

两种不同衬底上 ZnO 纳米棒的合成与表征

杨 琴¹ 罗胜耘² 陈家荣²

(1.贵州民族大学机械电子工程学院,贵阳 550025;

2.贵州民族大学材料科学与工程学院,贵阳 550025)

摘 要 采用脉冲激光沉积(PLD)和水热法相结合,在 Si 和氧化铟锡(ITO)导电玻璃衬底上制备了 ZnO 纳米棒,并用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、光致发光(PL)和拉曼(Raman)散射对所制备的 ZnO 纳米棒进行表征。FE-SEM 结果显示在 Si 衬底上生长的 ZnO 纳米棒覆盖密度较高,垂直性较好。XRD 结果表明(002)相是 ZnO 纳米棒的最佳生长方向。XRD 及 Raman 结果都揭示了 ZnO 的六角铅锌矿结构。PL 光谱表明两种衬底生长的 ZnO 纳米棒均呈现出较强的紫外发射性质,两个紫外发射峰之间的红移是由于晶粒尺寸的大小以及 ZnO 薄膜中的应力所致。

关键词 ZnO 纳米棒,脉冲激光沉积,水热法,光致发光

Synthesis and characterization of ZnO nanorods grown on two different substrates

Yang Qin¹ Luo Shengyun² Chen Jiarong²

(1.School of Mechanics Engineering,Guizhou Minzu University,Guiyang 550025;

2.School of Materials Science and Engineering,Guizhou Minzu University,Guiyang 550025)

Abstract ZnO nanorods were prepared by pulse laser deposition (PLD) and hydrothermal method on Si and ITO substrates. The prepared ZnO nanorods were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and raman measurements. Its FE-SEM image shown that the ZnO nanorods growing on the Si substrate had a higher density and verticality. The XRD results shown that the (002) phase was the best growth direction of the ZnO nanorods. Both XRD and raman measurements revealed the hexagonal wurtzite structure of ZnO. The PL spectra showed strong ultraviolet (UV) emissions of ZnO NRs and a small shift. This shift was attributed to a big mean size of crystallites and a tensile stress in the ZnO NRs films.

Key words ZnO nanorod, PLD, hydrothermal method, PL

纳米结构如纳米线、纳米管和纳米棒,它们在基础科学研究和潜在的技术应用中都具有重要的意义^[1]。因此,尽管已经过去了很多年,它们仍然一直吸引着人们的注意力,并得到了极大的关注。特别是在室温下具有较宽的带隙(3.37eV)和较大的激子结合能(60meV)的 ZnO,一度被认为是一种很有前途的半导体材料^[1-2],它在光发射器件^[3]、场效应晶体管^[4]、压电器件^[5]和太阳能电池^[6]等方面都有潜在的应用。

一维纳米结构可通过很多方法来制备,如化学气相沉积(CVD)^[7]、金属有机化合物气相外延生长(MOVPE)^[8]、汽液固相生长(VLS)^[9]等。然而这

些方法通常需要相当极端的条件和昂贵的设备,它们的制造过程往往也很复杂,需要高温甚至超高温。与这些方法相比,水热法简单、易于控制,不需要复杂的设备。更重要的是,实验可以在低温下进行。虽然已有很多关于 ZnO 纳米棒的研究,但对于在不同衬底上生长的 ZnO 纳米棒的比较,报道还很少。

因此,本研究将水热法和脉冲激光沉积法(PLD)相结合,采用本课题组先前工作^[10]制备得到的最佳生长条件下的 ZnO 纳米棒,并对两种不同衬底上生长的 ZnO 纳米棒进行比较,讨论在两种不同衬底上生长的 ZnO 纳米棒的差异,包括形貌、结构和光致发光性质。

基金项目:贵州省科技厅和贵州民族大学联合基金(LKM[2013]17);贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合 KY 字[2017]131)

