

# ZnO 纳米线表面改性及其光学性质

胡颖<sup>1\*\*</sup>, 李浩林<sup>1</sup>, 王登魁<sup>1</sup>, 贾慧民<sup>1</sup>, 魏志鹏<sup>1</sup>, 王晓华<sup>1\*</sup>, 方铤<sup>1</sup>, 房丹<sup>1</sup>, 王新伟<sup>2</sup>

<sup>1</sup>长春理工大学高功率半导体激光国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

<sup>2</sup>长春理工大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 利用 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理 ZnO 纳米线, 通过对不同处理时间后的样品进行变温光谱测试, 分析了处理前后 ZnO 发光性质的变化。结果表明: 随着处理时间的增加, 其室温带边发光强度先增加后减小, 处理 90 s 时是原样品的 2.45 倍, 位于可见区的缺陷发光得到了抑制。通过 10 K 下发光谱的对比, 分析了等离子体作用的机理。当处理时间较短时, Ar<sup>+</sup> 等离子体可以有效除去 ZnO 纳米线表面的杂质和缺陷, 提高其紫外发光强度; 而处理时间较长时, 将引入更多的深施主态缺陷, 破坏其晶体结构, 从而降低其发光性能。

**关键词** 材料; 光致发光增强; Ar<sup>+</sup> 等离子体处理; ZnO 纳米线; 表面态

中图分类号 O539

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.1003002

## Surface Modification and Optical Properties of ZnO Nanowires

Hu Ying<sup>1\*\*</sup>, Li Haolin<sup>1</sup>, Wang Dengkui<sup>1</sup>, Jia Huimin<sup>1</sup>, Wei Zhipeng<sup>1</sup>,  
Wang Xiaohua<sup>1\*</sup>, Fang Xuan<sup>1</sup>, Fang Dan<sup>1</sup>, Wang Xinwei<sup>2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of High Power Semiconductor Laser, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China;

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun, Jilin 130022, China

**Abstract** The ZnO nanowires are treated by the Ar<sup>+</sup> plasma and the changes of luminescence properties before and after treatments are analyzed by the test of temperature-dependent spectra under different treatment time. The results show that the near band edge emission intensity at room temperature increases first and then decreases with the increase of treatment time. As for the treatment time of 90 s, the intensity is 2.45 times that of the as-grown sample and simultaneously the defect-related photo-luminescence in visible region is suppressed. The mechanism of plasma treatment is analyzed by the comparison among luminescence spectra at 10 K. When the treatment time is short, the impurities and defects on the ZnO nanowire surfaces can be effectively removed by the Ar<sup>+</sup> plasma and thus ultraviolet luminescence intensity is enhanced. When the treatment time is relatively long, the crystal structure is broken due to the introduction of more deep donor-state defects and thus the luminescence property is reduced.

**Key words** materials; photoluminescence enhancement; Ar<sup>+</sup> plasma treatment; ZnO nanowires; surface states

**OCIS codes** 160.6000; 260.3800; 300.6490

## 1 引 言

ZnO 是一种直接带隙宽禁带半导体材料, 禁带宽度为 3.370 eV, 室温激子束缚能为 60 meV, 且 ZnO 具有无毒和价格低廉的优点<sup>[1]</sup>, 因此在紫外发

光及激光器件等领域具有潜在的应用价值<sup>[2-5]</sup>。与块状材料相比, 纳米线具有力学、光学、电学、磁学等方面的优异性能, 是目前半导体材料领域研究的热点之一, 在光电、电子、传感器等领域具有很大的潜在应用价值<sup>[6-7]</sup>。然而, ZnO 纳米线比表面积大, 容

收稿日期: 2018-04-02; 修回日期: 2018-04-26; 录用日期: 2018-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(11674038, 61704011, 61474010, 61674021, 61574022, 61504012)、吉林省科技发展计划重点科技攻关项目(20160204074GX)、吉林省科技发展计划(20160520117JH, 20160519007JH, 20170520118JH)、长春理工大学科技创新基金(XJJLG-2016-11, XJJLG-2016-14)

