

掺银氧化锌纳米棒的水热法制备研究*

陈先梅 王晓霞 郜小勇† 赵显伟 刘红涛 张飒

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2012 年 9 月 7 日收到; 2012 年 9 月 29 日收到修改稿)

利用水热法在直流磁控溅射制备的掺铝氧化锌 (AZO) 种子层上制备了不同形貌和光学性能的掺银 ZnO 纳米棒, 并采用 XRD、扫描电镜、透射谱、光发射谱和 EDS 谱详细研究了 Ag 离子与 Zn 离子的摩尔百分比 ($R_{\text{Ag/Zn}}$) 及 AZO 种子层对掺银 ZnO 纳米棒的结构和光学性质的影响. 随着 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增加, 掺银 ZnO 纳米棒的微结构和光学性质的变化与银掺杂诱导的纳米棒的端面尺寸变化有关. 平均端面尺寸的变化归结于种子层颗粒大小和颗粒数密度不同导致掺入的 Ag 离子的相对比例不同. 溅射 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒由于缺陷增多导致在可见光区的发光峰明显强于溅射 10 min 的 AZO 种子层上、相同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒. Ag 掺杂产生的点缺陷增多导致可见光区 PL 波包较宽. 纯 ZnO 纳米棒的微结构与种子层厚度导致的结晶度和颗粒大小有关.

关键词: ZnO 纳米棒, 水热法, Ag 掺杂, 直流磁控溅射

PACS: 61.72.uj, 07.85.-m, 74.62.Dh, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.056104

1 引言

ZnO 是一种在室温下具有带隙为 3.37 eV、激子束缚能为 60 meV 的 n 型直接带隙半导体^[1]. 由于具有优异的光学和电学性能, 其在紫外发光二极管、激光器、蓝绿光等多种发光器件、太阳能电池、压电器件、表面声波器件、气敏传感器、显示屏和照明等方面具有重要的应用前景^[2-4]. 一维 ZnO 的结构研究已经有详细的报道. 制备一维 ZnO 的方法有热蒸发法^[5]、模板法^[6]、金属有机化学气相沉积法^[7]等. 这些方法通常具有成本较高、能源消耗高、工艺较复杂等缺点. 而采用水热法生长 ZnO 纳米棒不仅具有上述方法制备样品所具有的优点, 而且成本低, 工艺简单, 易掺杂.

种子层的质量对生长高质量的 ZnO 纳米棒非常重要. 其中种子层的尺寸决定了 ZnO 纳米棒的尺寸, 并且种子层的存在增强了 ZnO 纳米棒的生长^[8]. 掺铝 ZnO (AZO) 作为种子层具有如下作用: 1) 导向作用: 促使 ZnO 纳米棒垂直于衬底生长, 实

现高度的空间取向; 2) 缓冲层作用: 使纳米棒与衬底之间达到很好的晶格匹配; 3) 限制纳米棒的直径^[9]. AZO 种子层的方法有很多, 如直流脉冲磁控溅射法^[10]、射频磁控溅射法^[11]、溶胶凝胶法^[12]、化学气相沉积法^[13]、感应耦合离子 (ICP)、大气压等离子系统 (APP)^[14]等. 近年来, 虽然有很多关于用水热法在种子层上制备 ZnO 纳米棒的文献报道, 但是大多数种子层具有 (002)^[1] 或 (100)^[15] 择优取向且种子层很厚, 主要侧重于种子层对 ZnO 纳米棒的结构影响. 而在我们的工作中, 制备的 AZO 种子层很薄, 侧重研究在种子层的诱导下 Ag 离子与 Zn 离子的摩尔百分比 ($R_{\text{Ag/Zn}}$) 及不同 AZO 种子层对掺银 ZnO (ZnO:Ag) 纳米棒的结构和光学性质的影响, 期待此工作有助于 ZnO:Ag 纳米棒在太阳能电池中的应用.

2 实验

首先采用直流磁控溅射技术在普通载玻片上制备了 AZO 种子层, 其中所用靶材为 220 mm × 80 mm × 5 mm 的 Zn:Al 合金靶 (铝含量为 3%),

* 国家自然科学基金 (批准号: 60807001)、河南省教育厅自然科学研究计划 (批准号: 2010A140017)、河南省高等学校青年骨干教师资助计划 (批准号: 2011GGJS-008) 和郑州大学研究生创新基金 (批准号: 11L10102) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xygao@zzu.edu.cn

极板间距为 35 mm, 衬底温度为 200 °C, 溅射功率为 130 W, 溅射压强为 0.7 Pa, 氧氩比为 3:18, 溅射时间分别为 10 min 和 15 min. 采用硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 六次甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$), 硝酸银, 去离子水分别配置浓度为 0.002 mol/L 的硝酸银溶液, 浓度均为 0.025 mol/L 的硝酸锌水溶液和六次甲基四胺溶液. 各自量取 20 mL 硝酸锌溶液和六次甲基四胺溶液加入每个高压釜中, 然后依次加入 0.002 mol/L 的硝酸银溶液 0 mL, 0.75 mL, 1.5 mL, 使 $R_{\text{Ag}/\text{Zn}}$ 分别为 0%, 0.5%, 1.0%. 然后将制有 AZO 种子层的载玻片竖直放入其中, 在 95 °C 的条件下反应 6 h 后取出. 用去离子水反复冲洗载玻片表面以清除表面的吸附离子, 最后置于干燥箱中在 60 °C 条件下干燥 24 h.

