

文章编号: 1000-7032(2012)07-0760-04

树形结构 Si/ZnO 纳米线阵列的制备及光学性能

徐志堃^{1,2}, 赵东旭^{1*}, 孙兰兰¹,
鄂书林¹, 张振中¹, 秦杰明³, 申德振¹

(1. 发光学及应用国家重点实验室 中国科学院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;

3. 长春理工大学 材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022)

摘要: 用一种低成本的方法制备出了树形结构 Si/ZnO 纳米线阵列。首先在室温条件下用金属辅助化学腐蚀法在 Si(100) 衬底上制备了 Si 纳米线阵列, Si 纳米线的直径尺寸及分布都很均匀, 通过改变腐蚀时间, 能够得到高度不同的 Si 纳米线阵列。利用磁控溅射在 Si 纳米线表面制备一层 ZnO 薄膜, 然后利用水热法在 Si 纳米线阵列上生长了 ZnO 纳米线。通过扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)和光致发光(PL)测试对样品进行了表征。通过这种方法制备的 Si/ZnO 复合结构在太阳能电池、光催化等领域有潜在应用价值。

关键词: ZnO; Si; 金属辅助化学腐蚀; 水热法; 纳米线阵列

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123307.0760

Synthesis and Optical Properties of Si/ZnO Branched Nanowire Arrays

XU Zhi-kun^{1,2}, ZHAO Dong-xu^{1*}, SUN Lan-lan¹, E Shu-lin¹,
ZHANG Zhen-zhong¹, QIN Jie-ming³, SHEN De-zhen¹

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

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. School of Materials and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

* Corresponding Author, E-mail: dxzhao2000@yahoo.com.cn

Abstract: A low-cost approach for fabricating Si/ZnO branched nanowire arrays was reported. The Si nanowire arrays were prepared on Si(100) substrate using a metal-assisted chemical etching process at room temperature. The diameter and distribution are uniform, and the length of Si nanowire could be tuned by varying the etching time. The ZnO film on the surface of Si nanowire was obtained by magnetron sputtering method and then the ZnO nanowires were prepared via hydrothermal method. The samples were characterized by field-emission scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and photoluminescence (PL). The Si/ZnO branched nanowire arrays are suitable for applications in photovoltaic and photocatalysis.

Key words: ZnO; Si; metal-assisted chemical etching; hydrothermal method; nanowire arrays

收稿日期: 2012-02-15; 修订日期: 2012-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(21101146); 国家“973”计划(2011CB302004)资助项目

作者简介: 徐志堃(1983-), 男, 吉林临江人, 主要从事 ZnO 纳米结构制备及性能的研究。

E-mail: xuzhikun5320754@163.com, Tel: (0431)86176322

1 引言

ZnO 具有较大的激子束缚能(60 meV)^[1]和良好的光电性能^[2-5],因此,近年来对一维 ZnO 纳米结构的研究受到了各国科研人员的关注^[6-10]。但是,ZnO 材料禁带宽度较大,为 3.37 eV,在可见光范围内没有吸收,所以在很多领域的应用受到了限制,如太阳能电池、光催化材料^[11-12]等。为了扩展对光的吸收范围,需要将 ZnO 和一种窄禁带的半导体材料相结合,而 Si 是一种最常见、应用最广泛的窄禁带(1.12 eV)半导体材料^[13-14]。通过将 ZnO 纳米线和 Si 纳米线结合构成三维的树形结构不仅可以利用二者的禁带宽度,而且树形结构能够有效地提高表面积。

本文利用金属辅助化学腐蚀法和水热法制备了树形结构的 Si/ZnO 纳米线阵列并对其结构、形貌和发光性质进行了研究,这种特殊的结构在光电子器件、光催化材料及太阳能电池领域有巨大的应用潜力。

2 实验

2.1 Si 纳米线阵列的制备

以 p-Si(100)为衬底,切成 1 cm × 1 cm 大小,分别在丙酮、乙醇中超声清洗 10 min,然后用氮气吹干备用。随后配制出氢氟酸(HF)的水溶液,使 HF 的体积分数为 25%。称量一定量的硝酸银溶于所配制的溶液中,浓度为 20 mmol/L。将最终得到的溶液搅拌均匀后,把 Si 片放入溶液中进行腐蚀,腐蚀过程在室温下进行,时间分别为 20 min 和 60 min。腐蚀结束后从溶液中取出 Si 片,用大量去离子水反复冲洗,去掉 Si 片表面的灰色絮状物并冲洗掉 Si 纳米线中残留的腐蚀液,最后将腐蚀过的 Si 片放入硝酸中浸泡 2 h,除去 Si 片上残留的 Ag。

