

Research on Optical Properties of Ag/ZnO Nanostructures

Wenwang Jia*, Longyan Wu, Chenghua Sui

Science College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou Zhejiang
Email: *623078971@qq.com

Received: Feb. 25th, 2016; accepted: Mar. 12th, 2016; published: Mar. 15th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Ag nanowires and ZnO quantum dots were fabricated by chemical methods. The surface morphologies, structures and optical properties were investigated. It is found that both Ag nanowires and ZnO quantum dots exhibit single crystal structure with average diameters of 130 nm and 5 nm, respectively. The significantly enhanced UV fluorescence was observed from ZnO quantum dots after mixed with Ag nanowires at a certain ratio. The enhancement emission positions are consistent with the localized surface plasmon resonant modes in Ag nanowires. This study may provide a new way and a reference to design ZnO based nano light-emitting devices.

Keywords

Ag Nanowires, ZnO Quantum Dots, Localized Surface Plasmon, Fluorescence Enhancement

Ag/ZnO量子点复合薄膜光学特性的研究

贾文旺*, 吴龙艳, 隋成华

浙江工业大学理学院, 浙江 杭州
Email: *623078971@qq.com

收稿日期: 2016年2月25日; 录用日期: 2016年3月12日; 发布日期: 2016年3月15日

*通讯作者。

文章引用: 贾文旺, 吴龙艳, 隋成华. Ag/ZnO 量子点复合薄膜光学特性的研究[J]. 光电子, 2016, 6(1): 10-15.
<http://dx.doi.org/10.12677/oe.2016.61002>

摘要

通过化学法制备了Ag纳米线和ZnO量子点溶胶,并对这两种纳米结构的表面形貌、晶体结构和光学特性进行了研究。结果表明:Ag纳米线和ZnO量子点均为单晶结构且平均粒径分别为130 nm和5 nm。将二者混合制成复合薄膜,在一定混合比例下可使此复合薄膜紫外荧光显著增强。这与Ag纳米线和ZnO量子点复合薄膜的局域表面等离子体共振峰位相一致。此研究结果为ZnO基纳米发光器件的开发利用及参数优化提供了新的途径和参考。

关键词

Ag纳米线, ZnO量子点, 等离子体共振, 荧光增强

1. 引言

近年来,半导体量子点因其具有独特的尺寸效应及光电特性等优点而使得它在光学生物标记、生物荧光探针、量子点LED、发光器件、太阳能电池等领域具有广阔的应用前景[1][2]。ZnO半导体量子点具有带隙宽(大于3.37 eV)和激子束缚能高(60 meV)等特性,是制备紫外光电器件及生物探针的理想材料。越来越多知名高校和研究所等开始研发如何利用金属纳米结构的局域表面等离子体共振耦合效应来提高ZnO的发光效率[1]-[5]。因此研究金属纳米结构与ZnO量子点的共振耦合来提高其发光效率具有十分重要的意义。

目前,许多机构对这类复合结构体其荧光增强的机制与现象有非常积极的研究[3]-[6]。Liu等人在ZnO表面生长一层Pt纳米结构,从而使带边荧光增强了12倍[1]。Lai等人在ZnO结构中得到带边荧光增强10倍[2]。Wu等人利用Al纳米结构也观察到了ZnO薄膜带边荧光增强现象[3]。本课题组在这方面已做了许多工作[7]-[9]。

鉴于此,本文采用化学合成法制备了Ag纳米线和ZnO量子点结构,运用扫描电子显微镜、透射电子显微镜和荧光光谱仪等对样品形貌和光学性质等进行了表征。实验研究结果表明:以一定比例混合ZnO量子点和Ag纳米线样品,可以有效增强ZnO量子点带边发光(365 nm附近),这与二者的共振吸收增强峰位相一致,本研究结果为ZnO基纳米发光器件的开发利用及参数优化提供了新的途径和参考。

2. 实验

2.1. 样品的制备

Ag纳米结构采用水热法制备。实验中用到的材料有硝酸银(AgNO_3)、氯化钠(NaCl)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙二醇(EG),本实验所用化学药品均为分析纯,无需进一步净化。配制10 mL的PVP- AgNO_3 -EG溶液(加入 NaCl),其中 AgNO_3 和PVP的摩尔浓度分别为0.1 M和0.6 M,银粒子和氯离子的浓度比为0.003:1。将混合溶液磁力搅拌15 min,倒入到50 mL反应釜中,烘箱160°C加热2 h。将所得产物进行离心处理,用去离子水和乙醇清洗3~4次,最后得到的银纳米线保存在乙醇中。