作者简介:杨琴(1980-),女,博士,副教授,主要从事光电材料与器件的研究。

1 实验部分

1.1 ZnO 纳米棒的制备

以经丙酮、无水乙醇和去离子水分别超声清洗干净并自然风干后的 N 型 Si 和氧化铟锡(ITO)导电玻璃为基底,ZnO 纳米棒的制备包括两个步骤:在 ZnO 纳米棒生长之前,先用脉冲激光沉积(PLD)法^[11]在 Si 和 ITO 衬底上沉积一层薄薄的纳米晶 ZnO 薄膜,这层薄膜不仅可以作为缓冲层以减小 ZnO 和衬底之间的晶格失配,而且还可以作为种子层以协助 ZnO 的成核和引导 ZnO 纳米棒的生长。随后将沉积好的 ZnO 薄膜衬底放入退火炉在空气氛围下进行退火处理,温度 400℃,处理 1h。待退火处理后的衬底冷却后,将它们垂直放入装有六水合硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 与六亚甲基四胺($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, HMT)等摩尔(1:1)配比,浓度为 0.04mol/L 的混合溶液的烧杯中,再将烧杯放入 90℃ 恒温水浴锅中密封保持 6h,待 6h 生长时间后,将样品取出,先初步用去离子水冲洗掉表面的沉淀物,再将其放入烧杯中用去离子水超声清洗 3~5min,进一步去除样品表面的残留物,最后取出样品让其自然风干,得到 ZnO 纳米棒。实验中所用试剂均未作任何处理。Si 衬底和 ITO 衬底生长的 ZnO 纳米棒分别记作 ZnO-Si 纳米棒和 ZnO-ITO 纳米棒。

1.2 样品表征

ZnO 纳米棒的形貌由场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi S-4800 型)进行表征;结构由 X 射线源为 Cu K α 射线,波长为 0.15406nm 的 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max 2550 VB/PC 型)和波长为 632.8nm 的拉曼散射仪(jobin-yvon labram-1b 型)进行测试;ZnO 纳米棒的光学性质是在室温环境下由 He-Cd 激光器输出的 325nm 连续激光垂直激发样品而获得的光致发光(PL)光谱来进行表征和分析。

2 结果与讨论

2.1 FE-SEM 分析

图 1 为 ZnO-Si 纳米棒和 ZnO-ITO 纳米棒的 FE-SEM 表面图及截面图。如图所示,ZnO 纳米棒均垂直生长于两种预先沉积了一层 ZnO 薄膜的衬底上,沿 C 轴择优生长。所有 ZnO 纳米棒顶端呈六角形,整体看起来像一根根六棱柱。从图中可以粗略计算出 ZnO-Si 纳米棒的平均直径约 60nm,长约 1 μm 。ZnO-ITO 纳米棒的平均直径约 90nm,长约

2 μm 。此外,由图还可见,ZnO-Si 纳米棒生长得较致密且均匀,垂直性也更好。

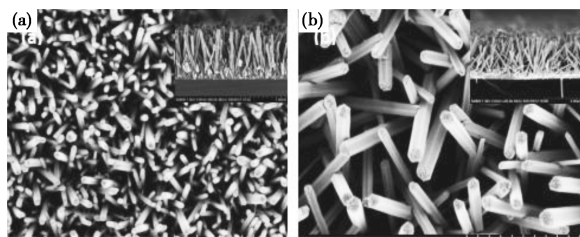


图 1 ZnO-Si 纳米棒(a)和 ZnO-ITO 纳米棒(b)的 FE-SEM 表面图(插图为截面图)

2.2 XRD 分析

为了研究 ZnO 纳米棒的晶体结构,对 ZnO-Si 纳米棒和 ZnO-ITO 纳米棒进行 XRD 测试,结果见图 2。由图可知,这两个样品都表现出典型的 ZnO 纳米棒 XRD 图样。ZnO-Si 纳米棒中可以观察到两个明显的峰值,分别位于 $2\theta=34.38^\circ$ 和 62.83° ,对应于 ZnO 的(002)和(103)衍射峰(根据 XRD 的标准图卡,JCPDS:36-1451)。除此之外,还检测到另外两个较弱的衍射峰,分别对应于 ZnO 的(101)和(102)衍射峰,这些特征峰都表明此样品中的 ZnO 纳米棒为六角铅锌矿结构。根据 XRD 的测试结果及谢乐公式^[12],还可以计算出 ZnO-Si 纳米棒的晶格常数 $a \approx 0.321\text{nm}$, $c \approx 0.522\text{nm}$,晶粒尺寸平均约 48nm。而 ZnO-ITO 纳米棒也同样表现出六角形的铅锌矿结构。另外,通过比较可知,ZnO-ITO 纳米棒的(002)、(101)、(102)和(103)衍射峰,其强度比 ZnO-Si 纳米棒更为突出,特别是峰值位于 $2\theta=34.43^\circ$ 的(002)衍射峰。用同样的方法,可以计算出 ZnO-ITO 纳米棒的相关晶格常数 $a \approx 0.325\text{nm}$, $c \approx 0.521\text{nm}$,平均晶粒尺寸约 73.5nm。因此,无论是 ZnO-Si 纳米棒还是 ZnO-ITO 纳米棒,都属于六角铅锌矿结构,且沿着 c 轴择优生长。

