

ZnO 纳米棒的低温溶液法制备、光电特性研究及其在有机/无机复合电致发光中的应用*

黄金昭[†] 李世帅 冯秀鹏

(济南大学理学院, 济南 250022)

(2009 年 9 月 26 日收到; 2009 年 11 月 9 日收到修改稿)

利用水热法制备了垂直于衬底的定向生长的 ZnO 纳米棒, 利用扫描电子显微镜及光致发光的方法对其形貌及光学特性进行了表征, 利用场发射性能测试装置对 ZnO 纳米棒的场发射性能进行了测试. 结果表明: 利用水热法在较低的温度 (95 °C) 下生长了具有较好形貌和结构的 ZnO 纳米棒, 并表现出了较好的场发射特性, 当电流密度为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时, 开启电场是 $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$, 当电场为 $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度可以达到 $0.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 场增强因子为 3360. 稳定性测试表明, 在 5 h 内, $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下, 其波动不超过 25%. 将制备的 ZnO 纳米棒应用到有机/无机电致发光中, 其中 ZnO 纳米棒为电子传输层, m-MTDATA (4, 4', 4''-tris (N, (3-methylphenyl)-N-phenylamino) - triphenylamine) 为空穴传输层, 得到了 ZnO 的 342 nm 的紫外电致发光, 此发光较 ZnO 纳米棒光致发光的紫外发射有约 40 nm 的蓝移.

关键词: ZnO 纳米棒, 场发射, 水热法, 有机/无机复合电致发光

PACC: 8116, 7860F, 7280L

1. 引 言

一维宽禁带纳米材料由于其优异的物理及化学特性而得到了广泛的关注^[1]. ZnO 是一种宽带隙 (3.37 eV)、高激子结合能 (60 meV) 的化合物半导体^[2], 其在激光^[3], 传感器^[4], 太阳能电池^[5], 场发射显示^[6]等光电器件中的应用被广泛研究. 一维纳米结构 ZnO 的通常制备方法有水热法、电化学沉积法、物理气相沉积法、化学气相沉积法、模板法等^[7-9].

过去对场发射阴极材料的研究, 多集中在以碳为主的材料, 如碳纳米管、金刚石薄膜、类金刚石薄膜^[10]. 一维纳米结构 ZnO 作为场发射阴极, 因其具有长的工作寿命、低的真空工作环境、良好的机械稳定性等优点^[13], 而成为研究的热点^[11].

由于 ZnO 具有宽的带隙以及高的激子结合能, 从而能够使其应用到短波长的发光中^[12], 在过去对 ZnO 发光的研究多集中在光激发^[13], 对电激发的研

究还未曾多见^[14], 而基于 ZnO 纳米棒的有机/无机复合结构的电致发光更是很少有报道^[15].

本文利用水热法制备了定向生长的 ZnO 纳米棒, 并对其形貌、光学性能及场发射特性进行了研究. 另外, 把 ZnO 纳米棒应用到有机电致发光中, 实现了新结构的有机/无机复合电致发光, 并对其发光性能进行研究.

2. 实 验

ZnO 纳米棒是用水热法制备的. 将 0.3 mol/L 的乙酸锌放在一个能够旋紧的带盖容器中, 向其中注入 60 ml 的去离子水, 并借助于超声使其充分溶解, 然后向溶液中滴入氨水, 并不断摇动, 当溶液变澄清时, 停止注入氨水. 之后将生长有 ZnO 纳米颗粒层 (约 50 nm) 的 ITO 玻璃片 ($2 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$) 垂直放入容器的支架上, 并将盖拧紧. 最后把容器放入温度为 95 °C 的烘箱中, 并持续加热 3 h. 然后把容器取出, 在空气中冷却 1.5 h. 把冷却后的样品取出, 并用

* 济南大学博士基金 (批准号: XBS0845), 北京交通大学发光与光信息技术教育部重点实验室开放基金 (批准号: 2010L0101), 山东省自然科学基金 (批准号: Y2008A21, SZR0704), 山东省教育厅基金 (批准号: J08L112) 资助的课题.