\* E-mail: biewang2001@126.com; \*\* E-mail: 1938260350@qq.com

易产生大量的表面态,严重降低 ZnO 纳米线的发光性能<sup>[8]</sup>。此外,纳米线在生长过程中产生的表面杂质和缺陷(比如氧空位缺陷、锌间隙缺陷等)也会对其发光性能产生影响<sup>[9]</sup>。因此,改善 ZnO 纳米线表面特性,提高发光性能对其器件化应用非常重要。

为了提高 ZnO 纳米结构的紫外发光性能,对其进行表面修饰和控制是有效途径。研究人员已经采用了多种手段改善 ZnO 的表面特性,如表面钝化、覆盖聚合物、表面等离子体增强等<sup>[10-13]</sup>。Yoo 等<sup>[10]</sup>利用氢钝化 ZnO 纳米线表面,增加了表面耗尽层的电子浓度,增强了 ZnO 纳米线的近带边发光强度;Liu 等<sup>[11]</sup>利用聚合物覆盖纳米结构,使 ZnO 的近带边发光强度明显增强;Lu 等<sup>[12]</sup>利用 Al 表面等离子体与 ZnO 纳米棒的共振耦合作用,极大地增强了 ZnO 发光强度;Baratto 等<sup>[13]</sup>利用氩和氧等离子体辅助刻蚀纳米结构,钝化了 ZnO 的深能级缺陷,使近带边发光强度增强。与其他方法相比,等离子体处理具有简单高效的特点<sup>[14]</sup>,处理过程中产生的高能离子和自由基可以有效地改善 ZnO 纳米线表面特性,无需复杂的结构,同时该方法没有其他材料的引入,可以获得高质量 ZnO 的发光<sup>[15]</sup>。例如,利用氢、氧、氩等离子体处理 ZnO 材料<sup>[8, 16-17]</sup>,都可以提高其紫外发光强度,但其增强效果取决于等离子体的能量及处理时间等,而文献中缺乏系统研究处理时间对 ZnO 发光的影响,也没有详细分析等离子体与 ZnO 材料的作用过程及机理。因此,本文通过研究不同处理时间下 ZnO 的发光光谱,分析处理时间对发光增强效果的影响,并获得等离子体与 ZnO 纳米线的作用机理。

本文采用 Ar<sup>+</sup> 等离子体对 ZnO 纳米结构进行表面处理,发现处理后带边发光强度随着时间的延长先增加后减小,在 90 s 处理时最大,为原生样品的 2.45 倍。当处理时间较短时,等离子体处理可以去除表面态和杂质缺陷,改善近带边发光强度;当处理时间进一步延长时,纳米线晶体结构遭到破坏,引入了更多的深施主态缺陷,使施主态密度增加,从而降低了近带边的发光强度。研究了 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理 ZnO 纳米线的作用过程和机理,并获得了最优的处理时间。

## 2 实验

采用化学气相沉积法,利用 Au 作为催化剂,在蓝宝石衬底上生长了 ZnO 纳米线,ZnO 粉末和碳粉均称取 50 mg,质量比为 1:1,Au 膜厚度为 3 nm。

将混合源材料一并放入石英管舟,蓝宝石衬底放在石英舟上。首先,将管式炉采用 50 °C/min 升温速率升到 200 °C,保持 15 min,Ar 气保护,气体流量为 99 mL/min;其次,采用 50 °C/min 升温速率由 200 °C 升到 700 °C,保持 15 min,Ar 气保护,气体流量为 99 mL/min,处理衬底和源材料;随后,采用 50 °C/min 升温速率由 700 °C 升到 950 °C,在升温过程中打开 O<sub>2</sub>,气体流量为 1 mL/min,温度在 950 °C 保持 30 min,进行 ZnO 纳米线生长;最后,在 Ar 气保护下逐渐降到室温。反应后,在蓝宝石衬底上可以获得 ZnO 纳米线阵列。

将制备好的 ZnO 纳米线放入射频感应耦合式等离子体装置中进行 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理,射频功率保持在 180 W,反应气压为 1 Pa,通入的 Ar 气体流量为 25 mL/min,处理时间根据需要设定为 0~120 s。

使用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光作为激发光源,对所有样品进行光致发光(PL)测试,温度测试范围为 10~300 K;采用 Hitachi-4800 型场致发射扫描电镜对纳米线形貌进行表征。

