文章编号　2095-1531(2014)02-0281-06

化学气相沉积法制备 Zn_2GeO_4 纳米线及其发光性质的研究

周　政,李金华*,方　芳,楚学影,方　铉,魏志鹏,王晓华
(长春理工大学 理学院,吉林 长春 130022)

摘要:利用化学气相沉积法(CVD),气-液-固(VLS)生长法则在表面溅有金属 Au 催化剂层的 1 cm×1 cm 的 Si 片上制备三元 Zn_2GeO_4 纳米线。X 射线衍射仪(XRD)测试结果表明,锌源与锗源质量比为 8∶1 时可成功制备出 Zn_2GeO_4 纳米结构;扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明,Zn_2GeO_4 纳米线直径为 100 nm,长度为 10 ~ 11 μm;光致发光(PL)测试结果表明,Zn_2GeO_4 纳米线在 432 和 480 nm 处具有两个发光峰,最后对其生长机理进行了分析。

关　键　词:纳米线;化学气相沉积;Zn_2GeO_4;发光特性
中图分类号:TB383;O482.31　　**文献标识码**:A　　doi:10.3788/CO.20140702.0281

Zn_2GeO_4 nanowires prepared by chemical vapor deposition and its luminescence properties

ZHOU Zheng, LI Jin-hua*, FANG Fang, CHU Xue-ying, FANG Xuan, WEI Zhi-peng, WANG Xiao-hua
(*School of Science*, *Changchun University of Science and Technology*, *Changchun* 130022, *China*)
* *Corresponding author*, *E-mail*: *Jhli_cust*@163.*com*

Abstract: Ternary Zn_2GeO_4 nanowires were prepared by VLS law and the Chemical Vapor Deposition(CVD) method on 1 cm×1 cm silicon wafer sputtered by metal Au catalyst. Zn_2GeO_4 structure was obtained under the condition that the mass ratio of zinc source and germanium source was 8∶1wt% as the X-ray diffraction(XRD) shown. The Scanning Electron Microscopy(SEM) result showed that the diameter of the nanowires was 100 nm and the length was approximately 10 – 11 μm. The photoluminescence(PL) spectra showed two emission peaks at 432 nm and 480 nm, respectively. Finally, the growth mechanism of the Zn_2GeO_4 nanowires was analyzed.

Key words: nanowires; Chemical Vapor Deposition(CVD); Zn_2GeO_4; luminescence properties

收稿日期:2013-10-16;**修订日期**:2014-02-19
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61006065, No. 61076039, No. 61204065, No. 61205193, No. 10804071);高功率半导体激光国家重点实验室基金资助项目(No. 9140C310101120C031115);高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(No. 21022216110002, No. 20102216110001, No. 20112216120005);吉林省自然科学基金资助项目(No. 20101546, No. 20100111);吉林省科技发展计划资助项目(No. 20090139, No. 20090555, No. 20121816, No. 201201116);吉林省教育厅资助项目(No. 2011JYT05, No. 2011JYT10, No. 2011JYT11);长春市国际科技合作计划资助项目(No. 2010CC02);吉林农业大学科研启动基金资助项目(No. 201238)

1 引 言

一维纳米材料以其在光学和电学方面的巨大潜力而广受关注,其中 Zn、Sn、Ga 等金属[1-2]、Ⅳ族(Si 和 Ge)陶瓷结构的氧化物[3-4]以及 ZnS、CdS、GaN 离子化合物等二元化合物已被广泛研究[5],尤其是 ZnO 基材料[6-7]。但是由于二元氧化物对发射波长和禁带宽度的调控有限,因此对二元氧化物的研究已经无法满足其对光和电物性方面的高度要求,所以对三元化合物的探讨已经成为了我们下一步的研究。目前已有报道显示已成功制备了 Zn_2SnO_4[8] 和 $ZnGa_2O_4$[9] 等三元化合物[10],并证明三元化合物比二元氧化物具有更好的光电性能。多元氧化物与二元氧化物相比,可通过调整其各个氧化物之间的比例,达到我们需要的光电物性要求,为制作二极管、紫外探测器等器件创造了条件。

