

一步水热法在 Al 掺杂 ZnO 纳米盘上可控自组装合成 ZnO 纳米棒阵列*

刘佳 徐玲玲[†] 张海霖 吕威 朱琳 高红 张喜田[‡]

(哈尔滨师范大学, 物理与电子工程学院, 物理系, 黑龙江省低维体系与介观物理重点实验室, 哈尔滨 150025)

(2011 年 4 月 13 日收到; 2011 年 5 月 20 日收到修改稿)

通过简单的水热合成路线, 在没有模板、表面活性剂的作用和未处理的基底上合成出铝掺杂 ZnO 纳米盘, 并以纳米盘为基底自组装合成了 ZnO 纳米棒阵列. 扫描电镜 (SEM) 观察到铝掺杂 ZnO 纳米盘的厚度为 200 nm, 纳米盘的尺寸约为 2 μm ; 纳米棒的直径约为 150 nm, 长约 1.5 μm . 通过不同生长阶段的形貌变化探讨了 ZnO 纳米结构的形成机理, 表明自组装过程存在两个成核阶段. 另外, 研究了铝离子掺杂对样品光致发光性质的影响.

关键词: ZnO 复合纳米结构, 自组装, 光致发光, 水热法

PACS: 78.30.Fs, 81.16.Dn, 78.55.-m, 81.16.Be

1 引言

ZnO 是直接带隙半导体材料, 激子束缚能高 (60 meV). 在室温下, 已经实现了 ZnO 纳米棒阵列的激光发射^[1,2]. 如果将 ZnO 纳米棒阵列可控组装在二维纳米盘上, 这对光波导和定向发射激光媒介中的纳米器件的集成来说很有意义. 有文献报道, 利用气相沉积法可以在基底上合成出于基底垂直高度有序的 ZnO 纳米棒阵列^[1,2]. 另外, 利用水热法也可以在以锌片为基底合成出 ZnO 纳米棒阵列^[3-5].

粒子在纳米量级内进行自组装配构成纳米结构, 会表现出很多有趣的性质, 在纳米器件中有广泛的潜在应用^[6], 因此也吸引了研究者的注意. 研究者们用很多方法在所需要的框架内组装模块, 把纳米粒子组装在一维或二维的阵列里或者三维的垛状框架中^[7-10]. 但是纳米粒子的小尺寸分布和高度分散是组装的先决条件, 这也导致粒子在纳米

量级内进行自组装配是极其困难的. 因此, 采用多步成核生长的过程构建 ZnO 复合纳米结构是可行性高的合成手段. 成核过程既能发生在溶液中, 也可以发生在固体基底的表面上. 如果成核和基底表面相互作用的界面能较低时, 则异相成核会很容易发生^[11]. 所以较低的表面能对于异相成核来说非常重要. 在纳米结构的制备研究中, 一维和二维纳米结构单元组装成复杂的二维和三维有序复合结构是极具挑战性的研究领域^[12,13]. 本文采用以一步水热法, 在较低的温度下和较短的时间内, 将一维的纳米棒阵列自组装在二维的纳米盘上, 同时也证明了在水热过程中界面可控成核的重要性.

2 实验过程

利用水热法制备 ZnO 自组装复合结构. 用三个反应釜进行试验, 在三个反应釜中加入相同的前驱液. 取 0.1 mol/L 六甲基四胺 (HMT) 溶

* 国家自然科学基金 (批准号:51102069, 11074060), 黑龙江省科技厅攻关计划 (批准号:GZ09A203) 和哈尔滨市创新基金 (批准号:2010RFQXG034) 资助的课题.

