

高压 PLD 法生长 ZnO 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒及其荧光性能

张 鹏¹, 王培吉¹, 曹丙强^{1,2}

(济南大学 1. 物理科学与技术学院; 2. 材料科学与工程学院, 济南 250022)

摘 要: 利用自主设计、组装的高压脉冲激光沉积(PLD)系统, 研究了温度、靶材、催化剂厚度等生长参数对 ZnO 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒生长的影响, 并对 ZnO 纳米棒的生长机理和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒的光致发光性能进行了探讨. 实验发现, 当金膜催化剂厚度为 2 nm、温度为 925℃ 时, 在单晶 Si 衬底上生长了直径均匀的 ZnO 纳米棒阵列, 且具有明显的(002)择优生长取向. 实验发现温度与催化剂厚度是影响 ZnO 纳米棒的直径和生长密度的重要因素. 据此提出了 ZnO 纳米棒阵列的高压 PLD 生长过程应为气-液-固和气-固相结合的生长机制. 通过在 ZnO 靶材中掺入氧化镁, 获得了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米线和纳米带结构, 但生长无明显的择优取向. 光致发光谱测量表明, 镁掺杂明显增大了 ZnO 的带隙, 但也在其禁带中引入了缺陷能级, 导致可见发光明显增强.

关 键 词: 高压 PLD; 氧化锌镁; 生长机制; 光致发光

中图分类号: O472; TQ132 文献标识码: A

Growth and Photoluminescence of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Nanorods by High-pressure Pulsed Laser Deposition

ZHANG Peng¹, WANG Pei-Ji¹, CAO Bing-Qiang^{1,2}

(1. School of Physics and Technology, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. School of Material Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

Abstract: The influence of the experimental parameters such as temperature, target, and thickness of catalyst layer on the growth of nanorods were systemically studied by a newly designed and home-built high-pressure pulsed laser deposition $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (PLD). The growth mechanism and photoluminescence properties of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanorods were also investigated. It was found that *c*-orientated ZnO nanorod arrays grown on silicon substrate were obtained when the growth temperature was 925℃ and the thickness of gold catalyst layer was 2 nm. It was also proved that growth temperature and catalyst layer thickness were both crucial for the diameter and growth density of ZnO nanorods. A combination of vapor-liquid-solid (VLS) and vapor-solid (VS) mechanism was proposed to describe the growth of ZnO nanorods by high-pressure PLD. $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanorods and nanobelts with random orientation were grown by doping the ZnO target with MgO. The bandgap of ZnO was effectively expanded together with defect-related levels formation in the forbidden gap, which also induced enhancement of visible peak emission.

Key words: high pressure PLD; $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$; growth mechanism; photoluminescence

ZnO 作为一种直接带隙宽禁带半导体材料 (3.37 eV), 室温激子束缚能高达 60 meV, 可以在室

收稿日期: 2012-01-05; 收到修改稿日期: 2012-03-02

基金项目: 国家自然科学基金(51002065; 11174112); 山东省泰山学者基金(TSHW20091007); 教育部新世纪优秀人才支持计划(National Natural Science Foundation of China (51002065; 11174112); Taishan Scholar Foundation of Shandong (TSHW20091007); Program for New Century Excellent Talents in University, MOE of China

作者简介: 张 鹏(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: ujnzp@163.com

通讯作者: 曹丙强, 教授. E-mail: mse_caobq@ujn.edu.cn

温及更高温度产生紫外辐射, 特别适合制作高效率短波长发光二极管(LED)、半导体激光器和紫外光探测器等光电器件^[1-2]. 一维纳米结构通常是指横向尺度被限制在纳米数量级的纳米材料. 随着尺寸的减小, 一维 ZnO 纳米结构会表现出比块体材料更好的发光性能、导电性能和光电性能等, 这种优势使得一维纳米材料在光电子、传感器、生物医学等方面具有重要应用, 因而备受人们关注^[3]. 由于具有优良物理和化学特性, ZnO 纳米棒与碳纳米管、Si 纳米线并称为当今一维纳米材料领域的三大热点材料^[4].

