

文章编号: 1001-3806(2012)04-0501-03

生长时间对氧化锌纳米棒发光性能的影响

马自侠¹ 李清山^{1*} 张立春² 赵凤周¹ 曲崇¹ 霍艳丽¹

(1. 鲁东大学 物理学院, 烟台 264025; 2. 曲阜师范大学 物理工程学院, 曲阜 273165)

摘要: 为了研究氧化锌纳米棒的生长机理, 先用脉冲激光沉积方法在玻璃衬底上制备一层氧化锌薄膜作为种子层, 然后用水热法在种子层上生长氧化锌纳米棒, 研究了不同反应时间对其结构、形貌及发光特性的影响。利用X射线衍射仪和扫描电子显微镜测定样品的结构和形貌, 用自组建的光致发光系统对样品的光致发光光谱进行了测量。结果表明, 氧化锌纳米棒沿 c 轴高度取向并呈六角纤锌矿结构; 随着生长时间的增加, 氧化锌纳米棒结晶质量明显改善, 纳米棒均匀、致密性和取向性均提高, 样品的缺陷发光增强而激子发光减弱。

关键词: 薄膜; 氧化锌纳米棒; 脉冲激光沉积; 水热法; 生长时间; 光致发光

中图分类号: O482.31 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.04.017

Effect of growth time on photoluminescent properties of zinc oxide nanorods

MA Zi-xia¹, LI Qing-shan¹, ZHANG Li-chun², ZHAO Feng-zhou¹, QU Chong¹, HUO Yan-li¹

(1. School of Physics, Ludong University, Yantai 264025, China; 2. College of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

Abstract: In order to study the growth mechanism of a zinc oxide nanorod. Firstly, thin zinc oxide film was deposited on a glass substrate as a seed layer by pulsed laser deposition. Then, well-aligned zinc oxide nanorod arrays were synthesized with hydrothermal method. Effects of growth time on structure, morphology and photoluminescent properties of zinc oxide nanorods were investigated. The results show that zinc oxide nanorods are hexagonal wurtzite structures and grow along the c -axis. Homogenization, compactness, orientation of zinc oxide nanorods are improved with the growth time. The photoluminescent intensity of defect luminescence is enhanced while the excitation photoluminescence is weakened.

Key words: thin films; zinc oxide nanorod; pulsed laser deposition; hydrothermal method; growth time; photoluminescence

引言

氧化锌(zinc oxide, ZnO)具有较宽的禁带宽度(3.37 eV)及较高的激子束缚能(60 meV)^[1], 所以其能够在室温以上温度实现激子的受激发射, 近年来一直备受人们的关注。ZnO材料具有较好的压电特性和光电特性, 可应用在表面声波器件、传感器件、紫外激光器、深紫外探测、白光及半导体器件等领域^[2-4]。此外, ZnO纳米结构所表现出来的表面效应、小尺寸效应等优势, 在医药、电子计算机、纺织、机械工业等生产生活各方面也具有巨大的应用潜力。纳米结构的ZnO形貌比较多, 如纳米棒^[5]、纳米线^[6]、纳米环^[7]、纳米管^[8]、纳米钉^[9]等, 其中ZnO纳米线、纳米棒等结构研究较为广泛。水热法^[10-12]制备纳米ZnO有生长速度快、纯度高、制备流程简单、

容易制备取向好、结晶质量高的晶体、生产成本低等优点, 成为制备ZnO纳米棒的常用方法。本文中用玻璃作为衬底, 先用脉冲激光沉积方法制备一层ZnO薄膜作为种子层及缓冲层, 然后用水热法生长ZnO纳米棒。研究了不同生长时间对ZnO纳米棒结构、形貌和发光性质的影响, 并探讨了ZnO纳米棒的生长机理。

