

Ag增强ZnO微米棒偏振发光

余超, 楚学影*

长春理工大学物理学院, 吉林 长春

收稿日期: 2023年11月22日; 录用日期: 2024年1月23日; 发布日期: 2024年1月30日

摘要

为了提高各向异性形貌的ZnO微米棒的偏振发光, 通过水热法制备出了ZnO微米棒, 再采用柠檬酸钠还原法制备出了ZnO/Ag微米棒。实验结果表明, 制备出的微米棒呈哑铃型, 横纵比约为6, ZnO微米棒中不含其它杂质。光致发光图表明, ZnO微米棒紫外发光峰峰形呈高斯对称, 发光在380 nm左右, 而在可见光区, 在540 nm左右观测到一个较弱的宽发光峰。在与Ag复合后, ZnO微米棒的光致发光以及光吸收都获得提高。在325 nm He-Cd激光器激发下, 通过计算ZnO微米棒的偏振度为0.31, ZnO/Ag微米棒的偏振度为0.44, 表明与Ag复合后, ZnO微米棒的偏振获得提高, 这使得其在紫外偏振探测等领域具有良好的应用前景。

关键词

ZnO微米棒, ZnO/Ag复合材料, 偏振发光

Ag Enhanced Polarization Fluorescence of ZnO Microrod

Chao Yu, Xueying Chu*

School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun Jilin

Received: Nov. 22nd, 2023; accepted: Jan. 23rd, 2024; published: Jan. 30th, 2024

Abstract

In order to improve the polarization luminescence of ZnO microrods with anisotropic morphology, ZnO microrods were prepared by hydrothermal method, and ZnO/Ag microrods were prepared by reduction method using sodium citrate. The experimental results show that the prepared microrods are dumbbell shaped. The transverse to longitudinal ratio is about 6. No obvious impurities were found in ZnO microrods. Photoluminescence characterization shows that the UV lumines-

*通讯作者。

cence of ZnO microrods is Gaussian symmetric with a peak center at 380 nm. In the visible region, a weak and wide luminescence peak was observed at about 540 nm. The introduction of Ag improves the luminescence and absorption of ZnO microrods. Under the excitation of 325 nm linearly polarized light, the polarization ratio of ZnO microrods is 0.31. The polarization ratio of ZnO/Ag microrods is 0.44. The enhancement in polarization indicates that the ZnO/Ag composites have a good application prospect in the field of ultraviolet polarization detection.

Keywords

ZnO Microrods, ZnO/Ag Composite, Polarized Fluorescence

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

ZnO 常温常压下的六方纤锌矿结构使得其容易获得一维的各向异性形貌的结构。一维空间电场调制作用使得大比表面积的一维 ZnO 具有优异的电子及光子定向传输等特性, 而且有报道表明, 一维 ZnO 的纵横比对光电性能也有影响[1], 此外, ZnO 因其 3.37 eV 的宽带隙以及 60 meV 高激子结合能[2], 比室温热电离化能大很多, 因此, ZnO 这种紫外波段的发光材料适用于室温甚至是更高温度。这些特点使得 ZnO 在太阳能电池、紫外光电探测器、光催化等领域具有重要的研究价值[3]。在这些应用领域中, ZnO 与金属结构的表面等离子体和局域表面等离子体对器件性能的提高起着重要的作用。

Au、Ag 以及 Al 等纳米结构的局域表面等离子体共振效应近些年来有着广泛的研究[4] [5], Khadija Munawar 等人对比分析了复合 Ag 前后的 ZnO 薄膜, ZnO 与 Ag 复合后光响应获得提高并扩展到可见光区, 光电化学水分解能力有很大的提高, 在太阳能储能方面有良好的应用前景[6]。Ming Nie 等人研究了不同形貌的 ZnO 与 Ag 复合后的光催化性能, 发现与 Ag 复合后 ZnO 的光催化性能得到提高且 ZnO 的形貌对催化性能无太大影响[7]。G. Atanasova 等人在紫外以及可见光照下对比研究了 ZnO 与贵金属复合前后的传感器对不同气体的传感性能, 其中 Pd、Ag 双金属复合 ZnO 对丙酮的响应最灵敏, 这对于制造适合诊断糖尿病的丙酮传感器具有借鉴意义[8]。然而对于 ZnO 与贵金属复合对其偏振特性的报道很少, ZnO 与金属纳米结构复合, 一方面能够改善 ZnO 的荧光发光强度、光吸收等发光特性。另一方面由于材料本身具有各向异性, ZnO 和 Au、Ag 以及 Al 纳米结构均具有偏振特性, 所以也会对 ZnO 偏振光学特性造成影响。本文通过水热法和柠檬酸钠还原法制备出了 ZnO/Ag 微米棒, 对照研究了金属纳米结构对 ZnO 各向异性发光特性的影响, 进而有可能改善其偏振探测性能, 促进 ZnO 在紫外偏振探测方面的应用。

