

ZnO 纳米线膜的可控生长及其量子限域效应研究

张雯¹, 张庆腾², 贺永宁²

(1. 西安交通大学理学院, 710049, 西安; 2. 西安交通大学电子与信息工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对 ZnO 半导体低维纳电子/光电子器件中纳米线膜的可控性差及其所导致的特性不稳定问题,利用 ZnO 纳米籽晶层作为引导层,以实现 ZnO 纳米线膜的垂直取向生长和尺度分布可控制备,并研究低维量子限域效应对 ZnO 纳米线膜光电特性的影响机制,利用湿化学法在氧化铟锡导电玻璃上制备 ZnO 籽晶层,随后利用低温水热法进行 ZnO 纳米线膜的引导生长,样品的显微结构和物相分析表明,通过调节籽晶热处理温度和生长液浓度能够实现 ZnO 纳米线直径在 10 ~ 100 nm 内可调,籽晶热处理温度对纳米线尺度分布影响尤其显著. 室温光致发光(PL)谱测试及分析表明,直径小于 20 nm 的 ZnO 纳米线薄膜样品的 PL 谱的近紫外带边发射峰相比于更大直径的纳米线样品发生了明显的蓝移,而且半高宽显著减小. 利用量子限域效应理论对 PL 谱带边发射峰随纳米线的尺度分布发生变化的规律进行了合理分析.

关键词: ZnO 纳米线;可控生长;光致发光;量子限域效应

中图分类号: TN2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)04-0082-05

Study on Controllable Growth and Quantum Confined Effect of ZnO Nanowire Membranes

ZHANG Wen¹, ZHANG Qingteng², HE Yongning²

(1. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To deal with the problem that ZnO nanowire films show poor controllability and reproduction quality when they are used in nano-electronic and nano-photoelectronic devices, ZnO seeds are used as guide layers to achieve vertical oriented growth and controllable diameter distribution preparation. The influence of the low dimensional quantum confined effects to photoelectric properties is studied. ZnO seed layer is fabricated by the wet chemistry method, and then ZnO nanowire membrane is generated on indium tin oxide glass substrate with low temperature hydrothermal process. It is found from the scanning electron microscope (SEM) analysis and X-ray diffraction spectra that diameters of ZnO nanowires can be tuned within the range of 10 to 100 nm by adjusting annealing temperature of ZnO seeds and concentration of growth solution, and that the size distribution of the ZnO nanowires is affected by the annealing temperature for ZnO seeds tremendously. It is also found from the measured photoluminescence (PL) spectra at room temperature that the band-edge emission peaks of samples with nanowires' diameter less than 20 nm exhibit considerable blue shift and reduction of peak width at half height compared with other samples. Quantum confined effects theory is used to explain the relativity between the diameter distribution of nanowires and their PL spectra properties.

Keywords: ZnO nanowire; controllable growth; photoluminescence; quantum confined effect

ZnO 的室温禁带宽度为 3.37 eV,具有很高的激子束缚能(室温下达 60 meV)和高场电子迁移率^[1],一维纳米结构的量子限域效应可以进一步增强 ZnO 半导体的电子输运特性和发光效率,因此一维 ZnO 纳米线膜及其相关器件的研究受到纳电子/光电子器件领域的极大关注.研究主要涉及室温近紫外发光器件^[2-4]、紫外探测器件^[5]、压电器件^[6]、场效应晶体管^[7]、化学探测器^[8]、太阳能电池^[9]以及新一代平板显示器等.

ZnO 纳米线膜常通过模板法自组织来实现可控生长,即在衬底上预先制备一层纳米金或者 ZnO 籽晶引导层,然后通过气相^[10]或液相^[11-12]的方式在引导层上生长 ZnO 纳米线.引导层的密度和晶向对纳米线的密度和取向具有重要的控制作用,但采用纳米金层必然在纳米线膜的底部或者顶部引入金属,从而影响后续器件的制备和性能,相比之下不引入其他杂质的 ZnO 引导层具有独特的优势.