1 实验

样品的制备分为两步: (1) 用脉冲激光沉积方法在玻璃衬底制备约15 nm厚的ZnO种子层。ZnO陶瓷靶的纯度是99.999%, 玻璃衬底分别在丙酮、酒精、去离子水中超声清洗10 min, 再用大量去离子水冲洗干净并烘干; (2) 水热法生长ZnO纳米棒。样品制备所用六水合硝酸锌、六亚甲基四胺(hexamethylene-tetramine, HMT)均为分析纯。把带有种子层的玻璃衬底放入盛有混合溶液的反应釜中, 混合溶液由0.04 mol/L的硝酸锌溶液和等浓度的HMT溶液按 $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{HMT}) = 1:1$ 混合而成。把反应釜放入恒

作者简介: 马自侠(1986-), 男, 硕士研究生, 现主要从事ZnO发光性质的研究。

* 通讯联系人。E-mail: qqli@ldu.edu.cn

收稿日期: 2011-12-13; 收到修改稿日期: 2011-12-20

温箱中保持温度 125℃ ,反应结束后自然冷却至室温 ,取出样品并用大量去离子水冲洗 ,在 250℃ 空气中干燥 30min。

样品的结构和表面形貌由 Y-2000 型 X 射线衍射仪及 JSM-5610LV 高低真空扫描电镜表征。采用自组建的光致发光 (photoluminescence ,PL) 测试系统测定样品的 PL 谱(光源为 He-Cd 激光器 ,激发光波长为 325nm) 。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 纳米棒的 X 射线衍射表征

图 1 是不同时间生长的 ZnO 纳米棒的 X 射线衍射(X-ray diffraction ,XRD) 图。表 1 中给出了不同时间生长的 ZnO 纳米棒衍射峰的角度、半峰全宽(full width at half maximum ,FWMH) 及其相对强度。结合表 1 可以看出 ,样品均在 $2\theta = 34.4^{\circ}$ 附近有一个明显的衍射峰 ,经确认是 ZnO (002) 晶向的衍射峰 ,峰位有少量变化 ,其原因是 ZnO 种子层并没有完全消除 ZnO 纳米棒与玻璃衬底之间的晶格差别。从表 1 还可看出 ,随着生长时间的增加 ,(002) 的衍射峰强度逐渐增强 ,FWMH 逐渐减小。这说明 ZnO 纳米棒的结晶质量随反应时间增加得到逐渐改善。图中没有出现较强的 ZnO 纳米棒沿其它相生长的衍射峰 ,作者认为是 ZnO 种子层抑制了纳米棒沿其它晶相的生长 ,因此得到了 *c* 轴高度取向的 ZnO 纳米棒。

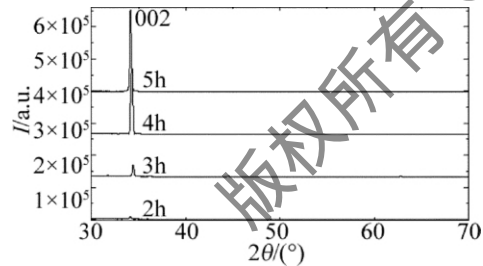


Fig. 1 XRD patterns of ZnO nanorods in different growth time

Table 1 Diffraction peak position ,FWMH and relative intensity of ZnO nanorods in XRD patterns in different growth time

growth time /h	diffraction peak position/($^{\circ}$)	FWMH/($^{\circ}$)	relative intensity/a. u.
2	34. 12	0. 203	8887
3	34. 42	0. 200	37540
4	34. 26	0. 194	212223
5	34. 14	0. 188	254993

