

文章编号: 1001-3806(2012)06-0776-04

溶液浓度对 ZnO 纳米棒形貌和发光的影响

霍艳丽¹ 李少兰^{1,2} 马自侠^{1*}

(1. 鲁东大学 物理与光电工程学院, 烟台 264025; 2. 鲁东大学 学报编辑部, 烟台 264025)

摘要: 为了获取高质量、高取向排列规则的 ZnO 纳米棒, 玻璃衬底预先用脉冲激光沉积方法制备一层 ZnO 薄膜作为籽晶层, 应用水热法在玻璃衬底上生长 ZnO 纳米棒。探究了籽晶层及不同溶液浓度对 ZnO 纳米棒结构和发光的影响, 用扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪测量样品的形貌和结构, 用组建的光致发光测试系统对样品的室温光致发光光谱进行测定。结果表明 ZnO 纳米棒具有高度取向且分布致密均匀; 光致发光光谱显示 ZnO 的近带边发射比深能级发光略低; 随着溶液浓度的增加, 近带边发光和深能级发光相对强度的比值依次降低。

关键词: 薄膜; 光致发光; 水热法; 脉冲激光沉积; ZnO 纳米棒

中图分类号: O433.4 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.06.016

Effect of solution concentration on the morphology and photoluminescence of ZnO nanorods

HUO Yan-li¹, LI Shao-lan^{1,2}, MA Zi-xia¹

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China; 2. Editorial Department, Ludong University, Yantai 264025, China)

Abstract: In order to prepare high-quality, high-orientation, high-density, well-aligned ZnO nanorods, firstly, ZnO seed layers were prepared on glass substrates by means of pulsed laser deposition (PLD), then ZnO nanorods were prepared on the glass substrates with hydrothermal method. The role of the seed layer was explored and effects of different solution concentration on structure and photoluminescence (PL) properties of ZnO nanorods were investigated. The morphology and structure of the samples were measured by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The PL spectra of the workpieces were measured with an established photoluminescence test system. SEM and XRD results show that ZnO nanorods have highly orientation, distribution compact uniform. The excitons emission is slightly lower than the deep level luminescence. As the solution concentration increasing, the ratio of exciton and deep level luminescence relative intensity decreases in order.

Key words: thin films; photoluminescence; hydrothermal method; pulsed laser deposition; ZnO nanorods

引言

氧化锌 (ZnO) 是直接带隙宽禁带半导体材料, 其禁带宽度是 3.37 eV, 激子束缚能是 60 meV。自从 1997 年 TANG 等人^[1] 首次报道了 ZnO 薄膜光抽运紫外激光发射以来, 掀起了研究 ZnO 的热潮。ZnO 可用于表面声波器件、传感器件、紫外激光器以及可见光发射、深紫外探测、半导体器件等方面^[2-4]。目前有多种方法可制备 ZnO, 如脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD)^[5]、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE)^[6]、金属有机化学气相沉积 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD)^[7] 和水热法^[8-10] 等。

作者简介: 霍艳丽 (1986-), 女, 硕士研究生, 现从事固体发光性质的研究。

* 通讯联系人。E-mail: hylmzx@126.com

收稿日期: 2012-03-13; 收到修改稿日期: 2012-03-20

纳米材料由于其尺寸小、纳米效应等优点突出, 因此 ZnO 纳米材料在多种器件中可能会有巨大的优势。目前, 纳米结构的 ZnO 形貌比较多, 有棒状^[11]、线状^[12]、钉状^[13] 等, 其中纳米棒阵列结构, 因为表现出的优异的电学光学性质, 使其备受关注。水热法制备 ZnO 纳米棒具有制备流程简单、结晶质量高、生长速率快、生产成本低、不用太高的温度等优点, 成为制备 ZnO 纳米棒的常用方法。

目前水热法制备 ZnO 纳米棒温度较低, 取向性和均匀性并不好, 为了获得结晶质量高、排列规则均匀、生长方向性好、生长速率较快的 ZnO 纳米棒, 本文中先用 PLD 方法制备一层 ZnO 薄膜作为籽晶层, 然后用水热法在有 ZnO 籽晶层的玻璃衬底上生长 ZnO 纳米棒, 研究了籽晶层及不同溶液浓度对 ZnO 纳米棒结构和发光的影响。