2.2 ZnO 纳米线的制备

得到 Si 纳米线阵列后,再通过磁控溅射的方法在 Si 纳米线表面制备一层 ZnO 薄膜。磁控溅射使用的靶材是纯度为 99.99% 的 ZnO 陶瓷靶。磁控溅射过程如下:当反应腔室的真空度达到 1×10^{-3} Pa 后,通入高纯的氩气和氧气,流量分别为 30 cm³/min 和 10 cm³/min;调节板阀使反应腔室的真空度恒定在 1 Pa;装有衬底的托盘转速为 20 r/min;用 120 W 的射频功率在室温下生长 20

min。然后将得到的样品放入水热溶液中生长期 ZnO 纳米线:溶液为 0.01 mol/L 的乙酸锌和 0.01 mol/L 的六次甲基四胺的水溶液。将反应釜放入 90 °C 控温箱,12 h 后取出,用大量去离子水反复冲洗、干燥保存。

2.3 样品的测试表征

样品的表面形貌由 Hitachi S-4800 型号的场发射扫描电子显微镜测得,样品的元素组成由能谱分析仪(EDS)测得,样品的光致发光(PL)谱图由波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器作为激发源测得。

3 结果与讨论

图 1 和图 2 分别为腐蚀 20 min 和 60 min 得到的 Si 纳米线阵列的表面 SEM 图。从图中可以发现,我们得到的 Si 纳米线直径较为均一(50 ~ 100 nm),而且整体分布也很均匀。腐蚀 60 min 得到的 Si 纳米线阵列与腐蚀 20 min 的样品相比,纳米线的直径没有明显变化,但是纳米线团簇所含的纳米线数量增加,团簇之间的距离也变大。这是由于腐蚀时间较长,纳米线的长度变大引发了纳米线的倒伏和聚集。

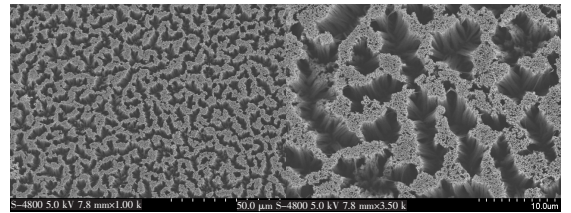


图 1 腐蚀 20 min 得到的 Si 纳米线阵列的表面 SEM 图
Fig. 1 The top-view SEM micrographs of Si nanowire arrays after etching for 20 min

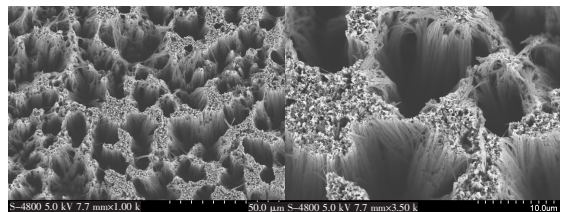


图 2 腐蚀 60 min 得到的 Si 纳米线阵列的表面 SEM 图
Fig. 2 The top-view SEM micrographs of Si nanowire arrays after etching for 60 min

图 3 为分别腐蚀了 20 min 和 60 min 的 Si 纳米线阵列的侧面 SEM 图。从图 3 可以看出, Si 纳米线垂直于 Si 衬底,取向一致,较为整齐,而且样品的腐蚀时间越长,所得到的纳米线长度就越大。

腐蚀 20 min 的 Si 纳米线长度为 12 μm , 而腐蚀 60 min 的纳米线长度为 50 μm 。

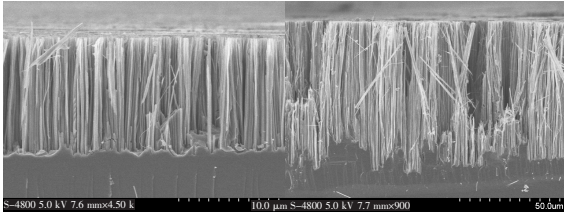


图 3 腐蚀 20 min 和 60 min 得到的 Si 纳米线阵列的侧面 SEM 图

Fig. 3 The cross-section SEM micrographs of Si nanowire arrays after etching for 20 min and 60 min