目前已经有多种物理、化学方法用于 ZnO 纳米线的生长, 如各种物理/化学气相沉积法^[5-10]、模板辅助电化学沉积法^[5]、缓冲层辅助法^[6]等. Huang 等^[7]利用气相传输法在金催化剂辅助下生长 ZnO 纳米线, 发现纳米线顶端出现球形金属催化剂颗粒, 此方法为典型气-液-固(VLS)机制^[8]. Liu 等^[9]利用脉冲激光沉积(PLD)法在无催化剂的硅衬底, 生长出直径固定的 ZnO 纳米线, 并认为生长机制气-固(VS)机制. Hartanto 等^[10]同样利用 PLD 法在无催化条件下生长 ZnO 纳米线, 发现 ZnO 颗粒辅助诱导了纳米线的生长. 可见就各种气相沉积生长方法而言, 其生长机制仍存在争议. 此外, 用半导体纳米线构筑 LED 的研究表明, 其光提取率明显高于相同材料的薄膜型 LED^[11-12]. 因而, 基于纳米线的发光二极管的构筑和物性研究是该领域的一个研究热点^[13].

纳米线量子阱是实现高效氧化锌基纳米线 LED 的常用异质结构, 由于 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金与 ZnO 有相同的六方纤锌矿结构, 其带隙随 x 的增大 ($x < 0.33$) 可由 3.3 eV 增大到 4.0 eV^[14]. 另外, 由于锌离子(Zn^{2+} : 0.060 nm)和镁离子(Mg^{2+} : 0.057 nm)的离子半径接近, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金与 ZnO 晶格失配很小($< 1.34\%$), 因此 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米线是实现基于 ZnO/ZnMgO 量子阱结构的半导体 LED 和激光器的材料基础, 广受国内外学者的关注^[15]. 目前, 在蓝宝石或硅衬底上生长 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金薄膜已有较多研究^[16-17], 但关于一维 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒/带的生长和物性的报道较少. 如 Lu 等^[18]利用热蒸发法在硅衬底上生长出了 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒, 通过光致发光谱测试发现, 紫外发光出现蓝移, 但是过快的气相生长会导致 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒结晶质量较差.

高压($\sim 10^4$ Pa)PLD 法是结合传统低压($\sim 10^{-3}$ Pa)PLD 法和化学气相沉积法的优点而发展来的一种新的纳米结构生长方法, 它利用脉冲激光轰击靶材产生的等离子羽状物, 在高压强、高流速的载气带动下到达衬底, 然后沉积生长. 高压 PLD 法能够制备

取向性、可控性更好的纳米棒, 在一维氧化物半导体纳米结构生长方面更具优势, 有利于组装纳米线 LED 等光电子器件^[19-20]. 虽然传统的液相法和气相法也可以生长 ZnO 纳米棒阵列, 但高压 PLD 法具有所制备的纳米线晶体质量高、掺杂控制精确等优势. 本工作采用自行设计、组装的高压 PLD 法, 以金为催化剂在单晶硅衬底上成功生长了 ZnO 和 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒. 通过调节生长参数制备了不同密度和直径且取向良好的一维 ZnO 纳米棒, 并讨论了氧化锌纳米棒的高压 PLD 生长机理, 最后研究了镁掺杂对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒生长及光致发光性能的影响.

1 实验方法

实验所采用的高压 PLD 系统为本实验室自行设计、组装, 如图 1 所示, 主要包括 T 型炉体部分(合肥科晶)、压力控制与测量部分(美国 MSK)、气体质量流量控制部分(MFC, 七星华创)和靶材平移转动控制部分等组成. 把 ZnO 和 MgO(纯度均为 99.9%, 上海国药)粉末按一定摩尔比混合, 在 6 MPa 压强下压片, 干燥 8 h 后, 1100℃下煅烧 6 h 制成 ZnO 靶材和 2 个不同镁含量的 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($x=0.1, 0.2$)靶材. 将 Si 片清洗后, 利用离子溅射法沉积厚度约 2、3.5、5 nm 不等的金薄膜催化层. 将 Si 衬底水平放入 T 型高压 PLD 生长系统的石英管中, 如图 1 所示. Si 衬底距靶材大约 1.5 cm 左右, N_2 作载气, 流速 100 sccm. 利用 KrF 准分子激光器(CompexPro205, 美国相干)轰击靶材, 压强为 17290 Pa、生长时间为 40 min, 衬底温度分别为 850℃、900℃、925℃、950℃.