本文通过调节 ZnO 籽晶层的热处理工艺和纳米线生长液浓度,实现了 ITO 衬底上 ZnO 纳米线的垂直取向及其直径在 10~100 nm 范围的可控生长,并在此基础上测试了 ZnO 纳米线的光电特性,利用量子限域效应理论对室温光致发光(PL)谱带边发射峰随纳米线尺度分布发生变化的规律进行了合理分析.

1 实验过程

将浓度为 0.005 mol/L 的二水合醋酸锌乙醇溶液旋涂于 ITO 导电玻璃上,单次旋涂时间为 1 min,旋转速率为 1 400 r/min,每片衬底旋涂 5~10 次.随后在不同温度下对籽晶做 1 h 热处理.将二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)与六次甲基四铵($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$)溶液等体积混合,配制成生长溶液,将沉积过籽晶的样品浸没于生长液中,在 80 °C 条件下恒温 3 h.样品取出后用去离子水反复冲洗,烘干.将文中样品对应的热处理及生长条件做相应编号,如表 1 所示.

表 1 样品编号及其关键工艺参数

样品编号	$T / ^\circ\text{C}$	$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1	150	0.025
2	350	0.025
3	500	0.025
4	500	0.050

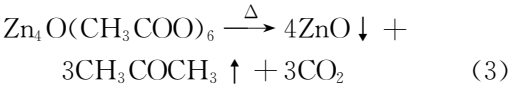
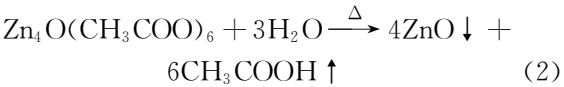
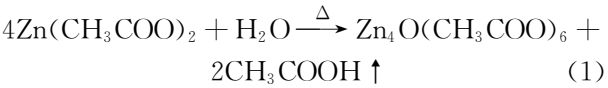
注: T 为籽晶热处理温度; c 为生长液浓度.

实验采用 JEOL JSM -7000 型扫描电子显微镜观察薄膜的微观形貌;采用 XRD-6000 型 X 射线衍射分析仪分析 ZnO 纳米线的物相组成;采用 Shimadzu UV2501PC 紫外可见光谱仪测试 ITO 玻璃衬底样品的可见光透射谱;采用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器(KIMMON)为激发源测定样品光致发光谱.

2 结果讨论

2.1 ZnO 纳米线的可控生长

基于 ZnO 籽晶引导层的纳米线膜制备主要包括籽晶制备和其后纳米线的生长两部分.通常认为 ZnO 籽晶的形成是 200 °C 以上二水合醋酸锌的热分解过程^[11-12],即

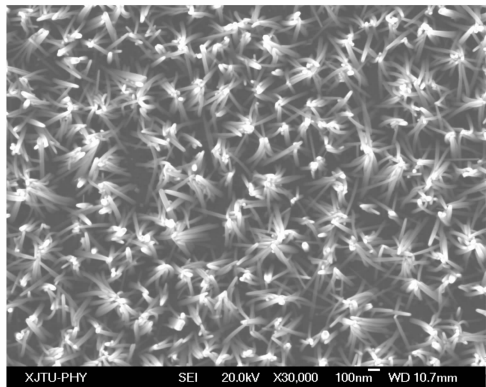


籽晶热处理温度分别是 150 °C、350 °C 和 500 °C 时生长所得的 ZnO 纳米线扫描电子显微(SEM)照片如图 1 所示,其中图 1d 为 500 °C 下生长液浓度加倍时所生长的 ZnO 纳米线的 SEM 照片.可测得图 1a~图 1d 的纳米线直径分布分别为 20 nm 以下、30~40 nm、50~70 nm、70~100 nm.可以看出:随籽晶热处理温度的提高,ZnO 纳米线的直径增大;同时,生长液浓度提高,也使 ZnO 纳米线的直径增加,并且随着直径的增大,其晶向一致性亦有所改善.

