

Effect of Dopant Concentration on Structure and Photoluminescence of ZnO:Ag Nanorods

Qi Liu, Yuxin Wang*, Ziwei Liu, Jingchang Sun, Wei Zhang, Miaomiao Chen

School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Email: 13942034902@163.com, `yuxinwang178@sina.com

Received: Mar. 12th, 2016; accepted: Mar. 26th, 2016; published: Mar. 29th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

ZnO:Ag nanorods were deposited on AZO seed layer by the hydrothermal method in different proportions of Ag doping. The structural, surface morphological and optical properties of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and photoluminescence (PL) spectrum. Experimental results show that the lattice constants of ZnO:Ag nanorods increase first then decrease with the rising of Ag doping concentration. And all of the NBE-peaks show blue-shift. The sample deposited at Zn:Ag = 1:0.03 has the highest NBE-peak with apparent blue-shift and a higher deep-level emission peak. So in a certain range, the NBE-peaks of ZnO:Ag nanorods increase obviously with the rising of Ag doping concentration.

Keywords

ZnO Nanorods, Hydrothermal Method, Ag Doping, Photoluminescence

掺杂浓度对ZnO:Ag纳米棒结构和光致发光性能的影响

刘 奇, 王玉新*, 刘子伟, 孙景昌, 张 巍, 陈苗苗

辽宁师范大学物理与电子技术学院, 辽宁 大连

*通讯作者。

Email: 13942034902@163.com, yuxinwang178@sina.com

收稿日期: 2016年3月12日; 录用日期: 2016年3月26日; 发布日期: 2016年3月29日

摘要

本文利用水热生长法在掺铝氧化锌(AZO)种子层上以Ag掺杂制备出ZnO:Ag纳米棒, 采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和光致发光谱(PL)对所制备样品的晶体结构、表面形貌以及光致发光性能进行了分析。结果表明, 随着Ag掺杂比例的增加, ZnO:Ag纳米棒的晶格常数先增大后减小。近紫外发光峰都发生蓝移, 在Zn:Ag = 1:0.03时, 近紫外发光峰的强度最强, 不但出现了明显的“蓝移”, 而且Ag离子的掺入也使深能级发光加强。经分析得出在一定的范围内, 随着Ag掺杂比例增加, ZnO:Ag纳米棒的近紫外光的强度有明显的增强。

关键词

ZnO纳米棒, 水热法, Ag掺杂, 光致发光谱

1. 引言

ZnO 作为宽禁带半导体材料无论是在带隙方面, 还是在激子束缚能上与其他材料相比具有良好的性能, 并且属于 n 型的直接带隙的半导体[1] [2]。在没有发现 ZnO 具有紫外发光特性之前 ZnSe 及 GaN 一直作为这一特性的专有半导体材料, 因此将 ZnO 作为短波长的半导体材料成为了新的研究热点[3]-[5]。因为 Zn 原料较为丰富且具有成本较低、无毒性、掺杂容易以及制备方法较为成熟等一系列优点[6] [7], 所以 ZnO 有很大的发展空间和研究意义[8]-[11]。

目前 ZnO 纳米棒的制备方法主要有: 水热法[12]、热蒸发法[13]、金属有机化学气相沉积法[14]、模板法[15]等。其中后几种方法工艺技术较为复杂, 成本造价较高且具有一定的危险性。而水热法不仅有以上制备方法的优点, 而且还具有操作简单、制备成本较低、反应条件温和等特点。相关研究表明, 利用水热法制备 ZnO 纳米棒时掺入适当 Ag 离子后将会获得 p 型的 ZnO 纳米棒, 并且广泛应用在太阳能电池、气敏传感器、压电器件等设备上, 更有望应用于染料敏化太阳能电池上[16], 因此被广泛研究。