[†] E-mail: jzhuangjz@hotmail.com

去离子水反复清洗,直至表面没有残留物.实验中用到的 ITO 的方块电阻为 $50 \Omega/\square$,ITO 玻璃片的清洗是依次用丙酮、酒精、去离子水超声清洗. ZnO 纳米颗粒层是用超声喷雾热分解法生长的,生长过程中的温度保持在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

ZnO 纳米棒的形貌是用 FE-SEM (JEOL JSM-6340F) 表征. 光致发光是用 30 mW He-Cd 激光器的 325 nm 的光激发得到的.

场发射性能的测试是在高真空 (10^{-4} Pa) 下进行的,阴极是 ZnO 纳米棒,阳极是 ITO,阳极和阴极之间的距离是 $100 \mu\text{m}$,是用 Teflon 的支架隔开的,工作面积是直径为 3 mm 的一个圆孔,如图 1 所示. 两极之间施加的电压为 $100\text{--}650 \text{ V}$,步长为 20 V ,电流是用 Keithley6517A 测量. 稳定性的测试是在电场 $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 下测试的. 为了除去样品表面的杂质,首先用氧等离子体 (10 Pa) 处理 5 s ,实现物理吸附的除杂. 然后对样品在 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 0.5 h ,以实现表面气体的脱附.

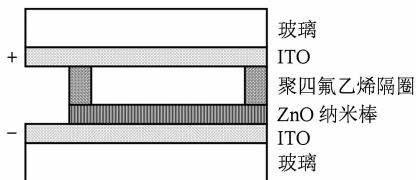


图 1 ZnO 纳米棒场发射性能测试示意图

有机/无机复合结构的电致发光器件的结构如图 2 所示. 将有机绝缘材料 PMMA 溶于甲苯溶液中

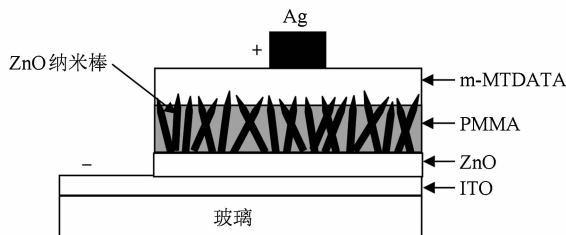


图 2 有机/无机复合电致发光器件结构示意图

配成 5 mg/ml 的溶液,用旋敷的方法将 PMMA 填充到 ZnO 纳米棒的空隙中,转速是 2000 r/min ,还需注意的是要先将溶液均匀滴在 ZnO 表面,让其浸润 2 min 后再旋转. 填充厚度的标准是只让 ZnO 的尖部露出,这样有助于电子的注入. 然后用氧等离子体 (10 Pa , 15 s) 除去 ZnO 纳米棒尖部残留的 PMMA. m-MTDATA 及 Ag 电极是在高真空 ($2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) 下制备的. 其中 m-MTDATA 的厚度为 200 nm ,Ag 电极的厚度为 80 nm .

有机/无机复合结构的电致发光器件是用 Si 光二极管测试的.

3. 结果与讨论

图 3 (a), (b), (c) 分别是制备的 ZnO 纳米棒的俯视、斜视 (40°) 及截面扫描电子显微镜 (SEM) 图,从以上各图可以看出 ZnO 纳米棒垂直于衬底生长,其高度为 $2.5 \mu\text{m}$ 左右,直径为 150 nm 左右.