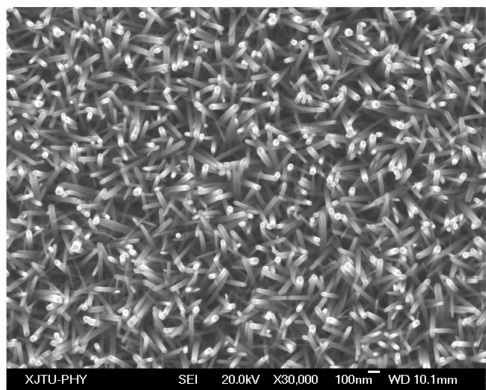
值得注意的是,图 1a 中的 ZnO 纳米线直径非常细,长径比高,单根线很难站直,因而表现为几根相靠,相互支撑的状态,由此可推测其籽晶尺寸非常细小.这一样品的 ZnO 籽晶层是在 150 °C 热处理条件下获得的,即低于二水合醋酸锌的分解温度,因此不能直接用其热分解来说明.我们分析,这可能是由于二水合醋酸锌在乙醇溶液中发生了醇解、水解和缩合等一系列变化而首先生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2^{2-}$ 、 $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 、 $\text{Zn}_{10}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_6$ 等团簇,这些团簇以静电引力吸附在衬底表面,又在后续的热处理过程中发生部分分解,从而形成很薄的 ZnO 纳米籽晶层.Lori 等人^[11]认为,ZnO 各晶面的表面能的大小与籽晶层的厚度有关,当籽晶层非常薄时,其

六方结构是低能态,因此 ZnO 籽晶倾向于(0001)取向.这一取向在后续晶体生长的过程中被延续下来,最终获得结晶性能优良且垂直于衬底的 ZnO 纳米线.

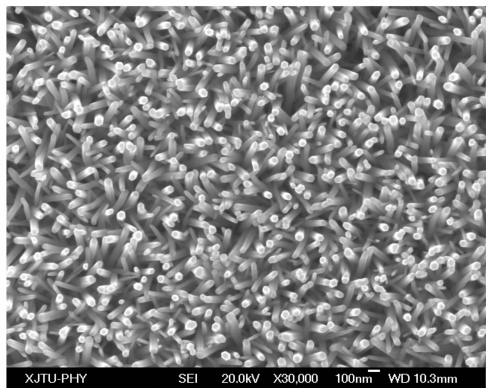
籽晶基础上的水热生长机制一般认为是基于 Zn^{2+} 在碱性水溶液环境下的水解^[13],其碱性的来源又归因于 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ 的水解,总反应可用下列的化学反应式表达



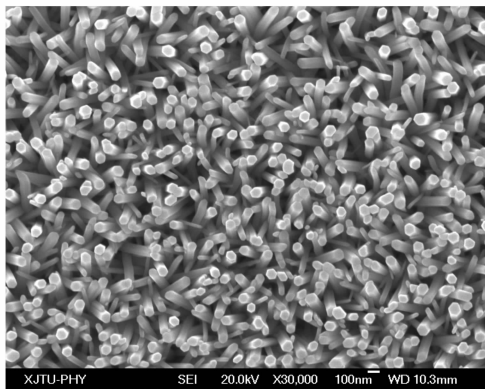
(a) $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c=0.025\text{ mol/L}$



(b) $T=350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c=0.025\text{ mol/L}$

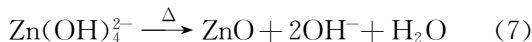
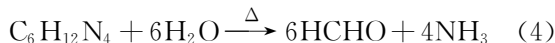


(c) $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c=0.025\text{ mol/L}$



(d) $T=500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c=0.05\text{ mol/L}$