而在制备 ZnO 纳米棒时, 种子层的质量对其性能也至关重要。掺铝氧化锌(AZO)种子层能够起到缓冲作用促使纳米棒与衬底具有良好的晶格匹配, 同时也起到导向作用使纳米棒垂直衬底生长[17]。陈先梅等采用 AZO 种子层制备了 Ag 掺杂 ZnO (ZnO:Ag)纳米棒, 并重点研究了纳米棒微结构和光学性质与 Ag 掺杂诱导纳米棒端面尺寸的变化关系, 但其并没有深入研究 ZnO:Ag 纳米棒的光致发光性能[17]-[21]。因此本文采用水热法在 AZO 种子层上生长 ZnO:Ag 纳米棒, 研究了不同 Ag 掺杂比例对 ZnO:Ag 纳米棒在晶体结构、表面形貌以及光学性能的影响。尤其侧重研究其光致发光性能, 期望所制备出的 ZnO:Ag 纳米棒能在光电探测器及太阳能电池等设备上得到广泛应用。

2. 实验部分

采用水热法制备 ZnO:Ag 纳米棒, 将玻璃衬底依次用丙酮、去离子水、酒精清洗并放入超声仪器中震荡清洗 10 min, 取出后烘干备用。然后采用磁控溅射法制备 AZO 种子层, 选用靶材为铝含量 3%的 Zn:Al 合金靶材, 溅射功率为 130 W, 溅射压强为 0.7 Pa, 溅射时间为 15 min。以硝酸锌和六次甲基四胺配置

的浓度为 0.025 mol/L 的硝酸锌溶液为反应釜溶液，再加入一定量硝酸银溶液，使 Zn 和 Ag 的原子比分别为 1:0.01、1:0.02、1:0.03、1:0.04、1:0.05。将溅射好 AZO 种子层的衬底垂直放入反应釜中，以 95℃ 的温度进行水浴加热，待 6 h 后取出，用去离子水冲洗干净，然后置于干燥箱内烘干，最终成功制备出 ZnO:Ag 纳米棒。

为了表征 ZnO:Ag 纳米棒的晶体结构和表面形貌以及光学性能，采用 XRD (Rigaku D/max-rB Cu Ka) 进行物相分析，用 SU8000 型 SEM 观察样品的表面形貌，用 He-cd 激光器(325 nm, 30 mw)作为激发光源，测试了样品的 PL 谱。

3. 结果与讨论

3.1. Ag 掺杂对纳米棒结构的影响

图 1 是不同 Ag 掺杂比例的 ZnO:Ag 纳米棒的 XRD 图。由图可知，当 Zn:Ag = 1:0.01、1:0.02 和 1:0.03 时，掺 Ag 后的 XRD 图谱其衍射峰强度和择优取向性都有明显的提高，同时抑制了其他衍射峰的强度，并且使(002)衍射峰具有择优取向生长。但当 Zn、Ag 原子比超过 Zn:Ag = 1:0.03 后，不但(002)择优取向变差，其他衍射峰也得到增强，与没有掺杂时所具有的衍射峰几乎一致。出现这一现象的原因可能是 Ag 离子是以替位形式取代 Zn 离子和 Ag 掺杂比例相对过高引起的。当 Ag 掺杂后， 2θ 值有所减小，这是由于 Ag 离子半径大于 Zn 离子半径，Zn 离子被取代后，ZnO 的晶格常数变大， 2θ 值变小[17]。但当 Ag 掺杂比例过高时，ZnO:Ag 纳米棒衍射峰的强度随之下降这一现象，可能是 Ag 掺杂使样品结晶时产生剩余应力，破坏了晶格原本结构而引起的，ZnO 结晶质量也会随着 Ag 掺杂量的增加而降低。

3.2. Ag 掺杂对纳米棒表面形貌的影响

图 2(a)~(e)分别对应未掺杂及 Zn、Ag 原子比分别为 1:0.01、1:0.02、1:0.03、1:0.04 和 1:0.05 的 ZnO:Ag 纳米棒的 SEM 图。与未掺 Ag 的 ZnO 纳米棒相比，掺杂后纳米棒的表面结构随着掺杂比例的增加，其分布均匀性、平整度及致密性都有所改变，(b)到(f)中纳米棒仍然为六方纤锌矿结构，与未掺杂时的形貌结构一致，仍为单晶结构，尤其是(d)中可以观察到无论是从其生长方向还是光滑程度以及结构规则都是最好的，并且与(a)相比其生长取向更好且表面更加致密，但(e)中纳米棒生长方向开始出现扭曲，表面结构变得杂乱，而(f)中的纳米棒不但生长方向变得扭曲，甚至出现团簇现象。并且通过其断面形貌可以看出纳米棒的上下直径几乎不变但随着 Ag 离子浓度的增加其直径先增大后减小。由此可知，过量的 Ag 掺杂使 ZnO:Ag 纳米棒生长取向越来越差，不能很好的垂直于衬底生长，而是与衬底产生了一定的倾斜角度，生长方向不再确定，导致出现团簇的情况，出现这一现象的原因可能是由于随着 Ag 离子浓度的升高，从而改变其晶格常数导致其出现团簇现象。