2. 实验部分

2.1. ZnO 微米棒的制备

参考组内前期的工作使用操作简便的水热法制备 ZnO 微米棒[9]。配置 100 mmol/L Zn^{2+} 前驱体溶液。将相同摩尔质量的六水合硝酸锌、HMT 溶液, 各自搅拌 5 min, 之后将 HMT 溶液缓慢滴加到六水合硝酸锌溶液中, 超声 2 min, 随后把混合液倒入聚四氟乙烯水热反应釜中, 在电热恒温干燥箱中 180°C 下反应 12 h, 冷却至室温后取出, 将其用去离子水、乙醇反复多次清洗, 干燥。最后进行一系列的表征测试。

2.2. ZnO 微米棒与 Ag 复合

采用柠檬酸钠还原法制备 ZnO/Ag 微米棒, 具体方案: 取 0.3 g ZnO 微米棒粉末, 0.038 g AgNO₃ 和 3.28 g 柠檬酸钠, 倒入 50 ml 去离子水, 将溶液混合均匀, 避光搅拌 30 min, 抽滤并用去离子水多次洗涤, 用氯化钾溶液检测到无 Ag⁺残留后将过滤物后的沉淀物置于真空干燥箱中 60℃干燥 6 h。

2.3. 材料测试与表征

样品的形貌以及元素种类和含量由扫描电子显微镜(JSM-6010LA)表征, 光致发光(PL)以及拉曼光谱使用拉曼光谱仪(LabRAM HR Evolution)和 325 nm He-Cd 激光器进行表征。使用紫外可见分光光度计(JASCO V-770)测光学吸收谱。

3. 结果与讨论

3.1. ZnO 微米棒形貌结构分析

借助 SEM 对制备出的样品的形貌以及尺寸进行观察和分析。如图 1 所示, ZnO 微米棒的中间比两边细, 是一种哑铃型微米棒, 从图中可以看出水热法制备的 ZnO 微米棒横向长度约为 12 μm, 纵向长度约为 2 μm, 因此其横纵比约为 6。组内前期的工作表明, 横纵比会影响 ZnO 微米棒的偏振, 同一尺度量级下的 ZnO 微米棒, 横纵比高的样品比横纵比低的样品偏振度大[10]。

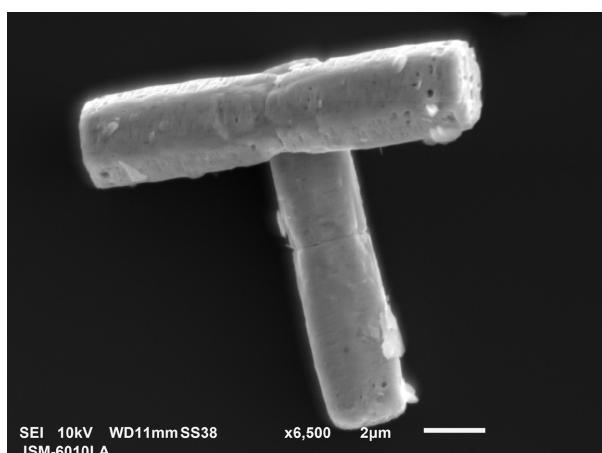


Figure 1. SEM image of ZnO microrod
图 1. ZnO 微米棒的 SEM 图

为了确定 ZnO 微米棒存在 Zn、O 元素而无其他杂质, 采用附在 SEM 设备上的能谱分析仪(EDS)对微米棒进行 EDS 元素分析。如图 2 所示, 由图可知 ZnO 微米棒存在 Zn、O、Si 元素, Si 来源于硅衬底, 证实了 ZnO 微米棒中没有其他杂质。