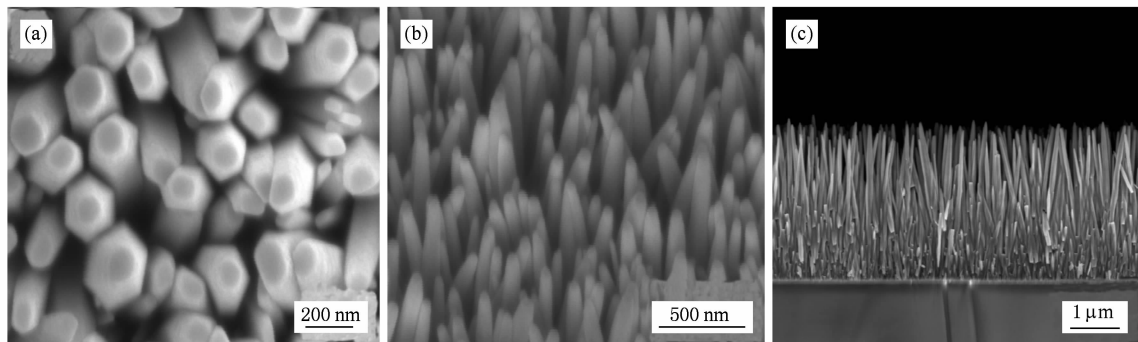


图 3 ZnO 纳米棒的 SEM 图 (a) 俯视; (b) 斜视 (45°); (c) 截面

图 4 是样品的光致发光光谱,一个发光峰位于 380 nm ,另一个发光峰位于 665 nm . 380 nm 的发光对应于 ZnO 激子的带边发射, 665 nm 的发光和缺陷态相联系. 这两个发光峰的强度、位置以及半高全宽与样品的晶型、微结构以及缺陷态有关. 和缺陷

相联系的发光比较强并且较宽,这说明样品具有较多的缺陷态,这和水热法生长方式有关.

图 5 是样品的场发射电流与场强的关系,从图可以知道开路电场是 $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$,开路电场的定义是电流可从背景噪声中区分出来时所对应的电场

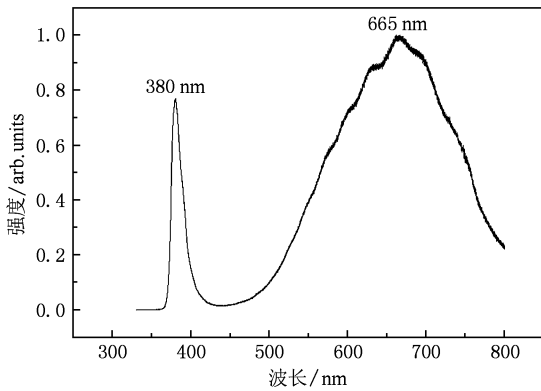


图4 325 nm 光激发下 ZnO 纳米棒的光致发光光谱

(通常指电流为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时所对应的电场), 在电场为 $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时, 电流密度可以达到 $0.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$. 这样的电流密度已经足够用于场发射显示, 在场发射显示中, 当电流密度为 $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 其亮度就能达到 $1000 \text{ cd}/\text{cm}^2$ [16].

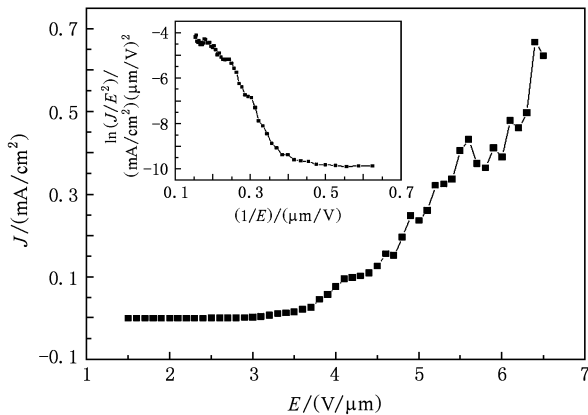


图5 ZnO 纳米棒的 J - E 特性(插图为 ZnO 纳米棒的 $\ln(J/E^2)$ - $(1/E)$ 特性)

场发射的电流电压特性可以用 F-N 方程分析, 图 5 的插图是 $\ln(J/E^2)$ - $(1/E)$ 的关系图. 隧穿注入的电流密度表达式为 [17]

$$J = (A\beta^2 E^2 / \phi) \exp(-B\phi^{3/2} / \beta E),$$

其中 J 为电流密度, 单位是 A/cm^2 , E 为的电场强度, 单位是 $\text{V}/\mu\text{m}$, $E = U/d$, U 是施加的电压, d 是阴极和阳极之间的距离, β 是电场增强因子, ϕ 为功函数, ZnO 为 5.3 eV , A, B 为常数, $A = 1.56 \times 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{eV}$, $B = 6.83 \times 10^3 \text{ V} \cdot \text{eV}^{-3/2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. 插图有两个阶段, 从图的斜率 S 可以求出 $\beta = -B\phi^{3/2}/S$, 在高电压区 β 为 3660, 这已经接近碳纳米管的场影响因子 [18]. F-N 曲线有两个明显的阶段, 这和其具有较多的缺陷态有关, 这一点在前面

的光致发光中已经有所体现.