3.3. Ag 掺杂对纳米棒光致发光性能的影响

图 3 为未掺杂及 Zn、Ag 原子比分别为 1:0.01、1:0.02、1:0.03、1:0.04 和 1:0.05 时 ZnO:Ag 纳米棒的 PL 谱。从图中可以观察到 6 个样品都出现近紫外发射峰和深能级发射峰。其紫外发射峰值分别为：353.7 nm、352.5 nm、351.3 nm、349.4 nm、378.9 nm、380.0 nm。与样品 a 的紫外发射峰相比，随着掺杂 Zn、Ag 原子比的增加，紫外发射峰先蓝移后红移。样品 b、c、d 的蓝移量分别为 1.2 nm、2.4 nm、4.3 nm。即样品 d (Zn、Ag 原子比为 1:0.03 时)的蓝移量最大，紫外发光强度最强。造成这一现象发生的原因可能是其发光为本征缺陷而导致的缺陷发光，而当 Zn、Ag 原子比为 1:0.03 时，使得缺陷发光达到最强，当浓度过低时对其缺陷发光影响不大；当浓度过高时，根据紫外光的激发机理我们推测，可能是 Ag 离子的掺入可能使纳米棒表面钝化，使得无辐射复合跃迁有所增加，束缚了激子符合跃迁，最终导致其发光峰