锗酸盐作为重要的催化剂材料、探测日光中低能微中子的闪烁物(scintillator)和制备湿度传感器的多孔陶瓷材料,引起了人们的极大关注[11]。其中,Zn_2GeO_4为宽禁带(约 4.4 eV)半导体材料,具有热稳定性好、无毒、高亮度等诸多优点,因而成为电致发光(EL)和场发射显示器(FED)的理想材料[12]。报道显示,RuO_2 掺杂 Zn_2GeO_4在水分解制氢过程中可以充当光催化剂[13];此外,外界温度为 0 ~ 400 K 时,Zn_2GeO_4又是一种奇特的负热膨胀材料[14]。2013 年,有报道称 Mn 掺杂的 Zn_2GeO_4可发出绿光并作为绿光荧光体[15-17],而 Zn_2GeO_4本身则呈现出白-蓝色发光,其光致发光强度比商用纳米氧化锌荧光粉高 40%[18]。而对于 Zn_2GeO_4 材料的生长也已经有一些报道,2010 年 Yan 等人以 ZnO 粉末、C 粉末和 GeO_2 粉末为原料,采用气液固(VLS)方法制备出非直立 Zn_2GeO_4 纳米线,用来制作紫外探测器[19];2011 年 Pei 等人以 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 和 GeO_2 粉末为原料,采用水热法制备出 Zn_2GeO_4 纳米棒[20];2011 年 Kim 等人以 Zn 粉、Ge 粉为原料,采用 VLS 法制备Zn_2GeO_4纳米线[21]等。目前对 Zn_2GeO_4 材料的初步研究显示其在发光二极管、光传感器、纳米激光器、光波导和光开关等领域具有广阔的应用前景。

本文利用化学气相沉积法(CVD)制备 Zn_2GeO_4 纳米线结构,利用扫描电子显微镜(SEM,Hitachis-4800)、X 射线能量色散谱(EDS,GENE SIS 2000 XMS 60S,EDAX,Inc.)、X 射线衍射仪(XRD,Rigaku)、光致发光(PL,linksys32 光谱仪)等测试手段对成功制备的Zn_2GeO_4纳米线的形貌、结构、发光性能及生长机理进行研究。

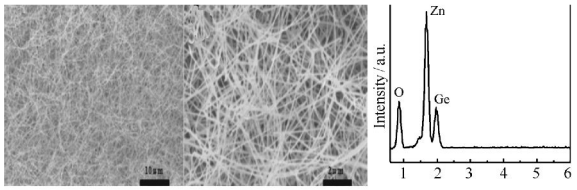
2 实 验

选用 ZnO 粉末和 GeO_2 粉末分别作为 Zn 源和 Ge 源,C 粉作为反应中的还原剂,高纯度的氧气作为氧源,高纯度的氩气则作为保护气体和运输载气。实验过程如下:首先,选用 1 cm × 1 cm 的 Si 片作为衬底材料,将 Si 片用磁控溅射仪均匀溅射一层 Au;其次,将 3 种粉末按照 $ZnO:C:GeO_2$ = 8:4:1%(质量分数)混合,研磨 30 ~ 60 min,均匀置于石英舟中;最后,将清洗好的 Si 片放置在另一石英舟表面,将两个石英舟置于管式炉中,将管式炉的出气孔和入气孔用法兰紧封以隔绝外来空气的影响。在实验开始阶段,打开真空泵同时通入98 mL/min的 Ar,直到反应结束管式炉温度降到室温。当管式炉升温至 800 ℃(升温速率:10 ℃/min)时,炉内气压为 6.5 Pa,当炉内温度由 800 ℃升至 970 ℃时,炉内气压由 6.5 Pa 升至 7.1 Pa,在管式炉达到 970 ℃时通入 2 mL/min 的氧气,反应时间为30 min。反应结束后立即关闭氧源,在通入氧气期间,管式炉中气压为 7.2 Pa,真空氛围贯穿实验始终,直到降至室温。