图 4 所示为原生的 Si 纳米线和在 Si 纳米线表面用磁控溅射方法生长一层 ZnO 薄膜的 SEM 图。从图 4 可以看到, 经过磁控溅射, Si 纳米线表面出现了一层 ZnO 的颗粒膜。随后我们将其放入所配置的溶液中进行水热生长, 得到的样品表面如图 5 所示。从图 5 能够看到在 Si 纳米线阵列上成功地制备出了 ZnO 纳米线, 并且随着反应时间的延长, ZnO 纳米线的长度也在增加, 在 Si 纳米线的顶端得到了花状的 ZnO 纳米线团簇。

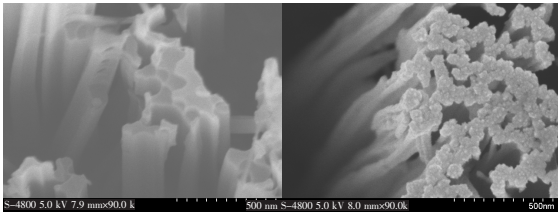


图 4 用磁控溅射在 Si 纳米线表面生长 ZnO 薄膜前后的 SEM 图

Fig. 4 The top-view SEM micrographs of Si nanowire arrays before and after sputtering of ZnO

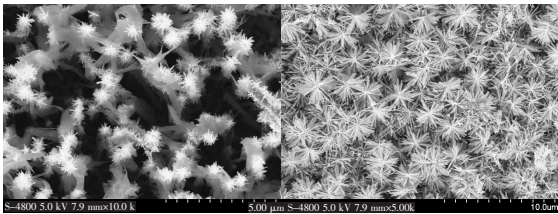


图 5 经过不同时间水热生长的 Si/ZnO 纳米线阵列表面图

Fig. 5 The top-view SEM micrographs of Si/ZnO nanowire arrays

图 6 所示为 Si/ZnO 纳米线阵列的侧面图, 可以看出在 Si 纳米线的侧面也生成了 ZnO 纳米线,

但是长度较短, 这可能是因为反应溶液很难进入 Si 纳米线阵列的内部, ZnO 纳米线的生长速度较慢。

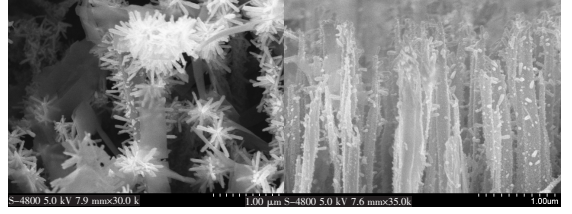


图 6 Si/ZnO 纳米线阵列的侧面图

Fig. 6 The cross-section SEM micrographs of Si/ZnO nanowire arrays

对得到的样品进行了能谱分析测试, 结果如图 7 所示。原生的 Si 纳米线阵列的 EDS 谱图中只显示了 C、O 和 Si 的信号, 证明样品中只含有 Si 纳米线; 而经过水热生长后的样品的 EDS 谱图中显示出了 C、O、Zn 和 Si 的信号, 说明所制备的样品中存在 ZnO。我们还发现水热生长后的样品的 Si 信号变弱, 这可能是由于 Si 纳米线阵列的表面被 ZnO 纳米线所覆盖, 所以只探测到了微弱的 Si 信号。我们还对 Si/ZnO 纳米线阵列进行了光致发光测试, 如图 8 所示, 在光谱中出现了位于 376 nm 处的峰, 我们将其归因于 ZnO 的激子复合。PL