$\text{ZnO}:\text{Ag}$ 纳米棒的微结构分别采用 X 射线衍射 (Philips PANalytical X'pert) 和冷场发射扫描电子显微镜 (JSM-60600) 进行表征, 可见光区的透射率采用 UV-3150 型分光光度计测量, 光致发光特性采用激发波长为 325 nm 的荧光光谱仪测量. 种子层的厚度采用椭圆偏振光谱 (Woollam 公司的 M-2000 型椭圆偏仪) 拟合得到.

3 分析

3.1 微结构特性

图 1 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层的表面形貌图. 溅射 15 min 的 AZO 种子层的颗粒数密度和颗粒尺寸较大. 颗粒一般由小晶粒、晶粒间界及缺陷组成, 小晶粒的存在不仅为 ZnO 晶核提供了生长点, 而且限制了晶核的移动, 有利于在种子层上生长有序 ZnO 阵列^[16]. 根据椭圆偏振光谱拟合的溅射 15 min 的种子层的厚度约为 121.8 nm, 根据谢乐公式 $D = K\lambda / B \cos \theta$ 得到平均晶粒尺寸为 23.9 nm.

图 2 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag}/\text{Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的 XRD 谱. 溅射 10 min 的 AZO 种子层没呈现出明显的 ZnO 特征衍射峰, 而溅射 15 min 的种子层呈现出明显的 ZnO (002) 衍射峰 ($2\theta = 35.349^\circ$). 韦等^[15]采用直流磁控溅射制备的厚度为 750 nm AZO 种子层呈现的 ZnO (002) 衍射峰的 2θ ($2\theta = 35.12^\circ$) 大于标准值 ($2\theta = 34.42^\circ$), 此归结于 Al^{3+} (离子半径 = 0.053 nm) 对 Zn^{2+} (离子半径 = 0.072 nm) 的替代. 本实验中 AZO 种子层厚度 (121.8 nm) 远小于 750

nm, 结晶度偏低, Al^{3+} 更容易取代 Zn^{2+} , 也容易成为间隙离子, 导致种子层 ZnO (002) 衍射峰的 2θ 增大到 35.088° .

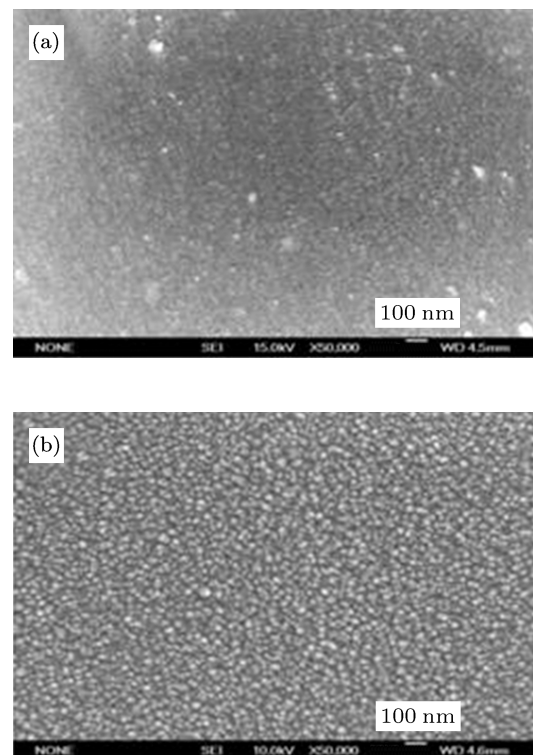


图 1 溅射 (a) 10 min 和 (b) 15 min 的 AZO 种子层的表面形貌图

从图 2(a) 和 (b) 中可以看出, 随着 $R_{\text{Ag}/\text{Zn}}$ 的增大, 所有 ZnO 纳米棒均呈现 (002) 择优取向的六角结构, 而与银相关的特征衍射峰很难分辨. 随着 $R_{\text{Ag}/\text{Zn}}$ 的增大, 10 min 的 AZO 种子层上生长的 $\text{ZnO}:\text{Ag}$ 纳米棒 (002) 衍射峰的 2θ 较未掺杂的略微减小, 半高宽先从 0.082° 增大到 0.2844° 然后减小到 0.2007° . $R_{\text{Ag}/\text{Zn}} = 0.0\%$ 时, (002) 衍射峰的半高宽最小, 显示该条件下制备的 ZnO 纳米棒的质量和结晶最佳. 根据文献^[17], Ag 掺杂 ZnO 可能是 Ag^+ 插入 ZnO 晶格间隙中, 也可能是 Ag^+ 取代了 Zn^{2+} 离子. Ag^+ 取代 Zn^{2+} 会导致 2θ 增大. 图 2(a) 显示, 随着 $R_{\text{Ag}/\text{Zn}}$ 的增大, Ag^+ 向 ZnO 晶格间隙中的插入增强. 图 2(b) 显示, 15 min 的 AZO 种子层上生长的 $\text{ZnO}:\text{Ag}$ 纳米棒 (002) 衍射峰的 2θ 较未掺杂的显著增大, 半高宽随着 $R_{\text{Ag}/\text{Zn}}$ 的增大从 0.0818° 单调增加到 0.3011° , 显示掺银后, 纳米棒的质量和结晶会降低, Ag^+ 取代 Zn^{2+} 离子的过程会增强.