图1 不同籽晶处理条件下 ZnO 纳米线膜的 SEM 照片



但事实上,在纳米线生长过程中溶质粒子发生的化学变化非常复杂,不但溶液中会形成各种各样的配合物,各种离子浓度和溶液 pH 值也都在不断发生变化.在晶体生长过程中,溶液当中存在同相成核与异相成核之间的竞争,相对来说,异相成核克服的界面能较低.由于衬底上已有籽晶层存在, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 可以以 ZnO 籽晶为核生长,这个四面体基元更易吸附在(0001)面上并进一步脱水产生结合,从而在纳米晶端部形成活性位,作为晶体生长的台阶源,对界面生长起着催化作用,这样自然形成了一个永不消失的生长台阶.这样的生长方式使得 ZnO 能够获得长径比较高的棒状乃至线状的结构.

在纳米线制备过程中添加助剂,也有助于获得高长径比的纳米线^[14],但添加助剂会造成复杂的杂质能级,从而严重影响光致发光特性,使 ZnO 纳米线量子尺寸效应的优势无法体现.因此,本文强调不加添加剂,而只通过优化籽晶热处理温度、生长液浓度等关键工艺参数对纳米线的密度、长径比等进行调节.此外,我们发现旋涂次数、旋涂速率以及衬底表面洁净度等也都会对籽晶的密度和形貌产生一定的影响.鉴于篇幅所限,本文不作详细讨论.

图2是 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下 ZnO 纳米线的 X 射线衍射(XRD)图谱,其(0002)峰十分明显,基本无其他杂质方存在,体现出良好的垂直取向生长特性,其他样品的 XRD 衍射图谱与此类似.

2.2 光电特性和量子限域效应

图3反映了不同籽晶处理温度对获得的 ZnO

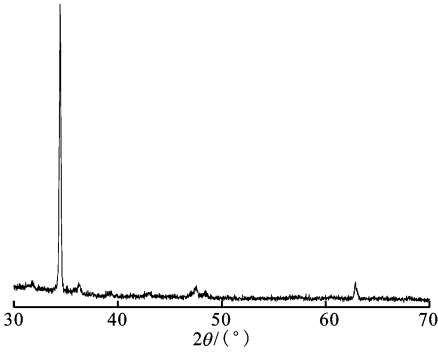


图 2 150 °C 下 ZnO 纳米线膜的 XRD 谱

纳米线膜透射性能的影响。各 ZnO 纳米线膜都有一定的透过率(τ),且随着籽晶处理温度的提高,ZnO 纳米线膜在可见光区的透过率逐渐降低。显然,这与膜中 ZnO 纳米线的密度有关,线越粗,透过率越低。

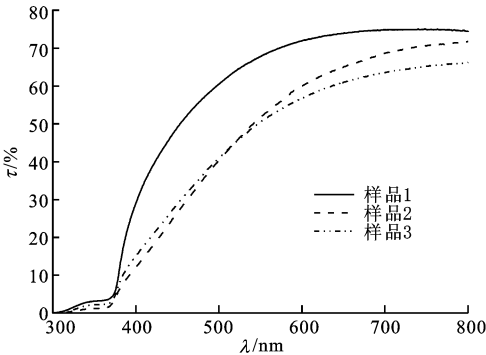


图 3 ZnO 纳米线膜的透射谱

图 4 是各样品对应的 PL 谱。样品均具有很强的窄带边发射峰,峰位置在 380~389 nm 之间,同时有很弱的绿光发射宽峰,在 500~550 nm 范围。通常认为本征 ZnO 半导体纳米线的室温 PL 谱带边发射为自由激子发射谱,而绿光发射峰来源于深能级晶格缺陷(例如氧空位和锌空位等)的发光。水热法生长过程中可能会引入一些杂质形成施主和受主,根据 Al-Suleiman 等人^[15]的研究结果,虽然在低温 PL 中可以观察到施主束缚激子或者表面缺陷束缚激子发光,但是在室温下束缚激子仍然会离解为自由激子,因此室温下的带边发射峰仍来源于自由激子发射。较强的带边发射峰说明纳米线样品的结晶质量很好,深能级缺陷发光得到了抑制,但是仍然可以看到随着纳米线长径比的变小,深能级缺陷发射相对变得较强。