图 6 是稳定性测试的结果, 是在 $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下测 5 h 得到的, 在这段时间内, 电流密度没有明显的衰减, 电流在 $0.15 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 和 $0.09 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 之间波动, 平均的电流密度为 $0.12 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 其波动不超过 25%.

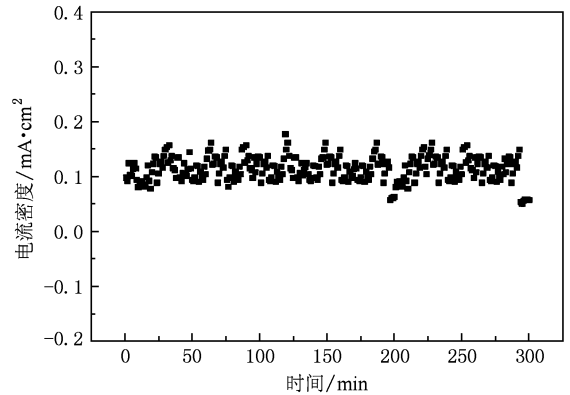


图6 ZnO 纳米棒在 $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场强度下电流密度随时间的变化

和文献 [19—21] 中报道的其它 ZnO 纳米结构的场发射性能相比, 我们制备的 ZnO 纳米棒在开启电场及场增强因子方面均有一定的优势, 这得益于样品良好的形貌、结构及后续处理(如, 氧等离子体处理及表面气体的脱附), 但在稳定性方面还需继续提高.

场发射特性的研究表明所生长的 ZnO 纳米棒具有较好的场发射特性和良好的电子传输特性, 因此将其应用到有机/无机复合结构的电致发光中. 图 7 是器件的电致发光光谱. 光谱具有两个发光峰, 一个是较宽的位于可见区的 570 nm 的发光, 另一个是位于紫外区的 342 nm 的发光, 前者的发光来源于

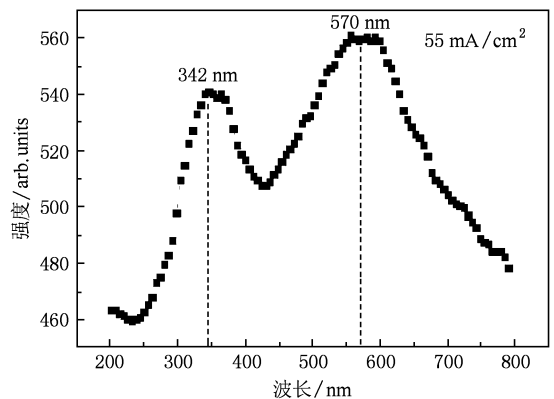
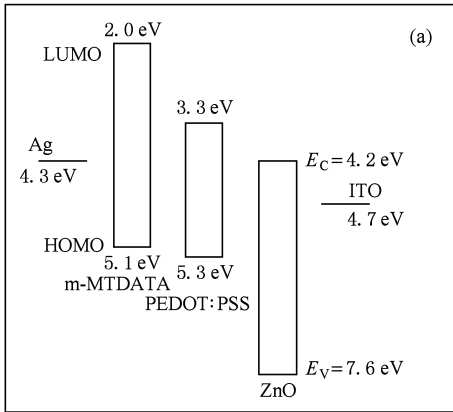


图7 有机/无机复合电致发光器件的电致发光

ZnO 的缺陷态发光,后者来源于激子态的发光,并且其发光一直延伸到 300 nm.

值得注意的是紫外区的发光较文献中报道的 ZnO 的紫外发光(380 nm 左右),有 40 nm 的蓝移,并且发光峰出现宽化.这是由于器件的能级结构引起电子在 ZnO/m-MTDATA 界面处大量积累而造成的^[22].如图 8(a),(b)所示,在较低的电压下,电子能够顺利由 ITO 注入到 ZnO,原因是注入势垒比较



低(0.5 eV),并且 ZnO 具有较高的电子迁移率.由于从 ZnO 注入到 m-MTDATA 的势垒非常高(2.1 eV),再加之 m-MTDATA 载流子的迁移率很低,所以在较低的电压在 m-MTDATA/ZnO 的界面处会有较多的电子积累.这种在电场作用下的电子的积累会造成高能级上的电子数目增多,以及电子能量分布的变宽.这样就会使发光蓝移,并且光谱变宽.

