

研究简报

不同衬底对 CBD 法制备 ZnO 纳米棒阵列的影响

王立¹, 王德军², 郎集会¹

(1. 吉林师范大学 物理学院, 吉林 四平 136000; 2. 长春大学 成人教育学院, 长春 130022)

摘要: 采用化学溶液沉积(CBD)法在3种不同衬底上生长 ZnO 纳米棒阵列, 并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和光致发光(PL)谱研究纳米棒的结构、形貌和光学特性. 结果表明: 产物均为 ZnO 纳米棒状结构且均匀分布在衬底上, 其中在氧化铟锡(ITO)导电玻璃衬底和玻璃衬底上生长的 ZnO 结晶质量优于在硅衬底上生长的样品, 而纳米棒在玻璃衬底上的覆盖密度最大且取向均一; 在 Si 衬底上生长纳米棒的发光性能最好; 3个样品的紫外峰位均发生微小移动, 这是由于纳米棒尺寸不同导致应力发生变化所致.

关键词: ZnO 纳米棒; 化学溶液沉积法; 衬底; 光学特性

中图分类号: TB383 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2012)03-0563-04

Influence of ZnO Nanorod Arrays Prepared by Means of CBD Method on Various Substrates

WANG Li¹, WANG De-jun², LANG Ji-hui¹

(1. College of Physics, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin Province, China;

2. College of Adult Education, Changchun University, Changchun 130022, China)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) nanorods were grown on three kinds of substrates by means of the chemical solution deposition (CBD) method. The crystal structure, morphologies and photoluminescence properties of the nanorods were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and photoluminescence spectroscopy (PL). The results show that the products, ZnO nanorods were uniformly distributed on the substrate, the crystallization quality of the ZnO on the ITO conducting glass and bare glass substrates are better than that of the sample on the Si substrate. And the nanorods grown on the bare glass have the most coverage density and their tropisms are unity. The ZnO nanorods grown on the Si substrate have the best photoluminescence. The small shift in the UV emission was caused by the stress due to the different sizes of the nanorods.

Key words: ZnO nanorod; chemical solution deposition method; substrate; photoluminescence property

宽禁带半导体材料主要包括 SiC, GaN, ZnO, AlN, ZnSe 及金刚石薄膜等, 其禁带宽度一般大于 2.3 eV. 由于 ZnO 在室温下的带隙宽度为 3.37 eV, 激子结合能为 60 meV, 理论上在室温下可获得高效的紫外激子发光和激光, 因此 ZnO 作为半导体紫外激光器的重要材料, 已引起人们广泛关注^[1-6]. 目前制备一维 ZnO 纳米材料的方法较多, 如磁控溅射法、气相传输 VLS 机制法、化学气相沉积(CBD)

收稿日期: 2011-05-27.

作者简介: 王立(1965—), 男, 汉族, 副教授, 从事新型宽禁带半导体材料的研究, E-mail: wl3271086@163.com. 通讯作者: 郎集会(1980—), 女, 满族, 博士, 讲师, 从事新型宽禁带半导体材料的研究, E-mail: langjihui80@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 60778040)和吉林省科技发展计划项目(批准号: 20100113).

和溶胶凝胶法等^[7-14]. 由于 CBD 法具有生长工艺温和、所需实验设备简单和耗能低等优点, 并且生成物可在低温条件下合成, 因此本文采用 CBD 法, 通过控制实验条件, 在 3 种衬底上(玻璃衬底、Si 衬底和 ITO 导电玻璃衬底)制备 ZnO 纳米棒阵列, 并对比了不同衬底对样品性能的影响.

1 实验

采用 CBD 法制备 ZnO 纳米棒. 将硝酸锌($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)和六次甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)以等物质的量比溶于去离子水中, 按硝酸锌 0.1 mol/L 配制成反应溶液置于烧杯中. 将 3 种衬底(玻璃、Si(100) 和 ITO 导电玻璃)倾斜置于烧杯底部, 在反应炉(90 °C)中一定时间后取出用去离子水清洗干净. 采用日本理学 D/max-rA 转靶 X 射线衍射仪和 S-570 型扫描电子显微镜测量产物的结构和形貌, 利用 He-Cd 激光器(325 nm)作为激发光源在室温下测量产物的光致发光谱.