3 结果与讨论

图 1(a)、(b)为 Si 衬底上,以 Au 作为催化剂生长的 Zn_2GeO_4纳米线在不同放大倍率下的 SEM 图。测试结果显示,获得了细长且均匀的纳米线。根据图 1(b)可以粗略的计算出纳米线的直径为 100 nm,长度为 10 ~ 11 μm,还可以清晰看到在少数纳米线的头部存在一个滴状物。通过图 1(c)

的 EDS 图谱可知,纳米线由 O、Ge、Zn 3 种元素组成。



(a) 低倍 SEM 图 (a) SEM picture at low magnification　(b) 高倍 SEM 图 (b) SEM picture at high magnification　(c) EDS 能谱 (c) Curve of EDS

图 1　Au 作催化剂生长的 Zn_2GeO_4 纳米线的低倍、高倍 SEM 图和 EDS 能谱

Fig. 1　SEM images of the Zn_2GeO_4 nanowires with Au catalyst at different magnifications and EDS spectrum of the Zn_2GeO_4 nanowires with Au catalyst

图 2 为 Zn_2GeO_4 纳米线的 XRD 图谱,图中的各个衍射峰与 PDF 卡中的 Zn_2GeO_4 的衍射峰均可一一对应(JCPDS card No. 11-687),其中 Zn_2GeO_4 存在 4 个较强的 XRD 衍射峰(220)、(113)、(410)和(223),分别处于 25°、30. 8°、33°、37. 9°处。然而 XRD 数据中出现了 ZnO 的三强衍射峰的分项,分别为(100)、(002)、(101),但三强峰显然不占据主导地位,因此,这里把 ZnO 当做杂质项来处理。由此可以确定该纳米线为 Zn_2GeO_4 纳米线,但局部有 ZnO 残留。

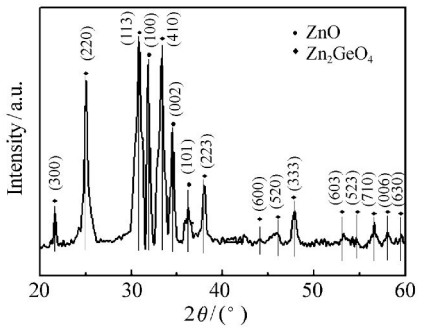


图 2　Zn_2GeO_4 纳米线的 XRD 衍射谱

Fig. 2　X-ray diffraction patterns of the Zn_2GeO_4 nanowires

图 3 为 Zn_2GeO_4 纳米线的室温 PL 图谱。可以看出在 380 和550 nm左右存在小的包络,说明此处存在 ZnO 的微弱发光峰,而 Zn_2GeO_4 的两个发光峰占据主导位置,从而证明生成的纳米线为 Zn_2GeO_4 纳米线。从图中可以看到在 432 和 480 nm两个激发点处出现了两个激发峰。其中 432 nm 处为弱紫色发光峰,480 nm 处为蓝色发光峰。经过分析认为 432 nm 处的紫色发光峰为 Zn_2GeO_4 合金纳米线的本征发光峰,而 480 nm 处的蓝色缺陷发光峰,是由于 Zn_2GeO_4 合金纳米线自身是一种自我激活的荧光体,它本身的发光就具有原生缺陷发光,例如,氧空位发光[20,22]等原因造成的。

