

表面等离子体增强氧化锌纳米带发光特性的研究*

任艳东[†] 郝淑娟 邱忠阳

(大庆师范学院物理与电气信息工程学院, 大庆 163712)

(2013年3月16日收到; 2013年3月22日收到修改稿)

利用简单的化学气相沉积方法在低温下高产量地合成了 ZnO 纳米带, 并利用磁控溅射对样品进行表面修饰, 制备了 Au-ZnO 复合纳米带. 通过扫描电镜、透射电镜及微区拉曼等手段系统地研究了表面修饰对 ZnO 纳米材料发光性能的影响. 结果表明, 在 ZnO 纳米带上溅射 Au 纳米颗粒, 可有效增强其近带边发光并使可见发光强度发生淬灭, 从而增强 ZnO 纳米带的发光性能. ZnO 纳米带发光增强因子 η 最大可达到 85 倍. 基于 Au 纳米颗粒的散射、吸收、Purcell 增强因子, 以及 Ostwald 熟化理论, 又进一步探讨了 Au-ZnO 复合材料的发光机制. 采用表面等离子体耦合的方法可以有效地提高光电半导体器件的发光效率.

关键词: 表面等离子体, 光致发光, 氧化锌

PACS: 73.20.Mf, 72.80.Tm

DOI: 10.7498/aps.62.147302

1 引言

过去几十年, 低维金属氧化物半导体由于其纳米光电子器件的潜在应用引起了人们广泛的关注. ZnO 纳米带 (NBs) 是一种在太阳能电池、气体传感器、场发射显示器及紫外激光器等具有应用潜力的光电材料^[1-3]. 然而, ZnO 的光致发光 (PL) 谱通常是由两个发光峰组成: 源于自由激子复合的近带边 (NBE) 发射峰及与表面缺陷态相关的可见发光, 两种发射之间存在着竞争关系. 纳米结构中的缺陷对光学性质和器件性能具有致命性影响, 它可以捕获大量的光生电子导致发光效率低, 已成为实现高效光电器件的障碍. 因此, 我们面临的一个重要问题是如何提高 ZnO 的发光效率. 近期研究表明, 表面等离子体子 (surface plasmon, SP) 可有效地提高光电半导体器件的发光效率, 可极大提高器件在纳米光子学及纳米电子学领域中应用的功效性. Qiu 等^[4] 发现当 Si 基 Ag/ZnO 双层结构薄膜中 Ag 覆盖层厚度为 8 nm 时, 发光增强因子达到 8.1. Lai 等^[5] 也研究了 ZnO 薄膜与 Ag 薄膜 SP 耦合的发光特性, 发现其发光强度与金属薄膜的厚度

相关, 当金属薄膜的厚度达到 250 nm 时, 其荧光增强达到最大值 15. ZnCdO 薄膜附着 Au 膜也成功增强了其自发射^[6].

由于 ZnO 缺陷发光能量与 Au SP 共振能量相匹配, 在其界面处将发生耦合, 可用以提高 ZnO 材料的紫外发光效率. 然而对于 Au-ZnO 纳米材料的研究极少. 且与 Ag^[5] 或 Pt-ZnO^[7] 等材料相比, 众多结果表明 Au-ZnO 的发光增强概率很低, 并不能实现有效地增强 ZnO 纳米材料的发光性能, 且缺少对此类金属-半导体纳米材料的 PL 影响机制的研究. 本文利用简单的化学气相沉积法, 低温下高产量地合成了 ZnO NBs. 并利用磁控溅射对样品进行表面修饰, 制备了 Au-ZnO 复合纳米带. 通过扫描电镜及透射电镜等手段系统地研究了表面修饰对 ZnO 纳米材料发光性能的影响. 发现在 ZnO NBs 上溅射 Au 纳米颗粒 (NPs), 可以增强 ZnO NBs 的发光性能, 且其发光增强因子 η 最大可达 85 倍, 极好地实现了 ZnO 纳米材料发光性能地增强. 说明这种金属-ZnO 纳米材料是促进制备出高密度集成的功能性纳米器件的重要一步. 基于 Au 纳米颗粒的散射、吸收、Purcell 增强因子以及 Ostwald 熟化理论, 进一步探讨了 Au-ZnO 复合材料的 PL 机制.