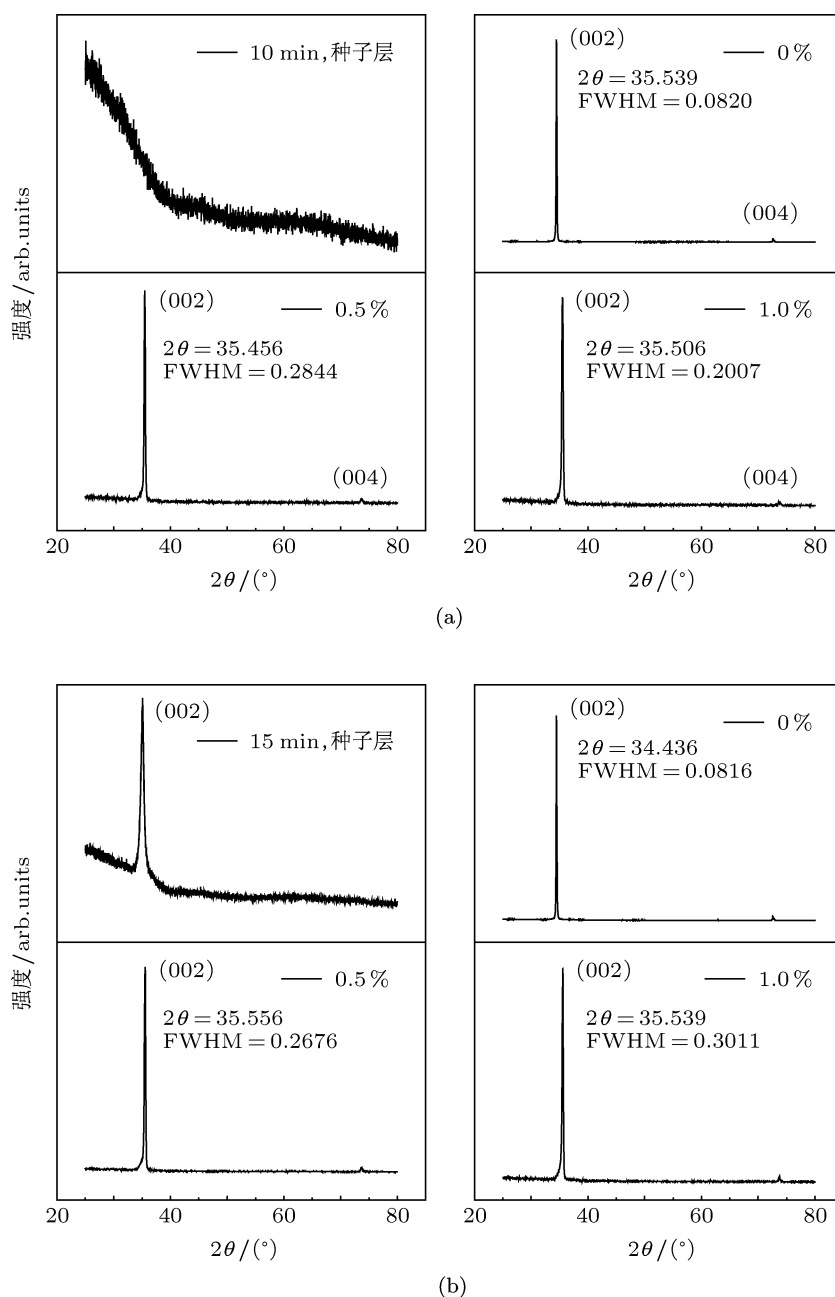


图2 溅射 (a) 10 min 和 (b) 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的 XRD 谱. 其中 XRD 谱中给出了 (002) 衍射峰的 2θ 和半高宽 FWHM 的值

为了进一步验证我们的实验结果, 我们对掺银前后的 ZnO 纳米棒进行了 EDS 测量. 图 3 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米种子层上生长的 ZnO 纳米棒的 EDS 谱, EDS 谱中出现 C, Ca, Mg, Si, Al 的特征峰, 其中 Ca, Mg, Si 元素来自于载玻片衬底, C 元素来源于 EDS 谱测量前在样品表面喷的碳, Al 元素来自于种子层. 同时在 0.5 keV 处出现了 O 元素的特征峰, 在 1.0 keV 处

出现 Zn 元素的特征峰^[18]. 值得注意的是, 图 3(b) 和 (d) 中在 3.0 keV 附近出现了 Ag 微弱的特征峰, 暗示在生长过程中有微量的银掺杂.