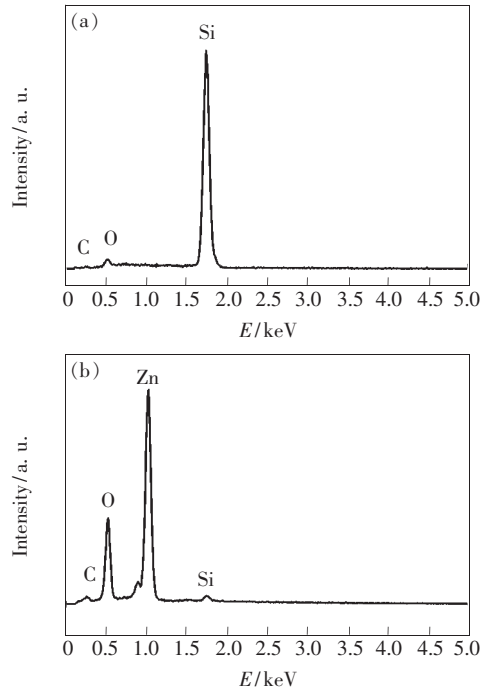


图 7 Si 纳米线阵列及 Si/ZnO 纳米线阵列的 EDS 图
Fig. 7 The EDS spectra of Si nanowire array and Si/ZnO nanowire array

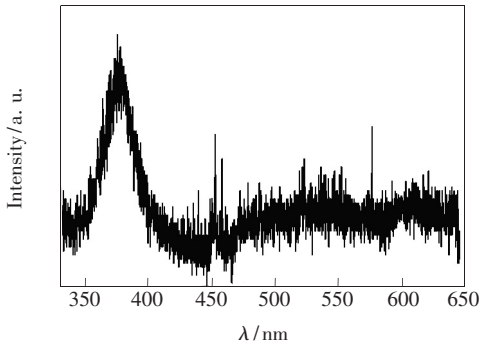


图8 Si/ZnO 纳米线阵列的 PL 图

Fig. 8 The photoluminescence spectrum of Si/ZnO nanowire array

光谱也证明了 ZnO 的存在。

4 结 论

在室温下通过简单的金属辅助化学腐蚀法在 Si 衬底上制备出了 Si 纳米线阵列,研究了不同腐蚀时间对 Si 纳米线的长度和形貌的影响。然后,利用水热法在 Si 纳米线的表面生长了 ZnO 纳米线,得到了树形结构的 Si/ZnO 纳米线阵列。这种特殊结构非常适合应用于太阳能电池及光催化领域。

参 考 文 献:

- [1] Look D C, Reynolds D C, Sizelove J R, *et al.* Electrical properties of bulk ZnO [J]. *Solid State Commun.*, 1998, 105 (6):399-401.
- [2] Yuhas B D, Yang P D. Nanowire-based all-oxide solar cells [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(10):3756-3761.
- [3] Cao H, Wu J Y, Ong H C, *et al.* Second harmonic generation in laser ablated zinc oxide thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(5):572-574.
- [4] Tang Z K, Wong G K L, Yu P, *et al.* Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72(25):3270-3272.
- [5] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* Optically pumped lasing of ZnO at room temperature [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, 70(17):2230-2232.
- [6] Guo Z, Caroline A V, Poscal A, *et al.* The lasing action observed in aligned ZnO nanowires [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(5):462-465 (in English).
- [7] Chu S, Wang G P, Zhou W H, *et al.* Electrically pumped waveguide lasing from ZnO nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(8):506-510.
- [8] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292(5523):1897-1899.
- [9] Leung Y H, He Z B, Luo L B, *et al.* ZnO nanowires array p-n homojunction and its application as a visible-blind ultraviolet photodetector [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(5):053102-1-3.
- [10] Kind H, Yan H Q, Messer B, *et al.* Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(2):158-160.
- [11] Wang G M, Yang X Y, Qian F, *et al.* Double-sided CdS and CdSe quantum dot co-sensitized ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen generation [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(3):1088-1092.
- [12] Jung S, Yong K. Fabrication of CuO-ZnO nanowires on a stainless steel mesh for highly efficient photocatalytic applications [J]. *Chem. Commun.*, 2011, 47(9):2643-2645.
- [13] Kelzenberg M D, Boettcher S W, Petykiewicz J A, *et al.* Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications [J]. *Nat. Mater.*, 2010, 9(4):368-368.
- [14] Qu Y Q, Cheng R, Su Q, *et al.* Plasmonic enhancements of photocatalytic activity of Pt/n-Si/Ag photodiodes using Au/Ag core/shell nanorods [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(42):16730-16733.