如图 3 对比研究了 ZnO 微米棒与银复合前后的拉曼光谱, 发现所有样品都出现了 ZnO 的 A1-1LO 和 A1-2LO 两条声子振动带, 没有观测到其他物质的拉曼峰。

3.2. ZnO 微米棒光学特性分析

PL 光谱的强度反映了光致载流子的分离或复合速率, 发光越强, 表示光生电荷载流子的复合概率越高。从图 4 可以看出, ZnO 微米棒在与 Ag 复合以后其在光致发光增强, 这可能是由于 Ag 纳米颗粒的局域表面等离子体共振作用, 增强了 ZnO 的辐射复合率。

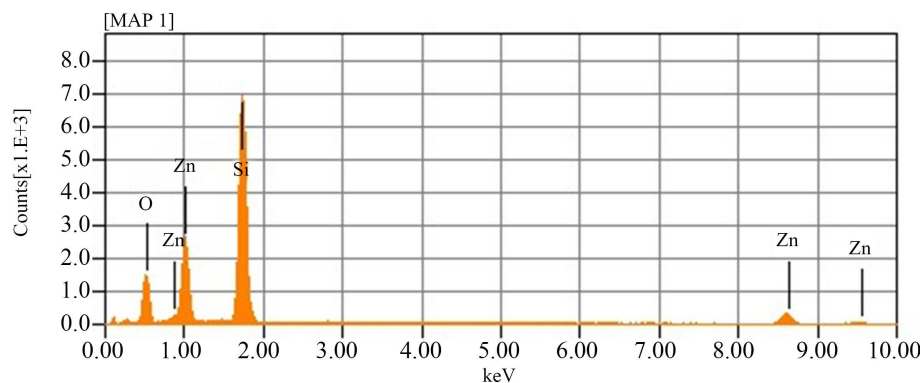


Figure 2. EDS spectra of ZnO microrod
图 2. ZnO 微米棒 EDS 能谱图

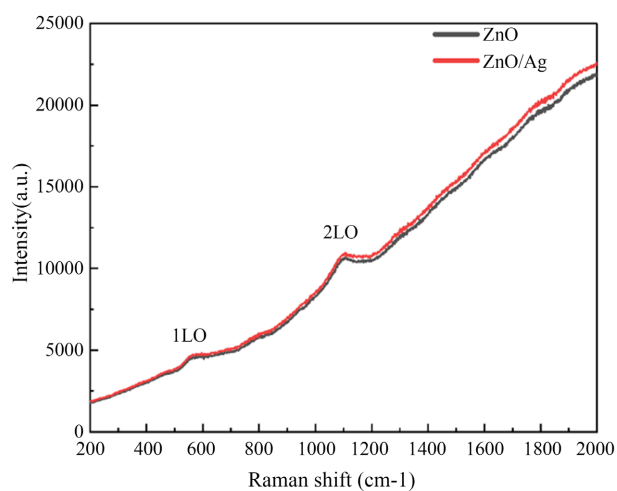


Figure 3. Raman spectra of ZnO microrod before and after recombination with Ag under 325 nm excitation
图 3. 325 nm 激发下 ZnO 微米棒与 Ag 复合前后的拉曼光谱图

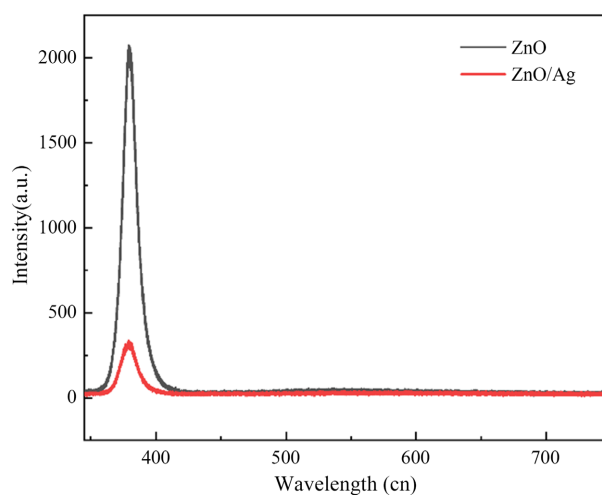


Figure 4. PL spectra before and after ZnO microrod composite with Ag under 325 nm excitation
图 4. 325 nm 激发下 ZnO 微米棒与 Ag 复合前后的 PL 光谱图

