

ZnO 纳米线阵列的籽晶控制生长及其紫外探测性能

张 雯¹, 贺永宁², 张庆腾², 崔吾元², 侯 洵²

(1. 西安交通大学理学院, 西安 710049; 2. 西安交通大学电信学院, 西安 710049)

摘 要: 分别利用磁控溅射沉积、溶胶-凝胶浸涂及旋涂等方法在氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)导电玻璃上得到籽晶层, 然后通过低温水热法获得了 ZnO 纳米线阵列。通过 X 射线衍射、扫描电镜、透射电镜、光致发光谱等测试手段对不同方法获得的 ZnO 籽晶和纳米线阵列进行了表征和研究。进而在光刻有银电极的 ITO 玻璃基片上制备出紫外探测原型器件, 测试了其紫外响应特性, 并结合 ZnO 纳米线表面特性讨论了器件的紫外响应机理。结果表明: 溶胶-凝胶旋涂获得的籽晶最小, 生长出的纳米线长径比最高, 直径最细, 取向性也最好。对应的室温光致发光谱在近带边有优良的激发峰, 而可见区的发光峰受到明显抑制。旋涂和浸涂籽晶获得的紫外探测样品响应迅速, 但恢复较慢; 磁控溅射籽晶样品有较优的响应和恢复特性, 但信号强度较低。

关键词: 氧化锌纳米线; 湿化学法; 光致发光; 紫外探测

中图分类号: TQ132.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2010)01-0012-05

ZINC OXIDE NANOWIRE ARRAYS GROWN ON DIFFERENTLY TREATED SEEDING SUBSTRATES AND THEIR ULTRAVIOLET PHOTODETECT PROPERTIES

ZHANG Wen¹, HE Yongning², ZHANG Qingteng², CUI Wuyuan², HOU Xun²

(1. College of Science; 2. College of Electric and Electronics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Zinc oxide (ZnO) seeds were firstly deposited on an indium tin oxide (ITO) glass substrate by magnetron sputtering way, sol-gel dip-coating and sol-gel spin-coating process, respectively, and then ZnO nanowire arrays were prepared by a low temperature hydrothermal method. The characteristics of these ZnO nanowire arrays were determined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and photoluminescence(PL) spectrum. The ultraviolet detecting devices were prepared on the ITO glass with a silver electrode. The ultraviolet detecting property was examined and the responding mechanism was discussed according to the surface properties of ZnO nanowires. The results show that the nanowires grown from the smallest seeds by sol-gel spin-coating have the highest aspect ratio, the smallest diameters and the best orientation. The corresponding PL spectra show that the sample has an excellent near edge emission peak with the depressed visible emission. The samples from the seeds obtained by sol-gel dip-coating and spin-coating can respond easily, but recover rather slowly. The samples from the seeds obtained by magnetron sputtering have a good ultraviolet corresponding and recovering characters, but a lower signal intensity.

Key words: zinc oxide nanowire; hydrothermal growth; photoluminescence; ultraviolet detecting

ZnO 是一种重要的 II-VI 族直接带隙化合物半导体, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 其激子束缚能高达 60 meV, 在紫外波段具有很强的自由激子跃迁发光, 这些本征的优点使其在紫外光电子应用方面有巨大的潜力。^[1] 近年来, 对一维 ZnO 结构(纳米棒、纳米线、纳米管等)的研究非常活跃, 这是因为从理论上可以推测, 其电子态密度分布更集中、激子束

缚能更大、激子共振更强烈, 从而导致它们的吸收、发光等光跃迁谱更窄化, 光与物质的相互作用更有效,^[2] 这意味着一维结构的 ZnO 在紫外激光、光致发光、场致发射、传感器、太阳能电池等领域可能表现出更优越的性能。^[3-7] 在这些领域的研究中, ZnO 一维纳米结构的可控制和相应的特性研究至关重要, 这是实现各种器件特性的根本保障。因此,

收稿日期: 2009-07-30。 修改稿收到日期: 2009-10-08。

基金项目: 国家自然科学基金(60876038); 国家重点实验室(9140C53-04020804); 西安交通大学校内基金资助项目。

第一作者: 张 雯(1974—), 女, 博士, 副教授。

通讯作者: 贺永宁(1971—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2009-07-30. Approved date: 2009-10-08.