* 大庆师范学院青年项目基金 (批准号: 11ZR12) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dqryd@163.com

2 实验

本文采用化学气相沉积法制备 ZnO 纳米带. 取 ZnO (1 g, 纯度 99.95%) 作为前驱物, 把源放到高温管式炉的中心位置, 将镀了层 2 nm 厚金膜作为催化剂的硅片 (100) 衬底摆放在前驱物的下游. 封闭反应室, 将反应室的压力缓慢调到 10 Torr (1 Torr = 133.322 Pa), 通入 N₂ 气 (99.99%) 作为载气, 流量设为 200 sccm (1 sccm = 1 mL/min). 接下来, 炉温由室温升到 1100 °C, 保持这个温度 10 min. 停止加热后, 炉温自动降到室温. 再利用离子溅射仪对所合成的样品进行表面修饰, 在纳米带上溅射了大小不同的 Au NPs, 其颗粒大小通过溅射时间来控制.

样品的微结构分别通过场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM LEO, 1450 VP) 和透射电子显微镜 (HRTEM, Philips Tecnai 20) 进行表征, 其 PL 特征通过法国 J-Y HR800 微区拉曼系统进行测量, 激发光源为 He-Cd 激光器.

3 结果与讨论

3.1 微结构特性

图 1(a) 为 ZnO NBs 的 SEM 图像, 其中插图显示为纳米带的高分辨 SEM 图像. 从图中可以看出, 纳米带的平均长度及宽度分别为几百微米及 50 nm 左右. 图 1(b) 和 (c) 为 ZnO NBs 表面修饰后的 TEM 图像 (Au 的溅射时间分别为 50 s, 100 s). 我们可以

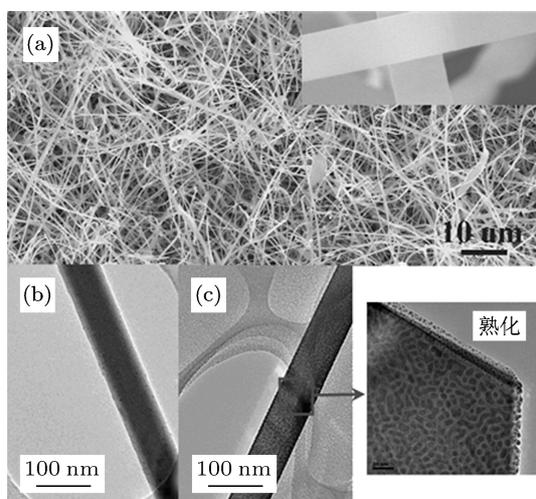


图 1 ZnO NBs 的 SEM 图像 (a) 裸 ZnO NBs, 内插图为局部高分辨 SEM 图; (b) 和 (c) 分别为溅射 50 s 及 100 s Au 的 ZnO NBs 的 TEM 图像; (c) 中的插图为与矩形区域所对应的高分辨 TEM 图像, 体现了 Au NPs 的熟化现象

清晰地看到纯 ZnO NBs 光滑的表面经过 Au 溅射后, 有大量纳米颗粒附着. 利用 TEM 及其能谱仪分析可知, 图 1(b) 中 Au NPs 的平均直径约为 4 nm, 且这些颗粒大多是不连续的、孤立的, 其 Au 元素的原子百分比为 6.0%; 而图 1(c) 中 Au 元素的原子百分比为 15.4%, 且通过细致观察发现经 100 s 处理后的 ZnO NBs 上, 一些 Au NPs 逐渐出现典型的 Ostwald 熟化现象^[8] 且融合在了一起, 如图 1(c) 中插图所示.