由图 4 可见,样品 1 的 PL 谱带边发射峰在 380 nm 处,而其他 3 个样品的带边发射峰则分别在

383、384、389 nm 处。相比之下,经 150 °C 热处理后,籽晶的样品 1 发生了明显的蓝移,而其他 3 个样品的 PL 谱带边发射峰有明显展宽,这一现象可以利用尺寸限域效应来解释^[16]。将纳米线视作一个柱状量子阱,应用有效质量近似理论,纳米线中发光能级应用下式来近似解释

$$h\gamma = E_g + \Delta E_{qe} - E_b \tag{8}$$

式中: E_b 是激子束缚能; ΔE_{qe} 是量子效应项。 E_b 、 ΔE_{qe} 是一维纳米线直径的函数, E_b 与纳米线直径 D 成反比,而 ΔE_{qe} 与纳米线直径的平方成反比。存在 3 种情况:①当 D 大于发光波长时,式(8)中后两项均可以忽略;②当 D 虽小于发光波长但远大于激子半径 a 时,式(8)中的 ΔE_{qe} (量子效应项)可以忽略;③当 D 小到仅是 a 的若干倍时,式(8)中 ΔE_{qe} 项影响显著,导致的蓝移效应增强,即较细纳米线的带边发射峰将发生蓝移。

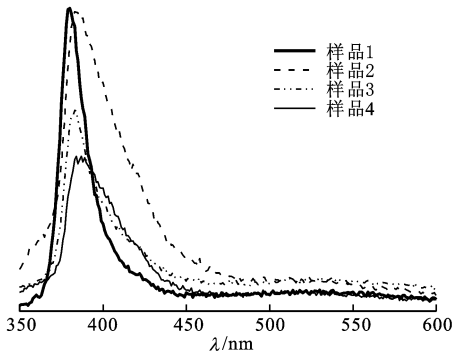


图 4 ZnO 纳米线膜的 PL 谱

从图 4 可以看出,本文中的 PL 谱现象符合第③种情况,样品在 1 150 °C 热处理温度下纳米线的外径小于 20 nm(小于 $4a$),量子限域效应凸显出来,因此不仅发生了明显的蓝移,而且量子化态密度分布使得辐射复合效率增强,导致半高峰宽也相对较窄。后 3 个样品的纳米线尺度分布较宽,因此纳米线膜的带边发射峰发生了展宽。

3 结 论

本文利用醋酸锌的乙醇溶液制备了 ZnO 纳米籽晶层,进而获得直径可调的 ZnO 纳米线膜。测试结果表明:

(1)籽晶热处理温度、生长液浓度是纳米线形貌控制的关键因素,通过各因素控制,可实现 ZnO 纳米线的自组织可控生长;

(2)150 °C 对籽晶热处理可制备出纳米线直径小于 20 nm 的纳米线阵列,其 PL 谱激发峰有明显

蓝移且半高宽显著减小,这一现象的原因在于纳米线半径仅有激子半径的若干倍时,其量子尺寸限域效应的影响会凸现。

参考文献:

