

·快报·

硅衬底上聚丙烯酰胺/氧化锌纳米线薄膜蓝色发光二极管*

贺 英^{1,3**} 王均安² 谌小班¹ 张文飞¹ 曾勳好¹ 顾秋文¹

(¹ 上海大学材料科学与工程学院高分子材料系 上海 200072)

(² 上海大学材料科学与工程学院材料研究所 上海 200072)

(³ 上海大学新型显示技术及应用集成教育部重点实验室 上海 200072)

摘 要 采用高分子络合软模板法利用高分子络合和低温氧化烧结反应,在硅衬底上自组装生长出顶面平滑具有六角柱形结构的 ZnO 纳米线,并基于此聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线体系构筑了聚合物基 ZnO 纳米线发光二极管器件,在相对低的阈值电压下实现了常温常压下电场驱动蓝色发射光,并且其发光颜色可由其应用的激励电压方便地调控.几乎垂直排列的 ZnO 纳米线/高分子薄膜在器件中被作为发射层.该方法使用聚合物作为 LED 器件的粘结剂和发光层的分散介质,稳定了硅衬底上埋置在聚合物薄膜中的 ZnO 纳米线阵列并对 ZnO 纳米晶的表面起钝化作用,防止发光猝灭.结果表明,新技术是一种低成本制备 ZnO 基紫外/蓝色发光材料的工艺,并且减少了以往工艺中要求 ZnO 薄膜 p 型掺杂的麻烦.

关键词 电致发光, 聚丙烯酰胺/氧化锌纳米线薄膜, 纳米器件原型, 高分子辅助自组装

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带半导体材料,由于具有很大的激子束缚能、良好的光电特性、抗氧化、耐高温等特性,容易通过外场(电、磁、光)实现对其性能的控制,在制作场效应晶体管、单电子晶体管、激光器、二极管和传感器等许多纳米光电子器件方面有着广阔的应用前景^[1~5],引起了交叉学科科学家的极大兴趣.以 ZnO 和氮化镓为代表的第三代光电子半导体材料是光电材料领域研究的重点,其中 ZnO 纳米线是目前 ZnO 研究的焦点之一.在半导体硅衬底上定向生长的分布均匀、一维有序的 ZnO 纳米结构单元,能够形成单独的 Fabry-Pérot 光学谐振腔,通过调节纳米线的长度(即腔长)就可以获得不同波长的发光,因而特别适于激光和直接发光,在显示、照明和信息存储等纳米光电子器件领域有极大的应用价值^[6,7].以光电显示领域为例,目前单色显示的红光和绿光二极管(LED)显示器件已有商品问世,但彩色 LED 显示器至今未商品化,主要原因是蓝色电致发光达不到实用水平,无法利用三基色实现彩色显示.

为了实现 ZnO 基紫外/蓝色光电子器件的实用化,必须实现 ZnO 的电注入,而其中的关键问题就是 p-ZnO 薄膜的制取.但由于 ZnO 本征施主缺陷的高度自补偿作用,有限的受主固溶度以及较

深的受主能级,ZnO 材料很难实现有效的 p 型掺杂,导致难以得到半导体光电子器件的核心元件——p-n 结结构.目前稳定的高质量 p 型 ZnO 的获得仍是比较困难的,已有不少科学家通过不同的方法(例如协同掺杂、掺杂及热处理、杂质自扩散法等)为获得稳定的高质量 p-ZnO 而展开了广泛的研究工作^[8,9],还有一些科学家在 n-ZnO 上利用其它的 III-V 族化合物半导体材料形成 p-n 异质结来实现电致发光^[10].人们希望采用尽可能简单的方法制备富氧的 p 型 ZnO 纳米线,得到室温蓝色电致发光,解决 p-n 结的复杂制作,实现 p 型 ZnO 异质结、同质结的发光以及激射.