利用 QuantaFEG250 型扫描电子显微镜(SEM)观察所制备样品的形貌特征; 利用 Bruker 公司 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶型结

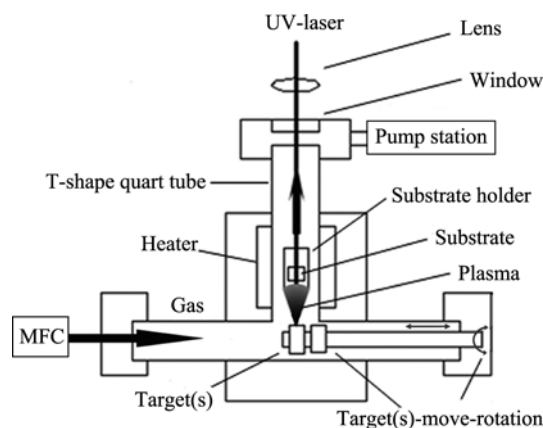


图 1 高压 PLD 法生长系统结构示意图

Fig. 1 Scheme of high-pressure PLD growth system

构进行分析; 利用 SEM 附带的 X 射线能量色散谱 (EDX, Inca, Oxford) 测试 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 中各个元素的含量; 以氙灯 (500 W, Osram) 作为激发源, 利用单色仪和光电倍增管 (PMTH-S1-CR131, 日本 Hamamatsu), 并结合斩波器 (SR540, 美国 Stanford) 和锁相放大器 (SR830, 美国 Stanford), 实现光致发光 (PL) 的信号采集。

2 结果与讨论

2.1 温度和催化剂厚度对 ZnO 纳米棒生长的影响

图 2 是在不同衬底温度下, 所生长氧化锌纳米棒阵列的 SEM 形貌。从图中可以看出, 所得纳米棒垂直于衬底生长, 随衬底温度不同, 纳米棒的直径和生长密度发生了变化。图 3 给出纳米棒的直径和密度随衬底温度的变化趋势图, 可以看出, 衬底温度由 850°C 上升到 950°C , 纳米棒直径从 180 nm 增大到 800 nm , 与之相对应的纳米棒生长密度则逐渐减小。实验发现, 当衬底温度低于 850°C 或高于 950°C 时, 所得产物为氧化锌薄膜; 而衬底温度在 900°C 到 925°C 之间时, 得到取向良好、直径均匀的 ZnO 纳米棒。由此可见, 衬底温度对氧化锌纳米棒的生长至关重要。

为了进一步揭示催化剂对氧化锌纳米棒生长的

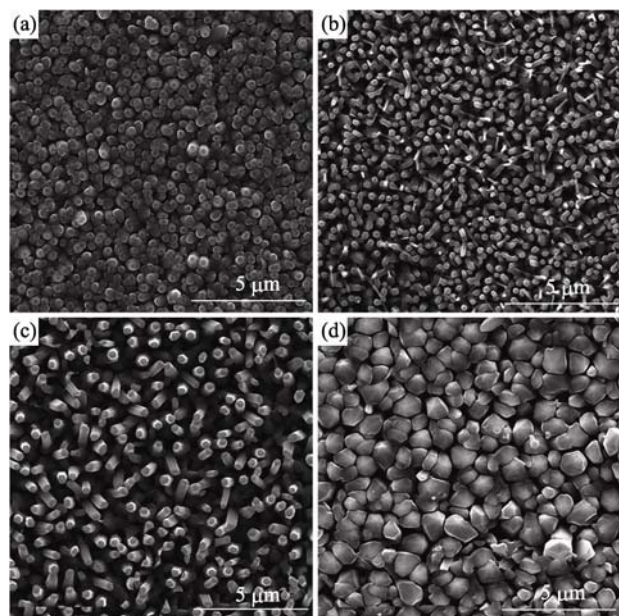


图 2 不同 Si 衬底温度下生长的 ZnO 纳米棒的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of ZnO nanorods grown on Si substrate at different temperatures
(thickness of Au thin films is 2 nm) (a) 850°C ; (b) 900°C ; (c) 925°C ; (d) 950°C)

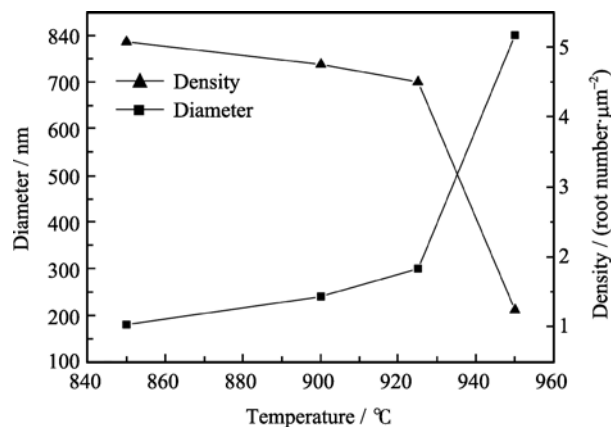


图 3 ZnO 纳米棒直径和密度与衬底温度之间的关系

Fig. 3 Relationship between substrate temperature and diameter and density of ZnO nanorods