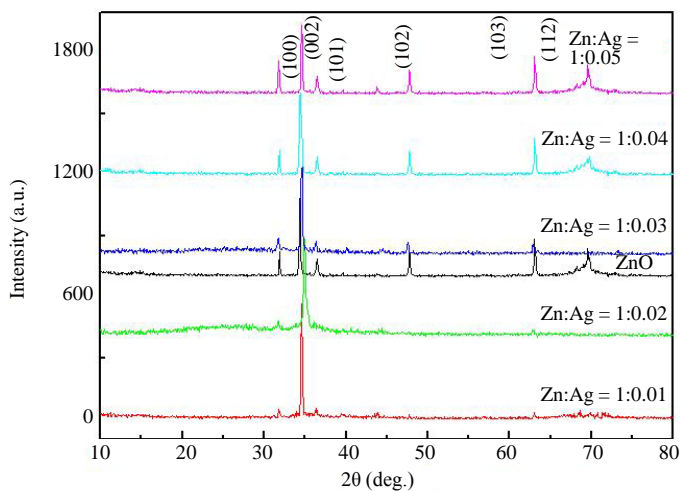


Figure 1. XRD patterns of ZnO:Ag nanorods in different proportions of Ag doping

图 1. 不同 Ag 掺杂比例的 ZnO:Ag 纳米棒的 XRD 图

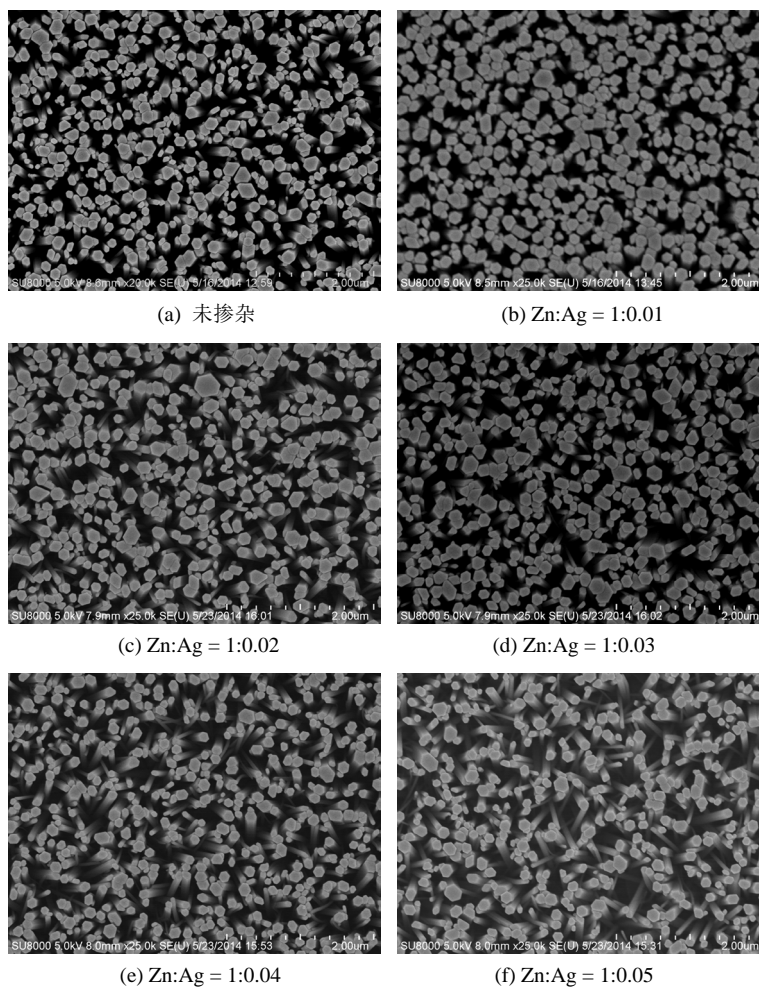


Figure 2. SEM diagrams of ZnO:Ag nanorods in different proportions of Ag doping

图 2. 不同 Ag 掺杂比例的 ZnO:Ag 纳米棒的 SEM 图

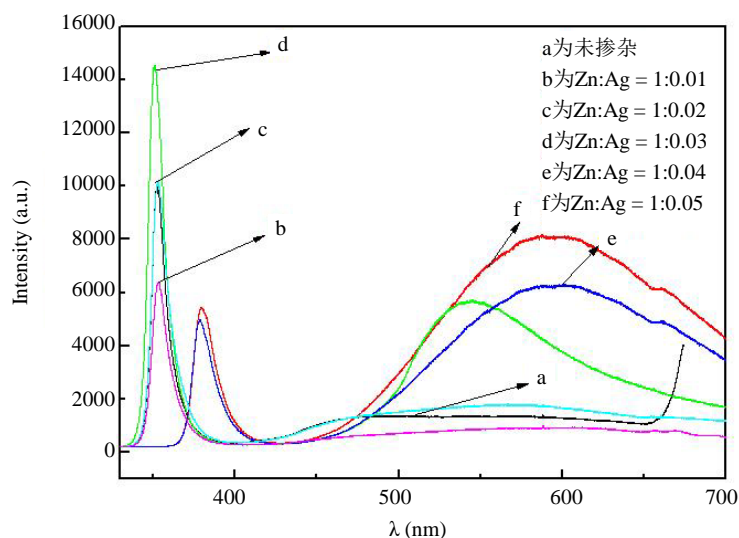


Figure 3. PL spectral of ZnO:Ag nanorods in different proportions of Ag doping

图 3. 不同 Ag 掺杂比例的 ZnO:Ag 纳米棒在的 PL 谱图

强度的减弱。结合 XRD 和 SEM 分析表明样品 d 的 C 轴择优取向及表面形貌都是最佳，说明在此种掺杂比例下制备的 ZnO:Ag 纳米棒的结晶程度、光学性能也最好。

4. 结论

采用水热法在 AZO 种子层上生长不同 Ag 掺杂比例的 ZnO:Ag 纳米棒，研究了 Ag 掺杂 ZnO:Ag 纳米棒的结构、表面形貌及光致发光性能。结果表明，不同比例的 Ag 掺杂对 ZnO:Ag 纳米棒的晶格常数、择优取向和近紫外发光都有影响。在 Zn:Ag = 1:0.03 时，近紫外光的强度有明显增强，出现了明显的“蓝移”，并且在一定程度上使深能级发光增强，具有较好的光致发光性能。

基金项目

国家自然科学基金(11004092)、辽宁省教育厅基金(L2015292)资助项目。

参考文献 (References)