First author: ZHANG Wen (1974—), female, Ph.D., associate professor.

E-mail: zhangwen@mail.xjtu.edu.cn

Correspondent author: HE Yongning (1971—), female, Ph.D., associate professor.

E-mail: yongning@mail.xjtu.edu.cn

本实验着重研究多种不同制备方法获得的籽晶对 ZnO 纳米线阵列湿化学法生长的影响,并讨论以此为基的紫外探测器件的响应特性。

1 实 验

用纳米氧化铟锡(indiumtin oxides, ITO)导电玻璃作为 ZnO 纳米线生长的衬底。实验前用 ITO 洗液对玻璃衬底的表面进行超声清洗,然后分别用乙醇和高纯水超声清洗,反复冲净,烘干备用。利用磁控溅射沉积、溶胶-凝胶浸涂及旋涂等方法在玻璃上制备籽晶层。溅射射频功率为 150 W,溅射气压为 1.0 Pa, O_2 与 Ar 气体流量分别为 20 mL/s 和 10 mL/s,衬底加热温度为 150 °C,溅射速率为 0.72 nm/min,靶料和衬底间距为 20 cm;浸涂籽晶采用浓度为 0.005 mol/L 的二水合醋酸锌乙醇溶液,衬底垂直插入溶液保持 1 min,垂直提拉出溶液后烘干,每片衬底浸涂 5 次。旋涂籽晶采用浓度为 0.005 mol/L 的二水合醋酸锌乙醇溶液,单次旋涂时间为 1 min,速率为 1 400 r/min,每片衬底旋涂 5 次。取 0.025 mol/L 二水合醋酸锌 [$Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$] 和六次甲基四胺 $[(CH_2)_6N_4]$ 等体积混合制成长液,将制备有籽晶层的衬底面朝下浸没于生长液中,密封后在 80 °C 保温 3 h,即获得 ZnO 纳米线阵列。溅射使用 ZnO 陶瓷靶(99.99%,北京蒙泰有研技术开发中心),旋涂使用北京同创旋胶机。采用真空蒸镀设备在玻璃表面镀银,光刻获得叉指电极,在其上溅射籽晶,进而生长纳米线,以制备基于 ZnO 纳米线阵列的紫外探测原型器件。

用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析 ZnO 纳米线的物相组成。用 JEOL JSM-7000 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察籽晶和 ZnO 纳米线薄膜的微观形貌。Shimadzu UV2501PC 紫外可见(ultraviolet-visible, UV-Vis)光谱仪测定薄膜的光吸收特性。以波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器(KIMMON)为激发源测定样品光致发光(photoluminescence, PL)谱。用 Zolix Omni- λ 1509 为紫外光源,Keithley 2000 Multimeter 测定紫外响应特性。

2 结果与讨论

ZnO 纳米线形貌的影响因素很多,籽晶制备和生长条件的变化都会引起其形貌的巨大变化。要生长出垂直于衬底的高比表面积 ZnO 纳米线,关键是要有颗粒粒径小且良好 c 轴取向的籽晶颗粒。^[8] 随

着纳米线的直径下降,单位面积上的密度增加,比表面积增大,器件的性能也相应提高。理论上来说,完全垂直于电极表面取向的 ZnO 单晶纳米线阵列具有的较为优异的电子传输特性,^[9] 若想获得良好的电荷的分离效果,棒晶直径应小于 40 nm,棒与棒之间的距离需控制在 5~20 nm 之间。