将1.4873 g的二水醋酸锌加入到50 mL乙醇中,在80°C水浴中回流磁力搅拌1 h至完全溶解,然后加入4.170 g,磁力搅拌至溶解。另将0.4199 g LiOH加入50 mL乙醇溶液中超声溶解。将上述两种溶液混合,并在50°C水浴中剧烈搅拌5 min,分装后置于水中保存。

将Si衬底切割为大小相同的若干小片,然后放入去离子水、过氧化氢和浓盐酸的体积比为6:1:1~8:2:1

的清洗液中浸泡 20~30 min。之后用去离子水冲洗干净,并用氮气吹干,放入培养皿中备用。用吸管将上述 Ag 产物旋涂到硅衬底上,待其干燥后再旋涂量子点溶液(均为 1 滴),样品干燥后测其室温荧光发射谱。

2.2. 样品的表征

Ag 纳米粒子和 ZnO 量子点的形貌分别用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800)和透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F30)进行表征。样品的光致发光谱采用荧光光谱仪(Edinburgh FLS920)测量,该光谱仪激发光源为 He-Cd 激光器(325 nm, 5 mW);同时样品的吸收谱由紫外可见分光光度计(Shimaduzu UV2550)测量。样品的表征为基于 Ag/ZnO 量子点复合薄膜的纳米发光器件的开发利用提供了新的途径和参考。

3. 结果与讨论

3.1. SEM 结果分析

图 1(a)为 Ag 纳米线的 SEM 图,图中可得出:Ag 纳米线的平均直径为 130 nm,长度变化范围为 3~20 μm 。图 1(b)为 Ag 纳米线的高分辨率 TEM 图。由图可知:Ag 纳米线的晶面间距为 $d = 0.238 \text{ nm}$,说明其为单晶结构,晶面方向为(111)面。

ZnO 量子点的 TEM 图如图 2(a)所示。由图可知,ZnO 量子点是平均尺寸为 5 nm 左右的球体结构。图 2(b)是其高分辨率图,说明 ZnO 量子点是单晶结构,表面晶格间距为 0.244 nm,属于纤锌矿结构的(101)晶面。

3.2. Ag/ZnO 量子点复合薄膜的光学特性分析

图 3 所示为 Ag/ZnO 量子点复合薄膜中 Ag 样品滴加量是 3 滴时的室温光致发光谱,并和纯的 ZnO 量子点的光致光谱相比较。由图 3 可知,在 Si(100)上面涂的纯 ZnO 量子点溶胶具有较强的紫外发光峰(365 nm)和微弱的缺陷发光峰(520 nm)。旋涂一层 Ag 纳米线混合后,ZnO 量子点的带边发光(365 nm 处)有明显增强,此荧光峰位和图 4 中二者混合体系的共振吸收峰位相一致。图 3 插图复合薄膜的荧光增强比随 Ag 样品滴加量的变化趋势图。实验结果表明:在 Ag 纳米样品的滴数为 3 滴时,复合薄膜样品的荧光增强较明显,当 Ag 样品的随着滴加量增加时,荧光强度反而会下降,这样可实现对 ZnO 量子点带边荧光强度的调控。

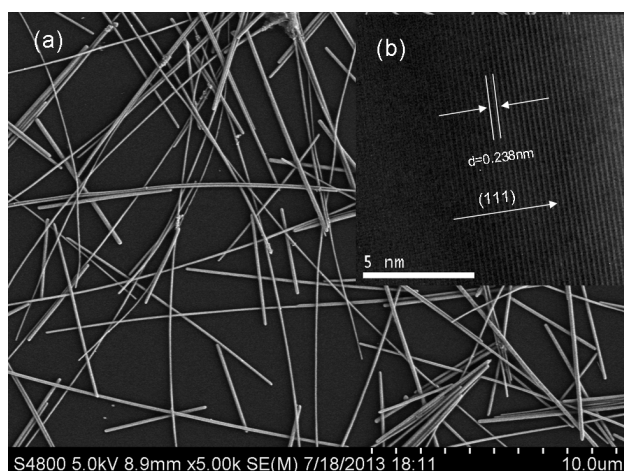


Figure 1. (a) SEM image for Ag nanowires; (b) The high-resolution TEM image for Ag nanowires