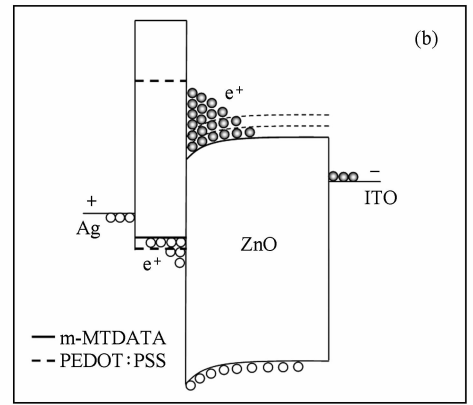


图 8 (a) ZnO, m-MTDATA, PEDOT:PSS, Ag 及 ITO 的能级图, E_C 和 E_V 分别代表 ZnO 的导带能级和价带能级; (b) 正向电压下有机/无机复合电致发光器件的能级图

在已有的基于 ZnO 纳米棒的有机/无机复合电致发光器件的文献中^[23],都是用 PEDOT:PSS 作为空穴传输层,发光峰位于 380 nm 左右.其 LUMO (3.3 eV)能级要比 m-MTDATA 的(2.1 eV)的高许多(如图 8(a),(b)所示),这样 ZnO 中的电子能够很容的注入到 PEDOT:PSS,而不会在 PEDOT:PSS/ZnO 的界面处造成电子积累,从而没有发光峰的蓝移及光谱的宽化.再者, PEDOT:PSS 是一种很好的空穴注入材料,在较低的电压下已经有空穴的注入.

通过优化 ZnO 纳米棒的制备、PMMA 的填充,提高 m-MTDATA 的制备质量,能够进一步提高器件的性能.

4. 结 论

利用水热法在较低的温度下(95 °C)生长了具有比较好的形貌和结构的 ZnO 纳米棒,并表现出了较好的场发射特性,当电流密度为 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 时,开启电场是 $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$,当电场为 $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,电流密度可以达到 $0.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$,场增强因子为 3360.稳定性测试表明,在 5 h 内, $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 的电场下,其波动不超过 25%.将 ZnO 纳米棒应用到有机电致发光器件中,实现了 ZnO 的可见区发光(570 nm)以及紫外区的发光(342 nm),相对 ZnO 带间发射(3.37 eV),紫外发光有大约 40 nm 的蓝移,这是由于器件能级结构对电子的积累造成的.

[1] Wang Z L 2009 *Mat. Sci. Eng. R* **64** 33

[2] Chang Y L, Zhang Q F, Sun H, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2399 (in Chinese) [常艳玲、张琦锋、孙 晖、吴锦雷 2007 物理学报 **56** 2399]

[3] Willander M, Nur O, Zhao Q X, Yang L L, Lorenz M, Cao B Q, Pérez Zúniga J, Czekalla C, Zimmermann G, Grundmann M, Bakin A, Behrends A, Al-Suleiman M, El-Shaer A, Mofor Che A, Postels B, Waag A, Boukos N, Travlos A, Kwack H S,