图 1 为经优化后的室温磁控溅射、浸涂、旋涂方式获得的籽晶和相应生长出的 ZnO 纳米线的 SEM 照片,晶粒生长条件为: 0.025 mol/L $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 和 0.025 mol/L $(CH_2)_6N_4$ 溶液,温度为 80 °C,时间为 3 h,从籽晶样品可见明显的差异。溅射样品晶粒较小,在 30~40 nm 左右,直径分布比较均匀,整个籽晶膜的连续性较好,晶粒与衬底的结合比较紧密。在此籽晶基础上生长出的 ZnO 纳米线直径较细,整体密度较低, c 轴取向性较好。浸涂籽晶与衬底的结合不太紧密,细小颗粒的直径为 10~20 nm,由小晶粒团聚而形成较大的颗粒,整体籽晶膜的连续性不好,薄厚不均。浸涂籽晶上生长出的 ZnO 纳米线整体直径较细,但粗细有一定差异, c 轴取向性较好。旋涂样品的籽晶层较薄,晶粒更为细小,都在 10 nm 左右,均匀性也明显好于浸涂样品。由旋涂籽晶发育而得到的 ZnO 纳米线尺寸比浸涂样品更细些,直径分布更均匀,纳米线的 c 轴取向最优。由此可见,3 种不同的获得籽晶的方法都可得到直径小于 40 nm 的 ZnO 纳米线,长出的纳米线都有较好的 c 轴取向,相对而言,旋涂得到的籽晶更细,线垂直于衬底的直立性更好。

由于 XRD 的检测极限,很薄籽晶层的衍射峰受背景噪声影响很难分辨,3 种不同方法获得的籽晶膜都只明显地表现出衬底上 ITO 的衍射峰。由不同籽晶生长得到的 ZnO 纳米线阵列的晶型和取向性如图 2 所示。在 34.5° 左右均存在明显的(002)峰,可见,所制备 ZnO 纳米线都有较好的 c 轴取向,说明籽晶的择优取向性较好。提高对籽晶层的处理温度可明显改善 ZnO 纳米线的择优取向。但处理温度提高会使得晶粒明显长大,使纳米线变粗,对提高纳米线的长径比不利。相比而言,还是旋涂籽晶基础上生长出的 ZnO 纳米线取向性最好,这也与 SEM 照片表现的结果相一致。可见,籽晶层的制备方式对纳米线的形貌控制有重要影响。

由图 2 可见:旋涂的 2 个样品在 29.3° 处均出现 1 个小吸收峰,此峰不属于 ITO,有可能是 ZnO 其他晶型的峰(PDF 21-1486)或属于 $Zn_5O_x(OH)_y$ 等羟基配合物。CAMPBELL 等^[10]、PRADHAN 等^[11]

在对 ZnO 的研究中也发现了此位置存在的吸收峰, 并对此峰归属进行了推测, 但结论并不一致, 需进一步研究确认。

图 3 为浸涂籽晶水热生长得到的 ZnO 纳米线 TEM 照片。晶粒生长条件为: 0.025 mol/L $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$, 0.025 mol/L $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 80 °C, 3 h, 其他方法获得的 ZnO 纳米线与此基本相似。由图 3 右下角内嵌的选区 X 射线衍射花样可知, 生长得到的纳米线属典型的六方晶系, 整根棒为结晶性很好的单晶。