3.2 光学特性

图 2(a) 所示为裸 ZnO NBs 及溅射时间为 10 s

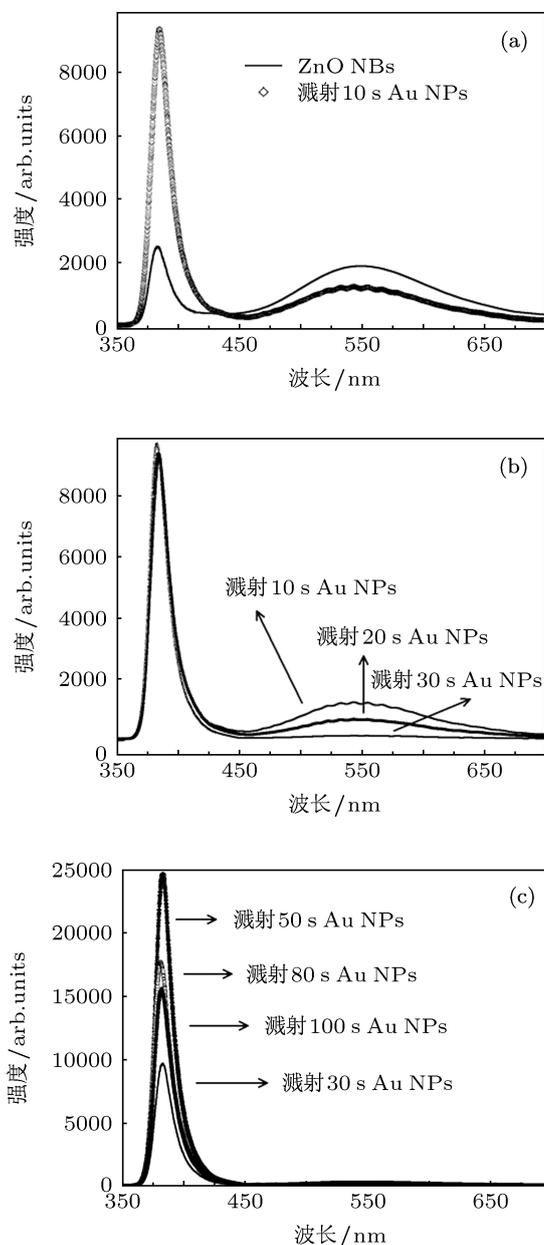


图 2 裸 ZnO NBs 及经不同溅射时间 (10, 20, 30, 50, 80 及 100 s) 修饰后的 Au-ZnO NBs 的 PL 谱图

的 Au-ZnO 复合纳米带的 PL 谱图. 裸 ZnO NBs 的 PL 谱是由两个峰组成的, 分别为 381 nm 左右较强的 NBE 紫外发光及发光中心为 554 nm 处的深能级 (DL) 发射, DL 发射是与结构缺陷和杂质相关的可见发光. 室温下, NBE 发光强度与 DL 的强度比 (NBE/DL) 约为 1.3. 图中菱形组成的曲线表明了样品利用 Au NPs 进行表面修饰有效地增强了 NBE 发光且其峰变得更加尖锐, 而可见区发光强度也明显降低, 且 NBE/DL 约为 7.6. 我们通过控制 Au 溅射时间来调控界面处 Au NPs 的分布. 图 2(b) 和 (c) 为不同溅射时间的 Au-ZnO NBs 的 PL 谱图. 可以发现通过 Au NPs 修饰 ZnO NBs, 并没有改变其发光峰位, 且发现 ZnO NBs 的发光性能有更加显著的变化, NBE 发光显著增强, DL 发光几乎淬灭. 图 3(a) 所示为不同 Au 溅射时间的 Au-ZnO 复合纳米带的归一化 PL 谱图, 此归一化是指 Au-ZnO 复合纳米带的发光强度与裸 ZnO NBs 发光强度之比. 为了排除纳米带数量对发光强度的影响, 图 3(b) 进一步给出了 Au-ZnO 相对于 ZnO NBs 的 PL 发光增强因子 η 随 Au 溅射时间的变化关系. PL 发光增强因子 η 定义为 Au-ZnO 的 $I_{\text{NBE}}^*/I_{\text{DL}}^*$ 与裸 ZnO 的 $I_{\text{NBE}}/I_{\text{DL}}$ 之比. 随着溅射时间的增加, η 先是变大, 且于 80 s 时达到最大值, 为 $\eta = 85$. 当溅射时间超过 80 s 后, η 又开始逐渐减小.