2 结果与分析

图 1 为不同衬底上生长样品的 XRD 谱. 由图 1 可见, 样品为纤锌矿的 ZnO 六方晶系晶体. 在 34° 处的衍射峰最强, 该峰对应(002)晶面, 表明生成的 ZnO 主要沿(002)晶面, 即沿 *c* 轴垂直于衬底表面生长. 因此在 3 个衬底上制备的 ZnO 具有良好的取向生长. 这是由于 ZnO 晶体在 *c* 轴上具有择优生长的特性所致. 由图 1 曲线 a 可见, 在 69.1° 处有一个小峰, 该峰为 Si 衬底的衍射峰. 由于 Si 衬底的衍射峰较强, 因此不易将该峰完全去掉. 对比曲线 a~c 可见, ZnO 样品的衍射峰均较强, 以(002)晶面的衍射峰为例, 分别计算 3 个样品衍射峰的半高宽, 求得在 Si 衬底、ITO 导电玻璃衬底和玻璃衬底上 ZnO 样品的半高宽分别为 0.173 1°, 0.131 2°, 0.130 9°(如图 1 中插图所示). 由于衍射峰半高宽越窄晶体质量越好, 因此在 ITO 导电玻璃衬底和玻璃衬底上生长的 ZnO 结晶质量优于在 Si 衬底上生长的样品.

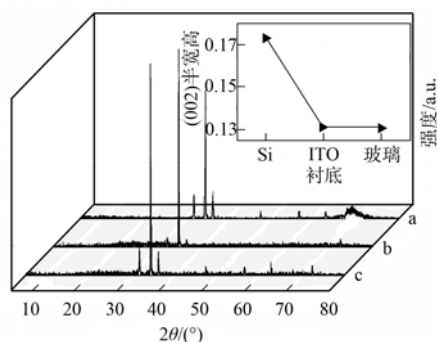


图 1 Si 衬底(A)、ITO 导电玻璃衬底(B)和玻璃衬底(C)上生长样品的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of samples grown on Si substrate (A), ITO conducting glass substrate (B) and glass substrate (C)

图 2 为不同衬底上生长 ZnO 纳米棒的 SEM 照片, 其中(D),(E),(F)分别为(A),(B),(C)的高

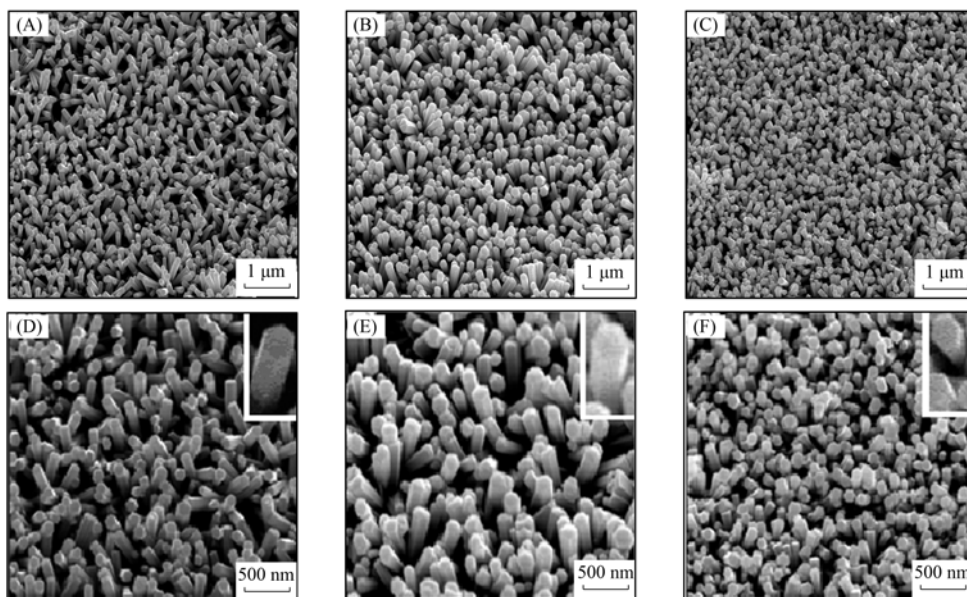


图 2 Si 衬底(A,D)、ITO 导电玻璃衬底(B,E)和玻璃衬底(C,F)上生长 ZnO 纳米棒的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of ZnO nanorods grown on Si substrate (A,D), ITO conducting glass substrate (B,E) and glass substrate (C,F)

倍放大图,插图为同倍下截取的单根纳米棒形貌图.由图2可见,在低温条件下,采用CBD法分别在Si片、ITO导电玻璃和玻璃3种衬底上制备了尺寸较小、分布均匀且取向一致的近一维ZnO纳米棒.

由图2(D)可见,在Si衬底上生长的ZnO纳米棒直径约为130 nm;由图2(E)可见,在ITO导电玻璃衬底上生长的纳米棒直径约为150 nm;由图2(F)可见,在玻璃衬底上生长的纳米棒直径约为120 nm;由图2(A)~(C)可见,在较大生长范围内,在Si衬底和ITO导电玻璃上生长的ZnO纳米棒阵列均较在玻璃衬底上生长的均匀性差.由于在Si衬底上的纳米棒阵列中存在一些孔洞,样品致密性较差;在ITO导电玻璃上的ZnO纳米棒阵列中存在较少的空洞,样品致密性较好;在玻璃衬底上的ZnO纳米棒阵列几乎未出现空洞,因此其致密性最好.

