

文章编号: 1000-7032(2011) 03-0216-04

银修饰的 ZnO 纳米线的发光和光响应性质

郭 亮^{1,2}, 赵东旭^{1*}, 张振中¹, 李炳辉¹, 张吉英¹, 申德振¹

(1. 中国科学院 激发态物理重点实验室 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用不同浓度的银溶液对水热方法生长的 ZnO 纳米线进行了银修饰, 并对其形貌、光致发光和光响应特性进行了研究。实验结果表明, 随着修饰用银浓度的加大, 光致发光的强度减弱。对原生的和用浓度为 10 mmol/L 的银修饰的 ZnO 纳米线的光响应进行了测试和比较, 发现银修饰的 ZnO 纳米线在 380 nm 的响应度达 4.6 mA/W, 其值是未修饰的 ZnO 纳米线的 75 倍, 说明银修饰有效地提高了 ZnO 纳米线的光响应特性。

关 键 词: ZnO 纳米线; 银修饰; 光响应

中图分类号: O472.3; O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20113203.0216

1 引 言

近年来, 一维纳米材料成为研究的热点。在众多材料当中, 宽禁带半导体 ZnO 备受关注, 其禁带宽度达 3.37 eV, 具有高的激子束缚能(60 meV) 和很好的物理化学性质^[1-4]。ZnO 纳米结构具有丰富的形貌, 如纳米线、纳米环和纳米钉等^[5]。其中 ZnO 纳米线阵列具有比表面积大、电子传输性能优异和内部增益高等特点, 在发光^[6]、压电、光探测^[7] 和气体传感^[8] 等领域有广泛的应用。通过掺杂或者表面修饰等方法^[9-11], ZnO 纳米线的性能能够得到明显的改善。

现在采用表面修饰的方法使 ZnO 纳米线光响应增强^[12] 的报道较少, 机理也不是很明确。不同的修饰方法对 ZnO 纳米线光致发光性能的影响也不相同, 这与其修饰后的结构有明显的关联。本文通过旋涂的方法对水热生长的 ZnO 纳米线进行了银修饰, 研究了修饰后 ZnO 纳米线的光致发光和光响应等性质, 并对其可能的机理进行了讨论。

2 实 验

2.1 样品制备

实验中使用的试剂主要有乙酸锌、六次甲基

四胺、硝酸银、乙醇和聚乙烯吡咯烷酮(PVP) 等, 所有试剂均为分析纯。

ZnO 纳米线采用低温水热合成方法制备。过程如下: 首先, 将等摩尔比例的乙酸锌和六次甲基四胺溶解于去离子水中, 搅拌均匀, 配成浓度为 10 mmol/L 的溶液。然后, 将 15 mL 的反应溶液放入水热反应釜中, 再将长有 ZnO 籽晶(磁控溅射生长) 的蓝宝石衬底倒置放入其中。将反应釜放入烘箱中, 温度维持在 90 °C, 持续 12 h。反应釜冷却后取出蓝宝石衬底, 用去离子水冲洗, 置于空气中 60 °C 干燥。

将硝酸银放入乙醇中, 配制成银离子浓度分别为 2, 10, 50 mmol/L 的溶液。然后, 加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 强烈搅拌 15 min, PVP 的质量浓度为 40 mg/mL。把生长好的 ZnO 纳米线基片放在匀胶机上, 滴加上述硝酸银和 PVP 的混合乙醇溶液(下面简称银溶液), 设定匀胶机的转速为 3 000 r/min, 持续 30 s。将涂覆银溶液的 ZnO 纳米线基片放入管式炉中, 500 °C 下退火 1 h, 使硝酸银分解成银单质, 制成银修饰的 ZnO 纳米线。

2.2 样品表征与测试

样品的形貌和能谱是由 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM) 和高分辨透射电子显微镜

收稿日期: 2010-09-16; 修订日期: 2010-10-25

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX3. SYW. WOI) 资助

作者简介: 郭亮(1983 -), 男, 吉林长春人, 博士研究生, 主要从事 ZnO 纳米线器件的研究。

E-mail: guo_liang83@163.com, Tel: (0431) 86176322

*: 通讯联系人; E-mail: dxzhao2000@yahoo.com.cn, Tel: (0431) 86176312

(HRTEM)测得样品的发光光谱是由 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发源测得。光响应的测试,首先是在样品上压两个直径为 3 mm 的钼金属电极,电极间距为 3 mm,制作出的探测器的光谱响应是使用 150 W 的氙灯作为光源通过单色光谱仪分光,再用锁相放大器获取光-电信号。