影响, 研究了在优化温度 (910°C) 下, 沉积不同厚度金膜的衬底上所生长 ZnO 纳米棒的形貌, 如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在无催化剂的单晶硅衬底上, 所得产物为无规则的颗粒, 且相互连接为粗糙薄膜, 仅有少量纳米棒无序生长, 且直径不均匀。随着金催化剂薄膜厚度的增加, 纳米棒的直径及密度也发生显著变化。当催化剂厚度为 2 nm 时, 获得了沿衬底垂直方向择优生长, 直径均匀的纳米棒; 当金催化剂厚度为 3.5 nm 时, ZnO 纳米棒虽然直径较为均匀, 但纳米棒之间出现连接; 当金催化剂厚度达到 5 nm 时, ZnO 纳米棒之间已形成连续的薄膜。由此可见, 金催化剂薄膜的厚度对 ZnO 纳米棒的生长也

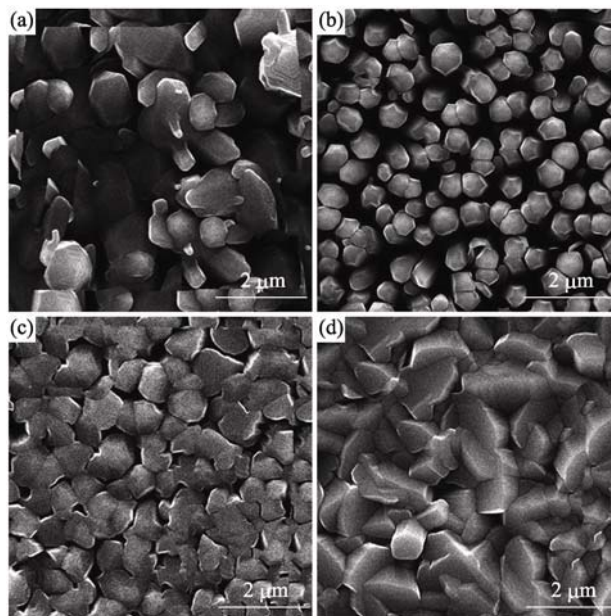


图 4 910°C 下, 在溅射不同厚度金膜的 Si 衬底上生长的 ZnO 纳米棒的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of ZnO nanorods grown on Si substrate with different thicknesses of Au thin films at 910°C
(a) Without-catalyst; (b) 2 nm ; (c) 3.5 nm ; (d) 5 nm

有重要影响.

2.2 ZnO 纳米棒的生长机理分析

目前, 对催化剂辅助下 ZnO 纳米结构的气相法生长的实验研究较多, 但其生长机理仍存争议. Ganesan 等^[19]认为金催化剂辅助下生长 ZnO 纳米棒的机理为 VLS 机制^[8], 即 ZnO 气源跟催化剂结合形成合金液滴, 达到过饱和后析出, 进而形成纳米棒, 所以此类生长的纳米棒的典型特征是其顶端会出现球形金属催化剂颗粒^[7]. Hartanto^[10]和 Cao^[6]等分别研究了无催化条件下 ZnO 纳米线的生长过程, 发现 ZnO 纳米线也可以通过氧化锌颗粒或薄膜的辅助诱导生长, 属于典型的 VS 机制. 综合文献及本实验结果, 本课题组提出了 ZnO 纳米棒的生长机理如图 5 所示. 在高温下, 金催化剂薄膜形成熔融态的金颗粒, 由于金与 ZnO 之间的界面能低于金与硅衬底之间的界面能, 进而引导高能激光轰击靶材产生的等离子气源在衬底上形成 ZnO 的成核点(图 5(a)). 由