表 1 为溅射 10 min 和 15 min AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒中 O, Zn, Ag 的元素相对含量. 从表中可以看出, 由于溅射时间不同, 在不同 AZO 种子层上生长的纯 ZnO 纳米棒的 O, Zn 元素的相对质量百分数不同, 尤其是在 10 min AZO 种子层上

生长的 ZnO 纳米棒明显富 Zn^{2+} . 当 $R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$ 时, 由于掺入的 Ag 含量极少, 导致在误差范围内 Ag 元素的相对质量百分数为 0%. 综合 XRD 和

EDS 的结果, 证实 Ag 已成功掺杂进 ZnO 纳米棒, 而图 2(a) 和 (b) 两图变化趋势的差异主要与种子层厚度导致的结晶度和颗粒大小不同有关.

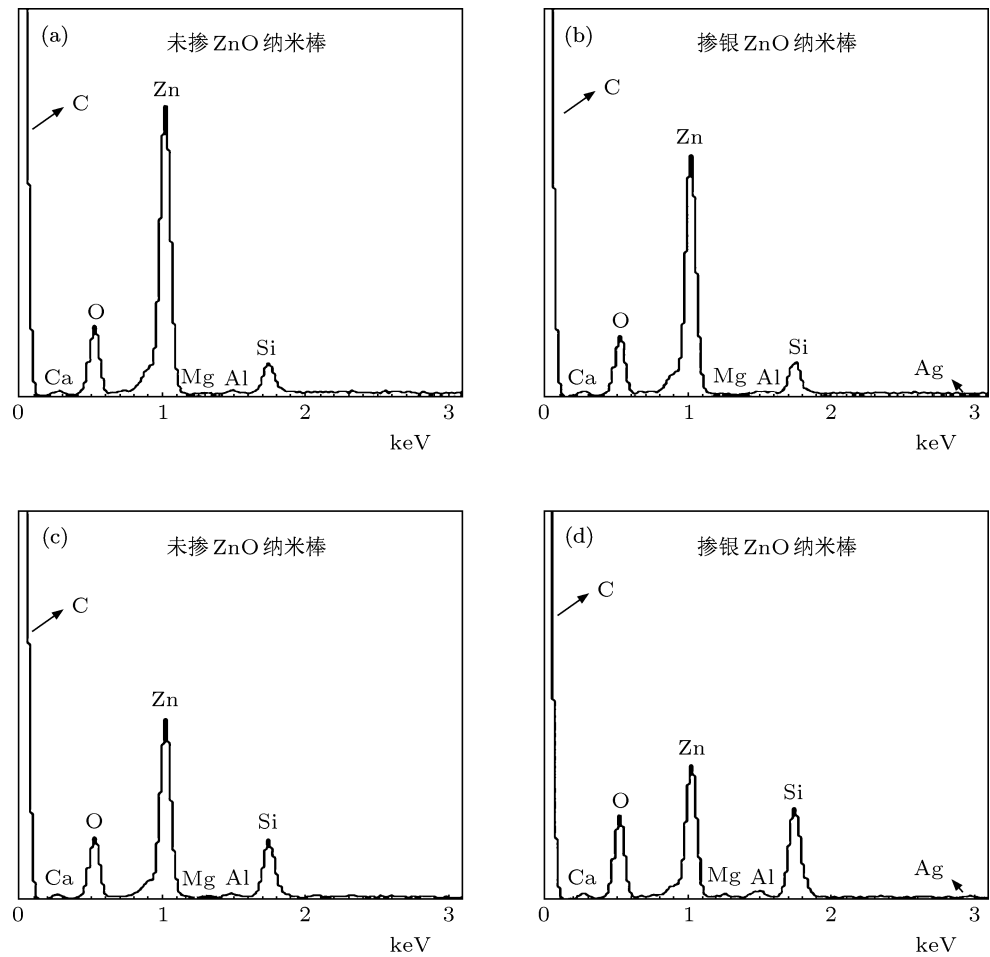


图3 溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒 EDS 谱 (a) 10 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 0\%$; (b) 10 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$; (c) 15 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 0\%$; (d) 15 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$

表 1 溅射 10 min 和 15 min AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒中 O, Zn, Ag 的元素相对含量

	10 min AZO 层上生长的 ZnO 纳米棒		15 min AZO 层上生长的 ZnO 纳米棒	
	$R_{\text{Ag/Zn}} = 0\%$	$R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$	$R_{\text{Ag/Zn}} = 0\%$	$R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$
O/%	22.5	22.9	26.9	33.1
Zn/%	64.1	61.3	51.5	38.3
Ag/%	0.0	0.0	0.0	0.0