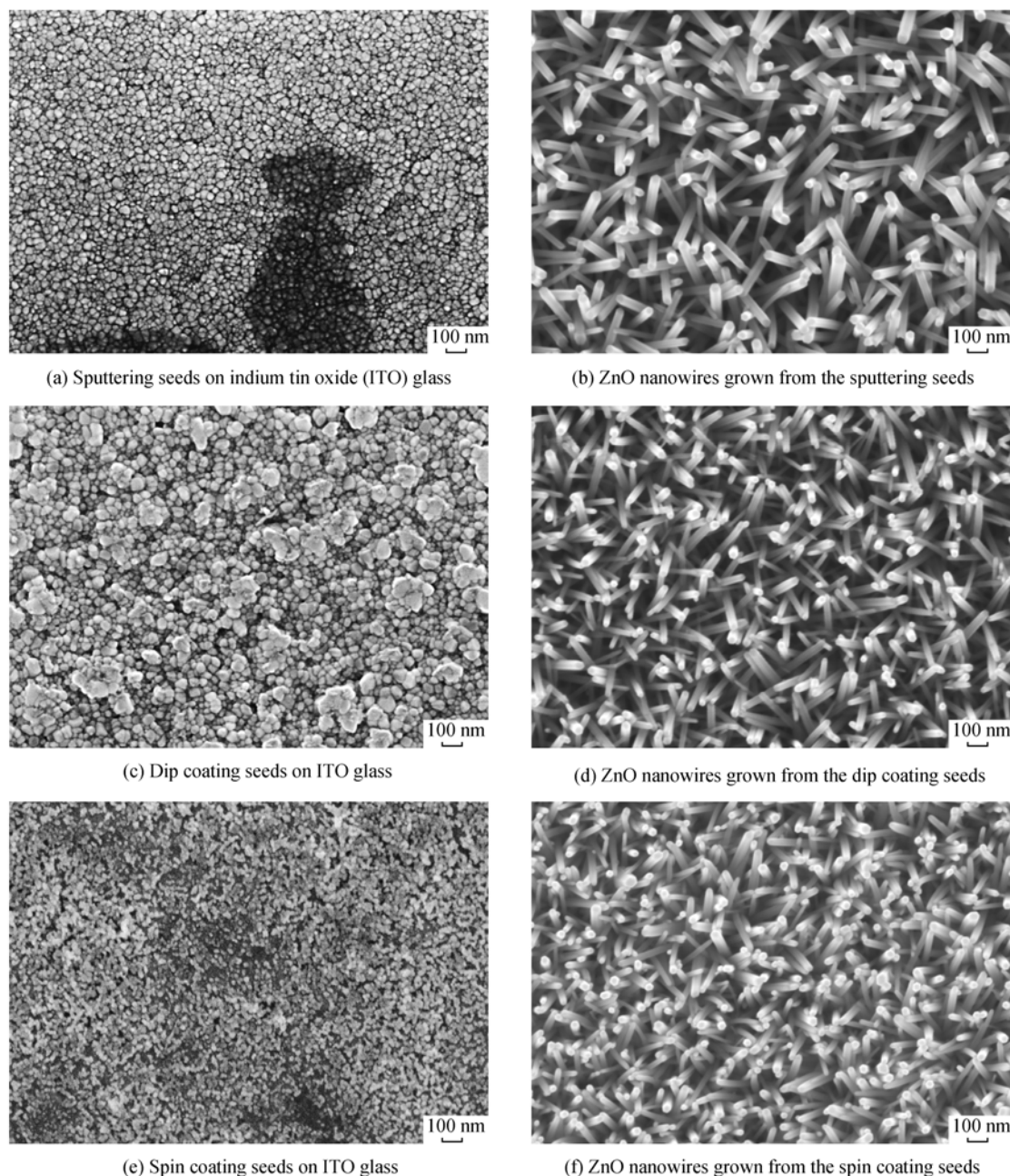


图 1 不同制备方法获得的籽晶和对应生长得到的 ZnO 纳米线

Fig.1 Scanning electron microscope (SEM) photographs of ZnO seeds and nanowires grown from them by different ways

图 4 为不同方法获得的籽晶生长出的 ZnO 纳米线的 PL 谱。由图 4 可知: 旋涂籽晶基础上获得的 ZnO 纳米线紫外发射峰在 390 nm 处, 可见光区的发射峰受到了有效抑制, 带边发射强度和缺陷发射峰强度比值大, 表明纳米线的整体结晶性好, 缺陷少,

室温下的光致发光以自由激子发光为主, 深能级发光很弱; 浸涂籽晶制备的 ZnO 纳米线阵列样品情况稍差, 紫外发射峰位与旋涂样品近似, 但在 500~550 nm 处有较弱的发光峰。溅射籽晶生长的 ZnO 纳米线紫外发射峰在 392 nm 处, 强度较低, 紫外发射

峰宽化。一般认为,紫外发射峰半高宽展宽是由所得纳米线尺度不够均匀所导致的,由前面 SEM 照片可知,溅射样品所得的纳米线直径要明显高于另外 2 个样品,整体直径的均匀性也稍差。

