

ZnO 纳米棒的低温生长及光致发光性能*

郎集会^{1,2} 杨景海^{1,2,†} 李长生¹ 韩 强² 杨丽丽² 王丹丹^{3,4} 高 铭² 刘晓艳²

(1 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

(2 吉林师范大学凝聚态物理研究所, 四平 136000)

(3 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

(4 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用化学溶液沉积法在 ITO 导电玻璃上制备近一维 ZnO 纳米棒. 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和光致发光谱(PL)对样品进行表征, 研究了不同 Zn^{2+} 摩尔浓度和不同生长时间对样品的结构、形貌和光致发光性能的影响. 结果表明, 所制备的 ZnO 纳米棒为纤锌矿结构并沿 c 轴择优取向生长. 另外, 随着 Zn^{2+} 摩尔浓度的增加, 纳米棒的直径增大. 当 Zn^{2+} 摩尔浓度为 0.1M 时, ZnO 纳米棒的直径和长度都随生长时间的增加而增加. PL 测试表明, 样品均具有良好的发光性能, 并且 ZnO 纳米棒的结晶质量随着 Zn^{2+} 摩尔浓度和生长时间的增加均有所提高.

关键词: ZnO 纳米棒; Zn^{2+} 摩尔浓度; 生长时间; 光致发光

PACC: 8120

中图分类号: O614

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2008)11-2260-05

1 引言

近年来,一维纳米材料(纳米棒、纳米管和纳米线)因其在基础理论研究中的重要价值和在光、电、磁等新型器件中巨大的应用前景而引起人们极大的兴趣. ZnO 作为一种新型直接带隙的宽禁带半导体材料,在室温下具有宽禁带(3.37eV)和较大的激子束缚能(60meV),可以用于制备短波光电器件,如紫外探测器、紫外激光器等^[1,2]. 另外由于其具有较好的导电、导热和化学稳定性,在气体传感器、催化剂和太阳能利用等许多方面也有广泛的应用前景^[3,4]. 目前,一维 ZnO 的制备方法主要包括物理方法和化学方法,如气相传输法、模板法和热蒸发法^[5~10]等. 然而这些方法均需要专门的设备,成本较高且生长过程较复杂. 相对而言,本文所采用的化学溶液沉积法不仅操作方便,而且成本较低. 更重要的是,实验可以在低温条件下一步完成. 除此之外,许多报道中都以蓝宝石、硅片和玻璃等作为衬底生长一维 ZnO 纳米结构,而本文中选用的 ITO 导电玻璃衬底具有较高的电导率和透光性,这将为其在光电子纳米器件领域提供广阔的应用前景. 在本工作中我们利用简单的化学溶液沉积法(chemical bath deposition, CBD),通过改变 Zn^{2+} 摩尔浓度和系统生长时间等实验条件,在 ITO 导电玻璃上制备出尺寸均匀的近一维 ZnO 纳米棒阵列,研究了不同 Zn^{2+} 摩尔浓度和系统生长时间对样品的结构、形貌和光致发光性能的影响.

2 实验

利用 CBD 法在 ITO 导电玻璃上制备尺寸均匀的近一维 ZnO 纳米棒. 通过改变 Zn^{2+} 摩尔浓度和系统生长时间,不引入任何添加剂,制备出两个系列的样品. 其一,六水硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.9% purity)和六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$, 99.9% purity)以等摩尔比,按 Zn^{2+} 摩尔浓度分别为 0.01M、0.05M 和 0.1M 配制成反应溶液,系统生长时间为 12h; 其二,保持六水硝酸锌($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99.9% purity)和六次甲基四胺($C_6H_{12}N_4$, 99.9% purity)以等摩尔比不变(0.1M),系统生长时间分别为 5, 12 和 28h. 实验所用 ITO 导电玻璃衬底用丙酮(acetone)、乙醇(ethanol)和去离子水(double-distilled water)分别超声清洗 20min. 将清洗后的 ITO 导电玻璃衬底倾斜放入装有反应溶液的烧杯中,置于炉中进行 90°C 热处理. 经过一定时间后取出,用去离子水冲洗干净.