- [1] PARK W I, KIM J S, YI G C, et al. Fabrication and electrical characteristics of high-performance ZnO nanorod field-effect transistors[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(21): 5052-5054.
- [2] JEONG M C, OH B Y, HAM M H, et al. Electroluminescence from ZnO nanowires in n-ZnO film/ZnO nanowire array/p-GaN film heterojunction light-emitting diodes [J]. Appl Phys Lett, 2006, 88 (20): 202105.
- [3] KOLNENKAMP R, WORD R C, GODINEZ M. Ultraviolet Electroluminescence from ZnO/Polymer Heterojunction Light-Emitting Diodes [J]. Nano Lett, 2005, 5(10): 2005-2008.
- [4] BAO Jiming, ZIMMLER M A, CAPASSO F, et al. Broadband ZnO single-nanowire light-emitting diode [J]. Nano Lett, 2006, 6(8): 1719-1722.
- [5] LUO Lei, ZHANG Yanfeng, MAO Samuel S, et al. Fabrication and characterization of ZnO nanowires based UV photodiodes [J]. Sensors and Actuators: A, 2006, 127(2): 201-206.
- [6] SONG Jinhui, WANG Xudong, RIEDO E, et al. Elastic property of vertically aligned nanowires [J]. Nano Lett, 2005, 5(10): 1954-1958.
- [7] FAN Zhiyong, WANG Dawei, CHANG Pai-Chun, et al. ZnO nanowire field-effect transistor and oxygen sensing property [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(24): 5923-5925.
- [8] KANG B S, HEO Y W, TIEN L C, et al. Hydrogen and ozone gas sensing using multiple ZnO nanorods [J]. Appl Phys: A, 2005, 80(5): 1029-1032.
- [9] LAW M, GREENE L E, JOHNSON J C, et al. Nanowire dye-sensitized solar cells [J]. Nature Materials, 2005(4): 455-459.
- [10] PARKA J, CHOIA H H, SIEBEINB K, et al. Two-step evaporation process for formation of aligned zinc oxide nanowires [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 258 (3/4): 342-348.
- [11] GREENE L, LAW M, YANG Peidong, et al. Gener-

al route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds [J]. Nano Lett, 2005, 5(7): 1231-1236.

- [12] LIN Chih-Cheng, LI Yuanyao. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zincacetate dihydrate [J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 113(1): 334-337.
- [13] HUA Guomin, TIAN Yue, YIN Liangliang, et al. Reproducible growth of ultralong ZnO nanowire arrays in the metastable supersaturated solution [J]. Cryst Growth Des, 2009, 9(11): 4653-4659.
- [14] WU Weibing, HU Guangda, CUI Shougang, et al. Epitaxy of vertical ZnO nanorod arrays on highly (001)-oriented ZnO seed monolayer by a hydrothermal route [J]. Cryst Growth Des, 2008, 8(11): 4014-4020.
- [15] AL-SULEIMAN M, MOFOR A C, EL-SHAER A, et al. Photoluminescence properties: catalyst-free ZnO nanorods and layers versus bulk ZnO [J/OL]. Appl Phys Lett, 2006, 89(23) [2009-08-09]. [http://link.aip.org/link/? APPLAB/89/231911/1](http://link.aip.org/link/?APPLAB/89/231911/1).
- [16] GU Y, KUSKOVSKY I L, YIN M. Quantum confinement in ZnO nanorods [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(17): 3833-3835.

[本刊相关文献链接]

SnO₂ 纳米颗粒对 CH₄ 气敏特性的研究. 西安交通大学学报, 2009, 43(6): 118-122.

溶胶-凝胶法制备 La³⁺、碳纳米管掺杂纳米 TiO₂ 及光催化性能. 西安交通大学学报, 2008, 42(10): 1304-1308.

丝网印刷 ZnO 纳米锥的浆料制备及场发射特性研究. 西安交通大学学报, 2007, 41(8): 974-977.

丝网印刷碳纳米管显示器驱动电路的研制. 西安交通大学学报, 2007, 41(10): 1197-1201.

高温烧结和等离子轰击改善碳纳米管薄膜的场发射性能. 西安交通大学学报, 2008, 42(4): 466-470.

光波在一维光子晶体中传播行为的数值研究. 西安交通大学学报, 2007, 41(2): 200-203.

线性结构光心的自适应迭代提取法. 西安交通大学学报, 2007, 41(1): 73-76.

(编辑 刘杨)