[†] E-mail: xulingling_hit@163.com

[‡] E-mail: xtzhangzhang@hotmail.com

液 15 mL 加入 50 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 向其中分别加入 0.1 mol/L 硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) 溶液 1 mL 和 0.1 mol/L 硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 溶液 0.2 mL. 向混合溶液中加入 20 mL 去离子水后连续搅拌 5 min. 将清洗过的 Zn 片 (1 cm \times 2 cm) 水平放入溶液中, 并将反应釜密封. 将反应釜放入温度为 90 $^\circ\text{C}$ 的烘箱, 并持续加热 2 h, 然后再冷却至室温后, 在室温分别保持 0 h 后清洗得到样品①、保持 4 h 后清洗得到样品②、保持 8 h 后清洗得到样品③. 为了考察硝酸铟 ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$) 对样品形貌的影响制备了④号样品, 除了没有向前驱液中添加 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液其余同合成样品③的实验过程一致. 将四个样品用去离子水反复清洗, 直至表面没有残留物后进行表征. 试验中 Zn 片依次经过稀盐酸、去离子水超声清洗.

利用场发射扫描电镜 (FESEM, S-4800, Hitachi) 观测样品形貌, FESEM 所配备的 X 射线电子能谱仪 (EDX) 测定样品成分. 利用法国 J-Y HR800 微区拉曼系统来研究样品的光致发光 (PL) 性质. 光致发光采用 He-Cd 激光器 325 nm 为激光光源, 针孔内径可调, 物镜放大倍数为 40 倍, PL 谱采用背散射

实验装置.

3 实验结果与分析

3.1 形貌和结构分析

我们采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察三个样品的形貌. 图 1 (a) 和 (b) 分别给出了在锌基底上制备的自组装 ZnO 纳米结构整体和放大的 SEM 图 (样品③), 从图 1 (a) 可以看出, 每个纳米盘上都长着整齐的纳米棒阵列. 图 1 (b) 可以看出, ZnO 纳米棒阵列沿 [0001] 方向生长, 纳米棒的直径约为 150 nm, 长约 2 μm . 为了研究样品③的形貌演变过程, 我们在实验中途取样获得样品①和样品②. 图 1 (c) 是样品①的形貌, 图中显示的是 ZnO 复合纳米结构未进行组装之前作为基底的 ZnO 纳米盘, 六角形纳米盘的厚度约为 200 nm, 纳米盘的尺寸约为 2 μm . 图 1 (d) 是样品②的形貌, 图中显示的是以纳米盘为基底发生了第二次成核, 每个成核点均匀的散布在纳米盘的表面, ZnO 纳米棒阵列基于这些成核点生长形成.