在3种衬底上生长的ZnO纳米棒,其形貌与衬底的晶格结构和表面缺陷有关.生长机理中的化学吸附与其后的成核与生长过程在其中具有关键作用^[15-16].不同衬底的AFM照片如图3所示.由图3可见:与ITO导电玻璃衬底相比,玻璃衬底具有较光滑的表面和较少的缺陷,从而减少了悬键的产生;ITO玻璃表面由于存在导电层,因此其结构缺陷较多;而Si衬底较非晶结构衬底的晶格匹配差,导致在其上生长的ZnO形貌致密性最差.

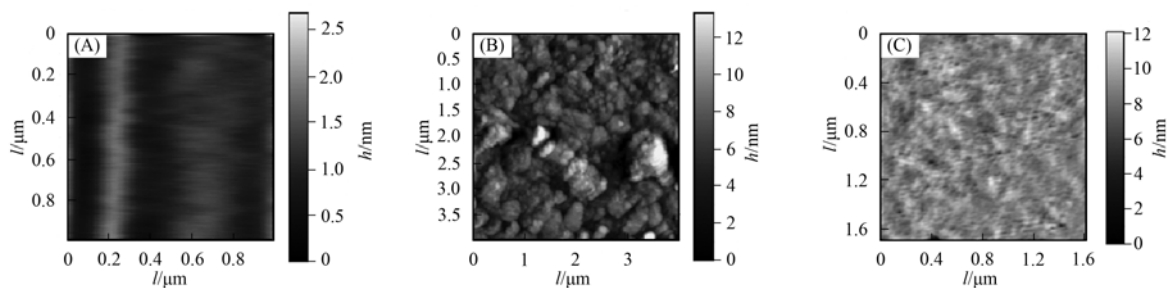


图3 Si衬底(A)、ITO导电玻璃衬底(B)和玻璃衬底(C)上生长样品的AFM照片

Fig. 3 AFM images of samples grown on Si substrate (A), ITO conducting glass substrate (B) and glass substrate (C)

图4为不同衬底上生长ZnO纳米棒的光致发光(PL)谱.图4中曲线a为采用Si衬底生长的纳米棒,有3个发射峰,383 nm处的强而窄的紫外发射峰,550 nm处较弱的绿光发射峰和602 nm处微弱的橙光发射峰.通常,紫外发射峰源于带边激子的复合,绿光发射峰源于氧空位与价带空穴间的复合跃迁和氧空位与锌空位间的跃迁等,而对于ZnO橙光,文献^[17-19]认为与富氧的ZnO结构或与沉积过程中形成的自然缺陷相关.结合生长机理分析可知,ZnO晶体在 $[Zn-(OH)_4]^{2-}$ 生长基元相互结合过程中通过脱水反应生成,该过程可能会在晶格中产生氧空位.由图4可见:当采用玻璃衬底时,紫外峰位于384 nm处且强度减弱,而缺陷峰(绿光和橙光)增强;当采用ITO导电玻璃衬底时,紫外峰位于381 nm处且峰强明显增强,缺陷峰强度明显减弱.通过计算可知,在Si衬底上生长纳米棒的 I_{uv}/I_{DLE} (紫外发射和深能级发射的强度比)最大,约为4.0.表明Si衬底上的ZnO纳米棒具有较好的光致发光性能.此外,紫外峰位置和强度随衬底的不同而变化.曲线a和c相对于曲线b发生了蓝移现象,这是由于不同的纳米棒尺寸导致样品中的应力不同所致.通过XRD应力测试表明,在3种衬底上的样品均为压应力,在玻璃衬底上生长样品的压应力值最大,为8.406 GPa,在Si衬底和ITO导电玻璃衬底上的样品的压应力分别为2.792,2.178 GPa.因此,应力变化是导致PL紫外峰发生蓝移的主要原因.

综上,本文采用化学溶液沉积(CBD)法在Si衬底、玻璃衬底和ITO导电玻璃衬底上制备了尺寸均

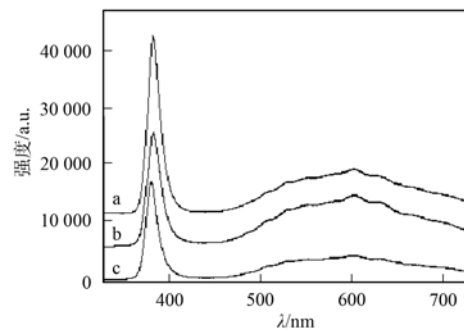


图4 Si衬底(a)、玻璃衬底(b)和ITO导电玻璃衬底(c)上生长ZnO纳米棒的PL谱

Fig. 4 PL spectra of ZnO nanorods grown on Si substrate (a), glass substrate (b) and ITO conducting glass substrate (c)

匀的近一维 ZnO 纳米棒阵列. 通过对不同衬底样品的 XRD, SEM, AFM 和 PL 表征, 讨论了不同衬底对 ZnO 纳米棒的结构、形貌和光学特性的影响. 结果表明, 衬底对样品的结构、形貌和光学特性影响较大, 这是由于不同衬底表面的晶格匹配和结构缺陷不同所致.