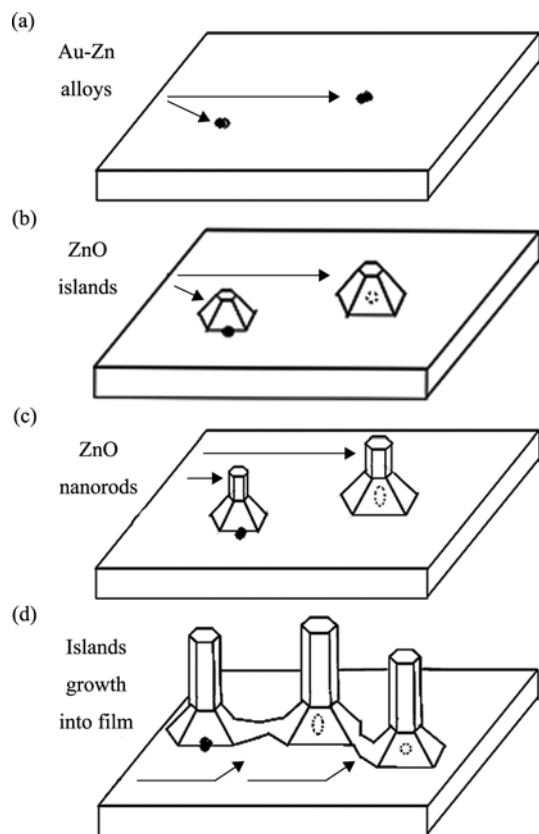


图 5 金催化 ZnO 纳米棒的高压 PLD 生长示意图

Fig. 5 Schematic growth process of ZnO nanorods with Au catalyst by high-pressure PLD

(a) Au-Zn alloy particles formed by zinc atoms dissolved in gold droplets at high temperature; (b) The Au-Zn alloy is supersaturation due to absorption of ZnO precursor, and the quasi-hexagonal islands are formed with the precipitation of ZnO; (c) After transferring to the top of ZnO basement, the ZnO precursor is collected and grows into nanorod by screening effect; (d) ZnO nanorods grow quickly along (002) orientation, and the down of basement slowly growth into thin film

于此处提供了一个低表面能点, 吸收 ZnO 气相前驱体直到合金液滴达到过饱和态, 进而析出 ZnO, 逐步形成纳米棒生长的基底(图 5(b)), 此过程属于 VLS 机制. 在高温和高过饱和条件下, 当激光烧蚀产生的 ZnO 前驱体随载气输送到衬底处时, 由于载气具有明显的方向性, 因而阴影效应将不可避免, 特别是岛状基底形成后更明显. 在阴影效应作用下, 气体原料将主要在 ZnO 基底顶端聚集, 产生非常高的过饱和气压, 加之 ZnO(002)晶面的表面能最高, 使得 ZnO 前体在基底顶部快速结晶生长, 因而形成的一维 ZnO 纳米棒具有明显的 c 轴取向(图 5(c)), 此过程属于 VS 生长机制. 随着生长过程的继续, ZnO 棒沿 c 轴方向快速生长, 底端基底也同时沿着不同的方向以较慢速度生长, 最终形成生长在一层薄膜上的氧化锌纳米棒阵列(图 5(d)). 所以, 高压 PLD 生长氧化锌纳米棒过程可用 VLS 结合 VS 机制来描述.

通过上述分析可以发现, 作为催化剂的金膜的初始状态对氧化锌纳米棒的生长有重要影响. 由于衬底和金膜之间具有动态润湿性, 在一定高温下 ($>850^{\circ}\text{C}$ 时), 连续的金膜会分裂为许多孤立的颗粒^[20]. 随着衬底温度的升高 ($850\sim 925^{\circ}\text{C}$), 紧邻的颗粒会通过 Ostwald 熟化机制结合成大的颗粒, 因而, 金颗粒的密度会减小. 所以, 以金颗粒为成核生长点的纳米棒的生长密度也减小, 如图 2(a)~(c)所示. 随着温度的进一步升高 (950°C 时), 纳米线通过 VS 机制的横向生长使得分离的纳米线出现连接, 如图 2(d)所示. 同理, 在相同的衬底温度下 (910°C 时), 金颗粒在衬底上的密度会随着初始金膜的厚度增大而增大, 所以, 纳米棒生长的密集程度随金膜初始厚度增大而增大, 如图 4(b)~(d)所示. 因此, 通过改变衬底温度和金催化剂薄膜厚度, 利用高压 PLD 可以实现氧化锌纳米棒的可控生长.