Armelaio 等^[12]和 Sun 等^[13]指出,纳米线的光致发光特性与其掺杂情况、本征缺陷浓度、结晶度密切相关。^[12-13]而这些又取决于获得纳米线的方式和线的形貌。直径越细、长径比越高、均匀性越好的纳米线表现出越强的量子限域效应,对获得强而窄的紫外激发峰非常有利。纳米线 c 轴与衬底垂直

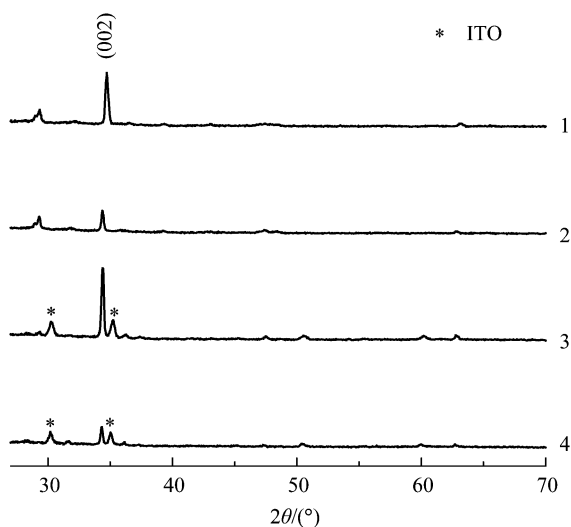


图 2 不同方法获得的籽晶生长出的 ZnO 纳米线的 XRD 谱
Fig.2 X-ray diffraction (XRD) spectra of ZnO nanowires by different seeds

1—Spin coating, treated at 350 °C; 2—Spin coating, treated at 150 °C; 3—Dip coating, treated at 350 °C; 4—Sputtering.

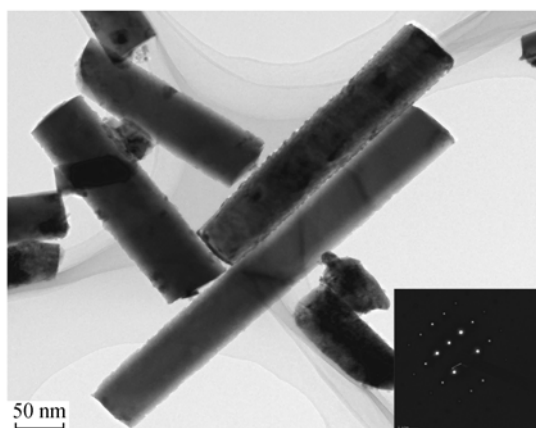


图 3 浸涂籽晶基础上水热法生长得到的典型 ZnO 纳米线的 TEM 照片和选区 X 射线衍射花样

Fig.3 Transmission electron microscope (TEM) image of ZnO nanowires grown by typical hydrothermal method from dip coating seeds and the selected area electron diffraction pattern of a nanowire

Hydrothermal condition: 0.025 mol/L $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.025 mol/L $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 80 °C, for 3 h.

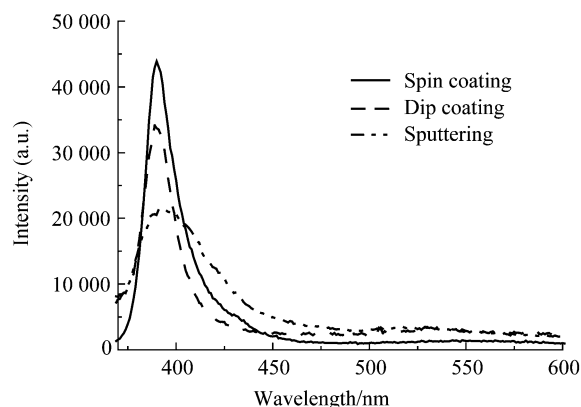


图 4 不同方法获得的籽晶生长出的 ZnO 纳米线的 PL 谱
Fig.4 Photoluminescence (PL) spectra of ZnO nanowires by different seeds