3 表征

采用日本理学 D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪对样品进行结构表征,测量角度范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$,步长为 0.02° ,滞留时间为 0.1s; 采用 S-570 型扫描电子显微镜对样品的表面形貌进行表征; 采用 He-Cd 激光器(325nm)作为激发光源在室温下测量样品的光致发光谱.

* 国家自然科学基金(批准号:60778040),国家高技术研究发展计划(批准号:2007AA032400448),教育部科技重点(批准号:207025),吉林省教育厅“十一五”计划(批准号:20070162)和吉林师范大学硕士启动基金资助项目

† 通信作者. Email: jhyang@jlnu.edu.cn

2008-04-07 收到,2008-06-20 定稿

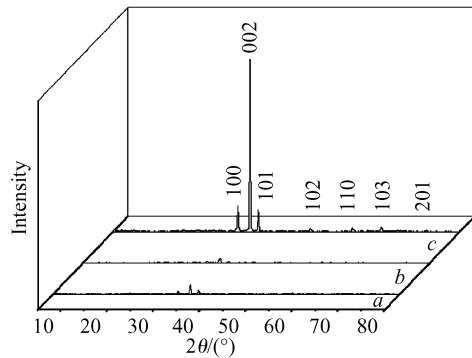


图 1 不同 Zn^{2+} 摩尔浓度条件下制备的 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱 曲线 *a*: 0.01M; 曲线 *b*: 0.05M; 曲线 *c*: 0.1M

Fig.1 XRD patterns of ZnO nanorods with different molar concentrations of zinc nitrate Curve *a*: 0.01M; Curve *b*: 0.05M; Curve *c*: 0.1M

4 结果与分析

图 1 为不同 Zn^{2+} 摩尔浓度条件下,在 ITO 导电玻璃上制备样品的 XRD 图谱. X 射线衍射谱表明,ITO 导电玻璃上生长的产物为高质量的六方结构 ZnO,其谱峰所对应的晶面指数标于图中.比较图 1 中 *a*, *b*, *c* 三个图谱,可知当 Zn^{2+} 摩尔浓度不同时,ZnO 纳米棒均沿 *c* 轴择优取向生长,其中以 Zn^{2+} 摩尔浓度为 0.1M 条件下生长的样品有最好的(002)择优取向.

图 2 为不同 Zn^{2+} 摩尔浓度条件下,在 ITO 导电玻璃上制备的 ZnO 纳米棒的 SEM 图.从图中可以看出,ZnO 纳米棒的顶端均呈现六方形,其整体形貌和覆盖密度有明显不同.当 Zn^{2+} 摩尔浓度为 0.01M 时(图 2 (a)),ZnO 纳米棒的直径约为 150nm,整个阵列有部分孔洞出现,覆盖密度较低.当 Zn^{2+} 摩尔浓度增加到 0.05M 时(图 2(b)),纳米棒的直径较前者有所增加,约为 250nm,并且纳米棒在大范围内生长,分布也较前者均匀,这说明其覆盖密度有所增加.当 Zn^{2+} 摩尔浓度达到 0.1M(图 2(c))时,纳米棒直径增加到 400nm,整个阵列覆盖密度较高且取向性较好.结果表明,随着 Zn^{2+} 摩尔浓度的增加,纳米棒的直径和整个阵列的覆盖密度都有所增加,说明 Zn^{2+} 摩尔浓度在控制 ZnO 纳米棒的尺寸方面起着重要作用.这主要是与单体的临界扩散和接下来的控制生长有关^[11].比较图 2 的 3 个图谱,当 Zn^{2+} 摩尔浓度为 0.1M 时,ZnO 纳米棒具有高度的(002)取向一致性,其形貌最佳,这与 XRD 的测试结果一致.