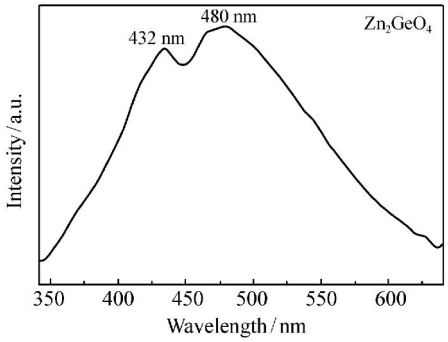


图 3　Zn_2GeO_4 纳米线的室温 PL 谱

Fig. 3　PL spectrum of the Zn_2GeO_4 nanowires

根据以上数据分析,推测以 Au 作为催化剂时 Zn_2GeO_4 纳米线的生长机理如图 4 所示。随着

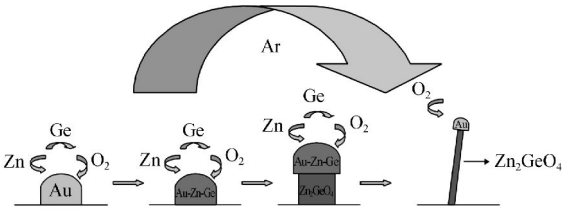


图 4　Zn_2GeO_4 纳米线(Au 作为催化剂)生长机理示意图

Fig. 4　Growth mechanism of Zn_2GeO_4 nanowires grew in Au catalyst

温度的升高,锌源和锗源同时变为气态,跟随着运载气 Ar,被运载至蒸金 Si 片上形成,Zn、Ge、Au 共存的合金液态小液滴,形成生长纳米线的根基。到达反应温度后,随着 O_2 的通入,小液滴中的 Zn、Ge 两种元素与通入的氧气进行反应并析出,形成

Zn_2GeO_4纳米线的底层结构。随着反应的进行Zn_2GeO_4纳米线通过吸附解吸附进行生长,当吸附占优时纳米线不断析出,直至Zn源和Ge源反应完全,生成Zn_2GeO_4纳米线。从图中可以明显看出合金纳米线的生长过程遵循VLS生长规律,反应过程中经过了气-液-固3个阶段。反应方程式如下:

$$GeO_2(s) + C(s) \xrightarrow{400 \sim 500\ ℃} CO(v) + GeO(s)\ , \quad (1)$$

$$GeO(s) + CO(v) \xrightarrow{500 \sim 600\ ℃} Ge(s) + CO_2(v)\ , \quad (2)$$

$$ZnO(s) + C(s) \xrightarrow{\Delta} Zn(v) + CO_2(v)\ , \quad (3)$$

$$Ge(s) \xrightarrow{970\ ℃} Ge(v)\ , \quad (4)$$

$$Zn(l) + Ge(l) + O_2 \xrightarrow{970\ ℃\ (Au)} Zn_2GeO_4(s)\ . \quad (5)$$

由于C的还原性较强,在较低温度下就能进行还原反应,而GeO_2这种物质较容易在还原剂存在的情况下失去一个氧生成GeO。当温度在400~500 ℃时,管式炉中的气压由6.8 Pa变为6.9 Pa,证明有气体产生,由此得到方程式(1)。由于温度为540 ℃时H可还原GeO,而H的还原能力弱于CO的还原能力,所以CO还原GeO的反应应在500~600 ℃进行,由此得到方程式(2)。由于气体的还原面积较大,认为还原剂是CO而不是C,但是不排除反应中含有少量C。随着反应温度升至900~970 ℃,管式炉中的气压由6.9 Pa升至7.1 Pa,由此得到反应方程式(3)和(4)。Zn(v)和Ge(v)的蒸汽随着运载Ar被运输到催化Au点上后,形成了图4中纳米线形成过程中的第二步,进而也证明了方程式的正确性。当温度达到970 ℃时,随着氧气的通入,形成的Zn(l)和Ge(l)小液滴在Au的催化之下,开始析出Zn_2GeO_4纳米线,由此得到方程式(5)。推测Au应为上述SEM图中观测到的纳米线头部的滴状物,由于分布较稀疏所以未在EDS图谱中检测到该元素的存在。相比于水热法、电化学法等方法,CVD法由于其高温、高压等优点使得制备出的纳米线晶体质量得到了提高。

4 结 论

利用VLS生长法则,采用CVD法成功在Au/Si衬底上制备出三元Zn_2GeO_4纳米线。借助扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、光致发光(PL)等测试手段对Zn_2GeO_4纳米线进行性能表征,并对其生长机理进行了分析。实验结果表明,Zn_2GeO_4纳米线的直径和长度分别为100 nm和10~11 μm,通过控制反应时间、反应温度、反应源的比例以及载气量的比例等因素,成功制备出结晶质量和光致发光较好的Zn_2GeO_4纳米线。

参考文献:

[1] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelts of semiconducting oxides[J]. *Science*, 2001, 291(5510): 1947-1949.