取向的影响并不是主要的,^[14]但垂直衬底取向有利于提高单位面积线密度,对其后器件的制作有重要意义。此外,对纳米线制备过程中添加剂的引入要特别谨慎,为获得高长径比的纳米线而加入的助剂聚乙烯亚胺会造成复杂的杂质能级,从而严重影响光致发光特性,使 ZnO 纳米线量子效应的优势无法体现。^[15]

相比较而言,旋涂籽晶获得的纳米线长径比最高,平均直径最细(在 20~30 nm 之间),取向性最好,对紫外激发最为有利。这 3 个 ZnO 纳米线样品的紫外带边发射峰约在 390 nm 处,相比于 ZnO 单晶体或者薄膜的带边发射峰发生了明显的红移现象。通常认为室温下 ZnO 半导体带边发射为自由激子发射,依据有效质量理论,当纳米线尺度远大于激子半径时,可以忽略量子效应造成的蓝移影响,本实验中纳米线直径分布在 20~50 nm(大于 5 倍的激子半径但远小于发光波长)范围内,量子化效应可以忽略,但是在 一维纳米线中激子限域效应将使得激子束缚能增大,即纳米线中的激子束缚能将大于室温下 ZnO 体半导体中激子束缚能(60 meV),发光光子能量将相对 ZnO 体晶结构的能量发生红移。

溅射籽晶上生长 ZnO 纳米线获得的紫外探测原型器件的紫外响应特性如图 5 所示。器件在室温大气环境中测试,紫外光源波长为 365 nm。样品显示出较好的紫外响应和恢复特性,但响应变化幅度较小。从上述讨论可知,旋涂和浸涂的样品在线的直径、均匀性、取向等方面都要好于溅射样品,照理来说,紫外响应和恢复特性应该更好才对,而实际实验中却发现器件响应很快,但恢复较慢。旋涂样品初始电阻为 2.7 MΩ,打开紫外光源一瞬间电阻降到 73 kΩ,但恢复特性耗时较长,10 min 测量时

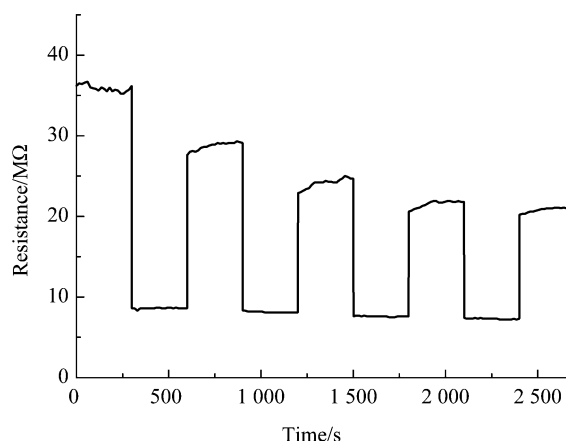


图5 紫外探测原型器件的紫外响应特性

Fig.5 Time-dependent resistance response of the photodetector cell

间内器件只恢复到 $0.39\text{ M}\Omega$ 。浸涂样品的情况也类似。器件的特性影响因素极多，不仅仅是由关键材料决定的，其中叉指电极的结构、电极和纳米线的接触、纳米线在插指电极上生长的均匀性都对初始电阻和响应幅度有影响。旋涂和浸涂的纳米线比溅射样品更细，单位线密度更大，比表面积也更高，氧分子在纳米线表面受紫外光照射后瞬间解析，但重新达到吸附平衡则需要花费更多的时间。

一般认为，ZnO 纳米线的紫外响应机理可解释如下：^[16] 氧分子吸附在 ZnO 纳米线的表面，可捕获 n-ZnO 表面的负电荷而在纳米线表面形成耗尽层：



当受到能量高于 ZnO 禁带宽度的光子照射时，纳米线内部会产生电子-空穴对，部分空穴会扩散到 ZnO 纳米线表面被 ZnO 纳米线表面束缚，使氧负离子失电子，氧气从 ZnO 表面解吸下来，结果使纳米线内的自由载流子数目增加，电流增大，电阻降低，耗尽层宽度减薄，减小 Schottky 势垒而产生持续的光电流。