3 结果与讨论

3.1 样品的形貌分析

图 1 给出了不同浓度银溶液修饰 ZnO 纳米线的扫描电子显微镜(SEM)照片。图 1(a)、(b)为 2 mmol/L 的银溶液修饰的 ZnO 纳米线,图 1(a)为大面积的照片,可以看出 ZnO 纳米线是大面积有序排列的,垂直于衬底生长;图 1(b)为大倍率的 SEM 照片,可以看出 ZnO 纳米线直径约为 60 nm,其六角柱结构不是很明显。对样品进行了能谱分析,结果显示只有 Zn、O、Ag、Al 元素存在,Al 来自于蓝宝石衬底,Ag 元素则是存在于 ZnO 纳米线表面的包裹层中。图 1(c)为浓度为 10 mmol/L 的银溶液修饰的 ZnO 纳米线,在表面聚集了少许的颗粒。图 1(d)为浓度为 50 mmol/L 的银溶液修饰的 ZnO 纳米线,插图为低倍率的 SEM 图,从图中可以看出在 ZnO 纳米线阵列的表面出现了直径约为 1 μm 的银的团簇。

图 2 为 10 mmol/L 银修饰的 ZnO 纳米线的

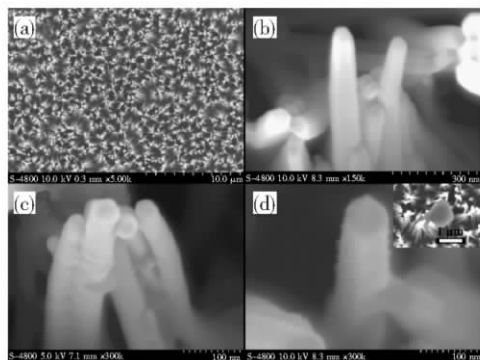


图 1 银修饰 ZnO 纳米线的 SEM 图像。(a)、(b)浓度为 2 mmol/L 的银溶液修饰的 ZnO 纳米线;(c)浓度为 10 mmol/L 的银溶液修饰的 ZnO 纳米线;(d)浓度为 50 mmol/L 的银溶液修饰的 ZnO 纳米线,右上角插图为 ZnO 纳米线表面形成的银颗粒。

Fig. 1 SEM images of Ag-modified ZnO nanowire. (a), (b) 2 mmol/L Ag solution; (c) 10 mmol/L Ag solution; (d) 50 mmol/L Ag solution, the insert figure is Ag grain form on the surface of the ZnO nanowires.

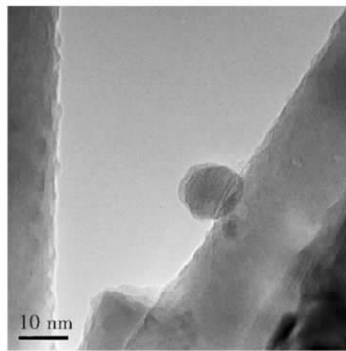


图 2 10 mmol/L 银溶液修饰的 ZnO 纳米线的 HRTEM 图像

Fig. 2 HRTEM image of 10 mmol/L Ag solution modified ZnO nanowire

HRTEM 图像,从图中可以看出,左侧的 ZnO 纳米线的表面不光滑。由于样品在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下退火处理了 1 h,硝酸银受热分解,生成银和氮氧化合物,如果有中间产物 Ag_2O 在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时也会分解成单质银和氧气,所以不光滑表面最终应该为银的包裹层,同时在图中右侧的 ZnO 纳米线表面的直径约为 10 nm 的颗粒也应该是银颗粒。

3.2 光致发光光谱分析

图 3 为不同浓度银溶液修饰的 ZnO 纳米线的光致发光光谱,原生(As-grown) ZnO 纳米线用来作对比。可以看出,随着银浓度的加大, ZnO 纳米线的光致发光强度逐渐减弱。这可能是由于银修饰的 ZnO 纳米线的光反射加强,使得发光强度减弱;同时银与 ZnO 纳米线接触,使纳米线表面形成缺陷,缺陷密度的增加使表面复合增强,在同样的光激发密度下,光生电子-空穴对的复合减弱,导致光致发光强度减弱。

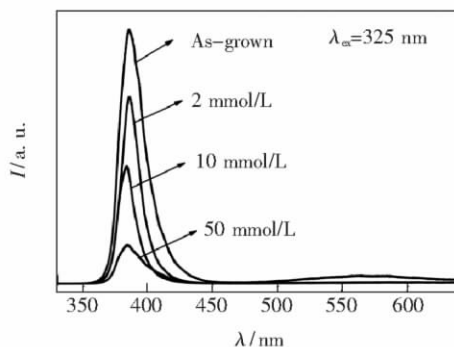


图 3 不同银浓度修饰的 ZnO 纳米线的光致发光光谱
Fig. 3 Photoluminescence spectra of ZnO nanowire modified by different concentration Ag solution

3.3 光谱响应分析

图 4 是浓度为 10 mmol/L 的银修饰 ZnO 纳米线与原生的 ZnO 纳米线比较的光响应谱线。图中的插图探测器的示意图。在 5 V 偏压下,银修饰的 ZnO 纳米线在 380 nm 的响应峰值为 4.6 mA/W,紫外可见抑制比为 2 个数量级。图中显示的原生的 ZnO 纳米线的响应度放大了 10 倍,其在 5 V 偏压下 380 nm 的实际响应峰值为 0.06 mA/W。可见银修饰的 ZnO 纳米线的响应度提高