虽然在无机电致发光中如何发出蓝光是一个难题,但在有机材料中却容易得到高亮度的蓝色光^[11,12].我们采用高分子络合法自组装 ZnO 纳米结构工艺,制备出直立生长在硅衬底上并被埋置在聚丙烯酰胺(PAM)薄膜中的 ZnO 纳米线,这种在硅衬底上取向较规整的聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜具有优良的电致发光(EL)性能,常温常压下开启电压为 2.5 V,阈值电压约为 20 V;电致发光强度(输出信号)随着驱动电流强度的增加明显增加,具有典型的发光器件的特征.

1 聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线的制备

根据 ZnO 极性生长行为和聚合物网络限域效应^[13],将浓度为 0.2 wt% 的聚丙烯酰胺(PAM)溶液与 0.1 mol/L 醋酸锌($\text{Zn}(\text{OOCCH}_3)_2$)水溶液于 60℃ 混合,滴入氨水调节溶液 pH.将表面极化处理过的抛光洁净硅(111)衬底浸入此混合溶液中,加热至约 99℃,反应 3 h 后取出,热处理 0.5 h.用热去离子水反复冲洗后,于空气中晾干,即得 ZnO 纳米线直立生长在硅 Si(111)晶片上并被埋置在 PAM 薄膜中.电致发光器件结构为 ITO/(ZnO 纳米线/PAM)/n-Si(111).采用 JEOL JSM-6700F 型场发射扫描电镜(FE-SEM)(附 INCA EDS X 射线能谱仪)和 JEOL JEM-2010F 型高分辨透射电镜(HR-TEM)分析表征材料的形貌和结构.光致发光(PL)性能室温下采用日立 Hitachi F-4500 荧光分光光度计以氙(Xe)灯为光源用 325 nm 激发光测量.电致发光(EL)性能采用二极管结构在大气环境下于室温测量.器件的电流-电压-亮度(I-V-L)特性采用美国 Keithley-2400 Source Meter 及 LS110 Minolta 亮度计组成的测试系统进行测量.

2 聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线 LED 的构筑和性能研究

根据在场发射平板显示和其它场发射器中对材料的要求(即场发射材料应具有较低的功函、高长径比和稳定的物理化学性质,材料能大面积均

匀生长并且与衬底具有很好的黏附性;长时间发射稳定),我们利用高分子络合和低温氧化烧结反应,选择与衬底黏结性强、成膜性好的 PAM 等含有极性基团的均聚型高分子材料作为自组装媒介(软模板)来控制 ZnO 成核和晶体成长、调控 ZnO 纳米线阵列排布以及纳米线长径比,这些高分子材料本身还具有悬浮剂和表面活性剂的分散和保护作用,可以降低水溶液的表面张力,从而增强衬底材料的润湿性.这样 ZnO 纳米线在硅衬底表面附着性好.利用化学镀界面化学原理,使溶液中高分子侧链上均匀分布的极性酰胺基团($-\text{CONH}_2$)与锌盐溶液中的 Zn^{2+} 离子形成的配位化合物到达硅基材表面的亥姆霍兹面之后在化学作用下共沉积,然后滴加氨水调节络合溶液 pH 值,使络离子 Zn^{2+} 转变为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,从而在硅衬底表面得到均匀排列的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米点,在约 100℃ 左右 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米点通过热分解转化为 ZnO 纳米点.衬底上的 ZnO 纳米点通过氧化烧结在分子网络骨架对其直径的限域^[14]和 ZnO 材料特有的取向生长习性作用下,最终获得直立生长在硅衬底上并被埋置在 PAM 高分子薄膜中的 ZnO 纳米线(见图 1).此法解决了在硅片上有效控制一维半导体纳米结构材料的分布、直径、长度和团聚等关键问题.