η 增大的内在物理机制可能是由于 ZnO 缺陷发光能量 (绝对真空下 $E = -5.15 \text{ eV}$) 与 Au SPR 能量 ($E_f = -5.3 \text{ eV}$) 相匹配, 在界面处发生了 Au NPs 的 SPs 与 ZnO 的缺陷发光之间耦合. 由此我们推断缺陷发光与 SP 耦合的强度随着 ZnO NBs 表面附着的 Au NPs 的增加而增强, 这是由于 SP 的耦合对金属的形貌、大小及纳米带表面金属的分布很敏感. 相似的结果已经被报道, 如 ZnO 附着 Ag 膜^[4], ZnCdO 薄膜附着 Au 膜^[6] 以便于增强自发发射, 其中通过厚度来控制 Ag 或 Au NPs 的密度. 当 Au NPs 达到最佳密度时, 增强概率应该达到最大, 如图 3(b) 所示. 人们常常用 SP 共振来解释这种增强机制, 实际上, 金属 NPs 的吸收与散射是存在竞争的, 散射常常伴随着吸收同时发生. 如果 Au NPs 的密度比最佳密度大时, Au NPs 的吸收逐渐占主导地位, 表现为 PL 强度的增强. 另外一些其他因素, 如溅射时产生的热量会使 ZnO 晶格排列改善变好, 385 nm 处的本征发光增强, 以及表面修饰、表面钝化^[9,10] 也可使 ZnO NBs 的发光性能得到改善. 在此, 我们提出这一个可能的机制来解释以上所发现

的增强现象, 如图 4.

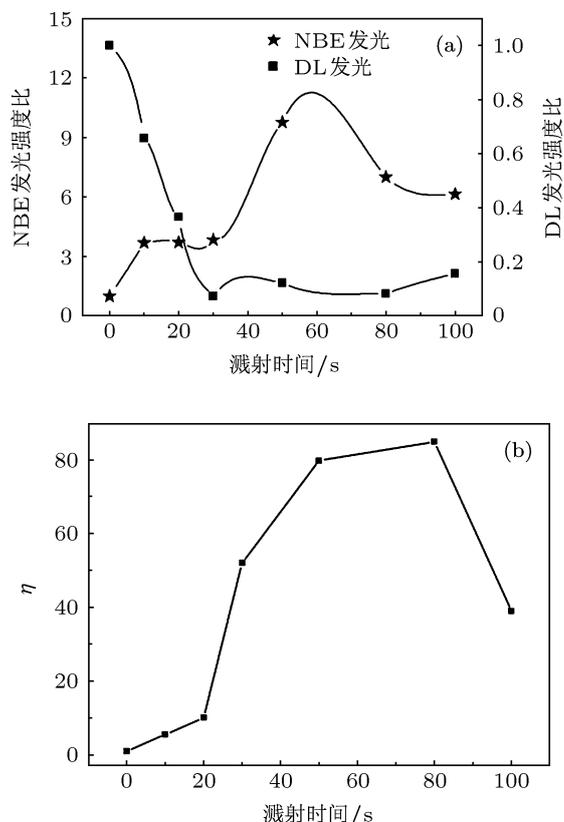


图 3 (a) Au-ZnO 复合纳米带的不同 Au 溅射时间 (0, 3, 5, 8, 10, 30 及 50 s) 的归一化 PL 谱图; (b) Au-ZnO 复合纳米带的 PL 发光增强因子 η 随 Au 溅射时间的变化曲线