响应信号的强弱与叉指电极的有效探测面积、金属接触特性、环境因素等多方面相关，具体的影响还需进一步研究，器件的性能也有待进一步提高。

3 结 论

利用磁控溅射沉积、溶胶-凝胶浸涂及旋涂等方法在 ITO 玻璃上得到籽晶层，然后通过低温水热法获得了 ZnO 纳米线阵列。对比三者结果表明，溶胶-凝胶旋涂获得的籽晶最细小，所得纳米线的长径比最高，直径为 $20\sim 30\text{ nm}$ ，取向性也最好。对

应的室温光致发光谱显示出纳米线直径小，长径比较高，取向性好的样品在近带边有优良的激发峰，可见区的发光峰明显受到抑制。籽晶的控制对湿化学法制备 ZnO 纳米线阵列的特性有着决定性的影响。所得的紫外探测原型器件磁控溅射籽晶样品有较优的响应和恢复特性，但信号强度较低。旋涂和浸涂籽晶样品响应迅速，但恢复较慢。器件性能需进一步研究改善。

参考文献：

- [1] IZYUMSKAYA N, AVRUTIN V, ÖZGÜR Ü, et al. Preparation and properties of ZnO and devices [J]. *Phys Stat Sol (b)*, 2007, 244(5): 1439–1450.
- [2] CHEN J Y, WILEY B J, XIA Y N. One-Dimensional nanostructures of metals: large-scale synthesis and some potential applications [J]. *Langmuir*, 2007, 23 (8): 4120–4129.
- [3] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1897–1899.
- [4] KÖNENKAMP R, WORD R C, SCHLEGEL C. Vertical nanowire light-emitting diode [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, 85(24): 6004.
- [5] CHANG C Y, TSAO F C, PAN C J, et al. Electroluminescence from nanowire/polymer composite p-n junction [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(17): 173503.
- [6] KIND H, YAN H, MESSER B, et al. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. *Adv Mater*, 2002, 14(2): 158–160.
- [7] LAW M, GREENE L E, RADENOVIC A, et al. ZnO–Al₂O₃ and ZnO–TiO₂ core-shell nanowire dye-sensitized solar cells [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(45): 22652–22663.
- [8] GREENE L E, LAW M, TAN D H, et al. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds [J]. *Nano Lett*, 2005, 5(7): 1231–1236.
- [9] SONG J, LIM S. Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(2): 596–600.
- [10] CAMPBELL J L, BREEDON M, LATHAM K, et al. Electrowetting of superhydrophobic ZnO nanorods [J]. *Langmuir*, 2008, 24(9): 5091–5098.
- [11] PRADHAN D, LEUNG K T. Controlled growth of two-dimensional and one-dimensional ZnO nanostructures on indium tin oxide coated glass by direct electrodeposition [J]. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9707–9716.
- [12] ARMELAO L, HEIGL F, JULRGENSEN A, et al. X-ray excited optical luminescence studies of ZnO and Eu-doped ZnO nanostructures [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(49): 10194–10200.
- [13] SUN X H, LAM S, SHAM T K, et al. Synthesis and synchrotron light-induced luminescence of ZnO nanostructures: nanowires, nanoneedles, nanoflowers, and nubular whiskers [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(8): 3120–3125.
- [14] 贺永宁, 张 雯, 崔吾元, 等. ZnO 半导体纳米线/PVA 复合结构的制备及其紫外发光特性[J]. *半导体技术*, 2008, 33(增刊): 361–364.
- [15] HE Y N, ZHANG W, CUI W Y, et al. *Semiconduct Technol (in Chinese)*, 2008, 33 (Supp): 361–364.
- [15] WU W B, HU G D, CUI S G, 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.
- [16] JIN Y Z, WANG J P, SUN B Q, et al. Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO nanoparticles [J]. *Nano Lett*, 2008, 8(6): 1649–1653.