## 3 结果与讨论

ZnO 纳米线的光学性质受到表面态和缺陷的影响,表面态和缺陷作为复合中心,会严重降低其带边发光的性能。对处理前后的 ZnO 纳米线进行室温发光测试,结果如图 1 所示。从图 1 中可以发现,处理前其发光以 3.280 eV 的近带边发光峰为主,并在 2.420 eV 处观察到表面缺陷相关的发光峰。这表明未处理的 ZnO 纳米线存在大量的表面态及氧空位缺陷,其近带边发光的强度较低<sup>[8, 18-19]</sup>。经过 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理后,ZnO 纳米线近带边发光峰强度明显增强,处理 90 s 时发光峰强度为未处理样品

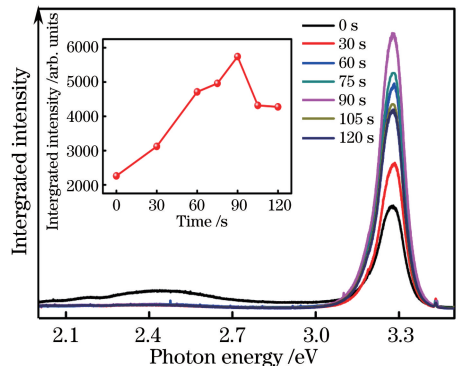


图 1 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理前后的室温光谱  
Fig. 1 PL spectra at room temperature before and after Ar<sup>+</sup> plasma treatment

的 2.45 倍,而缺陷相关的发光峰完全消失。从图 1 插图中可以发现,随着 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理时间的增加,近带边发光的强度先增大后减小。这是由于当处理时间比较短时,Ar<sup>+</sup> 等离子体主要作用为清除 ZnO 纳米线的表面态及缺陷,降低了其对载流子的束缚作用,从而使带边发光得到增强。而继续增加处理时间,Ar<sup>+</sup> 等离子体会逐渐破坏 ZnO 纳米线的晶体结构,形成施主相关的缺陷,从而使带边发光强度降低<sup>[20]</sup>。

为了分析处理前后 ZnO 纳米线发光性能的变化,对所有样品进行了变温光谱测试,图 2(a) 是未经 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理的 ZnO 纳米线的变温光谱图,

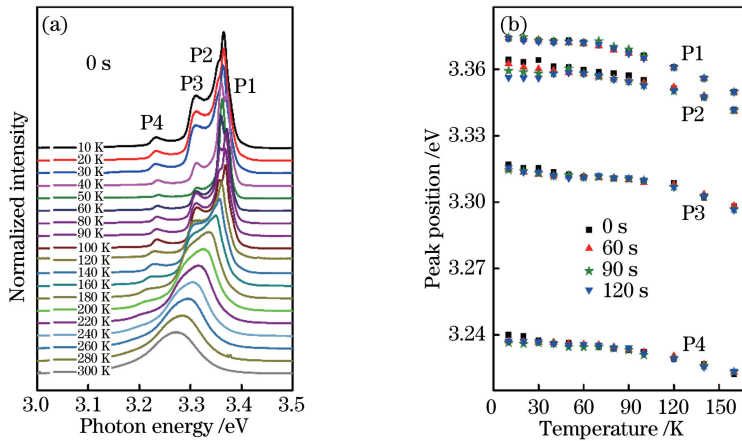


图 2 ZnO 纳米线的变温光谱。(a) 未经 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理的光谱;(b) 不同处理时间下的峰位随温度的变化

Fig. 2 Temperature-dependent PL spectra of ZnO nanowires. (a) PL spectra before Ar<sup>+</sup> plasma treatment; (b) peak position versus temperature under different treatment time

为了进一步分析变化规律,对 10 K 温度下的光谱图进行分析。从图 3 中可以发现,随着等离子体处理时间的增加,P2 峰发生红移,并且 P3 峰相对发光强度先减小再增大。处理前,ZnO 纳米线表面存在缺陷和杂质,存在大量的表面态;当等离子体处