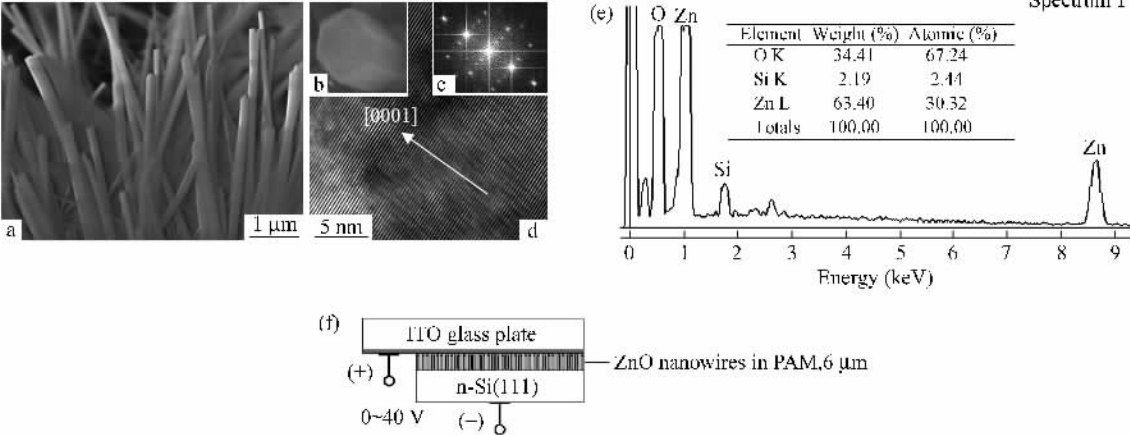


Fig. 1 (a) A FE-SEM image of a well-aligned ZnO NW array;(b) Detail of a homogeneous hexagonal cross section and flat top of a ZnO nanowire;(c) Corresponding selected-area electron diffraction pattern and (d) HRTEM micrograph of a single ZnO nanowire;(e) The EDX spectrum of the ZnO nanowires on a silicon substrate, silicon peak comes from the substrate;(f) Schematic diagram of ZnO nanowire LED arrangement with insulator filling the space between wires and a very thin film covering the wire tips

基于以上聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线体系,我们设计并构筑了发光器件的结构.LED 器件通常是由两个电极和中间的发光层组成,为了提高发光

器件的稳定性和效率,应使电子和空穴的注入达到平衡,从而形成最大量的复合载流子.这就要求电极材料的功函与电致发光材料的能级相匹配.

为此,通常用较高功函的材料做阳极,用较低功函的材料做阴极.所以,本文选用沉积在玻璃衬底的氧化铟锡(ITO)做顶透明阳极,实现空穴注入和辐射光输出功能;以导电性好的 n 型(111) Si 片作为底阴极,实现电子注入.两个电极之间的聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜作为发光层,是整个发光器件的核心功能部分.采用上述夹层状类异质结结构,构筑了电场驱动的基于聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜的电致发光(EL)器件原型(5 mm × 5 mm),器件的有效发光区域是 Φ 3 mm.器件的详细结构见图 1(f).

制得的纳米线基 LED 器件的电子和光学特性显示在图 2 中.图 2(a)给出了多次偏压扫描下

发射电流和发光亮度与应用电压之间的变化关系.对于所有被测的样品,都获得了几乎相同的电流-电压-亮度(I - V - L)特征曲线,这表明发射过程具有较好的稳定性和重复性. I - V - L 曲线显示所制器件具有良好和稳定的整流二极管特性和光响应特性,其阈值电压大约为 20 V,开启电压大约是 2.5 V.这意味着,图 2(a)中显示的整流行为发生在 p-n ZnO/Si 结处.很明显,开启电压和阈值电压都比以往那些 ZnO 纳米线阵列^[15]的低.在更加缓慢的电压扫描下,整流特性无变化.在约 8 V 输入电压下,构筑的发光二极管可稳定发射持续的肉眼可见的蓝色光(波长约 400 nm).