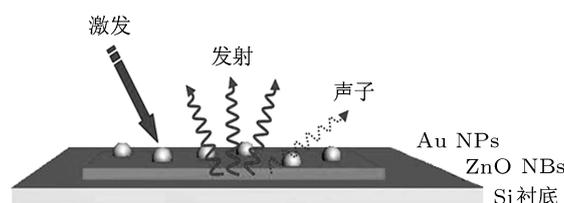


图 4 Au-ZnO 复合纳米带的 η 增强机制示意图

3.3 Au-ZnO 的 PL 机理

通常, 半导体材料中光生电子 - 空穴对的衰减有两种途径, 辐射复合及无辐射复合过程. 裸 ZnO NBs PL 的寿命 (τ_{ZnO}) 可以表示为

$$\frac{1}{\tau_{\text{ZnO}}} = \frac{1}{\tau_{\text{NR}}} + \frac{1}{\tau_{\text{R}}}, \quad (1)$$

其中, τ_{NR} 和 τ_{R} 分别代表裸 ZnO NBs 的无辐射及辐射的寿命. 正如我们所知, τ_{NR} 主要是由 ZnO 表面缺陷决定的. 由于我们所观测到的缺陷发光较强, 所以裸 ZnO NBs 的表面缺陷态应该比较高, Au NPs 修饰后, Au-ZnO 复合 NBs 的 PL 衰减主要分为

三个部分: 无辐射复合, 辐射复合及额外的由耦合导致的辐射复合. 因此, PL 的寿命 ($\tau_{\text{Au/ZnO}}$) 将会减小到一定程度, 并且可以表示为

$$\frac{1}{\tau_{\text{Au/ZnO}}} = \frac{1}{\tau_{\text{NR}}^*} + \frac{1}{\tau_{\text{R}}^*} + \frac{1}{\tau_{\text{SP}}}, \quad (2)$$

其中 τ_{NR}^* 和 τ_{R}^* 分别为 Au 修饰的 ZnO NBs 的无辐射及辐射的衰减时间. $1/\tau_{\text{SP}}$ 是 ZnO 的缺陷发光与 Au NPs 的 SP 之间的耦合概率. 与裸 ZnO 的 PL 的衰减时间相比, Au-ZnO 的 PL 的衰减时间变小, 这主要是源于缺陷与 SP 的耦合. 根据以前报道 [11], 增强概率可以用 Purcell 增强因子 (F_{P}) 来描述. F_{P} 可表达为 [12]

$$F_{\text{P}} = \frac{\frac{1}{\tau_{\text{Au/ZnO}}}}{\frac{1}{\tau_{\text{ZnO}}}} = \frac{\frac{1}{\tau_{\text{NR}}^*} + \frac{1}{\tau_{\text{R}}^*} + \frac{1}{\tau_{\text{SP}}}}{\frac{1}{\tau_{\text{NR}}^*} + \frac{1}{\tau_{\text{R}}^*}}. \quad (3)$$

根据以上定性分析, 当 Au NPs 的尺寸保持不变时, F_{P} 将会随着 Au NPs 的增加而增加. 换言之, 局域 SP 场将会变得更强, Au NPs 的粗糙表面将散射更多的入射光, 从而耦合能量变得更大, 激发更多耦合的 SP 到自由空间通过散射参与辐射复合. 当 Au 的溅射时间超过 80 s 时, Au NPs 的密度大于最佳密度, 且我们推断 Au NPs 已经合并在一起 (如

图 1(c) 中的插图所示), 这是典型的 Ostwald 熟化现象. 在此阶段, NPs 散射将逐渐变弱, 同时吸收将变强, 导致无辐射复合的增强, Purcell 因子变小. 与以前的研究相比, 本文的实验结果十分显著, 其中最大增强因子 η 高达为 85 倍. 实验证明 Au-ZnO 纳米复合材料的 PL 得到增强.