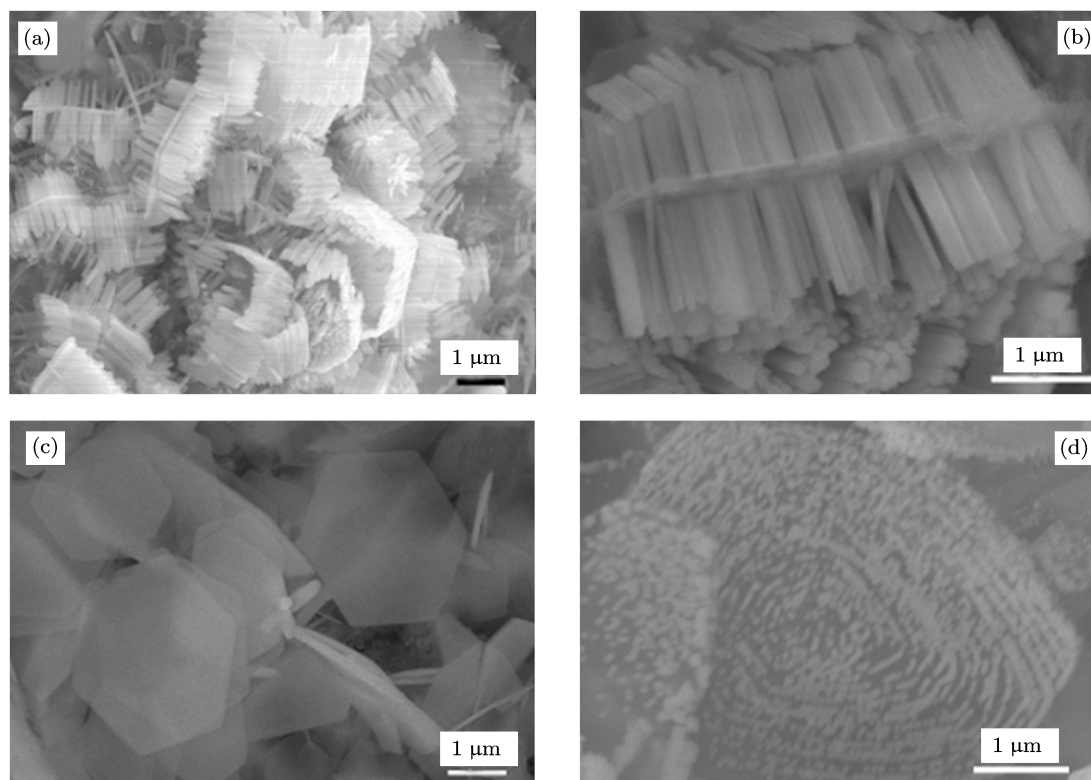


图 1 (a) 自组装 ZnO 纳米结构整体形貌的 SEM 图; (b) ZnO 纳米结构放大的 SEM 图 (样品③); (c) 第一次成核后形成 ZnO 纳米盘 (样品①); (d) 以纳米盘为基底第二次成核后的 SEM 图 (样品②)

图 2 给出了对自组装 ZnO 纳米结构的 EDX 分析结果. 图 2(a) 为作为基底纳米盘的 EDX 图谱, 从图中可以得出, 我们得到的自组装 ZnO 复合纳米结构作为基底的纳米盘为 Al 掺杂的 ZnO, Al 的掺杂量为 6.4%. 图 2(b) 为纳米盘上 ZnO 纳米棒阵列的 EDX 图谱. ZnO 纳米棒阵列只包含 Zn 和 O 两种元素并没有其他元素, 这表明自组装 ZnO 复合纳米结构是以 Al 掺杂的 ZnO 纳米盘为基底生长出的 ZnO 纳米棒阵列.

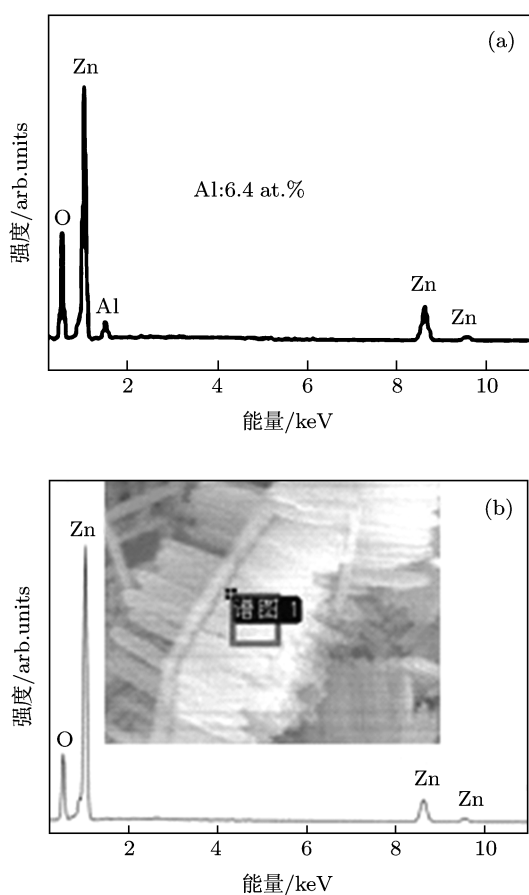


图 2 (a) 作为基底 ZnO 纳米盘的 EDX 图; (b) 纳米盘上 ZnO 纳米棒阵列的 EDX 图

3.2 自组装过程

3.2.1 第一个阶段成核 Al 掺杂 ZnO 纳米盘的形成

在反应液中, 随着温度的升高溶液中的 HMT 会水解出 NH_3 , NH_3 和 H_2O 进一步形成 NH_4^+ 和 OH^- 离子, 与此同时 Zn 源被氧化成 Zn^{2+} , 其中 Zn^{2+} 与 OH^- 形成生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 通过生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 相互作用在锌源的表面上首先