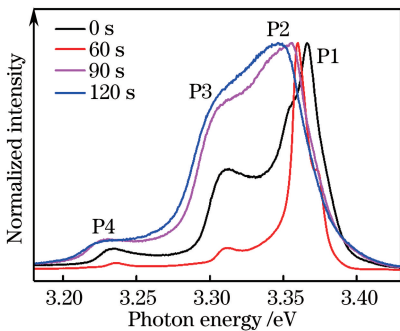


图 3 不同 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理时间下的 ZnO 纳米线低温(10 K)光谱

Fig. 3 PL spectra of ZnO nanowires at low temperature of 10 K under different Ar<sup>+</sup> plasma treatment time

发现其由 4 个发光峰组成。在 3.374 eV 的 P1 峰、3.360 eV 的 P2 峰、3.315 eV 的 P3 峰和 3.240 eV 的 P4 峰,根据文献报道可知<sup>[21]</sup>,P1 峰为自由激子发光,P2 峰为束缚激子发光,P3 峰为自由激子发光的一阶声子伴线(FX-LO)或者施主受主对发光(DAP),P4 峰为自由激子发光的二阶声子伴线(FX-2LO)<sup>[22]</sup>。图 2(b)所示为不同处理时间下 4 个峰位随温度的变化,从图中可以发现,D<sup>0</sup>X 峰位发生红移。这是由于随着等离子体处理时间的增加,ZnO 晶体结构逐渐被破坏,形成大量的深施主缺陷,ZnO 纳米线的施主态密度增加,因此使 ZnO 纳米线的施主能级深度增加,从而导致 D<sup>0</sup>X 峰发生红移。

理 ZnO 纳米线 60 s 时,表面态和表面缺陷被清除;随着处理时间增加到 90~120 s,ZnO 纳米线的晶体结构逐渐被破坏,施主深度增加且态密度变大,从而引起 P2 峰的红移。在图 3 中可以观察到 P3 峰的相对发光强度很高,且 3.324 eV 处的峰位没有随温度的升高而红移,符合 DAP 的特性,因此 P3 峰由 FX-LO 和 DAP 峰共同组成。正是共同作用的结果导致 P2 峰发生红移,而 P3 峰发光强度先减小再增大<sup>[23]</sup>。

由于 ZnO 纳米线表面上存在悬挂键、表面吸附物等缺陷,纳米线存在严重的表面态,ZnO 表面附近能带弯曲,光生载流子被表面态俘获,发光性能变差。图 4(a)~(c)所示为原生样品、等离子体处理 60 s 和 90 s 时的表面态及能带弯曲示意图。在光激发时,光生的空穴沿着由能带弯曲形成的斜面向这些表面缺陷迁移,空穴被纳米线表面态所捕获,这是表面态发光的主要来源。随着等离子体处理时间增加到 90 s,样品表面的悬挂键或表

面吸附物被去除,表面态密度降低,能带弯曲程度减少,降低了对光生空穴的捕获作用,使自由激子密度增加,从而使近带边发光增强。图 4(d)~(f)所示为原生样品、等离子体处理 90 s 和 120 s 时能

带结构示意图。当处理时间较长时,等离子体破坏了 ZnO 的内部晶体结构,形成深的施主缺陷,且形成的施主缺陷密度随处理时间逐渐增加,从而导致 D<sup>0</sup>X 峰逐渐红移。

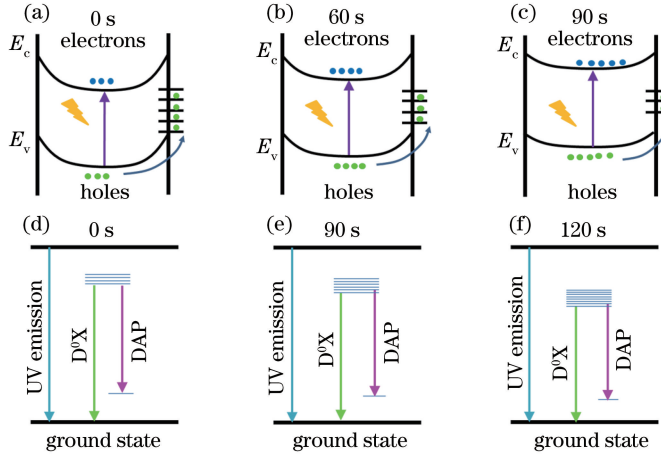


图 4 不同 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理时间下 ZnO 纳米线的表面态和能带。(a)(b)(c) 表面态;(d)(e)(f) 能带  
Fig. 4 Surface states and energy bands of ZnO nanowires under different Ar<sup>+</sup> plasma treatment time.