图 3 为不同 Zn^{2+} 摩尔浓度条件下,在 ITO 导电玻璃上制备的 ZnO 纳米棒的室温 PL 图谱.从图中可以看出,有 3 个明显的发射峰:380nm 处的紫外发射峰,550nm 处的绿光发射峰,599nm 处的黄光发射峰.一般来说,紫外发光归功于带边激子的直接复合^[12],绿光来自氧空位与价带空穴之间的复合跃迁、氧空位与锌空位之间的跃迁^[13]等,黄光发射与过剩的氧形成的氧填隙、或者与一种 ZnO_2 的配比结构有关^[14].如图 3 所示,当

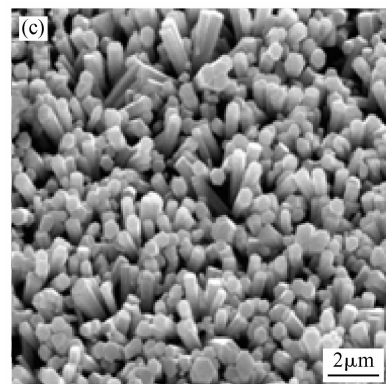
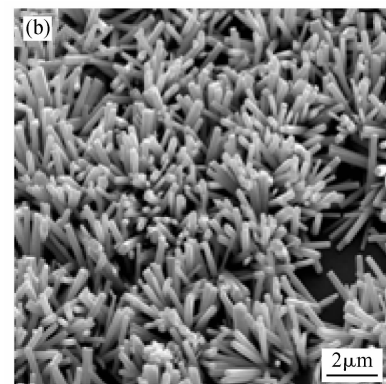
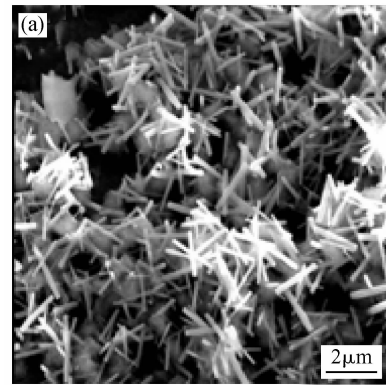


图 2 不同 Zn^{2+} 摩尔浓度条件下制备的 ZnO 纳米棒的 SEM 图 (a) 0.01M; (b) 0.05M; (c) 0.1M

Fig.2 SEM images of ZnO nanorods with different molar concentrations of zinc nitrate (a) 0.01M; (b) 0.05M; (c) 0.1M

Zn^{2+} 摩尔浓度由 0.01M 增加到 0.05M 时,紫外发射峰和绿光发射峰逐渐增强,而黄光发射峰逐渐减弱.当摩尔浓度达到 0.1M 时,绿光和黄光发射峰明显减弱,相对而言紫外峰明显增强.总的来说,随着摩尔浓度的增加,紫外发射峰增强,缺陷发射峰有减小的趋势.另外,通过计算 3 者的 I_{UV}/I_{DLE} 值(紫外发射和深能级发射的强度比)可知, $(I_{UV}/I_{DLE(0.1)} = 4.0) > (I_{UV}/I_{DLE(0.05)} = 2.0) > (I_{UV}/I_{DLE(0.01)} = 1.4)$.这可以解释为紫外发射峰的强弱与样品的结晶好坏有很大关系.紫外发光归功于带边激子的直接复合,而激子的存在与发光物体的结晶状态密切相关.一般情况下,只有在较纯的半导体内才能观测到激子态,这首先是由于高自由载流子浓度对电子-空穴相互作用的强屏蔽作用.在结晶不好的样品中,

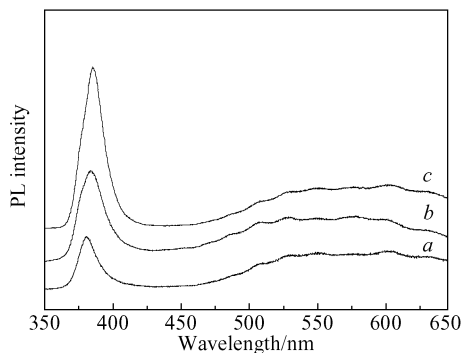


图3 不同 Zn^{2+} 摩尔浓度条件下制备的 ZnO 纳米棒的 PL 图谱 曲线 *a*:0.01M; 曲线 *b*:0.05M; 曲线 *c*:0.1M

Fig.3 PL spectra of ZnO nanorods with different molar concentrations of zinc nitrate Curve *a*:0.01M; Curve *b*:0.05M; Curve *c*:0.1M

大量的杂质和缺陷会造成激子的猝灭,样品的结晶程度越高,越有利于激子的存在.这说明,随着摩尔浓度的增加,ZnO 纳米棒的结晶质量有很大提高.