1 实验

实验中所用的硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)、六次甲基四胺(hexamethylene tetramine, HMT)、丙酮、酒精均为分析纯。ZnO 陶瓷靶中 ZnO 的含量不低于 99.999%。

首先制备 ZnO 籽晶层。玻璃衬底依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗 20min,再用去离子水和蒸馏水冲洗干净。用 PLD 方法沉积一层 ZnO 薄膜,厚度约 15nm。激光器为 KrF 准分子激光器(248nm),制备过程中真空度为 4.5×10^{-6} Pa,工作频率为 5Hz,脉冲激光的单脉冲能量约是 300mJ/pulse,靶基距为 5cm,为使 ZnO 均匀沉积在衬底表面,衬底与靶材以相同的速率反方向转动。

其次生长 ZnO 纳米棒。配制不同摩尔浓度的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 HMT 溶液,按 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{HMT}) = 1:1$ 混合,把有籽晶层的玻璃衬底放入盛有混合溶液的反应釜中,反应釜是聚四氟乙烯为内衬。最后把反应釜放入恒温箱中加热至 125°C 并保持 5h。反应结束后自然冷却,取出样品并用蒸馏水和去离子水冲洗,在 250°C 空气环境下干燥 30min,即得样品。

用 RigakuD/max2500VPC 转靶 X 射线粉末多晶衍射仪测定样品的结构,用 JSM-5610LV 高低真空扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察了样品的表面形貌,用自组建的光致发光测试系统(光源为 He-Cd 激光器,激发光波长为 325nm)测量了样品的室温光致发光光谱(photoluminescence, PL)。

2 结果与讨论

2.1 水热法生长 ZnO 纳米棒的 XRD 表征

图 1 是水热法在有 ZnO 籽晶层的玻璃衬底上生长的 ZnO 纳米棒的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱。从图 1 中可以看出,其中一个衍射峰的相对强度值较大,衍射角在 $2\theta = 34.4^\circ$ 附近,经确认此衍射峰是 ZnO(002)晶向的衍射峰;而其它 3 个衍射峰的相对强度值较低,相对应的衍射角分别在 $2\theta = 37.3^\circ$ 、 $2\theta = 72.7^\circ$ 、 $2\theta = 43.7^\circ$ 附近,其中前两个对应

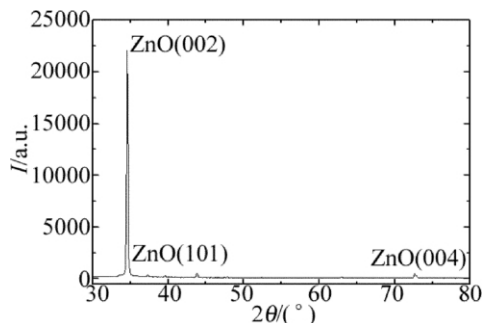


Fig. 1 XRD pattern of ZnO nanorods by hydrothermal method

ZnO(101)晶向和(004)晶向;而在 $2\theta = 43.7^\circ$ 附近的衍射峰,认为是衬底产生的。据 XRD 结果,得到了 c 轴高度取向的 ZnO 纳米棒。

2.2 水热法生长 ZnO 纳米棒的 SEM 表征

图 2a 和图 2b 是 ZnO 纳米棒的表面形貌,图 2c 和图 2d 分别是 ZnO 纳米棒的侧面图和 ZnO 籽晶层的 SEM 图。从图 2a 中可以看出,用水热法生长的 ZnO 纳米棒呈六边形的顶面,纳米棒的直径约为 250nm,纳米棒排列致密、分布均匀、取向性比较好,图 2b 中由于选取样品的边缘处,有部分纳米棒倾斜甚至横倒在衬底上,故可容易看出纳米棒的长度约 $1.5\mu\text{m}$,图 2c 显示出 ZnO 纳米棒的规则有序,图 2d 中薄膜平整光滑,可使 ZnO 快速成核并生长,为生长整齐有序的 ZnO 纳米棒提供了更为有利的条件。图 2a 和图 2c 中的结果与 XRD 图相吻合。