2.3 Mg 掺杂对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 形貌和光致发光性能的影响

在氧化锌纳米棒生长的基础上, 通过用氧化镁掺杂氧化锌靶材, 生长 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, 如图 6 所示. 在与 ZnO 纳米棒相同生长条件下, 分别采用 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}$ 靶材, 所得氧化锌镁样品的 SEM 形貌, 如图 6(a)、(b)所示. 对应的 EDX (图 6(c), (d))分析表明, 氧化锌镁纳米棒的成分分别为 $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ 和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$. 因此, 在高压 PLD 生长条件下, 靶材中的组份向产物中的转移率与低压 PLD 不同^[14,21]. 镁含量的增加导致 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 由纳米棒变为纳米带, 主要原因可能是由于镁的掺入使得 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 非极性面的生长速率增大^[22], 从纳

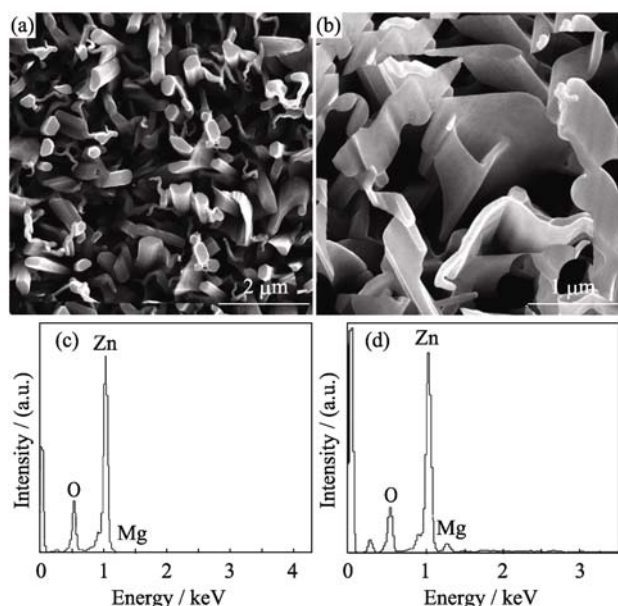


图 6 镁掺杂后所生长 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米结构的 SEM 照片和 EDX 分析

Fig. 6 SEM images and EDX analyses of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanostructures with increasing Mg contents

(a) $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ nanorods; (b) $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ nanobelts; (c) and (d) are EDX spectra corresponding to (a) and (b)

米棒的一维生长变为准二维生长. 最近, 本课题组发现通过改变温度等实验参数, 可获得规则的二维 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米壁结构, 具体进一步研究正在进行.

图 7 是 ZnO 及不同镁含量氧化锌镁样品的 XRD 图谱. ZnO 纳米棒阵列 XRD(002)峰的半高宽 (FWHM) 为 0.2° , 说明纳米棒的结晶质量良好. 因为 Mg^{2+} 离子半径 (0.057 nm) 比 Zn^{2+} 离子半径 (0.06 nm) 小, Mg^{2+} 取代 Zn^{2+} 后晶格常数变小, 所以随着 Mg 含量的增加, (002) 衍射峰向大角度方向移动. 此外,

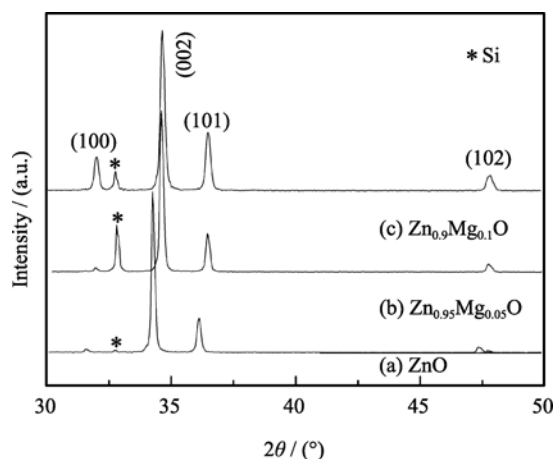


图 7 ZnO 和两种不同 Mg 掺杂浓度 ZnO 纳米结构的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of ZnO and ZnO with different concentrations of Mg

$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 样品(002)衍射峰的半高宽有微弱的增加, 这说明随着 Mg 掺入量的增加, 样品结晶质量有所下降. 吴小丽等^[23]研究 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜时也发现了 Mg 含量增加导致(002)衍射峰向大角度方向移动的趋势. 此外, 实验还发现随着 Mg 含量的增加, 其他三个较弱的峰(100)、(101)和(102)的衍射强度也不断增加, 特别是 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 纳米带, 说明非极性面生长速率增加明显, c 轴取向生长趋势减弱, 与图 6 中 SEM 结果相吻合.