2.2 ZnO 纳米棒的形貌表征

图 2 是不同生长时间对应的 ZnO 纳米棒的扫描电子显微镜(scanning electron microscope ,SEM) 图。

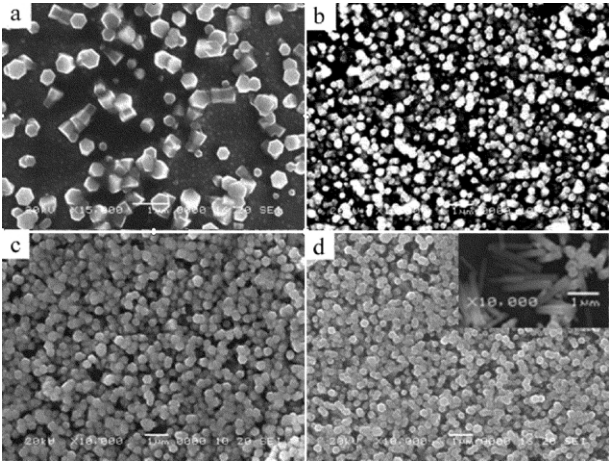


Fig. 2 SEM photographs of ZnO nanorads in different growth time
a—2h b—3h c—4h d—5h

由图 2 可以看出 ,反应进行 2h 时 ZnO 刚成核 ,能看出明显的六边形顶面 ,但分布不均匀 ,还没有长成棒状。当反应 3h 时 ,ZnO 纳米棒的长度有所增加 ,但直径不均匀 ,并且棒与棒之间的缝隙比较大。当反应 4h 时 ,ZnO 纳米棒分布比较均匀 ,排列紧密 ,纳米棒直径基本一致 ,棒与棒之间的高度差及纳米棒的取向性都有较大的改善。当反应 5h 时 ,纳米棒的致密性、均匀性进一步增强。由图 2d 中的插图可以看出 ,ZnO 纳米棒大约长 2μm。结合图 1 ,作者认为 ZnO 纳米棒的生长机理是首先在 ZnO 种子层上成核 ,种子层有两个作用 ,一是帮助 ZnO 快速成核并生长 ;二是抑制 ZnO 沿其它相生长。纳米棒沿着种子层表面向外生长 ,形成 ZnO 纳米微粒 ,随着时间的增加 ,在纳米微粒上继续结晶并形成纳米棒。同时 ,在已生长的纳米微粒的空隙中 ,ZnO 继续成核并生长 ,这使得纳米棒间的缝隙变小 ,排列更加致密 ,最终形成了高质量、高取向的 ZnO 纳米棒阵列。

2.3 ZnO 纳米棒的 PL 谱

图 3 是不同时间生长的 ZnO 纳米棒的室温 PL 谱。图 3 显示 ,ZnO 纳米棒的室温 PL 谱均由两个发光带组成 ,一个是位于 380nm 附近的紫外区发光带 ;一个是在 500nm ~ 650nm 的可见光区发光带^[13]。一般认为紫外发射是由于带边的激子跃迁造成^[14] ;可见光区的发光带被认为是由于锌空位(V_{Zn})、氧空位(V_O)、锌填隙(Zn_i) 和氧填隙(O_i) 等杂质缺陷造成^[15-17]。表 2 是紫外发光带和可见光发光带的相对强度、对应位置及强度比。可以看出 ,随着生长时间的增加 ,ZnO 的激子发光带的强度逐渐降低 ,而 ZnO 的深能级的缺陷发光带强度逐渐增强。结合图 2 分析图 3 中曲线 a 的激子发光峰之所以较强 ,是由于 ZnO 刚刚成核 ,还没有纵向生长 ,形成分散但均匀的 ZnO 纳米微粒 ,所以其紫外发射较强而可见光区发

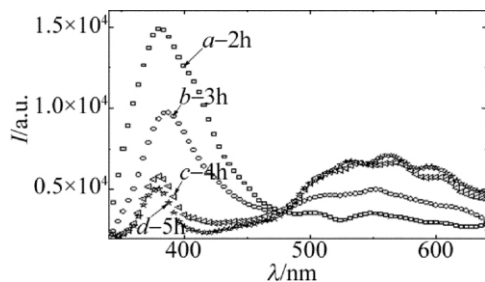


Fig. 3 The PL spectra of ZnO nanorods in different growth time

Table 2 PL intensity of ultraviolet and visible region, corresponding peak position the intensity ratio of ZnO nanorods in different growth time

growth time/h	intensity of the ultraviolet PL peak I_1 / a. u.	position of ultraviolet peak	intensity of the visible PL peak I_2 / a. u.	position of the visible PL peak / nm	I_1 / I_2
2	14869.86	381	3520.136	550	4.22
3	9725.449	387	5003.557	553	1.94
4	5799.662	380	6664.912	567	0.87
5	5065.107	379	7115.238	561	0.71