- [1] Hu, X.L., Masuda, Y., Ohji, T., *et al.* (2009) Control of Crystal Growth for ZnO Nanowhisker Films in Aqueous Solution. *Thin Solid Films*, **518**, 906-910. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.114>
- [2] 徐小丽, 马书懿, 陈彦, 张国恒, 孙小菁, 魏晋军. 磁控溅射制备 ZnO 薄膜的结构及发光特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(9): 2028-2032.
- [3] Seol, M., Kim, H., Tak, Y., *et al.* (2010) Novel Nanowire Array Based Highly Efficient Quantum Dot Sensitized Solar Cell. *Chemical Communications*, **46**, 5521-5523. <http://dx.doi.org/10.1039/c0cc00542h>
- [4] 孙萍, 熊波, 张国青, 等. 氧化锌纳米晶体的光谱分析. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1): 143-146.
- [5] 商红凯, 张希清, 姚志刚, 等. 纳米 ZnO 镶嵌 SiO₂ 薄膜的磁控溅射制备和发光性质的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(3): 415.
- [6] Chou, C.S., Chou, F.C., Ding, Y.G., *et al.* (2012) The effect of ZnO-Coating on the Performance of a Dye-Sensitized Solar Cell. *Solar Energy*, **86**, 1435-1442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.003>
- [7] Fan, J.C., Sreekanth, K.M., Xie, Z., *et al.* (2013) p-Type ZnO Materials: Theory Growth Properties and Devices. *Progress in Materials Science*, **58**, 874-985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.002>
- [8] 宋国利, 孙凯霞. ZnO:Er³⁺ 纳米晶的制备及发光性质研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(10): 1806-1809.

- [9] Thomas, M.A. and Cui, J.B. (2010) Electrochemical Route to p-Type Doping of ZnO Nanowires. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1**, 1090-1094. <http://dx.doi.org/10.1021/jz100246e>
- [10] Lee, Y. and Kim, H. (2001) Rohy. Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique. *Japanese Journal of Applied Physics*, **40**, 2423-2428. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.40.2423>
- [11] 焦飞, 廖成, 韩俊峰, 周震. 直流磁控反应溅射法制备大面积AZO薄膜的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(3): 698-701.
- [12] 刘宽菲, 武卫兵, 陈晓东, 等. 水热法制备 ZnO 纳米棒薄膜及其机理[J]. 济南大学学报, 2013, 27(4): 363-368.
- [13] 潘吉浪, 尹荔松, 周克省, 等. 溶胶 - 凝胶法制备 ZnO 薄膜及其光催化性能[J]. 纳米技术精密工程, 2008, 2(6): 94-98.
- [14] Lee, J.H. and Park, B.O. (2003) Transparent Conducting ZnO:Al, In and Sn Thin Films Deposited by the Sol-Gel Method. *Thin Solid Films*, **426**, 94-99. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00014-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00014-2)
- [15] 唐斌, 邓宏, 税正伟, 等. CVD 法制备高质量 ZnO 纳米线及生长机理[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(2): 293-296.
- [16] 丁圣, 李梦轲, 王雪红, 等. 取向 ZnO 纳米线阵列的生长机理及发光特性[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 2006, 29(3): 305-307.
- [17] 陈先梅, 王晓霞, 郜小勇, 赵显伟, 刘红涛, 张飒. 掺银氧化锌纳米棒的水热法制备研究[J]. 物理学报, 2013, 62(5): 300-307.
- [18] Kim, S., Na, S., Jeon, H., *et al.* (2013) Effects of Sn Doping on the Growth Morphology and Electrical Properties of ZnO Nanowires. *Nanotechnology*, **24**, 065703. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/24/6/065703>
- [19] 何为桥, 钟敏, 王翰, 等. ZnO 纳米棒的制备及光催化性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(增刊 2): 320-325.
- [20] 王经纬, 边继明, 梁红伟, 等. Ag 掺杂对 ZnO 薄膜的光电性能影响[J]. 发光学报, 2008, 29(3): 460-464.
- [21] 靳福江, 李珍, 李飞, 等. ZnO 纳米棒水热法制备及其发光性能[J]. 功能材料与器件学报, 2007, 13(5): 453-458.