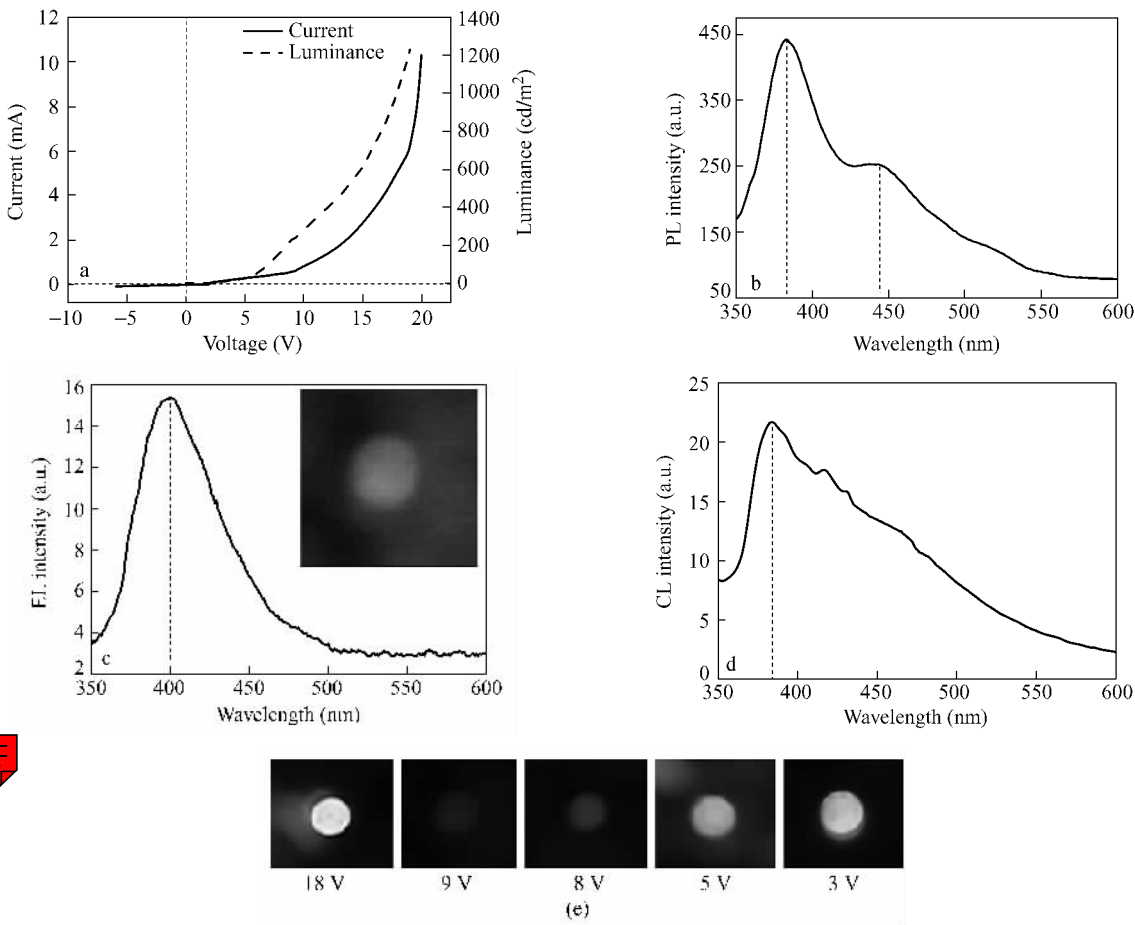


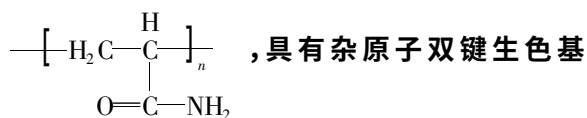
图 2 (a) The current-voltage-luminance characteristics of the vertically ZnO-nanowire/polyacrylamide film LED structure; The PL (b), EL (c) and CL (d) spectra of the ZnO-nanowire/polyacrylamide film on silicon substrate obtained at room temperature in air (the transparent anode image of the electroluminescence is shown in the inset picture); (e) The temporal photographs of the electroluminescence of the ZnO nanowire/polyacrylamide film on silicon substrate