3 结 论

用水热法在有 ZnO 种子层的玻璃衬底上生长了 ZnO 纳米棒。利用脉冲激光沉积方法生长的 ZnO 薄膜种子层可使 ZnO 纳米棒快速成核并抑制 ZnO 沿其它晶向生长。随着生长时间的增加, ZnO 纳米棒结晶质量提高; ZnO 纳米棒长度增加, 棒与棒间的缝隙变小, 排列更加致密; ZnO 的激子发光峰的强度逐渐减小, 缺陷发光带强度逐渐增大。

参 考 文 献

- [1] ZHAO T, LI Q Sh, DONG Y F, *et al.* Effect of oxygen pressure on optical properties of Cu-doped ZnO thin films prepared by PLD [J]. *Laser Technology*, 2011, 35(6): 781-783 (in Chinese).
- [2] LI Q H, LIANG Y X, WAN Q, *et al.* Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(26): 6389-6391.
- [3] AHN S E, LEE J S, KIM H, *et al.* Photoresponse of sol-gel-synthesized ZnO nanorods [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 84(24): 5022-5024.
- [4] McCLUSKY M D, JOKELA S. Defects in ZnO [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(7): 071101/1-071101/13.
- [5] CHENG C W, SIE E J, LIU B, *et al.* Surface plasmon enhanced band edge luminescence of ZnO nanorods by capping Au nanoparticles [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 96(7): 071107/1-071107/3.
- [6] ADITEE J, ASWAL D K, GUPTA S K, *et al.* ZnO-nanowires modified polypyrrole films as highly selective and sensitive chlorine sensors [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94(10): 103115/1-103115/3.
- [7] WU X, QU F Y, ZHANG X, *et al.* Fabrication of ZnO ring-like nanostructures at a moderate temperature via a thermal evaporation process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486(1/2): L13-L16.
- [8] SADAF I R, ISRAR M Q, KISHWAR S, *et al.* White electroluminescence using ZnO nanotubes/GaN heterostructure light-emitting diode [J]. *Nanoscale Research Letters* 2010, 5(6): 957-960.
- [9] WANG Z L. Nanobelts, nanodiskettes of semiconducting oxides from materials to nanodevices [J]. *Advanced Materials* 2003, 15(5): 432-436.
- [10] TIAN Z R, VOIGT J A, LIU J, *et al.* Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. *Nature Materials* 2003, 2(12): 821-826.
- [11] LI Q W, BIAN J M, WANG J W, *et al.* Hydrothermal prepare Co-doped ZnO nanorods and optical properties [J]. *Chinese Journal of Luminescence* 2010, 31(2): 253-256 (in Chinese).
- [12] LIU R, ZHANG T, ZHAO S L, *et al.* One-dimensional ordered array of ZnO nanorods preparation and characterization [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 2008, 28(10): 2249-2253 (in Chinese).
- [13] XIE X J, LI Q Sh, DONG Y F, *et al.* Study of the structure and photoluminescence property of Eu^{3+} and Li^{+} co-doped ZnO film [J]. *Laser Technology* 2011, 35(1): 15-18 (in Chinese).
- [14] CHO S, MA J, KIM Y, *et al.* Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin films prepared by the oxidation of the metallic Zn [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(18): 2761-2763.
- [15] VANHEUSDEN K, WARREN W L, SEAGER C H, *et al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(10): 7983-7990.
- [16] WU X L, SIU G G, FU C L, *et al.* Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films [J]. *Applied Physics Letters* 2001, 78(16): 2285-2288.
- [17] LU J G, KAWAHARAMURA T, NISHINAKA H, *et al.* ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition [J]. *Journal of Crystal Growth* 2007, 299(1): 1-10.