图 1. (a) Ag 纳米线的 SEM 图; (b) Ag 纳米线的高分辨率 TEM 图

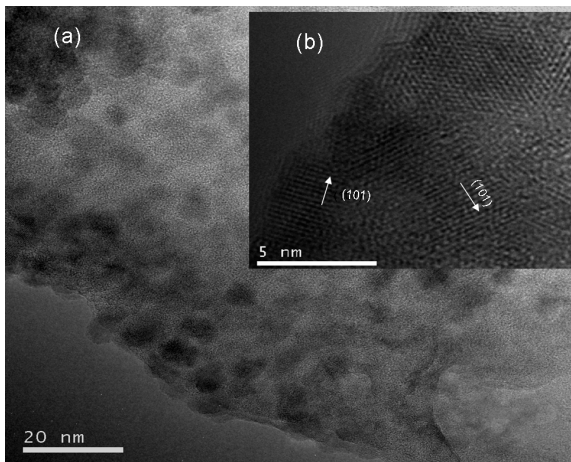


Figure 2. (a) TEM image for ZnO quantum dots; (b) High-resolution TEM image for ZnO quantum dots

图 2. (a) ZnO 量子点的 TEM 图; (b) ZnO 量子点的高分辨率 TEM 图

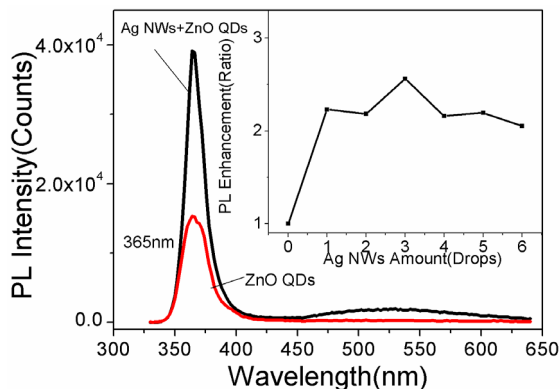


Figure 3. The photoluminescence of ZnO quantum dots spin coated on Si substrates with or without Ag nanowires, and the inset is the dependence of enhancement ratio of ultraviolet emissions of ZnO quantum dots on spin coating droplets of Ag nanowires

图 3. 旋涂于有 Ag 纳米线和没有 Ag 纳米线的 Si 片表面的 ZnO 量子点的光致发光谱图, 插图为 ZnO 量子点带边荧光的增强倍数与 Ag 纳米线旋涂量的关系图

图 4 中给出了在紫外可见分光光度计下 Ag 纳米线(黑色)、ZnO 量子点(红色)和二者混合样品(蓝色)的吸收光谱。由图 4 可以得出: 纯的 ZnO 量子点在 360 nm 附近有明显的吸收边, 相对于二者的复合薄膜的吸收边出现了轻微的蓝移[10]; 而 Ag 纳米线在 343 nm 和 378 nm 附近分别有较弱和较强的吸收峰; 当二者混合后 343 nm 附近的吸收峰红移到了 365 nm, 而且强度明显增大, 超过了位于 378 nm 处吸收峰的强度, 但 378 nm 处的吸收峰红移变化不明显。

根据 Gans 理论分析可知, Ag 纳米线在直径大于 100 nm 继续增大时, 其短波长处出现四偶极共振并且占主导地位[11]。图 4 中 Ag 纳米线的两个吸收峰来自纳米线的局域表面等离子体的横向四偶极子共振模(343 nm)和横向偶极共振模(378 nm)。ZnO 量子点的带边激子与 Ag 纳米线等离子强烈耦合作用使荧光强度显著增大, 相应的增进了激子复合和电子从导带向缺陷态能级的能量转移过程, 总的荧光发光效率

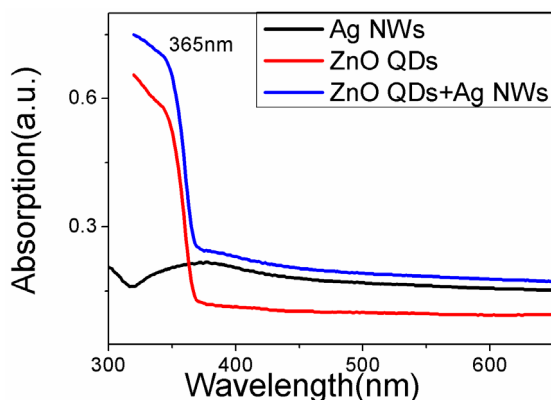


Figure 4. Absorption spectra of ZnO quantum dots, Ag nanowires and the mixed mass, respectively

图 4. Ag、ZnO 量子点和二者混合样品的紫外 - 可见吸收光谱图

增加[12]-[14]；另一方面在强局域场作用下激子复合辐射变得容易，减少了非辐射复合的几率[15]，进而使其在吸收、发射和能量损耗率之间相互竞争达到平衡[12] [13]。由于这些机制的作用使得 ZnO 量子点与 Ag 纳米线在一定比例下混合后出现荧光增强的现象。