图5可以看出, ZnO 微米棒在与 Ag 纳米颗粒复合后整体的吸收都增强了, 归因于 Ag 纳米颗粒的表面等离子体共振效应(LSPR)给予了 ZnO/Ag 微米棒更强的光吸收效应, 当光束照射在贵金属纳米颗粒表面时, 它与金属内部的自由电子相互作用, 并通过产生表面等离子体共振模式在金属纳米颗粒表面产生近场光学效应。当入射光的频率等于金属中电子气的固有频率时, LSPR 效应就发生了。金属纳米粒子表面的局部电场在共振点附近显著增强。可见光区吸收是由其多孔道结构对可见光的散射造成, 相对较弱。

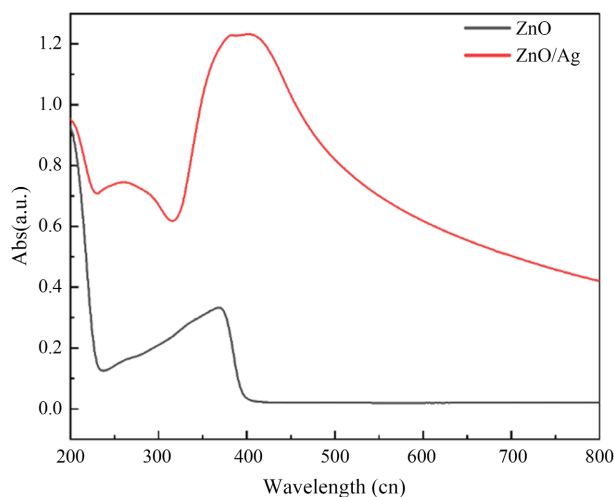


Figure 5. Ultraviolet-visible absorption spectra of ZnO microrod before and after recombination with Ag

图 5. ZnO 微米棒与 Ag 复合前后的紫外 - 可见吸收光谱图

3.3. ZnO 微米棒偏振发光特性分析

使用 325 nm 的 He-Cd 激光器作为光源, 其激发光是线偏振光, 入射光通过紫外半波片后, 先经过二向色片反射到样品对其激发, 然后样品发光透过二向色片, 再经反射后到 CCD 系统上检测样品的荧光强度, 每次旋转 5° 紫外 $\lambda/2$ 波片对入射的线偏振光的偏振方向进行周期性调节。

在 325 nm 线偏振光激发下检测 ZnO 微米棒 377 nm 处荧光强度随入射偏振光角度变化关系曲线。如

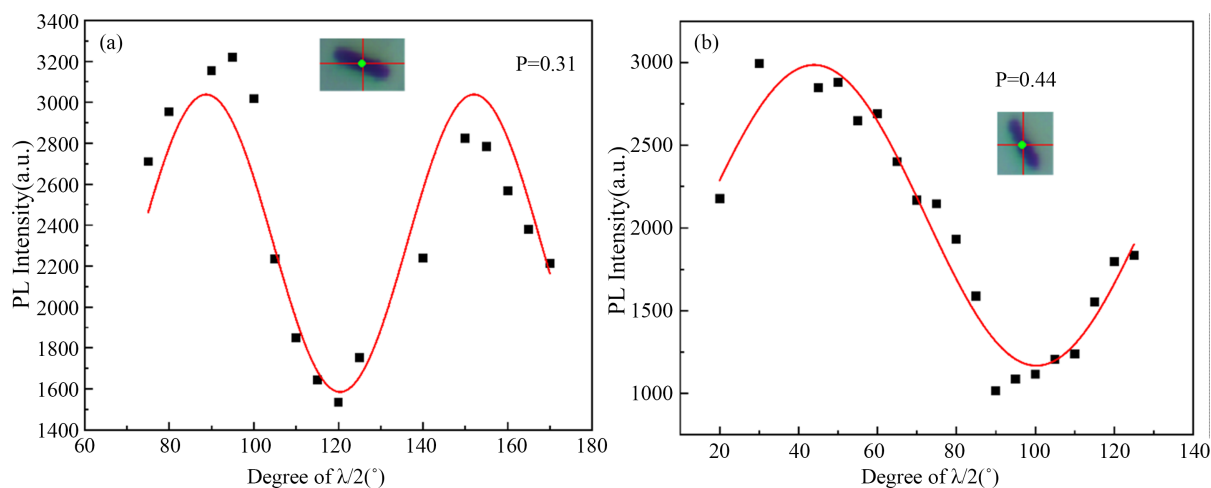


Figure 6. The luminescence peaks of (a) ZnO microrod and (b) ZnO/Ag microrod vary with the Angle of polarized light under 325 nm excitation