参 考 文 献

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H, et al. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. Science, 2001, 292: 1897-1899.
- [2] Zhao Q X, Klason P, Willander M, et al. Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures Grown on Si Substrates [J]. Phys Scr, 2006, T126: 131-134.
- [3] HUNG Chin-hsien, WHANG Wha-tzong. A Novel Low-Temperature Growth and Characterization of Single Crystal ZnO Nanorods [J]. Mater Chem Phys, 2003, 82(3): 705-710.
- [4] Kwok W M, Djurišić A B, LEUNG Yu-hang, et al. Influence of Annealing on Stimulated Emission in ZnO Nanorods [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(8): 183112.
- [5] YANG Li-li, ZHAO Qing-xiang, Willander M, et al. Annealing Effects on Optical Properties of Low Temperature Grown ZnO Nanorod Arrays [J]. J Appl Phys, 2009, 105(5): 053503.
- [6] ZHAI Hong-ju, ZHENG Jia-hong, YANG Jing-hai, et al. Optical Properties of ZnO Nanotubes [J]. Cryst Res Technol, 2010, 45(6): 647-650.
- [7] WU Yi-ying, YANG Pei-dong. Germanium Nanowire Growth via Simple Vapor Transport [J]. Chem Mater, 2000, 12: 605-607.
- [8] Yang J H, Zheng J H, Zhai H J, et al. Growth Mechanism and Optical Properties of ZnO Nanosheets by the Hydrothermal Method on Si Substrates [J]. J Alloys Compd, 2009, 481(1/2): 628-631.
- [9] WANG Dan-dan, YANG Jing-hai, XING Guo-zhong, et al. Abnormal Blue Shift of UV Emission in Single-Crystalline ZnO Nanowires [J]. J Lumin, 2009, 129(9): 996-999.
- [10] YANG Jing-hai, GAO Ming, ZHANG Yong-jun, et al. Effects of Annealing Temperature on Morphologies and Optical Properties of ZnO Nanostructures [J]. Superlattices Microstruct, 2008, 44(2): 137-142.
- [11] PAN Zheng-wei, DAI Zu-rong, WANG Zhong-lin. Nanobelts of Semiconducting Oxides [J]. Science, 2001, 291: 1947-1949.
- [12] YANG Jing-hai, ZHENG Jia-hong, ZHAI Hong-ju, et al. Low Temperature Hydrothermal Growth and Optical Properties of ZnO Nanorods [J]. Cryst Res Technol, 2009, 44(1): 87-91.
- [13] YANG Li-li, ZHAO Qing-xiang, Willander M, et al. Effective Way to Control the Size of Well-Aligned ZnO Nanorod Arrays with Two-Step Chemical Bath Deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(4): 1046-1050.
- [14] Ramin Yousefi, Muhamad Rasat Muhamad, Ali Khorsand Zak. The Effect of Source Temperature on Morphological and Optical Properties of ZnO Nanowires Grown Using a Modified Thermal Evaporation Set-Up [J]. Current Applied Physics, 2011, 11(3): 767-770.
- [15] YANG Jing-hai, LANG Ji-hui, YANG Li-li, et al. Low-Temperature Growth and Optical Properties of ZnO Nanorods [J]. J Alloys Compd, 2008, 450(1/2): 521-524.
- [16] LANG Ji-hui, YANG Jing-hai, LI Chang-sheng, et al. Synthesis and Optical Properties of ZnO Nanorods [J]. Cryst Res Technol, 2008, 43(12): 1314-1317.
- [17] LANG Ji-hui, HAN Qiang, LI Chang-sheng, et al. Effect of Mn Doping on the Microstructures and Photoluminescence Properties of CBD Derived ZnO Nanorods [J]. Appl Surf Sci, 2010, 256(11): 3365-3368.
- [18] LIN Bi-xia, FU Zhu-xi, JIA Yun-bo. Green Luminescent Center in Undoped Zinc Oxide Films Deposited on Silicon Substrates [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(7): 943-945.
- [19] Li D, Leung Y H, Djurisić A B, et al. Different Origins of Visible Luminescence in ZnO Nanostructures Fabricated by the Chemical and Evaporation Methods [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(9): 1601-1603.

(责任编辑: 王 健)