

文章编号: 1000-7032(2010)01-0105-04

# 单根六方截面 ZnO 纳米针制备与发光特性

王马华<sup>1,3</sup>, 朱光平<sup>2,3</sup>, 徐春祥<sup>3</sup>

(1. 淮阴工学院 电信系, 江苏 淮安 223001;

2. 淮北师范学院 物理与电子信息工程学院, 安徽 淮北 235000; 3. 东南大学 先进光子学中心, 江苏 南京 100093)

**摘要:** 利用气相传输法,以高纯度氧化锌和碳粉为原料,通过高温碳热还原法制备出可分离单根针状 ZnO 纳米晶体。用 XRD、SEM 和 PL 等手段对其进行了表征。结果表明:样品系沿 *c* 轴方向生长、具有六方截面自组装 ZnO 纳米针(线)晶体。除具有一般线状 ZnO 纳米晶体相似的紫外光激励的 PL 谱外,在 800 nm 飞秒激光脉冲激励下,从该样品可观测到上转换紫外受激辐射。

**关键词:** 氧化锌; 纳米结构; 光致发光; 上转换受激辐射

中图分类号: O482.31

PACS: 78.55.Et

PACC: 7855E

文献标识码: A

## 1 引 言

ZnO 材料以其合适的禁带宽度(常温下 3.37 eV),较高的激子束缚能(60 meV),低廉的价格,良好的抗辐射能力以及环保无毒等特点,作为新型理想的光电子材料已经引起了人们广泛的研究兴趣。近年来,随着多种 ZnO 纳米结构制备成功及室温下受激辐射现象的发现,它在短波光电器件领域,如紫外发光二极管、紫外激光二极管,及紫外传感器等方面展示出巨大的应用潜力,再次成为研究的热点。作为纤锌矿结构的典型代表,ZnO 具有三个取向的生长方向。据此,利用气相传输法,通过生长条件控制,可制备出棒状、网络状、管状、梳状和碟状等多种形状 ZnO 纳米结构。在上述诸多纳米结构中,线状结构,特别是可单独分离的线状 ZnO 纳米结构,无论在 ZnO 纳米结构性能分析及理论研究上,或在新型光电器件与传感器设计研究中,都具有特别重要意义<sup>[1-3]</sup>。

本文利用气相传输法,通过温度、传输气压及冷却时间控制,制备出针状 ZnO 微结构晶体,并利用 XRD、SEM 和 PL 等手段进行了表征。与已有 ZnO 纳米结构 PL 谱研究不同,在 800 nm 飞秒激光脉冲激励下,该样品中可观测到频率上转换紫外受激辐射现象。

## 2 实 验

在已有的 ZnO 纳米晶体制备工艺中,气相传输法具有简单易行之特点。关于应用气相传输法制备不同 ZnO 纳米结构的生长过程及机理,我们已分别作过详细报道<sup>[4-7]</sup>。本实验以高纯度 ZnO 和碳粉混合物作为原料、硅片为衬底,原料区与衬底区分别控制在 1 130 °C 和 900 °C,原料在炉中反应时间 30 min;然后,取出衬底置于空气中室温下自然冷却,即可得到若干相互独立,稀疏分布易于分离的线状纳米结构样品。取出单根样品,通过 D/max2500 型 X 射线衍射仪和 KYKY1000B 型扫描电子显微镜,对其结构和物相进行分析;然后,在室温下,分别用紫外与红外光源激励样品,进行 PL 谱测量。其中,紫外光源采用脉冲 Nd: YAG 激光器,波长 355 nm,脉冲宽度 6 ns,重复频率 10 Hz;红外光源选择 Ti: 蓝宝石飞秒激光器,波长为 800 nm,脉冲宽度 150 fs,重复频率 1 000 Hz,激励光束通过一焦距 5 cm 凸透镜,聚焦为直径约 50 μm 光斑照射样品,样品辐射光由多通道光谱分析仪(optical multi-channel analyzer, OMA)中 CCD 阵列采集,样品轴向、激励光与光谱分析仪采集信号方向,三者相互垂直。

收稿日期: 2009-01-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(60725413, 60576008, 10674023); 国家“863”计划(2006AA03Z313); 国家“973”计划(2007CB936300)资助项目

作者简介: 王马华(1966-), 男, 江苏淮安人, 博士, 主要从事物理电子学、工程光学与信息理论的研究。

E-mail: wmh0304@sina.com

### 3 结果与讨论

#### 3.1 物相、微观形貌分析

图 1 为样品的 XRD 谱。由图 1 中衍射峰位置易知,样品系六角晶系纤锌矿,晶格常数为  $a = 0.325 \text{ nm}$ ,  $c = 0.521 \text{ nm}$ 。根据衍射峰宽度,样品具有良好的结晶性;最强的(0002)衍射峰表明,样品系沿  $c$ -轴方向生长而成。图中未见锌、碳等其他杂质衍射峰出现,表明样品具有较高纯度。

图 2 为样品的 SEM 图。由图 2(a)可见,线状反应生成物在衬底上稀疏分散分布,图 2(b)