图 8 是 ZnO 和不同镁含量氧化锌镁室温下的光致发光谱. 在 ZnO 的 PL 谱中, 380 nm 左右的紫外峰属于近边带发射, 一般认为是由激子复合引起的; 而在可见光区 520 nm 左右的宽化绿光峰, 则是与缺陷相关的典型发射峰, 一般认为是由于氧空位或锌填隙等缺陷引起的^[7,9,24-25], 但具体起主导作用的发光机制仍存在争议. 对 ZnO 纳米棒样品来说, 其紫外发光明显强于缺陷可见发光, 证明 ZnO 纳米棒拥有良好晶体质量. $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ 纳米棒和 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 纳米带 PL 谱中的紫外峰分别出现在 370 和 360 nm 左右, 紫外发光峰产生明显的蓝移现象, 是由于 Mg 的掺入导致 ZnO 能隙变宽引起的. 其峰位可有以下公式估算^[18],

$$E_{\text{PL}}(x) = (1-x)E_{\text{ZnO}} + xE_{\text{MgO}} - Bx(1-x) \quad (1)$$

其中, B 为带隙弯曲系数 $B=2.81\text{ eV}$, $E_{\text{ZnO}}=3.27\text{ eV}$, $E_{\text{MgO}}=7.7\text{ eV}$. 通过公式计算 $E_{\text{PL}}(x=0.05)$ 为 3.35 eV (370 nm), $E_{\text{PL}}(x=0.1)$ 为 3.46 eV (359 nm), 本实验测试结果与此相吻合. 镁掺杂 ZnO 带隙增大主要是 Mg^{2+} 替代 Zn^{2+} 后其附近核外电子的能量增加, 产生一高能级与 Burstein-Moss 效应共同作用的结果^[26].

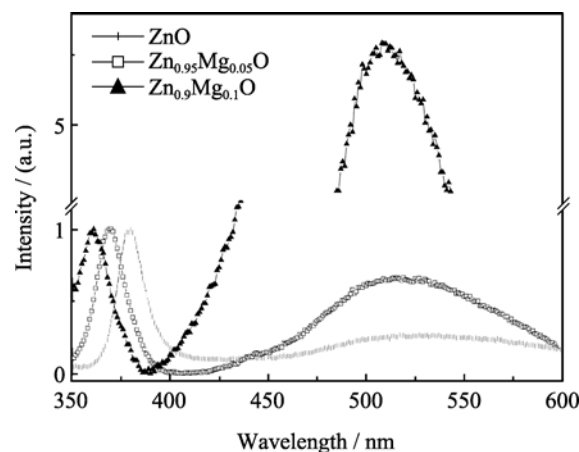


图 8 ZnO 和两种不同 Mg 掺杂浓度 ZnO 纳米结构的 PL 谱
Fig. 8 PL spectra of ZnO and ZnO with different concentrations of Mg nanostructure

PL spectra were normalized at UV region for easy to comprasion, and ordinate is not successive

与 ZnO 纳米棒相比, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒中 520 nm 左右的绿光峰变强, 主要是由于 Mg 的掺入引起杂质或缺陷态随之增多引起的. $\text{Zn}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}$ 纳米棒紫外发光虽强于缺陷可见发光, 但相差不大, 说明其结晶质量仍较好, 但与纯 ZnO 相比有所下降. $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 纳米带缺陷发光明显高于紫外发光, 是由于随着 Mg 浓度的增加, 非辐射复合中心密度增大, 导致大量激子湮灭, 从而使得紫外发光变弱.

3 结论

本工作研究了高压 PLD 参数对氧化锌和氧化锌镁纳米棒生长的影响及其光致发光性能. 发现温度与催化剂厚度是影响 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 纳米棒的直径和生长密度的重要因素. 当催化剂厚度为 2 nm、温度为 925℃ 时, 在单晶 Si 衬底上生长了直径均匀的 ZnO 纳米棒阵列, 且具有明显的(002)择优生长取向. 据此提出了高压 PLD 法生长氧化锌纳米线阵列的 VLS 和 VS 相结合生长机制. 镁掺杂不但影响了氧化锌镁纳米棒的 *c* 轴取向生长, 也增大了氧化锌纳米棒的带隙, 使其本征发光峰发生蓝移, 但同时也在其禁带中引入了缺陷能级. 氧化锌和氧化锌镁纳米棒的成功生长为进一步制备纳米线异质结, 构造高效 LED 器件奠定了材料基础.