对于 $\text{ZnO}(002)$ 晶面而言, 其面间距 $d_{(002)} = c/2$. 其中, 具有 (002) c 轴择优取向的 ZnO 标准晶格常数为 $a = 0.3351 \text{ nm}$, $b = 0.3351 \text{ nm}$, $c = 0.5226 \text{ nm}$. 不同种子层上制备的 ZnO 纳米棒掺 Ag 后导致 ZnO 晶格常数 c 发生变化, 此归结于掺杂产生的应力. 应用双轴应力模型^[19], ZnO (002) 方向的宏观

应力可表示为

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}} \varepsilon. \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{film}} - C_{\text{bulk}}}{C_{\text{bulk}}}, \quad (2)$$

式中 ε 为薄膜沿 c 轴的应变, C_{film} 和 C_{bulk} 分别

为 AZO 薄膜和本征 ZnO 薄膜沿 c 轴的晶格常数, C_{ij} 为单晶 ZnO 的弹性模量 [20]: $C_{11} = 208.8$ GPa, $C_{12} = 119.7$ GPa, $C_{13} = 104.2$ GPa, $C_{33} = 213.8$ GPa. 图 4 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的宏观应力谱. 很明显, 随着 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大, 拉应力明显向压应力转变. 溅射 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒应力绝对值随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大而增大, 而溅射 10 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒应力绝对值随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大先增大后减小.

图 5 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒表面形貌图. 溅射 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒 (图 5(d), (e), (f)) 明显比溅射 10 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒 (图 5(a), (b), (c)) 表面致密. 根据文献 [21], 纳米棒的形态强烈的依赖于 ZnO 种子层的厚度诱导的颗粒大小. 我们的结果和文献 [21] 报道的结果基本一致. 图 6 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸谱. 从图中看出, 在溅射 15 min 的种子层上生长的 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸随着 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大而略微增大, 而在溅射 10 min 的种子层上生长的 ZnO 纳米

棒的平均端面尺寸随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大而显著减小. 未掺杂 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸不同归结于不同种子层的颗粒大小的影响, 而掺杂 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的变化趋势不同, 可能归结于种子层颗粒大小和颗粒数密度不同导致掺入的 Ag^+ 的相对比例不同. 在溅射 10 min 的种子层上生长的 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸变化趋势和文献 [17] 中用微波制备的 Ag 掺杂 ZnO 能减小平均晶粒尺寸结论相同.