成核, 形成了 ZnO 六角核 (如图 3 I 成核). 由于溶液中存在大量 Al^{3+} , Al^{3+} 可以和过量的 OH^- 形成 AlO_2^- 并产生钝化作用, 促使六角核在生长过程中逐渐形成 Al 掺杂的 ZnO 六角形纳米盘^[14], 如图 1(c) 所示, 实验表明 Al^{3+} 的存在对 ZnO 纳米盘的形成具有重要作用.

3.2.2 第二个阶段成核 ZnO 纳米棒阵列的形成

随着 Al 掺杂 ZnO 纳米盘的形成, 溶液中 Al^{3+} 的量也逐渐减少, 导致 Al^{3+} 的钝化作用也会减弱^[14]. 由于 ZnO 是极性晶体, 极易形成一维纳米结构^[3,15,16]. 溶液中 Al^{3+} 量的进一步降低, 钝化作用会消失, 这时溶液中存在的大量生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 会逐渐形成棒状的纳米结构. 为了在 Al 掺杂 ZnO 纳米盘上长出 ZnO 纳米棒阵列, 我们选择在反应釜冷却至室温并保持恒温 8 h 后, 清洗样品并对其表征. 由于样品长时间在反应液中浸泡, 纳米盘的表面会被反应液中存在多余的 OH^- 对其表面造成轻微的腐蚀进而产生缺陷点. 因此, 第二次成核应该在这些缺陷点上诱导产生^[17]. 由于溶液中也添加了 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, 所以我们相信一方面是由于表面腐蚀而产生缺陷

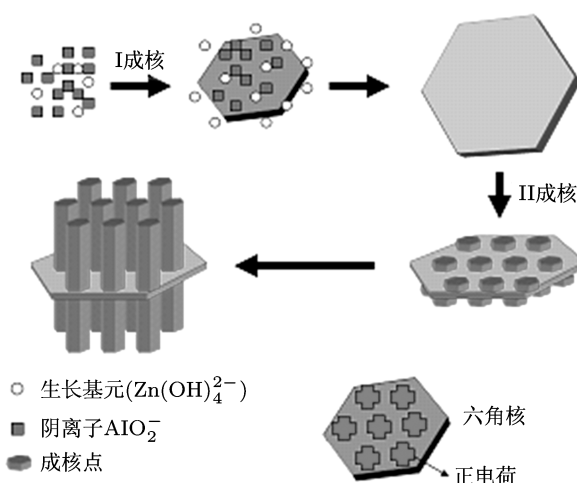


图 3 自组装形成 ZnO 纳米结构的生长机理图

点, 另一方面 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 可能作为添加剂, 通过减少纳米盘两个极性面的活化能, 在 ZnO 纳米盘的极性面缺陷点上引入二次成核点, 如图 1(d) 所示, 这就是第二次成核 (如图 3II 成核). 但是以下两种情况

我们合成样品的形貌不是自组装 ZnO 复合结构而是六角盘状结构, 一种是样品①的形貌; 另一种是样品④的形貌 (见获得样品①, ④的实验过程). 其中样品④的形貌与样品①的形貌几乎一致, 都是六角形盘状结构, 这也表明反应时间和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 的作用对形成自组装复合结构至关重要. 因此, 纳米盘极性面经过一段时间会受到轻微腐蚀; $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 能减少极性面的活化能是导致在 ZnO 纳米盘上自组装形成 ZnO 纳米棒阵列的重要因素. 整个生长过程如图 3 所示.