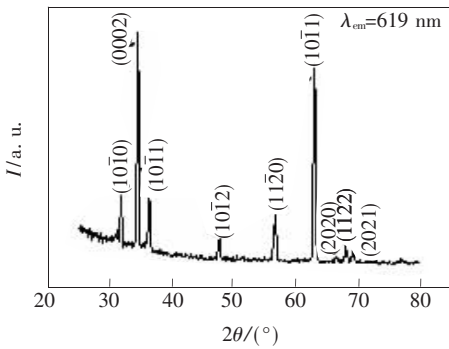


图 1 ZnO 样品 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the ZnO sample

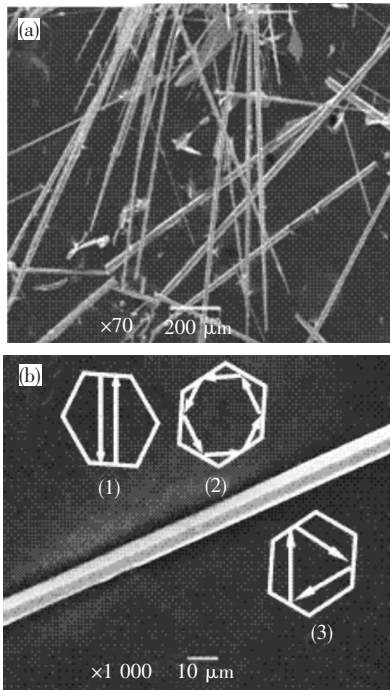


图 2 纳米 ZnO 样品 SEM 图(a)全貌图;(b)端面与侧面图

Fig. 2 SEM images of ZnO sample (a) over-all view; (b) top and side view.

为分离出来用于 PL 谱特性分析的单根样品的端面图和侧面图。由图可见,样品为六方截面针状结构,横向尺寸沿径向略有变化,平均直径约  $12 \mu\text{m}$ ,长度  $1 \text{ mm}$  左右。

#### 3.2 光致发光性质

在  $355 \text{ nm}$  紫外激光激励下,样品具有与其它线状纳米结构相似的 PL 谱及其变化:较低光强激励下,有两条带状光谱,一条为半峰全宽(FWHM)较宽的绿光峰,中心波长在  $510 \text{ nm}$  左右;另一条谱带中心波长约为  $380 \text{ nm}$ ,较之于绿光带,强度较强而线宽较窄。随着激励光强增强,紫外光带峰值随之增大,并伴有红移,与此同时,绿光峰强度减弱,直至基本消失,但中心波长始终不变。关于上述 PL 谱及其变化的解释虽仍有分歧,但基本认同的是(1)可见光谱因位缺陷而存在,由于给定样品中缺陷浓度一定,激励光增强将使缺陷能级与价带间跃迁饱和,同时材料离子化,破坏绿光发射中心,抑制绿光发射,甚至消失。(2)紫外辐射源于自由激子复合,激励光强增强将增大激子浓度,相应地辐射峰值随之增大;与此同时,激励光会通过材料离子化,增加材料缺陷,使得存在于导带底与价带顶的带尾定域态随之增宽,激子复合时发光能隙变窄形成红移<sup>[8]</sup>。

在红外飞秒激光脉冲激励下,从样品中观测到频率上转换紫外辐射具体情形如图 3 所示。由图可见,当激发光强为  $15 \text{ mW}$  时,在  $392 \text{ nm}$  左右获得相对较宽且光滑的紫外辐射谱,FWHM 约  $11 \text{ nm}$ 。由此谱线形状,应为自发辐射谱;当激励光强增强到  $16.5 \text{ mW}$  时,谱线上开始出现较弱的锐状谱,进一步增强激励光强达  $19 \text{ mW}$  时,出现若干离散的辐射峰,其 FWHM 仅在  $0.37 \text{ nm}$  左右,

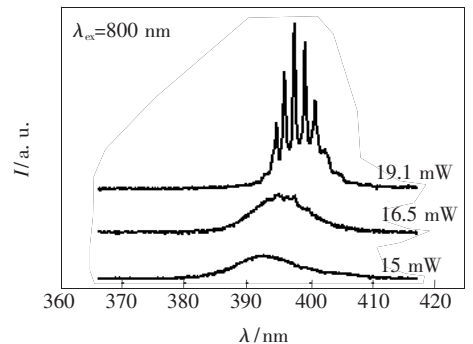


图 3 不同功率飞秒激光泵浦下样品发射光谱

Fig. 3 The emission spectra of the ZnO sample pumped by fs pulse laser at  $800 \text{ nm}$  with various pumping powers