参考文献:

- [1] Choi Y S, Kang J W, Hwang D K, *et al.* Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes. *IEEE T. Electron. Dev.*, 2010, **57**(1): 26–41.
- [2] Huang M H, Mao S, Felck H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897–1899.
- [3] 秦杰明, 田立飞, 赵东旭, 等(QIN Jie-Ming, *et al.*). 一维氧化锌纳米结构生长及器件制备研究进展. *物理学报(Acta Phys. Sin.)*, 2011, **60**(10): 107307–1–13.
- [4] Wang Z L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications. *Chinese Sci. Bull.*, 2009, **54**(22): 4021–1–14.
- [5] Fan H J, Werner P, Zacharias M. Semiconductor nanowires: from self-organization to patterned growth. *Small*, 2006, **2**(6): 700–717.
- [6] Cao B Q, Zúñiga-Pérez J, Czekalla C, *et al.* Tuning the lateral density of ZnO nanowire arrays and its application as physical templates for radial nanowire heterostructures. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(19): 3848–3854.
- [7] Huang M H, Wu Y Y, Feick H N, *et al.* Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. *Adv. Mater.*, 2001, **13**(2): 113–116.
- [8] Wagner R S, Ellis W C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.*, 1964, **4**(5): 89–90.
- [9] Liu Z W, Ong C K, Yu T, *et al.* Catalyst-free pulsed-laser-deposited ZnO nanorods and their room temperature photoluminescence properties. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(5): 053110–1–3.
- [10] Hartanto A B, Ning X, Nakata Y, *et al.* Growth mechanism of ZnO nanorods from nanoparticles formed in a laser ablation plume. *Appl. Phys. A*, 2004, **78**(3): 299–301.
- [11] Lim J H, Kang C K, Kim K K, *et al.* UV Electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(20): 2720–2724.
- [12] Zhang X M, Lu M Y, Zhang Y, *et al.* Fabrication of a high-brightness blue-light-emitting diode using a ZnO-nanowire srray hrown on p-GaN yhin gilm. *Adv. Mater.*, 2009, **21**(27): 2767–2770.
- [13] Xu S, Xu C, Liu Y, *et al.* Ordered nanowire array blue/Near-UV light emitting diodes. *Adv. Mater.*, 2010, **22**(42): 4749–4753.
- [14] Ohtomo A, Kawasaki M, Kodia T, *et al.* Mg₂Zn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(19): 2466–1–3.
- [15] Park W I, Yi G C, Kim M Y, *et al.* Quantum confinement observed in ZnO/ZnMgO nanorod heterostructures. *Adv. Mater.*, 2003, **15**(6): 526–529.
- [16] 王伟娜, 方庆清, 周 军, 等(WANG Wei-Na, *et al.*). 制备工艺对 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 薄膜结构及光学性能的影响. *物理学报(Acta Phys. Sin.)*, 2009, **58**(5): 3461–3467.
- [17] Ju Z G, Shan C X, Yang C L, *et al.* Phase stability of cubic Mg_{0.55}Zn_{0.45}O thin film studied by continuous thermal annealing method. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**(10): 101902–1–3.
- [18] Lu J G, Zhang Y Z, Ye Z Z, *et al.* Rational synthesis and tunable optical properties of quasialigned $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanorods. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**(19): 193108–1–3.
- [19] Ganesan P G, McGuire K, Kim H, *et al.* ZnO nanowires by pulsed laser vaporization: synthesis and properties. *J. Nanosci. Nanotechnology.*, 2005, **5**(7): 1125–1129.
- [20] Ng H T, Li J, Smith M K, *et al.* Growth of epitaxial nanowires at the junctions of nanowalls. *Science*, 2003, **300**(5623): 1249.
- [21] Lin S S, Hong H I, Song J H, *et al.* Phosphorus doped $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ nanowire arrays. *Nano Lett.*, 2009, **9**(11): 3877–3882.
- [22] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides. *Science*, 2001, **291**(5510): 1947–1949.
- [23] 吴小丽, 陈长乐, 韩立安, 等(WU Xiao-Li, *et al.*). 衬底温度对 PLD 法生长的 $\text{Mg}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}\text{O}$ 薄膜结构和发光特性的影响. *物理学报(Acta Phys. Sin.)*, 2008, **57**(6): 3735–3739.
- [24] ZHANG Wen, HE Yong-Ning, ZHOU Cheng-Bo, *et al.* Controlled growth of zinc oxide nano structures by electrochemical synthesis and their photoluminescence properties. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(6): 602–606.
- [25] Cao B Q, Cai W P, Zeng H B, *et al.* Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(7): 073516–1–6.
- [26] 高 立, 张建民(GAO Li, *et al.*). 微量 Mg 掺杂 ZnO 薄膜的光致发光谱和带隙变化机理研究. *物理学报(Acta Phys. Sin.)*, 2010, **59**(2): 1263–1267.