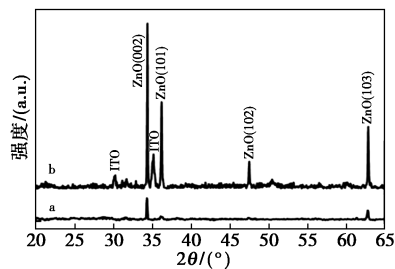


图 2 ZnO-Si 纳米棒(a)和 ZnO-ITO 纳米棒(b)的 XRD 谱图

2.3 拉曼分析

为了进一步研究 ZnO 纳米棒的结构,对 ZnO-

Si 纳米棒和 ZnO-ITO 纳米棒进行拉曼测试,结果见图 3。由图可见,在 ZnO-Si 纳米棒中,除 Si 的特征峰外,可以观察到两个很弱的峰,位于 99.6cm^{-1} 和 435.1cm^{-1} 附近,分别对应于 ZnO 的 $E_2(\text{low})$ 和 $E_2(\text{high})$ 声子模式^[13-14]。在 ZnO-ITO 纳米棒中,则可以看到 98.4cm^{-1} 附近显示出一个宽而突出的峰,与 ZnO 的 $E_2(\text{low})$ 声子模式相对应,在 436.2cm^{-1} 附近也检测到一个较弱的属于 ZnO 的 $E_2(\text{high})$ 声子模式的特征峰。以上拉曼信号都是典型的 ZnO 铅锌矿结构模式^[15-16],与 XRD 结果一致,样品中的 ZnO 为六角铅锌矿结构。然而,根据 ZnO 标准样品中 $E_2(\text{high})$ 声子模式的频率 (437.0cm^{-1})^[1] 可知,ZnO-Si 纳米棒和 ZnO-ITO 纳米棒的 $E_2(\text{high})$ 声子频率都略有下降(下降幅度 $0.8\sim 1.9\text{cm}^{-1}$),究其原因,可能是由于样品中的应力变化所致^[17],频率减小说明 ZnO 纳米棒薄膜存在张应力,这可能是由衬底与薄膜间的晶格失配或衬底本身的性质引起^[1,16]。

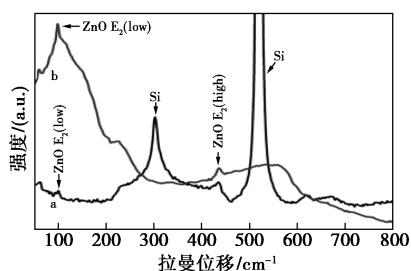


图 3 ZnO-Si 纳米棒(a)和 ZnO-ITO 纳米棒(b)的拉曼谱图

2.4 PL 分析

图 4 为 ZnO-Si 纳米棒和 ZnO-ITO 纳米棒的室温 PL 光谱图。由图可见,两个 ZnO 纳米棒样品都呈现出一个较强的紫外辐射峰,峰位分别位于 379.2nm 和 384.6nm 附近,归属于 ZnO 的近带边(NBE)紫外辐射,通常归因于自由激子的复合^[18-19]。此峰的强度同时也可以表明 ZnO 有较高的结晶质量。通过比较两个样品的紫外辐射峰位,可以发现 ZnO-ITO 纳米棒相对于 ZnO-Si 纳米棒红移了约 5.4nm ,这意味着 ZnO-ITO 纳米棒拥有较大的晶粒。由此可知,紫外辐射峰的红移一方面有可能是由于晶粒大小所致,另一方面也有可能是由于 ZnO 纳米棒薄膜中的应力所致。此外,在每个样品的 PL 光谱中还可以观察到一个较弱的以 550nm 为中心的可见辐射带,这一可见光常见于 ZnO 的 PL 光谱中,一般认为是由于 ZnO 纳米棒中的缺陷,如氧空位(V_{O})、锌空位(V_{Zn})、锌间隙(Zn_i)、