远小于自发辐射情形,而平均间距约 1.5 nm;同时,相对于较低光强激励,有明显的红移现象发生,在 400 nm 左右,具有清晰的辐射谱线。

对上述现象,ZnO 纳米材料能级结构及发光机理,可试作如下解释:由于激励光较强,导致材料极化率的非线性,使得多光子过程成为可能,从而出现红外激励下的紫外辐射。从激励光与辐射光波长数量关系看,以三光子吸收实现紫外辐射似乎较为合理,但是根据 Zhang 与 Rickes 等在文献[9,10]中展示的研究成果,强激励光场的 Rabi 效应、强光激励下的材料中电子-空穴等离子(electron-hole plasma, EHP)辐射将导致激励光子能量增加和辐射带隙缩小。此外,与紫外激励情形相似,强激励光场作用于材料时,会因离子化过程增加缺陷浓度,使得与缺陷有关的带尾定域态展宽,将进一步引致辐射带隙缩小。三因素共同作用,使得 800 nm 波长激励光,能够通过双光子过程,获得 400 nm 左右波长的频率上转换紫外受激辐射光。辐射光强与激励光强关系表明,上述双光子过程分析具有自洽性。对 19 mW 光强激励下的谱线分裂,可归因于六方截面的谐振腔效

应。在紫外波段,ZnO 折射率为 2.2 左右,对与样品轴向垂直照射激励光及辐射光而言,极易通过在 ZnO 与空气界面高反射率,形成谐振腔结构,通过腔内正反馈实现放大受激辐射与频率选择,分裂的谱线,应对应于谐振腔的纵模分布情形。至于红移现象,考虑到 Rabi 效应、EHP 及带隙缩小程度与激励光强关系,亦可得到相应解释。

## 4 结 论

基于碳热还原反应,利用气相传输法,通过反应时间与温度的控制,在硅衬底上可以制备出具有六方截面单根针状 ZnO 纳米结构样品。XRD 与 SEM 图谱表明,样品为六角晶系 ZnO 晶体,在室温下,具有与其他线状结构类似的紫外激励辐射谱;在 800 nm 飞秒脉冲激光激励下,因六方截面提供的高品质谐振腔,可获得具有一定纵模分布的频率上转换紫外受激辐射。初步分析表明:该受激辐射及其红移现象,源于强激励光场的 Rabi 效应、样品材料中的 EHP 辐射及强场与材料作用下带隙缩小这三方面因素引致的双光子过程。

## 参 考 文 献:

- [1] Shalih I, Temkin H, Narayanamurti V, et al. Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(24):245401-1-4.
- [2] Zhu Guangping, Wang Mahua, Xu Chunxiang, et al. UV spontaneous and stimulated emission of nanostructure zinc oxide [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(4):602-607 (in Chinese).
- [3] Hu Juntao, Guo Changxin, Chen Jiangang, et al. Crystal growth and luminescent property of zinc oxide nanowire prepared by thermal vapor condensation [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2005, **26**(6):781-784 (in Chinese).
- [4] Xu Chunxiang, Sun Xiaowei, Dong Z L, et al. Self-organized nanocomb of ZnO fabricated by Au-catalyzed vapor-phase transport [J]. *J. Cryst. Growth*, 2004, **270**(3-4):498-504.
- [5] Xu Chunxiang, Sun Xiaowei, Dong Z L, et al. Zinc oxide disk [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(17):3878-3380.
- [6] Xu Chunxiang, Sun Xiaowei, Dong Z L, et al. Magnetic nanobelts of iron-doped zinc oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(17):173110-1-3.
- [7] Xu C X, Zhu J, Zhu G P, et al. Zinc oxide hexagram whiskers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **89**(9):093101-1-3.
- [8] Yuan Yanhong, Hou Xun, Bai Jintao. Photoluminescence properties of ZnO nanowires excited with ultraviolet light [J]. *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2006, **35**(3):373-376 (in Chinese).
- [9] Zhang C F, Dong Z W, You G J, et al. Femtosecond pulse excited two-photon photoluminescence and second harmonic generation in ZnO nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(4):042117-1-3.
- [10] Rickes T, Yatsenko L P, Steuerwald S, et al. Efficient adiabatic population transfer by two-photon excitation assisted by a laser-induced Stark shift [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**(2):534-546.

## Investigation on Fabrication and Photoluminescence Property of an Individual ZnO Hexagonal Microneedle

WANG Ma-hua<sup>1,3</sup>, ZHU Guang-ping<sup>2,3</sup>, XU Chun-xiang<sup>3</sup>

(1. Department of Electronics and Information, Huaiyin Institute of Technology, Huai'an 223001, China;

2. Physics & electronic information engineering school, Huaibei Normal College, Huaibei 235000, China;

3. Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing 100093, China)

**Abstract:** An individual ZnO self-organized microneedle was fabricated from ZnO and graphite powder by vapor-phase transport. The lattice phase, morphology and photoluminescence property of the sample were characterized by XRD, SEM and PL. respectively, the result indicated that this product is wurtzite ZnO microneedle with hexagonal cross-section and has similar UV spontaneous and stimulated emission property comparing with other kinds of linear ZnO microstructure. Furthermore, under excitation of a femtosecond pulse laser with 800 nm wavelength, the UV laser with narrow linewidth from the sample was observed.

**Key words:** zinc oxide; nanostructure; photoluminescence; upconversion lasing

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Et

**PACC:** 7855E

**Document code:** A