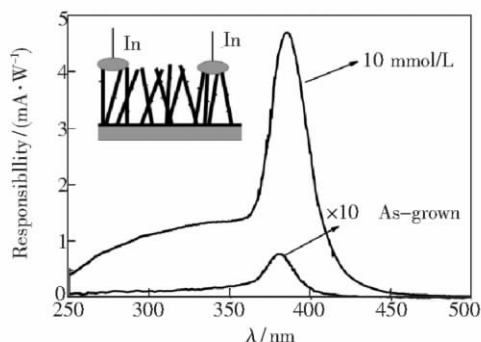


图 4 10 mmol/L 的银溶液修饰和原生的 ZnO 纳米线的光响应光谱

Fig. 4 Photoresponse spectra of 10 mmol/L Ag solution modified ZnO nanowire and as-grown ZnO nanowire

了 75 倍多。我们认为这是由于银包裹 ZnO 纳米线,与之形成了肖特基接触,在表面形成了空间电荷区。当紫外光(能量大于其禁带宽度)照射时,在 ZnO 纳米线内产生电子-空穴对,光生空穴向表面扩散,使得表面的与银形成的空间电荷区变薄,纳米线的导电通道变宽,而光生电子参与导电,增加了光电流。另一方面,肖特基势垒能够加快光生电子-空穴对的分离速度,提高光电流。所以,相对于原生 ZnO 纳米线,银修饰 ZnO 纳米线的光电流增加,在光辐照强度不变的情况下,响应度得到了增强。

4 结 论

用简单的化学方法,采用不同浓度的银溶液在 ZnO 纳米线上进行了银修饰。在低浓度时,银在 ZnO 纳米线的表面形成包覆;随着浓度的加大,ZnO 纳米线的表面会形成银颗粒,光致发光强度也随之减弱。银修饰的 ZnO 纳米线探测器在 380 nm 的响应度达到了 4.6 mA/W,是原生 ZnO 纳米线的 75 倍,同时紫外可见抑制比为 2 个数量级,说明银修饰方法使光响应度得到了有效的提高。

参 考 文 献:

- [1] Jiao Bojie, Zhang Zhenzhong, Lv Youming, et al. p-n ZnO light-emitting diode fabricated on a-sapphire substrate [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(4): 542-544 (in Chinese).
- [2] Gao Shuxia, Wang Deyi. Influence of annealing temperature on structure and optical properties of Na-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(1): 81-85 (in Chinese).
- [3] Ning Dan, Liu Chengyou. Structural and optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(4): 559-561 (in Chinese).
- [4] Zhao Yanmin, Zhang Jiying, Shan Congxin, et al. A back-illuminated Au/ZnO/Al Schottky UV photodetector [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, **31**(4): 527-530 (in Chinese).
- [5] Wang Z L. Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides from materials to nanodevices [J]. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(5): 432-436.
- [6] Konenkamp R, Word R C, Schlegel C. Vertical nanowire light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(24): 6004-6006.
- [7] Ahn S E, Lee J S, Kim H, et al. Photoresponse of sol-gel-synthesized ZnO nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**(24): 5022-5024.
- [8] Li Q H, Liang Y X, Wan Q, et al. Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(26): 6389-6391.
- [9] Chen T, Xing G Z, Zhang Z, et al. Tailoring the photoluminescence of ZnO nanowires using Au nanoparticles [J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(43): 435711-1-5.
- [10] Liu Bao, Wu Youshi, Wu Lili, et al. Hydrothermal preparation and optical properties of Sn-doped ZnO nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3): 532-536 (in Chinese).
- [11] Tien L C, Sadik P W, Norton D P, et al. Hydrogen sensing at room temperature with Pt-coated ZnO thin films and nano-

rods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(22): 222106-1-3.

- [12] Lin D D, Wu H, Zhang W, *et al.* Enhanced UV photoresponse from heterostructured Ag-ZnO nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(11): 112104-1-3.

Photoluminescence and Photoresponse Property of Ag Modified ZnO Nanowire

GUO Liang^{1,2}, ZHAO Dong-xu¹, ZHANG Zhen-zhong¹,

LI Bing-hui¹, ZHANG Ji-ying¹, SHEN De-zhen¹

(1. Key Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The ZnO nanowires grown via hydrothermal method were modified by Ag with different concentration in solution. The morphology, photoluminescence property, photoresponse of the ZnO nanowire were studied. The results exhibited that the intensity of photoluminescence decreases with the increased Ag concentration. The photoresponses of as-grown and modified by Ag of 10 mmol/L nanowires were tested and compared. The responsivity of Ag modified ZnO nanowire was 4.6 mA/W at 380 nm. This value was 75 times larger than that of the as-grown one. The results indicated that photoresponse property of ZnO nanowires can be effectively improved by Ag modifying.

Key words: ZnO nanowire; Ag modified; photoresponse

CLC number: O472.3; O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855

Document code: A

DOI: 10.3788/fgxb20113203.0216