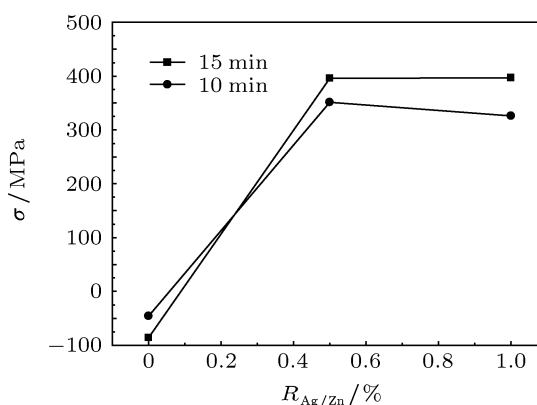


图 4 溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的宏观应力谱

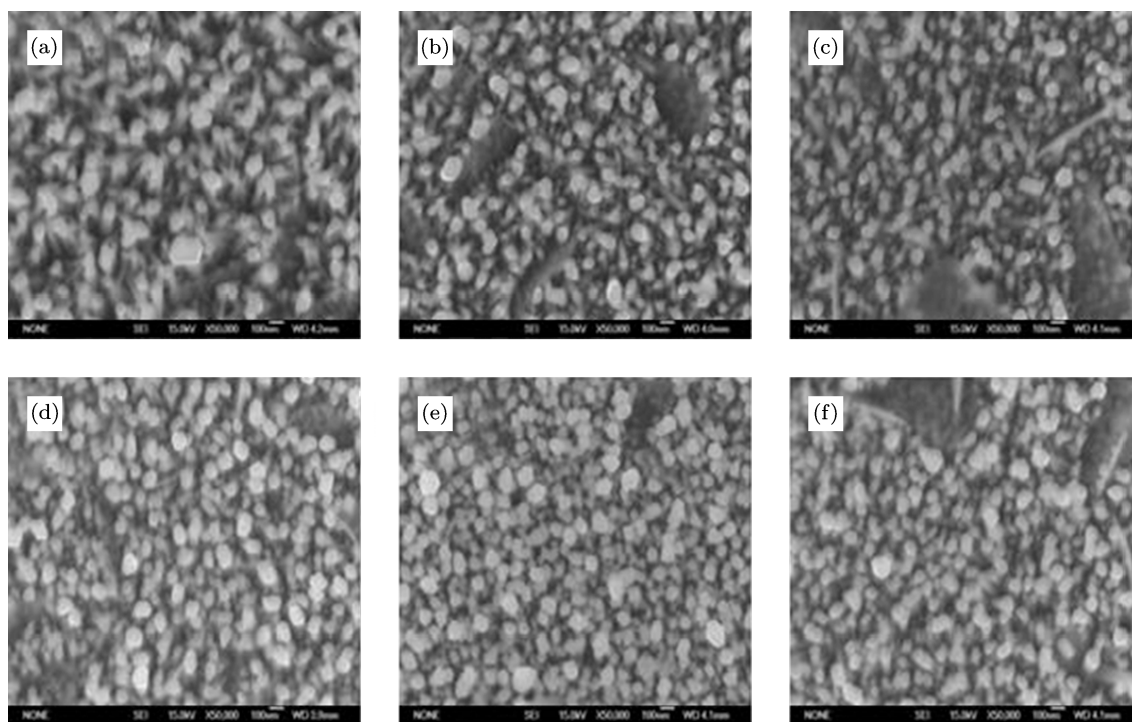


图 5 溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒表面形貌图 (a) 10 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 0\%$; (b) 10 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 0.5\%$; (c) 10 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$; (d) 15 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 0\%$; (e) 15 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 0.5\%$; (f) 15 min, $R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$

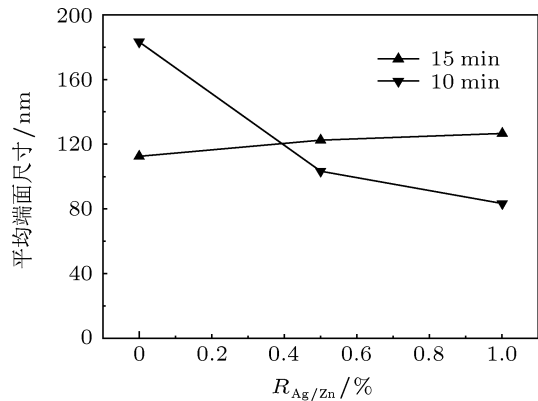


图6 溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上的 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸谱

3.2 光学特性

图 7 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的透射

谱. 很明显 ZnO 纳米棒的吸收边位于近紫外区, 且随着 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大, ZnO 纳米棒特别是溅射 10 min 的种子层生长的 ZnO 纳米棒的吸收边发生了红移. 表 2 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒可见光区的平均透射率. 从表 2 可以看出, 对于 AZO 种子层, 在可见光区的平均透射率都大于 85%, 特别是溅射 15 min 的 AZO 种子层平均透射率达到了 95.421%. 这一方面归结于种子层具有的 ZnO (002) 择优取向, 另一方面归结于小的种子层厚度. 对于 ZnO 纳米棒, 在溅射 10 min 的种子层上生长的 ZnO 纳米棒的平均透射率随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大而减小, 而在溅射 15 min 的种子层上生长的 ZnO 纳米棒的平均透射率随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增大而增大, 这变化趋势与图 6 中的平均端面尺寸的变化趋势一致. 这暗示 ZnO 纳米棒可见光区的透射率变化可能是由 Ag 掺杂诱导的平均端面尺寸变化导致的表面散射变化所致.

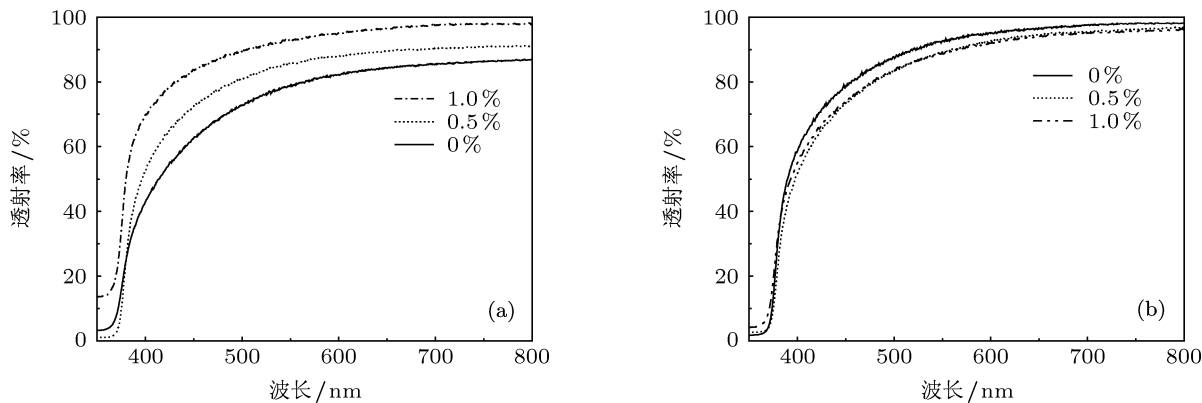


图 7 溅射 (a) 10 min 和 (b) 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的透射谱

表 2 溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒可见光区的平均透射率

	溅射 10 min 的种子层及其上	溅射 15 min 的种子层及其上的
	ZnO 纳米棒的平均透射率/%	ZnO 纳米棒的平均透射率/%
种子层	88.715	95.421
$R_{\text{Ag/Zn}} = 0\%$	90.015	76.464
$R_{\text{Ag/Zn}} = 0.5\%$	86.663	83.275
$R_{\text{Ag/Zn}} = 1.0\%$	86.659	91.421

图 8 为溅射 10 min 和 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒光致发光 (PL) 谱. 从图 8 可以看出, 对于纯 ZnO 纳米棒,