[2] 孙晓绮,孟庆华,孟庆云. 铕掺杂氧化锌纳米棒阵列材料的制备及光学性能研究[J]. 发光学报, 2013, 34(5): 573-578.
SUN X Q, MENG Q H, MENG Q Y. Fabrication and optical properties of Eu-doped ZnO nanorod arrays[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2013, 34(5): 573-578. (in Chinese)

[3] HU J, BANDO Y, ZHAN J, *et al*.. Self-Assembly of SiO_2 nanowires and Si microwires into hierarchical heterostructures on a large scale[J]. *Adv. Materials*, 2005, 17: 971-975.

[4] WU X C, SONG W H, ZHAO B, *et al*.. Preparation and photoluminescence properties of crystalline GeO_2 nanowires[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 349: 210-214.

[5] GUDIKSEN M S, LAUHON L J, WANG J, *et al*.. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics[J]. *Nature*, 2002, 415: 617-620.

[6] 曹萍,白越. N掺杂纳米ZnO的制备及光催化性能[J]. 发光学报, 2013, 34(10): 1328-1331.
CAO P, BAI Y. Preparation and photocatalytic properties of N-doped nano-ZnO[J]. *Chinese J. Luminescence*, 2013, 34

(10):1328-1331. (in Chinese)

[7] 潘跃武. 氧化锌纳米结构的制备及发光性质研究[J]. 发光学报,2013,34(8):994-999.
PAN Y W. Synthesis and photoluminescence properties of zinc oxide nanostructures[J]. *Chinese J. Luminescence*,2013,34(8):994-999. (in Chinese)

[8] WANG J X,XIE S S,YUAN H J,*et al*.. Synthesis, structure, and photoluminescence of Zn_2SnO_4 single-crystal nanobelts and nanorings[J]. *Solid State Commun.*,2004,131:435-440.

[9] YU ZH,CHEN H,LI ZH W,*et al*.. Synthesis of $ZnGa_2O_4$ nanowires with β-Ga_2O_3 templates and its photoluminescence performance[J]. *Materials Lett.*,2009,63:37-40.

[10] 韩松,宋博,刘磊,等. $CdWO_4$:Yb^{3+},Ho^{3+} 纳米晶的制备及发光性能研究[J]. 发光学报,2013,34(9):1183-1187.
HAN S,SONG B,LIU L,*et al*.. Preparation and luminescence properties of $CdWO_4$:Yb^{3+},Ho^{3+} nano-crystals[J]. *Chinese J. Luminescence*,2013,34(9):1183-1187. (in Chinese)

[11] PITZSCHKE D,BENSCH W. $In_2Ge_6O_{15}(en)_2$:a In Ge compound composed of germanate layers linked by pillars of $In_2O_6N_4$ double octahedra[J]. *Angewandte Chemie International*,2003,42:4389-4391.

[12] MINAMI T,MIYATA T,SAKAGAMI Y. TFEL devices using oxide thin films without vacuum process[J]. *Surface and Coatings Technology*,1998,108-109:594-598.

[13] LEWIS J S,HOLLOWAY P H. Sputter deposition and electroluminescence of Zn_2GeO_4:Mn[J]. *J. Electrochem. Soc.*,2000,147:3148-3150.

[14] BENDER J P,WAGER J F,J KISSICK,*et al*.. Zn_2GeO_4:Mn alternating-current thin-film electroluminescent devices [J]. *J. Luminescence*,2002,99:311-324.

[15] GU ZH J,LIU F,LI X F,*et al*.. Luminescent Zn_2GeO_4 nanorod arrays and nanowires[J]. *Phys. Chem.*,2013,15:7488-7493.