从器件的发光亮度-电压曲线图(图 2a)可以发现,当给装置施加反向偏压时,基本上没有电流通过;当给装置施加正向电压时,开始由于电压很小,不能进行有效的载流子输入,所以电流为零,

器件不发光.当电压达到或超过 2.5 V 时,开始有载流子克服位垒注入发光层,即开始产生电流,同时载流子在发光层内复合而发光.随着正向偏压的增加,发光亮度和电流密度也不断增加,器件亮

度在阈值电压约 20 V 处急剧上升,达到最大值约 1230 cd/m^2 .

电致发光源于正极的空穴与负极的电子复合产生的激子,激子发生辐射衰减而发出光.我们推测当 ZnO/PAM 纳米混合器件被电源激发时,PAM 和 ZnO 都会被激发.ZnO 或 PAM 中的激子可以被辐射复合.强极性高分子 PAM 的结构为



,具有杂原子双键生色基 $\text{C}=\text{O}$,杂原子 O 所含的非键合电子(即 n 电子)跃迁到反键 π^* 轨道,对紫外有吸收作用;且助

色基 $-\text{NH}_2$ 与生色基 $\text{C}=\text{O}$ 相连,通过非键电

子的分配,扩展了生色基的共轭效应,增大了吸收.ZnO 纳米线所发出的蓝/紫外光能量约为 3.37 eV,这个能量足以引起 PAM 分子中价电子的跃迁,PAM 分子吸收 ZnO 纳米线所发出的光能后,价电子由基态能级激发到能量更高的激发态.另外,化学键 $\text{C}-\text{N}$ 的键能为 290.80 kJ/mol ,对应的敏感光波波长为 410 nm ,因而会在蓝紫外区(约 400 nm)生成光子.同时 PAM 的引入也阻止了宽带隙 ZnO 中的激子向窄带隙 Si 的能量转移,提高了发光层的电子传输能力.因此,聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜的质量对自由激子的形成有巨大影响.从顶发射来说,ZnO 纳米线应该很好地被排列在硅基体表面并且纳米线之间应该保持互相隔离.在我们所制的聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜中,ZnO 纳米线几乎垂直生长在硅基体上且具有平直的形状和均匀的直径,纳米线的平均长度大约 $6 \mu\text{m}$ 、直径大约 $40 \sim 70 \text{ nm}$,见图 1(a)、1(b).从硅基体上剥离下来的纳米线的晶体结构可采用高分辨透射电镜(HRTEM)获得,从图 1(c)、1(d)可见,纳米线显示单晶六方纤锌矿结构,沿 $[0001]$ c 轴方向生长.并且 ZnO 纳米线富氧(见图 1d、1e).所有这些结构特征对获得自由激子是有利的.这是因为在随机取向的纳米晶粒中,发射光会相互干扰,光线不断被纳米晶散射,产生发散、宽色带的光.而在有序纳米晶阵列中光线受到 ZnO 纳米线(腔)的调制,在 ZnO 纳米线 $[0001]$ 端面间传播的光经反复折射后发光峰变窄、变强,发射出强度大、窄色带的蓝/紫光.这也是为什么在电子和光电应用中需要设法制备定向生长 ZnO 纳米线/棒

阵列的原因.此技术不仅使生成的 ZnO 纳米线与硅衬底表面粘结性好.而且作为 LED 应用,一般要求纳米线尖端有一极薄的绝缘层存在,PAM 本身是绝缘的,发光时只有极少数的载流子可以在电场下被注入,高分子络合软模板法采用 PAM 作为纳米线电隔绝分散介质,保证了 EL 纳米器件光电应用性能好且稳定,解决了 ZnO 与硅的晶格失配问题而且更加经济可行,为将来一维 ZnO 纳米材料作为发光纳米器件的应用打开了突破口.