(a)(b)(c) Surface states; (d)(e)(f) energy bands

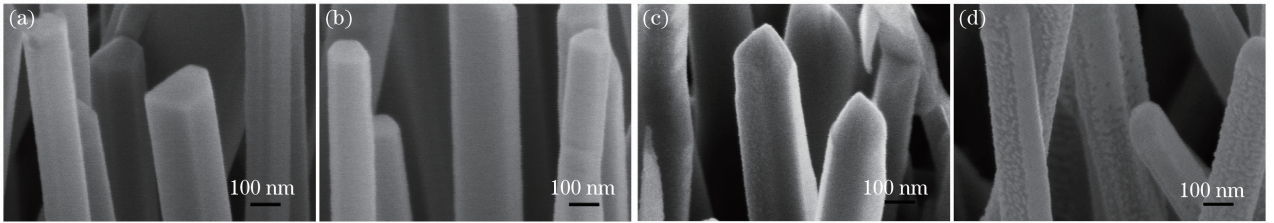


图 5 不同 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理时间下的 ZnO 纳米线 SEM 图。(a) 0 s;(b) 60 s;(c) 90 s;(d) 120 s

Fig. 5 SEM images of ZnO nanowires under different Ar<sup>+</sup> plasma treatment time.

(a) 0 s; (b) 60 s; (c) 90 s; (d) 120 s

为了直观地对比不同 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理时间下 ZnO 纳米线形貌的变化,用扫描电子显微镜(SEM)进行观察。由图 5(a)~(b)可知,当等离子体处理 0~60 s 时,ZnO 纳米线的表面随着等离子体处理时间的增加而变得越来越光滑,说明等离子体处理有效地清除了 ZnO 纳米线表面缺陷,改善了 ZnO 纳米线的表面特性。随着等离子体处理时间的继续增加,如图 5(c)~(d)所示,ZnO 纳米线表面变得粗糙,表面出现大量的凹坑,表明 120 s 等离子体处理严重破坏了 ZnO 纳米线晶体结构,证实了等离子体处理 120 s 时发光强度减弱的原因。

陷被钝化,降低了缺陷对载流子的束缚;而处理 120 s 时,近带边发光强度降低,这是晶体结构的破坏及施主态的形成所导致的,扫描电子显微镜检测结果证实了该理论分析。因此,通过简单而有效的等离子体处理方法,可以调节 ZnO 纳米线的表面性质,极大地改善 ZnO 纳米线的发光性能。

### 参 考 文 献

[1] Guo K, Yu T, Song B B, *et al.* Fabrication and opto-electronic properties of ZnO/Ag/ZnO composite film at room temperature [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(10): 103102.  
郭凯, 于涛, 宋斌斌, 等. 常温下 ZnO/Ag/ZnO 复合薄膜的制备及其光电特性[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(10): 103102.

[2] Nasiri N, Bo R, Wang F, *et al.* Ultraporous electron-depleted ZnO nanoparticle networks for highly sensitive portable visible-blind UV

## 4 结 论

证明了 Ar<sup>+</sup> 等离子体处理是改善化学气相沉积法生长 ZnO 纳米线的发光性能的有效方法。通过系统的光致发光测试,发现当处理 0~90 s 时,近带边发光得到增强,这归因于 ZnO 纳米线的表面缺