4 结论

本文利用简单的化学气相沉积方法在低温下、高产量地合成了 ZnO NBs, 又利用表面等离子体理论系统地研究了 Au-ZnO 复合纳米材料发光性能的影响. 结果表明, 在 ZnO NBs 上溅射 Au NPs, 可以增强其 NBE 发光并使 DL 发光发生淬灭, 从而增强 ZnO NBs 的发光性能. 当溅射时间为 80 s 时, ZnO NBs 发光增强因子 η 达到最大值 85. 但当溅射时间超过 80 s 后 η 又开始逐渐减小. 我们认为 η 的增强是由于 ZnO 的缺陷能级与 Au 纳米颗粒的 SPR 能量匹配, 以至于发生缺陷发光与 SP 的耦合, 耦合的能量激发更多的 SP 参加无辐射复合, 这致使 PL 衰减时间减小, Purcell 增强因子增加. 但当超过 Ostwald 熟化的临界尺寸, NPs 的吸收就会逐渐占主导地位, 导致 Purcell 增强减弱.

- [1] Bai X D, Gao P X, Wang Z L, Wang E G 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4806
 [2] Wang Z L, Song J 2006 *Science* **31** 242
 [3] Sun H, Zhang Q F, Wu J L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3479 (in Chinese) [孙晖, 张琦锋, 吴锦雷 2007 物理学报 **56** 3479]
 [4] Qiu D J, Fan W Z, Weng S, Wu H Z, Wang J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087301 (in Chinese) [邱东江, 范文志, 翁圣, 吴惠桢, 王俊 2011 物理学报 **60** 087301]
 [5] Lai C W, An J, Ong H C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 251105
 [6] Yang W F, Chen R, Liu B, Gurzadyan G G, Wong L M, Wang S J, Sun

- H D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 061104
 [7] Liu K W, Tang Y D, Cong C X, Sum T C, Huan A C H, Shen Z X, Wang L, Jiang F Y, Sun X W, Sun D 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 151102
 [8] Yang W Y, Gao F M, Wei G D, An L 2010 *Cryst. Growth Des.* **10** 29
 [9] Lin J M, Lin H Y, Cheng C L, Chen Y F 2006 *Nanotechnology* **17** 4391
 [10] Richters J, Voss T, Wischmeier L, Rückmann I, Gutowski J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011103
 [11] Purcell E M 1946 *Phys. Rev.* **69** 681
 [12] Li J, Ong H C 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121107

Enhancement of emission from ZnO nanobelts via surface plasmons*

Ren Yan-Dong[†] Hao Shu-Juan Qiu Zhong-Yang

(School of Physics and Electrical Information Engineering, Daqing Normal University, Daqing 163712, China)

(Received 16 March 2013; revised manuscript received 22 March 2013)

Abstract

ZnO nanobelts are synthesized in high yield by a simple chemical vapor deposition method, at low temperature. And then Au nanoparticles are sputtered on the ZnO nanobelts. The effect on the photoluminescence of Au-ZnO composite nanobelts by surface plasmon is systematically investigated by the scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and photoluminescence spectrum. The enhancement ratio by surface plasmon resonance and the almost completely suppressed defect emission for Au-ZnO composite nanobelts are observed, and the emission enhancement ratio η of Au-ZnO composite nanobelts reaches a maximal value of 85-fold. Additionally, the photoluminescence mechanism is proposed in terms of the scattering and absorption by Au nanoparticles, the Purcell enhancement factor, and the Ostwald ripening.

Keywords: surface plasmon, photoluminescence, ZnO

PACS: 73.20.Mf, 72.80.Tm

DOI: 10.7498/aps.62.147302

* Project supported by Fund for Young Scholars of Daqing Normal University, China (Grant No. 11ZR12).

[†] Corresponding author. E-mail: dqryd@163.com