氧位锌占(O_{Zn})等缺陷导致的深能级发射(DLE)^[20-21]。宽发射带在 ZnO-ITO 纳米棒中较明显,表明其缺陷较多。

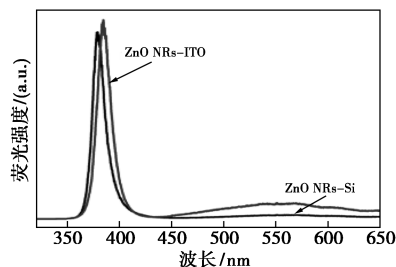


图 4 ZnO-Si 纳米棒和 ZnO-ITO 纳米棒的光致发光谱图

3 结论

通过对两种衬底上生长的 ZnO 纳米棒形貌、结构和 PL 性质的比较,得出两个样品的差异可能是由于衬底本身的不同所造成,比如两种衬底的晶格结构差异。另一方面,两种衬底的表面缺陷也可能是另一个原因。FE-SEM 和 XRD 结果表明,c 轴是 ZnO 纳米棒的最佳生长方向。此外,FE-SEM 结果还显示出 ZnO-Si 纳米棒的覆盖密度更高且均匀,垂直性更佳。XRD 及拉曼结果揭示了两种衬底生长的 ZnO 纳米棒都属于六角铅锌矿结构。从 PL 光谱来看,这两个样品都呈现出很强的紫外辐射性质,也表明 ZnO 的晶体质量很高。另外,在两个样品的 PL 光谱中还观察到一个明显的紫外辐射峰红移现象,这归因于晶粒尺寸的大小和 ZnO 薄膜中的应力,这个应力可能是由于晶格失配或衬底本身的性质引起的。虽然在这两种不同衬底上生长的 ZnO 纳米棒存在着明显的差异,但每种衬底材料都有其自身的优势和不同的用途,可为研究者提供在其他衬底上生长 ZnO 纳米棒的选择,以供某些特定应用,也可以为其他正在研究 ZnO 并使用与本实验相同方法的研究者提供参考。

参考文献

- [1] Yang J H, Lang J H, Li C S, et al. Effects of substrate on morphologies and photoluminescence properties of ZnO nanorods [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 2500-2503.
- [2] Wang X, Summers C J, Wang Z L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays [J]. Nano Letters, 2004, 4(3): 423-426.
- [3] Liu J S, Shan C X, Shen H, et al. ZnO light-emitting devices with a lifetime of 6.8 hours [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(1): 3912.

- [4] Li C, Li Y, Wu Y, et al. ZnO field-effect transistors prepared by aqueous solution-growth ZnO crystal thin film[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(7): 076101.
- [5] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices[J]. Materials Science & Engineering B (Solid-State Materials for Advanced Technology), 2001, 80(1-3): 383-387.
- [6] Zhang Q, Dandeneau C S, Zhou X, et al. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells[J]. Advanced Materials, 2010, 21(41): 4087-4108.
- [7] Liu X, Wu X, Cao H, et al. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(6): 3141.
- [8] Yatsui T, Lim J, Nakamata T, et al. Low-temperature ($\sim 270^\circ\text{C}$) growth of vertically aligned ZnO nanorods using photoinduced metal organic vapour phase epitaxy[J]. Nanotechnology, 2007, 18(6): 65606.
- [9] Hejazi S R, Hosseini H R M, Ghamsari M S. The role of reactants and droplet interfaces on nucleation and growth of ZnO nanorods synthesized by vapor-liquid-solid (VLS) mechanism[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2008, 455(1): 353-357.
- [10] Xu N, Cui Y, Hu Z, et al. Photoluminescence and low-threshold lasing of ZnO nanorod arrays[J]. Optics Express, 2012, 20(14): 14857.
- [11] Gao K, Zhang W, Sun J, et al. Influences of substrate and annealing on the structural and optical properties and photoluminescence of nanocrystalline ZnO films prepared by plasma assisted pulsed laser deposition[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(44): 19139-19144.
- [12] Rajasekaran N, Mohan S. Preparation, corrosion and structural properties of Cu-Ni multilayers from sulphate/citrate bath[J]. Corrosion Science, 2009, 51(9): 2139-2143.
- [13] Scott J F. UV resonant raman scattering in ZnO[J]. Physical Review B, 1970, 2(4): 1209-1211.
- [14] Arguello C, Rousseau D, Porto S. First-order raman effect in wurtzite-type crystals[J]. Physical Review, 1969, 181(3): 1351-1363.
- [15] Gupta V, Bhattacharya P, Yuzuk Y I, et al. Optical phonon modes in ZnO nanorods on Si prepared by pulsed laser deposition[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 287(1): 39-43.
- [16] Murmu P P, Kennedy J, Ruck B J, et al. Structural and magnetic properties of low-energy Gd implanted ZnO single crystals[J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms), 2012, 272(none): 100-103.
- [17] Yang L L, Yang J H, Wang D D, et al. Photoluminescence and Raman analysis of ZnO nanowires deposited on Si(100) via vapor-liquid-solid process[J]. Physica E Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, 40(4): 920-923.
- [18] Ahmed F, Kumar S, Arshi N, et al. Defect induced room temperature ferromagnetism in well-aligned ZnO nanorods grown on Si(100) substrate[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(23): 8199-8202.
- [19] Meng X Q, Zhao D X, Zhang J Y, et al. Photoluminescence properties of single crystalline ZnO/CdS core/shell one-dimensional nanostructures[J]. Materials Letters, 2007, 61(16): 3535-3538.
- [20] Cao B, Cai W, Zeng H. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(16): 423.
- [21] Bi D, Wu F, Yue W, et al. Device performance correlated with structural properties of vertically aligned nanorod arrays in polymer/ZnO solar cells[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(32): 13846-13852.