图 6. 325 nm 激发下(a) ZnO 微米棒与 (b) ZnO/Ag 微米棒的发光峰值随偏振光角度变化图像

图 6(a)和图 6(b)所示, 可以看出 ZnO 微米棒以及 ZnO/Ag 微米棒的荧光强度随入射偏振光角度改变呈现类似正弦图的周期性变化规律。

使用公式(1)计算偏振度,

$$P = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} \quad (1)$$

其中 I_{\max} 是拟合后的最大光强, I_{\min} 是拟合后的最小光强, 最后经过计算得出 ZnO 微米棒的偏振度为 0.31, ZnO/Ag 微米棒的偏振度为 0.44。

4. 结论

采用水热法制备的 ZnO 微米棒纵横比约为 6, 随后通过柠檬酸钠还原法制备出了 ZnO/Ag 微米棒, EDS 和拉曼光谱表明 ZnO 微米棒中没有其他杂质。ZnO 微米棒与 Ag 纳米颗粒复合后, 使得样品发光以及光吸收都获得提高。之后测试 ZnO 微米棒偏振发光, 经过拟合计算出偏振度为 0.31, ZnO/Ag 微米棒偏振度为 0.44, 表明与 Ag 纳米颗粒复合能够提高 ZnO 微米棒的偏振, 为偏振光电探测领域提供参考价值。

基金项目

吉林省科技厅科技发展计划项目(JC 20200201266)。

参考文献

- [1] Park, T., Lee, K.E., Kim, N., Oh, Y., Yoo, J.K. and Um, M.K. (2017) Aspect Ratio-Controlled ZnO Nanorods for Highly Sensitive Wireless Ultraviolet Sensor Applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **5**, 12256-12263. <https://doi.org/10.1039/C7TC04671E>
- [2] Purbayanto, M.A.K., Nurfani, E. and Naradipa, M.A. (2020) Enhancement in Green Luminescence of ZnO Nanorods Grown by Dc-Unbalanced Magnetron Sputtering at Room Temperature. *Optical Materials*, **108**, Article ID: 110418. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110418>
- [3] Li, X. and Wang, Y. (2011) Structure and Photoluminescence Properties of Ag-Coated ZnO Nano-Needles. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 5765-5768. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.118>
- [4] Raji, R., Sibi, K.S. and Gopchandran, K.G. (2018) ZnO:Ag Nanorods as Efficient Photocatalysts: Sunlight Driven Photocatalytic Degradation of Sulforhodamine B. *Applied Surface Science*, **427**, 863-875. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.050>
- [5] Kumari, L. and Kar, A.K. (2019) Morphology Evolution and Luminescence Enhancement in Hydrothermally Synthesized Ag Doped ZnO Nanorods. *Materials Research Express*, **6**, Article 0950b1. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123220>
- [6] Munawar, K., Mansoor, M.A. and Olmstead, M.M. (2020) Fabrication of Ag-ZnO Composite Thin Films for Plasmonic Enhanced Water Splitting. *Materials Chemistry and Physics*, **255**, Article ID: 123220. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123220>
- [7] Nie, M., Liao, J. and Cai, H. (2021) Photocatalytic Property of Silver Enhanced Ag/ZnO Composite Catalyst. *Chemical Physics Letters*, **768**, Article ID: 138394. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138394>
- [8] Atanasova, G., Dilova, T., Dikovska, A.O., et al. (2022) Acetone-Sensing Properties of ZnO-Noble-Metals Composite Nano-Structures and Their Improvement by Light Irradiation. *Thin Solid Films*, **750**, Article ID: 139198. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139198>
- [9] Chu, X., Hong, X., Li, X., Li, Y., Zhang, X. and Liu, Y. (2009) Microphotoluminescence Investigation on Single ZnO Microrods with Different Morphologies. *Journal of Applied Physics*, **105**, Article 123109. <https://doi.org/10.1063/1.3153120>
- [10] 白洋. 低维 ZnO 偏振光学特性及光电探测应用[D]: [硕士学位论文]. 长春: 长春理工大学, 2021.