[16] 杜鸿延,魏志鹏,孙丽娟,等. 与掺杂浓度相关的 ZnS:Mn 纳米粒子的发光性质[J]. 中国光学,2013,6(1):111-116.
DU H Y,WEI ZH P,SUN L J,*et al*.. Luminescent properties of ZnS:Mn nanoparticles dependent on doping concentration[J]. *Chinese Optics*,2013,6(1):111-116. (in Chinese)

[17] 李刚,李丽华,顾永军,等. ZnS:Mn 纳米晶的制备及其发光性能研究[J]. 发光学报,2013,34(7):861-865.
LI G,LI L H,GU Y J,*et al*. Preparation and luminescence properties of ZnS:Mn nanocrystalline[J]. *Chinese J. Luminescence*,2013,34(7):861-865. (in Chinese)

[18] LIU Z,JING X,WANG L. Luminescence of native defects in Zn_2GeO_4[J]. *J. Electrochem. Soc.*,2007,6:H500-H506.

[19] YAN CH Y,SINGH N D,LEE P S. Wide-bandgap Zn_2GeO_4 nanowire networks as efficient ultraviolet photodetectors with fast response and recovery time[J]. *Appl. Physics Lett.*,2010,96:108-110.

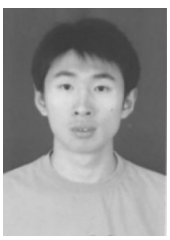
[20] PEI L Z,YANG Y,YANG L J,*et al*.. Large-scale synthesis and the roles of growth conditions on the formation of Zn_2GeO_4 nanorods[J]. *Solid State Communications*,2011,151:14-15.

[21] KIM H W,NA H G,YANG J CH,*et al*.. Temperature-controlled synthesis of Zn_2GeO_4 nanowires in a vapor liquid solid mode and their photoluminescence properties[J]. *Chem. Eng. J.*,2011,171:1439-1445.

[22] JUMIDALI M M,SULIEMAN K M,HASHIM M R. Structural, optical and electrical properties of ZnO/Zn_2GeO_4 porous-like thin film and wires[J]. *Appl. Surface Sci.*,2011,257:4890-4895.

作者简介:

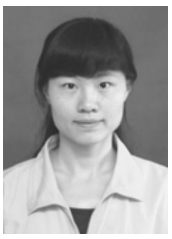
周　政(1988—),男,吉林长春人,硕士研究生,2011 年于长春理工大学获得学士学位,主要从事光电功能材料物理方面的研究。E-mail:617227258@ qq. com



方　铉(1983—),男,吉林人,硕士,讲师,2006 年、2009 年于长春理工大学分别获得学士、硕士学位,主要从事宽禁带半导体纳米材料的物性方面的研究。E-mail:fangxuan110@ hotmail. com

李金华（1977—），女，吉林长春人，博士，副教授，博士生导师，2000年、2003年于东北师范大学分别获得学士、硕士学位，2006年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，主要从事宽禁带半导体纳米材料的物性方面的研究。E-mail：Jhli_cust@163.com

方　芳（1982—），女，辽宁海城人，博士，讲师，2003年于哈尔滨理工大学获得学士学位，2006年于南昌大学获得硕士学位，2009年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，2009～2010年在香港大学从事博士后研究工作，主要从事半导体材料与器件方面的研究。E-mail：fang_fang0131@126.com



楚学影（1982—），女，吉林公主岭人，博士，讲师，2006年、2011年于东北师范大学分别获得学士、博士学位，主要从事纳米材料物性及生物特性方面的研究。E-mail：chuxy608@163.com

魏志鹏（1978—），男，吉林长春人，博士，副教授，2000年于吉林大学获得学士学位，2008年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，2008～2009年在新加波南阳理工大学从事博士后研究工作，主要从事光电子材料与器件方面的研究。E-mail：zhipengwei@gmail.com

王晓华（1967—），女，黑龙江青冈人，博士，教授，研究员，1990年于东北林业大学获得学士学位，1993年于长春光学精密机械学院获得硕士学位，2003年于中国科学院长春光学精密机械与物理研究所获得博士学位，主要从事半导体光电方面的研究。E-mail：biewang2001@126.com