收稿日期: 2018-08-03

(上接第 168 页)

- [4] 徐光辉. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 与 TiO_2 、ZnO 复合纳米材料及光催化研究[D]. 济南: 山东大学, 2007.
- [5] 雷锐, 陈荣生, 张博威, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 纳米复合结构的制备及其光催化性能研究[J]. 武汉科技大学学报, 2017, 40(6): 415-421.
- [6] 周振, 曾玉凤. ZnO/ Fe_2O_3 光催化降解苯酚[J]. 玉林师范学院学报(自然科学), 2011, 32(5): 69-72.
- [7] 王丹萍, 李巧玲. 热法制备改性煤矸石/ TiO_2 复合光催化材料的催化性能[J]. 化工中间体, 2014(5): 56-60.
- [8] 李燕, 杨旭光, 孙道胜, 等. 铋基碘氧化物/煤矸石复合粉体的制备及光催化性能[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(2): 430-434.
- [9] 李燕, 杨旭光, 曹林林. $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-BiOCl}$ /煤矸石复合光催化剂的制备及光催化性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(8): 1847-1852.
- [10] Quan X, Ruan X L, Zhao H M, et al. Photoelectrocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution using a TiO_2 nanotube film electrode[J]. Environmental Pollution, 2007, 147(2): 409-414.
- [11] 孙统才. 可回收纳米吸附催化材料煤矸石/ Fe_3O_4 @ TiO_2 的制备及其表征[D]. 太原: 中北大学, 2016.
- [12] 陈江华. 改性煤矸石的制备及对废水中 Cr(VI) 的吸附性能研究[J]. 山西煤炭, 2013, 33(11): 27-28.
- [13] 郭旭颖, 董艳荣, 狄军贞, 等. 改性煤矸石对煤矿酸性废水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的吸附[J]. 非金属矿, 2017, 40(2): 83-87.
- [14] 范立群, 李正炎, 杨丽娜. 煤矸石的改性及其对废水中 Pb^{2+} 的吸附性能研究[J]. 青岛理工大学学报, 2010, 31(3): 64-68.
- [15] 张铁军, 宋鑫森, 陈莉荣, 等. 煤矸石复合吸附剂对 Zn^{2+} 的吸附性能[J]. 环境保护科学, 2016, 42(5): 96-101.
- [16] Xie J, Zhang L, Li M X, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ modified ZnO flower-like microstructures with enhanced photocatalytic performance for pentachlorophenol degradation[J]. Ceramics International, 2015, 41(8): 9420-9425.
- [17] Xie J, Zhou Z, Lian Y W, et al. Synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-Vis light irradiation[J]. Ceramics International, 2015, 41(2): 2622-2625.

收稿日期: 2018-06-13

修稿日期: 2019-09-03