带边 PL 峰中心在 380 nm 附近, 这源于 ZnO 中自由激子的重组 [22]. 值得注意的是在可见光区可看到较宽的 PL 波包, 可能归结于是与点缺陷相关的辐

射发光 (如氧空位、种子层中 Al 杂质和纳米棒中的 Ag 杂质) 所致^[23] 具体机理还需要进一步研究在 560 nm 附近均出现的可见光发射和非常弱的带边发射, 这可能是由于 ZnO 中氧缺陷导致的黄光或绿光发射^[21]. 从图 8(a) 和 (b) 两图中可以看出, 在 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒在可见光区的发光峰强度明显高于在 10 min AZO 种子

层上、相同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的可见光区发光峰, 这可能是由于在 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的缺陷比在 10 min AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒较多的原因. 这与在 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的宏观应力和 FWHM 显著大于在 10 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒相对应.

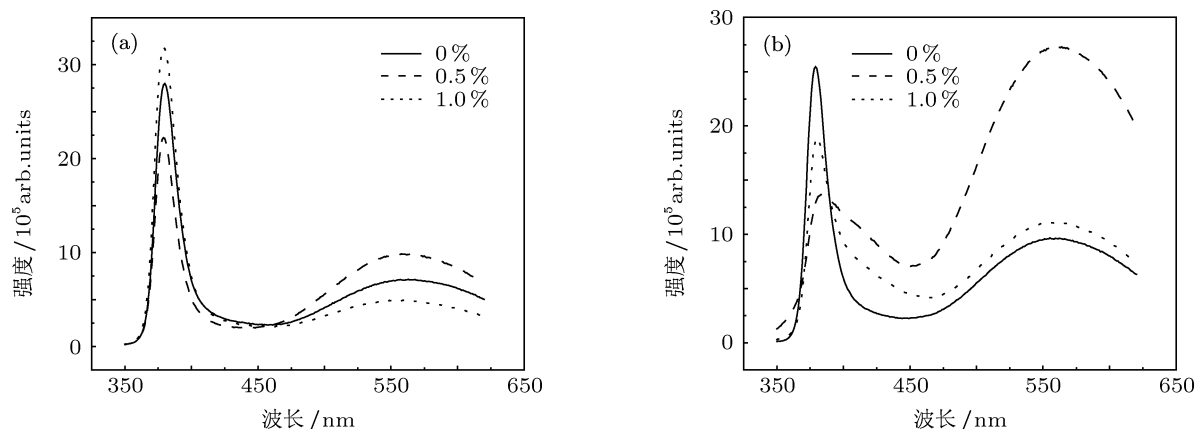


图 8 溅射 (a) 10 min 和 (b) 15 min 的 AZO 种子层上、不同 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 条件下生长的 ZnO 纳米棒的光致发光谱

4 结 论

本文用水热法在 AZO 种子层上成功制备了纯 ZnO 纳米棒和 ZnO:Ag 纳米棒, 并研究了 AZO 种子层和 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 对 ZnO 纳米棒微结构和光学性质的影响. 主要结果如下:

1. 随着 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的增加, ZnO:Ag 纳米棒的微结构和光学性质的变化归结于 Ag 掺杂导致纳米棒的端面尺寸变化的影响. 而银掺杂 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 的变化可能归结于种子层颗粒大小和颗粒数密度不同导致掺入的 Ag^+ 的相对比

例不同.

2. ZnO:Ag 纳米棒吸收边随 $R_{\text{Ag/Zn}}$ 增大而红移, 此与纳米棒的表面缺陷态有关. 而与点缺陷相关的可见光 PL 波包变宽是由于 Ag 掺杂产生的点缺陷增多. 点缺陷增多导致在 15 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒在可见光区的发射峰强度高于在 10 min 的 AZO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒.

3. 纯 ZnO 纳米棒的微结构与种子层厚度导致的结晶度和和颗粒大小有关.

- [1] Wang Y, Xu X L, Xie W Y, Wang Z B, Lv L, Zhao Y L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2582 (in Chinese) [王烨, 许小亮, 谢炜宇, 汪壮兵, 吕柳, 赵亚丽 2008 物理学报 **57** 2582]
- [2] Wang J W, Bian J M, Sun J C, Liang H W, Zhao J Z, Du G T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5212 (in Chinese) [王经纬, 边继明, 孙景昌, 梁红伟, 赵润泽, 杜国同 2008 物理学报 **57** 5212]
- [3] Kong J F, Dou Z M, Wang Z Q, Zhang B, Zhu W H, Zhou K X, Liu M Y, Zhu H, Zhou J F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 068101
- [4] Zhao S Q, Yang L M, Liu W W, Zhao K, Zhou Y L and Zhou Q L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087204
- [5] Li M K, Wang D Z, Ding Y W, Guo X Y, Ding S, Jin H 2007 *Mater.*