样品的低开启电压归因于纳米线末端平滑的顶面结构.根据上述结果推断,ZnO 纳米线的这种柱状结构非常适合激射和直接发光,这是由于其独立的 Fabry-Pérot 微腔及其相对晶粒长度的横向限域具有良好的扩增受激辐射和激光的性能,大大增强了发射.由于 ZnO 的激子束缚能为 60 meV ,这使得激子稳定并为室温高效激光器提供了条件.图 2(b)、2(c)比较了我们制备的 ZnO 纳米线的光致发光(PL)和电致发光(EL)光谱.其室温光致发光谱(图 2b)由 383 nm 处较强的紫外发射峰和 445 nm 处较弱的蓝光发射峰组成,无气相沉积等方法制备时常出现的与氧空位等结构缺陷有关的绿光发射.约 383 nm 处尖锐的强的紫外发射与激子带相关,大约 445 nm 处弱的蓝光发射与来自 ZnO 纳米材料中氧空位和锌填隙缺陷的缺陷带相关.与 PL 光谱不同,在 EL 光谱中观察到强的发射峰出现在 400 nm (对应于能量 3.11 eV),为分布中心在约 400 nm 左右的宽谱,这一分布产生了明显的蓝紫色发光.EL 谱图有一段明显延伸到波长约 370 nm 紫外区,这证明存在一个额外且可观的激子的贡献.在硅衬底上聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜的 PL 谱图中,激子的贡献更为突出.我们没有观察到任何来自聚丙烯酰胺的 PL. PL 谱图中与来自纳米线 EL 相同的谱图区域表明,这个位于 383 nm 的跃迁区来自纳米线的带边发射.EL 谱图中相对低的紫外贡献也许归结于慢且受捕获影响的传输过程导致了 EL 中平均载流子能量相比同类 PL 激发显著减少.此外,聚丙烯酰胺/ZnO 界面也许会产生比空气界面更强的缺陷发光.由图 2(c)中插入的照片可看出,随着电压的增加(9 V),肉眼明显观察到了强烈的蓝色发光并且整个器件表面发射非常均匀.位于约 400 nm 的 EL 发射峰可用于蓝色发光器件,并且该 LED 的电致发光谱的半峰宽仅约 36 nm ,显示出窄带宽的高色纯度.

发光机理可归结于限域化的激子发射复合。通过观察比较阴极荧光 (CL) 光谱 (图 2d) 与电致发光谱 (图 2c) 研究了来自聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜的 (ZnO/PAM)/Si (111) 异质结二极管的电致发光的成因。阴极荧光光谱采用异质结二极管的电子束辐射测量。其 CL 谱呈现出一条中心在 384 nm 的紫外发射带。这些光学性能支持了这一想法, 即 EL 发射产生于来自聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜的 (ZnO/PAM)/Si (111) 异质结二极管。所以, 可以推测异质结二极管的 EL 发射是由于来自 ITO 的空穴和来自 n 型 Si 片的电子在聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜与 Si (111) 界面处复合产生的激子辐射发光造成的。可以推论, 规则排列的六角纳米线端平面形成了自然微腔并且这些纳米线微晶限制了激子的中心大规模运动。由于量子尺寸效应, 激子的振动强度大大提高, 有利于室温下激子的复合辐射。样品较好的发光均匀性是由于很大数量的 ZnO 纳米线末端的表面如同很多的发射器。与那些早期报道的 SnO_2 -ZnO 纳米线/高分子^[7,16] 和 ZnO 薄膜 EL 器件^[17] 不同的是, 本文由聚合物辅助络合成核方法制备的 c 轴取向的 ZnO 纳米线薄膜中具有相对低的缺陷浓度。因此, PL 呈现出伴有弱蓝光发射带的强的紫外发射峰, 类似于那些在 ZnO 薄膜上 ZnO 纳米棒阵列^[18] 和 ZnO 纳米线发光二极管^[19,20] 的报道。这些结果表明, 这种方法合成的 ZnO 纳米线阵列具有良好的紫外发射性能, 其光学质量改善是由于纳米线的规则排列引起的。