图4 为不同生长时间条件下,在 ITO 导电玻璃上制备的样品的 XRD 图谱.与标准图谱对比,发现 ZnO 是唯一产物.比较 3 个样品的 X 射线衍射图谱,可看出曲线 *b* 条件下生长的样品有最好的(002)择优取向.

图5 为不同生长时间条件下,在 ITO 导电玻璃上制备 ZnO 纳米棒的 SEM 图.从图中可以看出,纳米棒均为六角棒状结构,并且随着生长时间的增加,纳米棒的尺寸增大.在图5(a)中,ZnO 纳米棒直径均为 200nm,棒长约为 $2.2\mu\text{m}$.当生长时间增加到 12h 时(图5(b)),ZnO 纳米棒的直径增加到 600nm 左右,棒长约为 $3\mu\text{m}$.而当生长时间达到 28h 时,ZnO 纳米棒直径均为 900nm,棒长约为 $4.2\mu\text{m}$,ZnO 纳米棒的覆盖密度和取向较前者有所下降,并且形貌与前面生长的明显不同,如图5(c),(d)所示.纳米棒的端平面已经腐蚀,形成中空的六角形 ZnO 管状结构.这种腐蚀对各个 ZnO 纳米棒并不一致,有的已经完全腐蚀,形成规则的中空管,管壁约为直径的六分之一;有的还未完全腐蚀,管内还残留颗粒.甚至有些管的中心还出现了一个明显的直径约为 50nm 的 ZnO 纳米线.根据负离子配位四面体

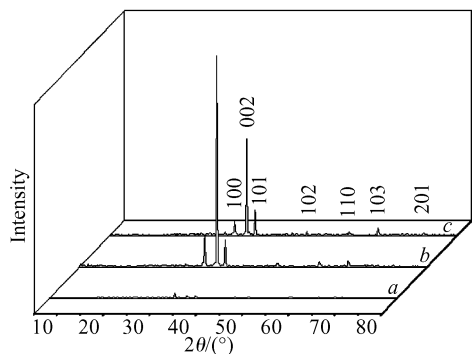


图4 不同生长时间条件下制备的 ZnO 纳米棒的 XRD 图谱 曲线 *a*: 3h; 曲线 *b*:12h; 曲线 *c*:28h

Fig.4 XRD patterns of ZnO nanorods with different reaction times Curve *a*:3h; Curve *b*:12h; Curve *c*:28h

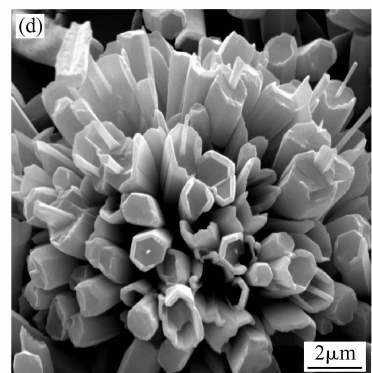
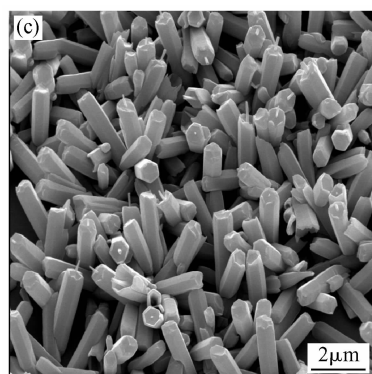
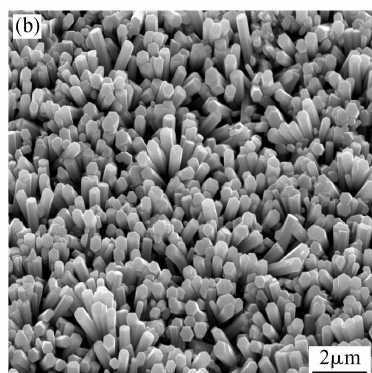
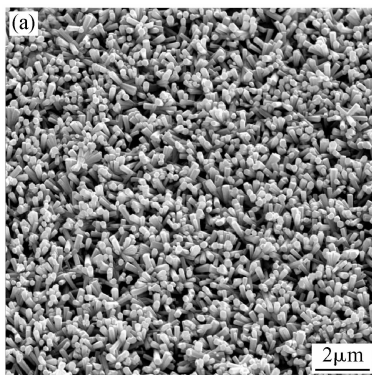