Sci. Eng. A **452-453** 417

- [6] Seo B I, Shaislamov U A, Ha M H, Kim S W, Kim H K, Yang B 2007 *Physica E* **37** 241
- [7] Yuan H T, Zhang Y, Gu J H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0646 (in Chinese) [袁洪涛, 张跃, 谷锦华 2004 物理学报 **53** 0646]
- [8] Cui J B, Daghlia C P, Gibson U J, Pu sche R, Geithner P, Ley L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 044315
- [9] Cao D, Jiang X D, Li D W, Sun J D 2010 *Materials Rev.* **24** 81 (in Chinese) [曹东, 蒋向东, 李大伟, 孙继伟 2010 材料导报 **24** 81]
- [10] Gao X Y, Lin Q G, Feng H L, Liu Y F, Lu J X 2009 *Thin Solid Films* **517** 4684

- [11] Gao X Y, Ma J M, Chen C, Zhao M K, Gu J H, Lu J X 2012 *J. Korean Phys. Soc.* **60** 807
- [12] Zhang J, Que W X, Jia Q Y, Ye X D, Ding Y C 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 10134
- [13] Tang B, Deng H, Shui Z W, Wei M, Chen J J, Hao X 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5176 (in Chinese) [唐斌, 邓宏, 税正伟, 韦敏, 陈金菊, 郝昕 2007 物理学报 **56** 5176]
- [14] Kim J Y, Cho J W, Kim S H 2011 *Mater. Lett.* **65** 1161
- [15] Song J, Lim S 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 596
- [16] Wei X Y, Qi K C, Lin Z L, Yuan H M, Wang X J, Zhang G H 2010 *Semiconductor Optoelectronics* **31** 570 (in Chinese) [韦新颖, 祁康成, 林祖伦, 袁红梅, 王小菊, 张国宏 2010 半导体光电 **31** 570]
- [17] Karunakaran C, Rajeswari V, Gomathisankar P 2011 *Solid State Sci.* **13** 923
- [18] Wang B Q, Xia C H, Fu Q, Wang P W, Dan X D, Yu D P 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 1165 (in Chinese) [王百齐, 夏春辉, 富强, 王朋伟, 单旭东, 俞大鹏 2008 物理化学学报 **24** 1165]
- [19] Segmuller A, Murakami M, Rosenberg R 1988 *Analytical Techniques for Thin Films* (Boston: Academic Press) p143
- [20] Cebulla R, Wendi R, Ellmer K 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1087
- [21] Ji L W, Peng S M, Wu J S, Shih W S, Wu C Z, Tang I T 2009 *J. Phys. Chem. Solids* **70** 1359
- [22] Yang J H, Lang J H, Yang L L, Zhang Y J, Wang D D, Fan H G, Liu H L, Wang Y X, Gao M, Feng B 2008 *Appl. Surf. Sci.* **255** 2500
- [23] Yang J H, Lang J H, Yang L L, Zhang Y J, Wang D D, Fan H G, Liu H L, Wang Y X, Gao M 2008 *J. Alloys Compd* **450** 521

Investigation on the fabrication of Ag-doped ZnO nanorods by hydrothermal method*

Chen Xian-Mei Wang Xiao-Xia Gao Xiao-Yong[†] Zhao Xian-Wei
Liu Hong-Tao Zhang Sa

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 7 September 2012; revised manuscript received 29 September 2012)

Abstract

Ag-doped ZnO nanorods with different morphologies and optical properties are synthesized by hydrothermal method on the DC magnetron-sputtered Al-doped ZnO (AZO) seed layers. The influences of the molar ratio of Ag ions to Zn ions ($R_{\text{Ag/Zn}}$) and the AZO seed layer on the structural and optical properties of the Ag-doped ZnO nanorods are carefully studied by using X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, spectrophotometry, EDS spectrum, etc. The changes in the microstructure and optical property of Ag-doped ZnO nanorods are closely related to the change in the average head-face dimension induced by Ag doping as $R_{\text{Ag/Zn}}$ increases, owing to the different relative proportions of Ag ions doped in ZnO nanorods resulting from the different particle sizes and densities of the seed layers. The photoluminescence intensity in the visible region for the ZnO nanorods growing on the 15 min-sputtered AZO is stronger than that of the ZnO nanorods growing on the 10 min-sputtered AZO seed layer at the same $R_{\text{Ag/Zn}}$, which results from the increased defects in ZnO. More point defects caused by Ag doping are produced as $R_{\text{Ag/Zn}}$ increases, resulting in the broadening of PL envelope in the visible region. The microstructure of pure ZnO nanorod is related to the seed layer thickness-related degree of crystallinity and particle size.

Keywords: ZnO nanorods, hydrothermal method, Ag doping, DC magnetron sputtering

PACS: 61.72.uj, 07.85.-m, 74.62.Dh, 81.15.Cd

DOI: 10.7498/aps.62.056104

* Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60807001), the Foundation of Henan Educational Committee (Grant No. 2010A140017), the Foundation of Young Key Teachers from University of Henan Province (Grant No. 2011GGJS-008), and the Graduate Innovation of Zhengzhou University (Grant No. 11L10102).

[†] Corresponding author. E-mail: xygao@zzu.edu.cn