该器件的发光色依赖于电压 (图 2e), 随着电压从 3 V 增大到 18 V 样品分别发出黄色、蓝色、蓝紫色和白色等不同颜色的光, 且电致发光强度 (输出信号) 随着驱动电流强度的增加明显增加, 具有典型的发光器件的特征。发光二极管是注入

电流而发光的器件, EL 对纳米晶厚度、电压均有依赖性, 这与 ITO/PEDOT/poly-TPD/(CdSe/CdS/ZnS)/Alq₃/Ca/Al 器件^[21] 相似。虽然纳米晶厚度增加, 电子到达异质结的几率降低, 会导致器件相对信号降低。但同时材料的发光在 ZnO 纳米线一维结构的长度方向有自汇聚作用, 从而使发光性质增强。开启电压取决于聚丙烯酰胺和 ZnO 之间以及 ZnO 和 Si 之间的电子亲和力与带偏移^[16], 这些导致载流子在界面积聚。总之, 很清楚, 电致发光的颜色可以通过施加的电压调节。这些结果也表明 ZnO 纳米线将来作为固态电致发光平板显示或照明的应用潜力。

3 结论

采用高分子络合软模板法在硅衬底上自组装生长出埋置在聚丙烯酰胺薄膜中的有序结构 ZnO 纳米线复合薄膜, 并以此薄膜作为发光层, 构建了基于硅衬底上聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜的能够在室温环境下稳定工作的电致发光器件原型, 在相对低的阈值电压下得到了主要来源于激子发射的蓝色发射光, 并且其发光颜色可由其应用的激励电压方便地调控。该方法使用聚丙烯酰胺作为 LED 器件的粘接剂和发光层的分散介质, 稳定了硅衬底上埋置在聚丙烯酰胺薄膜中的 ZnO 纳米线阵列并对 ZnO 纳米晶的表面起钝化作用, 防止发光猝灭, 显示出强的室温 EL 性能和典型的 LED 性能, 常温常压下开启电压为 2.5 V。进一步优化生产工艺, 对其器件结构、高温下的发光效率和光谱特性的变化, 以及材料在长期工作中的稳定性和可能产生的物理化学特性作进一步研究, 充分提高器件性能后, 这种聚丙烯酰胺/ZnO 纳米线薄膜 LED 将可用于大功率的全色 LED 显示。

REFERENCES

- 1 Klingshim C. Chem Phys Chem, 2007, 8(6): 782 ~ 803
- 2 Hu J T, Ouyang M, Yang P D, Lieber C M. Nature, 1999, 399(6731): 48 ~ 51
- 3 Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, Yao T, Koyama S, Shen M Y, Goto T. Appl Phys Lett, 1997, 70(17): 2230 ~ 2232
- 4 Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P D. Science, 2001, 292(5523): 1897 ~ 1899
- 5 Duan X F, Huang Y, Agarwal R, Lieber C M. Nature, 2003, 421(6920): 241 ~ 245
- 6 Govender K, Boyle D S, O'Brien P, Binks D, West D, Coleman D. Adv Mater, 2002, 14(17): 1221 ~ 1224
- 7 Könenkamp R, Word R C, Schlegel C. Appl Phys Lett, 2004, 85(24): 6004 ~ 6006
- 8 Kim H, Cepler A, Osofsky M S, Auyeung R C Y, Piqué A. Appl Phys Lett, 2007, 90(20): 203508-1 ~ 3
- 9 Sun M H, Zhang Q F, Wu J L. J Phys D-Applied Phys, 2007, 40(12): 3798 ~ 3802