图5 不同生长时间条件下制备的 ZnO 纳米棒的 SEM 图 (a)3h;(b) 12h;(c,d)28h

Fig.5 SEM patterns of ZnO nanorods with different reaction times (a) 3h; (b) 12h; (c,d) 28h

生长模型可知,在弱碱性条件下,ZnO 符合极性晶体的生长特性.正极轴[0001]方向和锥面面 $\{01\bar{1}\}$ 的生长速度最快,容易消失.负极轴 $[000\bar{1}]$ 方向的生长速度最慢,容易显露,因而生成的 ZnO 为长柱状.形成的 ZnO 纳

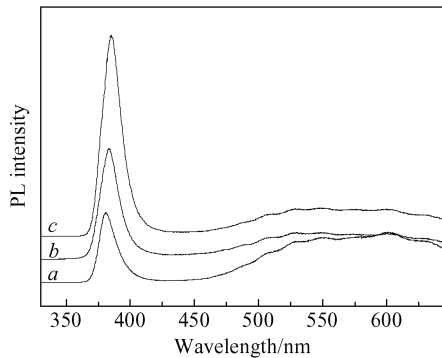


图 6 不同生长时间条件下制备的 ZnO 纳米棒的 PL 图谱 曲线 a:3h; 曲线 b:12h; 曲线 c:28h

Fig.6 PL spectra of ZnO nanorods with different reaction times Curve a:3h;Curve b:12h;Curve c:28h

米棒属于六方晶系,它的正极面 $\{0001\}$ 和负极面 $\{000\bar{1}\}$ 处于亚稳态,而六方柱面 $\{01\bar{1}0\}$ 则处于稳态.这种包含亚稳态的结构使我们能够通过后续的化学反应对处于亚稳态的极面进行腐蚀,从而形成中空的管状结构.当生长时间达到 28h 时,处于亚稳态的负极面 $\{000\bar{1}\}$ 和正极面 $\{0001\}$ 发生了分解,形成了中空的管状结构.由于其直径较小,随着生长时间的增加,管壁有可能被腐蚀掉,而生成有限深度的 ZnO 管.

图 6 为不同生长时间条件下,在 ITO 导电玻璃上制备 ZnO 纳米棒的室温 PL 图谱.从图中可以发现,样品有一个较强的紫外发射峰和一个较弱的缺陷发射带.并且随着生长时间的增加,紫外峰逐渐增强而缺陷发射带逐渐减弱.通过计算可知, $(I_{UV}/I_{DLE(3h)} = 1.38) < (I_{UV}/I_{DLE(12h)} = 4.07) < (I_{UV}/I_{DLE(28h)} = 7.01)$.这说明随着生长时间的增加,ZnO 纳米棒的结晶质量明显改善.

5 结论

采用化学溶液沉积法(CBD)成功地在 ITO 导电玻璃上制备出尺寸均匀的近一维 ZnO 纳米棒阵列.通过对不同 Zn^{2+} 摩尔浓度和不同生长时间两个系列样品的 XRD,SEM 和 PL 表征,讨论了不同 Zn^{2+} 摩尔浓度和不同生长时间对 ZnO 纳米棒的结构、形貌和光学特性的影响.结果表明,随着 Zn^{2+} 摩尔浓度和生长时间的增加,纳米棒的尺寸都随之增大.PL 测试表明随着

Zn^{2+} 摩尔浓度的增加,紫外峰逐渐增强,缺陷峰有减小的趋势.当摩尔浓度达到 0.1M 时,紫外峰达到最强,此时样品的结晶状态最好.随着生长时间的增加,样品的结晶质量逐渐提高,但样品的形貌不同.当生长时间达到 28h 时,纳米棒的端平面已经腐蚀,形成中空的六角形 ZnO 管状结构.