- Guinard J, Dang Si Le D 2009 *Nanotechnology* **20** 332001
- [4] Wang J X, Sun X W, Wei A, Lei Y, Cai X P, Li C M, Dong Z L 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 233106
- [5] Lee Y J, Lloyd T M, Olson C D, Grubbs K R, Lu P, Davis J R, Voigt A J, Hsu P W J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15778
- [6] Zhang Q F, Rong Y, Chen X X, Zhang G M, Zhang Z X, Xue Z Q, Zhang C Q, Wu J L 2006 *Chinese Journal of Semiconductors* **27** 1225 (in Chinese) [张琦锋、戎 懿、陈贤祥、张耿民、张兆祥、薛增泉、陈长琦、吴锦雷 2006 半导体学报 **27** 1225]
- [7] Chang M, Cao X L, Zeng H B 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 15544
- [8] Wu X, Cai W, Qu F Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8044 (in Chinese) [武 祥、蔡 伟、曲凤玉 2009 物理学报 **58** 8044]
- [9] Wang C, Wang F F, Fu X Q, Wang T H 2007 *Chin. Phys. B* **16** 3545
- [10] Jeong S H, Hwang H Y, Lee K H, Jeong Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 2052
- [11] Li C, Yang Y, Sun X W, Lei W, Zhang X B, Wang B P, Wang J X, Tay B K, Ye J D, Lo G Q, Kwong D L 2007 *Nanotechnology* **18** 135604
- [12] Hsieh Y P, Chen H Y, Lin M Z, Shiu S C, Hofmann M, Chern M Y, Jia X, Yang Y J, Chang H J, Huang H M, Tseng S C, Chen L C, Chen K H, Lin C F, Liang C T, Chen Y F 2009 *Nano Lett.* **9** 1839
- [13] Li X, Zhai F F, Liu Y, Cao M S, Wang F C, Zhang X X 2007 *Chin. Phys.* **16** 2769
- [14] Wang Y X, zhang Q F, Sun H, Chang Y L, Wu J L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1141 (in Chinese) [王艳新、张琦锋、孙 晖、常艳玲、吴锦雷 2008 物理学报 **57** 1141]
- [15] Sun X W, Huang J Z, Wang J X, Xu Z 2008 *Nano Lett.* **8** 1219
- [16] Chang C C, Chang C S 2005 *Solid State Commun.* **135** 765
- [17] Lee C J, Lee T J, Lyu S C, Zhang Y, Ruh H, Lee H J 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3648
- [18] Suh J S, Jeong K S, Lee J S, Han I 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 2392
- [19] Wei A, Sun X W, Xu C X, Dong Z L, Yu M B, Huang W 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 213102
- [20] Cheng J P, Guo R Y, Wang Q M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5140
- [21] Yang Y H, Wang C X, Wang B, Xu N S, Yang G W 2005 *Chem. Phys. Lett.* **403** 248
- [22] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhang Y Z, Zhu L P, He H P, Zhao B H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083705
- [23] Nadarajah A, Word R C, Meiss J, Könenkamp R 2008 *Nano Lett.* **8** 534

Optoelectronic properties of ZnO nanorods fabricated by hydrothermal decomposition and its applications in organic/inorganic electroluminescence heterostructure*

Huang Jin-Zhao[†] Li Shi-Shuai Feng Xiu-Peng

(School of Science, University of Jinan, Jinan 250022, China)

(Received 26 September 2009; revised manuscript received 9 November 2009)

Abstract

The ZnO nanorods, primarily aligned perpendicular to the substrate, have been fabricated by hydrothermal decomposition. The scanning electron microscopy and photoluminescence method were used to characterize their morphology and optical properties, respectively. The field emission properties were also studied. The results indicate that the ZnO nanorods present good morphology, structure and good field emission property. The on-set field is $2.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ at a current density of $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. The emission current density can reach $0.67 \text{ mA}/\text{cm}^2$ at $6.4 \text{ V}/\mu\text{m}$. The field emission enhancement factor is 3660. Fluctuation of the current density is less than 25% at $4.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ for 5 hours. In the organic/inorganic electroluminescence heterostructure, with the ZnO nanorods as the electron transport layer and the m-MTDATA (4, 4', 4''-tris { *N*, (3-methylphenyl)-*N*-phenylamino }-triphenylamine) as the hole transport layer, the ultra-violet emission of ZnO nanorods was obtained with a 40 nm blue-shift compared with the photoluminescence of the ZnO nanorods.

Keywords: ZnO nanorods, field emission, hydrothermal decomposition, organic/inorganic electroluminescence heterostructure

PACC: 8116, 7860F, 7280L

* Project supported by the Doctoral Foundation of University of Jinan (Grant No. XBS0845), the Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Beijing Jiaotong University, Ministry of Education, China (Grant No. 2010L0101) the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant Nos. Y2008A21, SZR0704), the Scientific Research Foundation of the Education Department of Shandong Province, China (Grant No. J08LI12).

[†] E-mail: jzhuangjz@hotmail.com