- 10 Ohta H, Mizoguchi H, Hirano M, Narushima S, Kamiya T, Hosono H. Appl Phys Lett, 2003, 82(5) : 823 ~ 825
- 11 Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Holmes A B. Nature, 1990, 347(6293) : 539 ~ 541
- 12 Braun D, Heeger A J. Thin Solid Films, 1992, 216(1) : 96 ~ 98
- 13 He Y, Sang W B, Wang J A, Wu R, Min J. J Nanopart Res, 2005, 7(2-3) : 307 ~ 311
- 14 He Y, Sang W B, Wang J A, Wu R, Min J. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94(1) : 29 ~ 33
- 15 Ham H, Shen G Z, Cho J H, Lee T J, Seo S H, Lee C J. Chem Phys Lett, 2005, 404(1-3) : 69 ~ 73
- 16 Chang C Y, Tsao F C, Pan C J, Chi G C, Wang H T, Chen J J, Ren F, Norton D P, Pearton S J, Chen K H, Chen L C. Appl Phys Lett, 2006, 88(17) : 173503-1 ~ 3
- 17 Lim J H, Kang C K, Kim K K, Park I K, Hwang D K, Park S J. Adv Mater, 2006, 18(20) : 2720 ~ 2724
- 18 Dev A, Panda S K, Kar S, Chakrabarti S, Chaudhuri S. J Phys Chem B, 2006, 110(29) : 14266 ~ 14272
- 19 Bao J M, Zimmmer M A, Capasso F, Wang X, Ren Z F. Nano Lett, 2006, 6(8) : 1719 ~ 1722
- 20 Tsukazaki A, Ohtomo A, Onuma T, Ohtani M, Makino T, Sumiya M, Ohtani K, Chichibu S F, Fuke S, Segawa Y, Ohno H, Koinuma H, Kawasaki M. Nat Mater, 2005, 4(1) : 42 ~ 45
- 21 Sun Q, Wang Y A, Li L S, Wang D, Zhu T, Xu J, Yang C, Li Y. Nature Photonics, 2007, 1(12) : 717 ~ 722

BLUE LIGHT-EMITTING DIODE BASED ON ZnO NANOWIRE/POLYACRYLAMIDE FILM ON SILICON SUBSTRATE

HE Ying^{1,3}, WANG Jun'an², CHEN Xiaoban¹, ZHANG Wenfei¹, ZENG Xuyu¹, GU Qiuwen¹

⁽¹⁾ Department of Polymer Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072

⁽²⁾ Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072

⁽³⁾ Key Laboratory of Advanced Display and System Applications, Ministry of Education, Shanghai 200072

Abstract The single crystalline ZnO nanowires were self-assembly grown on n-type (111) plane of the silicon substrate using polymer assisted complexing soft-template process through a simple polymer complexation and low-temperature oxidizing-sintering, which have smooth top and fine hexagonal columnar structure. Based on the ZnO nanowire/polyacrylamide system, we construct the ZnO-nanowire/polyacrylamide light emitting device that exhibits blue electrically driven emission with a relatively low threshold voltage at ambient temperature and pressure, and the ZnO-nanowire-based LED's emission wavelength is easily tuned by controlling the applied excitation voltage. The nearly vertically aligned ZnO-nanowires with polyacrylamide film were used as emissive layers in the devices. The method uses polyacrylamide as binder in the LED device and dispersion medium in the luminescence layer, which stabilizes the quasi-arrays of ZnO nanowires embedding in a thin polyacrylamide film on silicon substrate and passivates the surface of ZnO nanocrystals, to prevent the quenching of luminescence. The results indicated that the novel technique is a low-cost process for ZnO-based UV or blue light emission and reduces the requirement for achieving robust p-doping of ZnO film. It suggests that such ZnO-nanowire/polyacrylamide-based LEDs will be promising for use in flat-panel displays.

Keywords Electroluminescence, ZnO nanowire/polyacrylamide film, Nanodevice prototype, Polymer-assisted self-assembling