参考文献

- [1] Zhao Q X, Willander M. Optical recombination of ZnO wires grown on sapphire and silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 2003, 83:165
- [2] Tang Z K, Wang G K L, Yu P, et al. Room temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films. *Appl Phys Lett*, 1998, 72:3270
- [3] Huang Chihhsien, Whang Whatzong. A novel low-temperature growth and characterization of single crystal ZnO nanorods. *Mater Chem Phys*, 2003, 82:705
- [4] Kar S, Pal B N, Chaudhuri S, et al. One-dimensional ZnO nanostructure arrays: Synthesis and characterization. *J Phys Chem B*, 2006, 110:4605
- [5] Wu Y, Yang P. Germanium nanowire growth via simple vapor transport. *Chem Mater*, 2000, 12:605
- [6] Li Y G, Meng W, Zhang L D. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. *Appl Phys Lett*, 2000, 76:2011
- [7] Yao B D, Chan Y E, Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Appl Phys Lett*, 2002, 81:757
- [8] Yang Jinghai, Wang Dandan, Yang Lili, et al. Effects of supply time of Ar gas current on structural properties of Au-catalyzed ZnO nanowires on silicon (100) grown by vapor-liquid-solid process. *J Alloys Compd*, 2008, 450:508
- [9] Morber J R, Ding Y, Haluska M S, et al. Influence of moisture absorption in uncured underfill materials. *J Phys Chem B*, 2006, 110:21672
- [10] Cao Linyou, Garipean B, Atchison J S, et al. Instability and transport of metal catalyst in the growth of tapered silicon nanowires. *Nano Lett*, 2006, 6:1852
- [11] Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv Mater*, 2003, 15:464
- [12] Takta S, Minani T, Nanto H. DC EL in annealed thin film of sputtered ZnO. *Jpn J Appl Phys*, 1981, 20:1759
- [13] Lin B, Fu Z, Jia Y. Green luminescence center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 2001, 79:943
- [14] Li D, Leung Y H, Djuric A B. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Appl Phys Lett*, 2004, 85:1601

Photoluminescence Properties of ZnO Nanorods Prepared Under Low Temperature*

Lang Jihui^{1,2}, Yang Jinghai^{1,2,†}, Li Changsheng¹, Han Qiang², Yang Lili², Wang Dandan^{3,4},
Gao Ming², and Liu Xiaoyan²

(1 School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2 Institute of Condensed State Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, China)

(3 Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(4 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) nanorods are grown on ITO conducting glass with the chemical bath deposition (CBD) method. XRD, SEM, and PL are used to characterize the crystal structures, surface morphologies, and photoluminescence properties of ZnO nanorods. The X-ray measurement results show that the growth orientation of the as-prepared ZnO nanorods is (002). The SEM results show that the size of ZnO nanorods increases with the molar concentration of zinc nitrate, and the diameter and length of nanorods increases significantly through tuning the reaction time when the molar concentration is 0.1M. The photoluminescence measurements show that all the samples have good photoluminescence behaviors. The crystallization of the samples increases with the molar concentration of zinc nitrate and the reaction time.

Key words: ZnO nanorod; molar concentration of zinc nitrate; reaction time; photoluminescence

PACC: 8120

Article ID: 0253-4177(2008)11-2260-05

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 60778040), the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2007AA032400448), the Science and Technology Program of "11th Five-Year" of the Education Bureau of Jilin Province (No. 20070162), the Key Program for Science and Technology of the Ministry of Education (No. 207025), and the Starting Fund for Master of Jilin Normal University

† Corresponding author. Email: jhyang@jlnu.edu.cn

Received 7 April 2008, revised manuscript received 20 June 2008

©2008 Chinese Institute of Electronics