3.3 光致发光性能的研究

在室温下, 用 He-Cd 激光器 325 nm 激光激发样品研究光致发光特性. 图 4 是自组装 ZnO 纳米结构的 PL 光谱. 位于 385 nm 的发光峰是由于自由激子复合引起的 [18–21]. 据文献报道 ZnO 紫外发射峰一般在 380 nm 左右, 我们样品的紫外发射峰发生了明显的红移, 分析原因主要由于 Al 的掺杂引起. 另外, 根据 EDX 谱显示 Al 的掺杂量为 6.4%, 掺杂量较高. 当半导体 ZnO 中引入 Al 作为掺杂剂, 且掺杂量不大时, 载流子浓度提高, 导致费米能级进入导带, 使带隙变宽, 紫外峰会发生蓝移 [14]. 随着 Al 掺杂量的增加形成重掺杂, 出现导带重整化, 引起紫外峰发生红移 [22], 如图 4. 因此紫外发光峰峰位变化应与 Al 掺杂引起带隙的变化相关.

另外, 在可见范围内的发光峰可以拟合出两个发射峰. 如图 4 中细线所示, 一个位于 541 nm 处的绿光发射, 另一个位于 597 nm 弱黄光发射. 541 nm 的绿光发射与本征缺陷位于禁带中的局域态有关,

可能是导带底到氧错位缺陷能级的跃迁导致 [23]. 对于 597 nm 的弱黄光发射, 我们认为可能源于 Al 替代 Zn 原子形成的杂质能级. 在掺入 Al 杂质后, Al 替代 Zn 原子形成的杂质能级到价带的跃迁概率低于导带底到氧错位缺陷能级的跃迁概率导致黄峰强度小于绿峰强度.

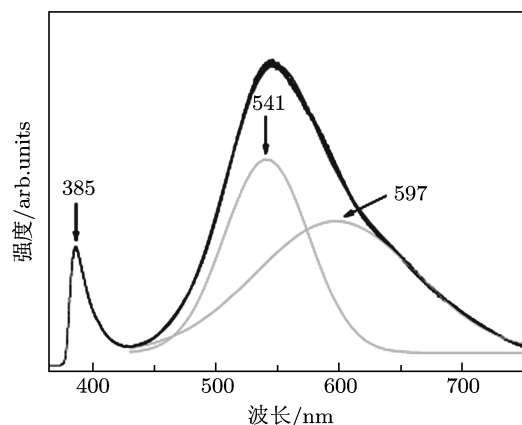


图 4 自组装形成 ZnO 纳米结构的 PL 光谱

4 结论

本文通过一步简单的水热方法合成出了 ZnO 复杂纳米结构, 通过两次成核过程来研究 ZnO 复合纳米结构的自组装过程. 由于重掺杂 Al, 室温下的 PL 光谱表明紫外发射峰发生红移. 对可见发光峰的分峰拟合, 绿光发射与本征缺陷位于禁带中的局域态有关, 可能是导带底到氧错位缺陷能级的跃迁导致; 弱黄光发射, 我们认为可能源于 Al 替代 Zn 原子形成的杂质能级.

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P D 2001 *Science* **292** 1897
- [2] Govender K, Boyle D S, O'Brien P, Binks D, West D, Coleman D 2002 *Adv. Mater.* **14** 1221
- [3] Jiao Y, Zhu H J, Wang X F, Shi L, Liu Y, Liu L M, Li Q 2010 *Cryst. Eng. Comm.* **12** 94
- [4] Huang J Z, Li S S, Feng X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5839 (in Chinese) [黄金昭, 李世帅, 冯秀鹏 2010 物理学报 **59** 5839]
- [5] Wang Y, Xu X L, Xie W Y, Wang Z B, Lv L, Zhao Y L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2537 (in Chinese) [王焯, 许小亮, 谢炜宇, 汪壮兵, 吕柳, 赵亚丽 2008 物理学报 **57** 2537]
- [6] Jiang W, Gao H, Xu L L, Ma J N, Zhang E, Wei P Lin J Q 2011

