothermally synthesized Mg - doped ZnO nanorod arrays[J]. Thin Solid Films,2018,649:75-80.

[2]张军琴. 宽禁带半导体 MSM 结构紫外探测器的研究[D]. 西安电子科技大学,2009.

[3]张秉义,司伟,丁超,裴笠然. 掺杂剂对氧化锌纳米组装体系形貌及性能的影响[J]. 功能材料与器件学报,2022,28(04):316-322.

[4]王永净,郑浩然,方泽鹏,张银焕. 一种 Ni/ZnO/Cu 复合材料电极、制备方法、应用以及水体化学需氧量的检测方法[P]. CN112748162B,2022-09-16.

[5]李永丽. 掺杂 ZnO 纳米材料的可控制备及其性能研究[D]. 厦门理工学院, 2022. DOI: 10. 27866/d. cnki. gxlxy. 2022. 000149.