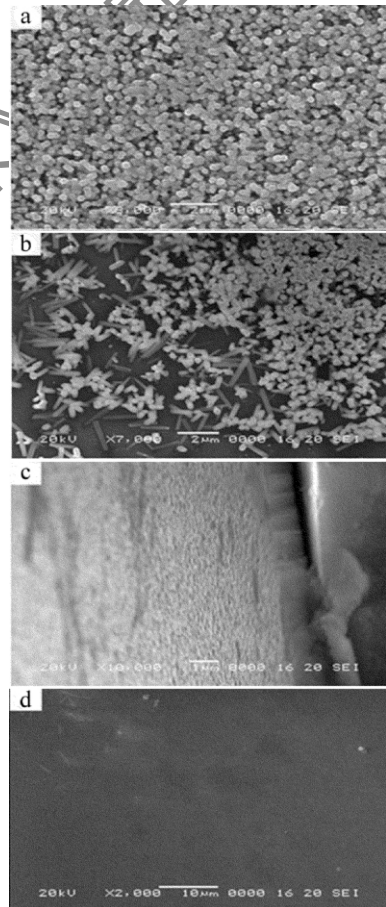


Fig. 2 SEM photographs of ZnO nanorods on glass substrates with ZnO seed layer prepared with hydrothermal method

a b—surface morphology c—side view d—ZnO seed layer

2.3 水热法生长 ZnO 纳米棒的室温 PL 光谱

图 3 是在有 ZnO 籽晶层的玻璃衬底上水热法生长 ZnO 纳米棒的室温 PL 光谱。如图 3 所示, ZnO 纳米棒的室温 PL 光谱由两个发光峰组成,一个是发光中心在 380nm 附近的紫外区的发光峰,另一个发光范

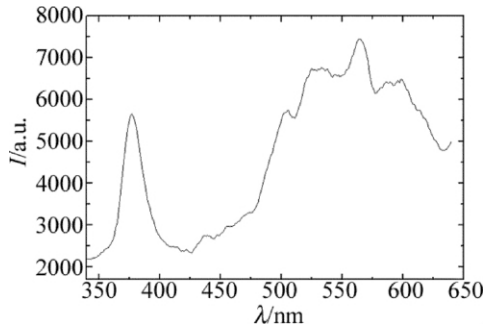


Fig. 3 PL spectra of ZnO nanorods at room temperature

围较宽的发光带,发光中心在 560nm 附近。前者是由于近带边自由激子复合而产生的本征发射,后者是由禁带中深能级缺陷造成的,一般被认为是浅施主(锌填隙 Zn_i 和氧空位 V_o) 与深受主(锌空位 V_{zn} 和氧填隙 O_i) 之间的辐射跃迁导致^[14-16]。其缺陷发光强度较大的原因可能与 ZnO 纳米棒生长速率较快及其生长环境(125℃水溶液密封)有关。

2.4 不同溶液浓度对 ZnO 纳米棒结构和发光的影响

图 4a ~ 图 4d 是不同溶液浓度水热法生长 ZnO 纳米棒的 SEM 图,图中样品均放大 15000 倍,单位长度均为 1 μ m。从 ZnO 纳米棒的直径来看,随着溶液浓度的增加,纳米棒的直径依次增大,但图 4c 和图 4d 变化较小;从 ZnO 纳米棒的均匀性来看,随着溶液浓度的

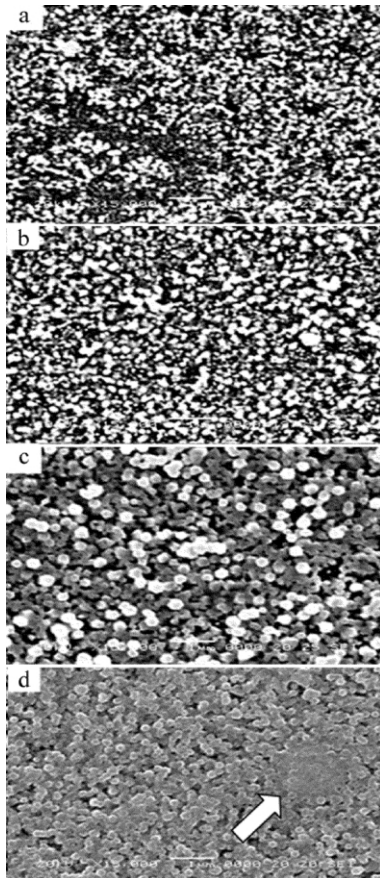


Fig. 4 SEM photographs of ZnO nanorods in different solution concentration

a—0.03mol/L b—0.04mol/L c—0.05mol/L d—0.06mol/L

增加,纳米棒之间的缝隙依次减小,纳米棒均匀性依次变好。作者认为溶液中 Zn^{2+} 的浓度太低(见图 4a), ZnO 纳米棒成核速率及生长速率较慢,致使 ZnO 纳米棒直径较小且纳米棒之间的缝隙较大。当溶液浓度较高时(见图 4d),各纳米棒的直径基本相同,并且纳米棒的直径较图 4a 已增大许多,纳米棒的缝隙较小,甚至局部出现图 4d 中右侧的聚团无缝现象。