- photodetectors [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(29): 4336-4343.
- [3] Li R X, Wei Z P, Zhao F H, *et al.* Investigation of localized and delocalized excitons in ZnO/ZnS core-shell heterostructured nanowires[J]. *Nanophotonics*, 2017, 6(5): 1093-1100.
- [4] Zeng Y, Zhao Y, Jiang Y J. Effect of excimer laser irradiation for ZnO thin films under different atmospheres[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(2): 0207001.  
曾勇, 赵艳, 蒋毅坚. 不同气氛下 ZnO 薄膜的准分子激光辐照效应[J]. *中国激光*, 2014, 41(2): 0207001.
- [5] Liu C L, Dou Y, Chen C, *et al.* Performance of oxygen passivation silicon-based ZnO/Nanoporous Si pillar array heterojunction near white light LED[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(11): 112302.  
刘春玲, 窦宇, 陈琛, 等. 氧钝化硅基 ZnO/纳米多孔硅柱状阵列异质结近白光 LED 的性能[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(11): 112302
- [6] Wang R, Cheng C. Performances enhancement of H-doped ZnO nanorods by H<sub>2</sub>/Ar plasma treatment[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 2014, 12(1): 51-58.
- [7] Hsu C L, Chang S J. Doped ZnO 1D nanostructures: Synthesis, properties, and photodetector application [J]. *Small*, 2014, 10(22): 4562-4585.
- [8] Chen R, Ye Q L, He T C, *et al.* Exciton localization and optical properties improvement in nanocrystal-embedded ZnO core-shell nanowires [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(2): 734-739.
- [9] Sarkar K, Mukherjee S, Wiederrecht G, *et al.* Ultrafast carrier dynamics and optical pumping of lasing from Ar-plasma treated ZnO nanoribbons[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(9): 095701.
- [10] Yoo J, Yi G C, Chon B, *et al.* Luminescence dynamics of bound exciton of hydrogen doped ZnO nanowires[J]. *Journal of Luminescence*, 2016, 176: 278-282.
- [11] Liu W Z, Xu H Y, Wang C L, *et al.* Enhanced ultraviolet emission and improved spatial distribution uniformity of ZnO nanorod array light-emitting diodes via Ag nanoparticles decoration [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(18): 8634-8639.
- [12] Lu J F, Li J T, Xu C X, *et al.* Direct resonant coupling of Al surface plasmon for ultraviolet photoluminescence enhancement of ZnO microrods [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(20): 18301-18305.
- [13] Baratto C, Comini E, Ferroni M, *et al.* Plasma-induced enhancement of UV photoluminescence in ZnO nanowires[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(39): 7981-7986.
- [14] Liu X M, Fang D, Gu L B, *et al.* Study on surface characteristics of GaSb materials after plasma nitrogen passivation[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(1): 0103001.  
刘晓敏, 房丹, 谷李斌, 等. 等离子体氮钝化 GaSb 材料表面特性研究[J]. *中国激光*, 2018, 45(1): 0103001.
- [15] Ra H W, Khan R, Kim J T, *et al.* Effects of surface modification of the individual ZnO nanowire with oxygen plasma treatment [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(28): 2516-2519.
- [16] Jiang S, Ren Z H, Gong S Y, *et al.* Tunable photoluminescence properties of well-aligned ZnO nanorod array by oxygen plasma post-treatment[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 289: 252-256.
- [17] Chen C, Lu Y F, He H P, *et al.* Violet emission in ZnO nanorods treated with high-energy hydrogen plasma[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(20): 10274-10279.
- [18] Farid S, Mukherjee S, Sarkar K, *et al.* Enhanced optical properties due to indium incorporation in zinc oxide nanowires[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(2): 021106.
- [19] Chirakkara S, Choudhury P R, Nanda K K, *et al.* Understanding Pt-ZnO: In Schottky nanocontacts by conductive atomic force microscopy [J]. *Materials Research Express*, 2016, 3(4): 045023.
- [20] Lin C C, Chen H P, Liao H C, *et al.* Enhanced luminescent and electrical properties of hydrogen-plasma ZnO nanorods grown on wafer-scale flexible substrates [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(18): 183103.
- [21] Rodrigues J, Holz T, Allah R F, *et al.* Effect of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> plasma treatments on band edge emission of ZnO microrods [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 10783.
- [22] Yao Z, Gu S, Tang K, *et al.* Zinc vacancy related emission in homoepitaxial N-doped ZnO microrods [J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 161: 293-299.
- [23] Sun L J, Zhong S, Zhang W Y, *et al.* Electrical and optical properties of Ag doped p-type ZnO films and its homojunctions properties[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2008, 29(2): 304-308.  
孙利杰, 钟声, 张伟英, 等. Ag 掺杂 p 型 ZnO 薄膜及其同质结的光电性质[J]. *发光学报*, 2008, 29(2): 304-308.