4. 结论

本文通过在 ZnO 量子点样品中加入 Ag 纳米线，使得二者相互作用，进而影响总的荧光发射效率，以达到对 ZnO 量子点带边发光强度的控制。实验结果表明：以一定比例混合 ZnO 量子点和 Ag 纳米线样品，可以有效增强 ZnO 量子点带边发光(365 nm 附近)，这一结果为 ZnO 基纳米发光器件的开发及应用提供了新的途径和参考。

致 谢

衷心感谢隋成华教授以及小组中的各位老师和同学，给予我学术上的帮助，同时感谢浙江省自然科学基金的支持。

基金项目

浙江省自然科学基金(LQ14A040005)。

参考文献 (References)

- [1] Chan, W.C.W. and Nie, S. (1998) Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection. *Science*, **281**, 2016-2018. <http://dx.doi.org/10.1126/science.281.5385.2016>
- [2] Sun, Q., Wang, Y.A., Li, L.S., Wang, D., Zhu, T., Xu, J., Yang, C. and Li, Y. (2007) Bright, Multicoloured Light-Emitting Diodes Based on Quantum Dots. *Nature Photonics*, **1**, 717-722. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2007.226>
- [3] Geddes, C.D. and Lakowicz, J.R. (2002) Editorial: Metal-Enhanced Fluorescence. *Journal of Fluorescence*, **12**, 121-129. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1016875709579>
- [4] Zhang, Y., Aslan, K., Previte, M.J.R. and Geddes, C.D. (2007) Metal-Enhanced Fluorescence: Surface Plasmons Can Radiate a Fluorophore's Structured Emission. *Applied Physics Letters*, **90**, 053107. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2435661>
- [5] Wei, H., Ratchford, D., Li, X., Xu, H. and Shih, C.-K. (2009) Propagating Surface Plasmon Induced Photon Emission from Quantum Dots. *Nano Letters*, **9**, 4168-4171. <http://dx.doi.org/10.1021/nl9023897>
- [6] Pompa, P.P., Martiradonna, L., Torre, A.D., Sala, F.D., Manna, L., De Vittorio, M., Calabi, F., Cingolani, R. and Ri-

- naldi, R. (2006) Metal-Enhanced Fluorescence of Colloidal Nanocrystals with Nanoscale Control. *Nature Nanotechnology*, **1**, 126-130. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2006.93>
- [7] Xu, T.N., Hu, L., Jin, S.Q., *et al.* (2012) Photon Energy Conversion via Localized Surface Plasmons in ZnO/Ag/ZnO Nanostructures. *Applied Surface Science*, **258**, 5886-5891. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.130>
- [8] Hu, L., Wu, H., Cai, C., *et al.* (2012) Plasmon-Enhanced Surface-State Emission of CdSe Quantum Dots and Its Application to Microscale Luminescence Patterns. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 11283-11291. <http://dx.doi.org/10.1021/jp210269m>
- [9] Xu, T.N., Li, J. and Sui, C.H. (2014) Photoluminescence Enhancement from Ag/ZnO Nanostructures. *Chinese Journal of Luminescence*, **35**, 404-408. <http://dx.doi.org/10.3788/fjxb20143504.0404>
- [10] Qiao, Q., Li, B.H. and Liu, J.S. (2012) Light-Emitting Diodes Fabricated from Small-Size ZnO Quantum Dots. *Materials Letters*, **74**, 104-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.048>
- [11] Zong, R.L., Zhou, J. and Li, Q. (2004) Synthesis and Optical Properties of Silver Nanowire Arrays Embedded in Anodic Alumina Membrane. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 16713-16716. <http://dx.doi.org/10.1021/jp047417z>
- [12] Hines, D.A. and Kamat, P.V. (2014) Recent Advances in Quantum Dot Surface Chemistry. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 3041-3057. <http://dx.doi.org/10.1021/am405196u>
- [13] Govorov, A.O., Bryant, G.W. and Zhang, W. (2006) Exciton-Plasmon Interaction and Hybrid Excitons in Semiconductor-Metal Nanoparticle Assemblies. *Nano Letters*, **6**, 984-994. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0602140>
- [14] Sadhu, S., Haldar, K. and Patra, K. (2010) A Size Dependent Resonance Energy Transfer between Semiconductor Quantum Dots and Dye Using FRET and Kinetic Model. *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 3891-3897. <http://dx.doi.org/10.1021/jp911801m>
- [15] Zhou, X.D., Xiao, X.H. and Xu, J.X. (2011) Mechanism of the Enhancement and Quenching of ZnO Photoluminescence by ZnO-Ag Coupling. *Europhysics Letters*, **93**, 57009. <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/93/57009>