Chin. Phys. B **20** 037307

- [7] Shevchenko E V, Talapin D V, Murray C B, O'Brien S 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 3620
- [8] Alig ARG, Akbulut M, Golan Y, Israelachvili J 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 2127
- [9] Mai H X, Zhang Y W, Si R, Yan Z G, Sun L D, You L P, Yan C H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 6426
- [10] Kumai Y, Tsukada H, Akimoto Y, Sugimoto N, Seno Y, Fukuoka A, Ichikawa M, Inagaki S 2006 *Adv. Mater.* **18** 760
- [11] Zhang D F, Sun L D, Zhang J, Yan Z G, Yan C H 2008 *Crystal Growth & Design* **8** 3609
- [12] Liu B, Zeng H C 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 16744

- [13] Hou X F, Chen S Y, Zhang D Y, Guo X F, Ding W P, Chen Y 2006 *Langmuir*. **22** 1383
- [14] Liu J, Xu L L, Wei B, Lv W, Gao H, Zhang X T 2011 *Cryst. Eng. Comm.* **13** 1283
- [15] Wang M, Ye C H, Hua G M, Wang H X, Kong M G, Zhang L D 2006 *J. Cryst Growth*. **291** 334
- [16] Pei L Z, Zhao H S, Tan W, Yu H Y, Chen Y W, Fan C G, Zhang Q F 2010 *Physica E* **42** 1333
- [17] Sounart T L, Liu J, Voigt J A, Huo M, Spoerke E D, McKenzie B, 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 15786
- [18] Weissenberger D, Gerthsen D, Reiser A, Feneberg G M, Thonke K, Sauer R 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 132110
- [19] Park W I, Jun Y H, Jung S W, Yi G C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 964
- [20] Reynolds D C, Look D C, Jogai B, 1998 *Phys. Rev. B* **57** 12151
- [21] Zhang X T, Xiao Z Y, Zhang W L, Gao H, Wang Y X, Liu Y C, Zhang J Y, Yu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 0740 (in Chinese) [张喜田, 肖芝燕, 张伟力, 高红, 王玉玺, 刘益春, 张吉英, 许武 2003 物理学报 **52** 0740]
- [22] Deng R, Zhang X T 2008 *J. Lumin.* **128** 1442
- [23] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B, Liao G H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2208 (in Chinese) [林碧霞, 傅竹西, 贾云波, 廖桂红 2001 物理学报 **50** 2208]

One-step hydrothermal process for self-assembly of zinc oxide nanorods array on Al-doped ZnO nanoplate surface*

Liu Jia Xu Ling-Ling[†] Zhang Hai-Lin Lü Wei Zhu Lin Gao Hong
Zhang Xi-Tian[‡]

(Department of Physics, School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Heilongjiang Key Laboratory for Low-Dimensional System and Mesoscopic Physics, Harbin 150025, China)

(Received 13 April 2011; revised manuscript received 20 May 2011)

Abstract

Self-assembly ZnO nanorod array on Al-doped ZnO nanoplate surface is directly synthesized via a simple one-step hydrothermal approach, without using any template, surfactant or pretreated substrates. The morphology of the ZnO nanostructure observed by the scanning electron microscopy shows that the thickness and size of ZnO nanoplate are 200 nm and 2 μm , respectively. The diameter and the length of ZnO nanorods are respectively 150 nm and 1.5 μm . A possible growth mechanism is proposed for the selective growth of ZnO nanorods array on the nanoplate substrate, which contains two stage nucleation-growth processes. Finally, the influence of Al on the photoluminescence of the sample is been discussed.

Keywords: ZnO composite structure, self-assembly, photoluminescence, hydrothermal method

PACS: 78.30.Fs, 81.16.Dn, 78.55.-m, 81.16.Be

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos.51102069,11074060), the Foundation of Science and Technology Agency of Heilongjiang, China (Grant No.GZ09A203), and the Innovative Talents Fund of Harbin, China(Grant No.2010RFQXG034).

[†] E-mail: xulingling_hit@163.com

[‡] E-mail: xtzhazhang@hotmail.com