图 5a ~ 图 5d 是不同溶液浓度水热法生长 ZnO 纳米棒的室温 PL 光谱图。从图中可以看出,不同溶液浓度生长 ZnO 纳米棒都有两个发光峰。随着溶液浓度的增加,其激子发光峰的相对强度先增大后减小;深能级发光峰的相对强度先增大后变化较小;纳米棒的均匀性、有序性、致密性得到逐步改善,所以相对于图 5 中最下面一条曲线,其余 3 条曲线的缺陷发光强度均有了提高。

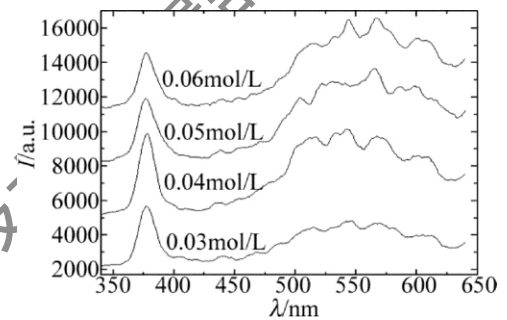


Fig. 5 PL spectra of ZnO nanorods in different solution concentration

表 1 中分别列出了激子发光峰和深能级发光峰的相对强度值及其比值,其强度比值随着浓度的增加而依次减小,由此得到了缺陷发光比激子发光较强的 ZnO 纳米棒。

Table 1 PL intensity in UV and visible region, and the intensity ratio of ZnO nanorods in different solution concentration at room temperature

solution concentration/(mol · L ⁻¹)	intensity of excitons luminescence I_1 /a. u.	intensity of deep level luminescence I_2 /a. u.	I_1/I_2
0.03	4860.5	4607.2	1.05
0.04	6071.2	6395.7	0.95
0.05	5320.6	6600.0	0.81
0.06	5082.9	6661.2	0.76

3 结论

应用水热法联合 PLD 方法在玻璃衬底上获得了 ZnO 纳米棒,研究结果表明,ZnO 纳米棒沿(002)晶向高度取向,纳米棒直径一致,分布致密。ZnO 籽晶层可促使纳米棒成核并快速生长,同时抑制纳米棒其它相的生长。随着溶液浓度的增加,纳米棒的直径依次增大,缝隙依次变小,甚至出现聚团现象;深能级发光相对强度逐渐增加,当溶液浓度在 0.04mol/L 或者更大

时,其增加值较小。PL 光谱显示,激子发光和深能级发光强度的比值依次降低,由此得到了深能级发光较强的 ZnO 纳米棒。

参 考 文 献

- [1] ZU P, TANG Z K, WONG G K L, *et al.* Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature [J]. *Solid State Communications*, 1997, 103(8): 459-463.
- [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] ZHAO T, LI Q S, 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).
- [6] YANG Z, CHU S, CHEN W V, *et al.* ZnO:Sb/ZnO:Ga light emitting diode on c-plane sapphire by molecular beam epitaxy [J]. *Applied Physics Express* 2010, 3(3): 032101/1-032101/3.
- [7] REMASHAN K, CHOI Y S, PARK S J, *et al.* Enhanced performance of MOCVD ZnO TFTs on glass substrates with nitrogen-rich silicon nitride gate dielectric [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(1): H60-H64.
- [8] TIAN Z R, VOIGT J A, LIU J, *et al.* Complex and oriented ZnO nanostructures [J]. *Nature Materials* 2003, 2(12): 821-826.
- [9] VAYSSIERES L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(5): 464-466.
- [10] 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).
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] WANG Z L. Nanobelts, nanodiskettes of semiconducting oxides from materials to nanodevices [J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(5): 432-436.
- [14] SEONG J K, YANG H J, HYUN H S, *et al.* Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2008, 19(11): 1073-1078.
- [15] DIJKEN A V, MEULENKAMP E A, VANMAEKELBERGH D, *et al.* The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission [J]. *Journal of Luminescence*, 2000, 87/89: 454-456.
- [16] 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.