文章编号:1004-2474(2017)04-0573-04

一维 ZnO 纳米/微米棒的制备及光学性能研究

徐卓越,李丽华,黄金亮,顾永军,李 厅

(河南科技大学,材料科学与工程学院,河南 洛阳 471023)

摘 要:采用溶胶-凝胶法,以六水硝酸锌和乙二醇单甲醚为主要原料,在SiO₂ 玻璃衬底上旋涂一层致密的ZnO 籽晶,用水热法,通过对ZnO 籽晶层面朝下和朝上分别制备了ZnO 纳米棒和微米棒。研究了不同生长液浓度对ZnO 纳米/微米棒的形貌和光学性能的影响。结果表明,ZnO 纳米棒直径约在Ø(60~90) nm 之间,长度约为1600 nm,微米棒直径约Ø(1~4) μm,长度约8~14 μm;随着生长液浓度的增加,ZnO 纳米棒越致密,而ZnO 微米 梭生长成ZnO 微米棒;ZnO 纳米/微米棒的光致发光(PL)光谱强度随着生长液浓度的增加逐渐增强

关键词:溶胶-凝胶法;ZnO 籽晶;水热法;ZnO 纳米/微米棒;纤锌矿

中图分类号:TN384;O482.31 **文献标识码:**A

Preparation of One-dimensinal ZnO Nano/Micro Rods and Study on Its Optical Performance

XU Zhuoyue, LI Lihua, HUANG Jinliang, GU Yongjun, LI Ting

(School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: The ZnO seed layer had been prepared by the method of Sol-Gel dip coating method on SiO2 substrate. The seed layer was relatively dense. And the zinc nitrate hexahydrate $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ and the glycol monomethyl ether($C_3 H_8 O_2$) were the main raw materials. The ZnO nan/micro rods were prepared with the seed layer placed face down and up. The effects of different growth liquid concentration on the morphology and the optical properties of ZnO nano/micro rods were investigated. The results showed that the diameter of the prepared ZnO nano rod was about $\emptyset(60 \sim 90)$ nm, the length was about 1 600 nm, and the diameter of the ZnO micro rod was about $\emptyset(1 \sim 4) \mu m$, the length was about 8 to 14 μm . The ZnO nano rods were more dense with the increase of the growth liquid concentration and the ZnO micron shuttle was grown to be the ZnO micron rod. The photoluminescence(PL) spectra intensity of ZnO nano/micro rods were enhanced with the increase of the growth liquid concentration.

Key words: Sol-Gel; ZnO seed; hydrothermal method; ZnO nano/micro rods; wurtzite structure

0 引言

ZnO 因其较宽的禁带宽度(3.37 eV)以及较大 的激子束缚能(60 meV),并具有优良的化学稳定性 及良好的耐潮解、耐高温、抗氧化性能,成为了未来 最有前途的功能材料之一^[1]。ZnO 纳米材料,特别 是一维纳米 ZnO 具有独特的光学、电学性能,较大 的比表面积和较高的电子迁移率等优点,在压电^[2]、 光电^[3]、太阳能电池^[4]、紫外探测器^[5]、生物传感 器^[6]等领域有广阔的应用前景。近年来,一维 ZnO 纳米/微米棒的合成和应用研究取得了不少进展,但 为实现 ZnO 基光电器件的进一步发展和实际应用, 仍需对 ZnO 纳米/微米棒的制备、光学性能等方面进行深入研究。

目前,一维 ZnO 纳米棒和微米棒的制备方法主 要有化学气相沉积^[7]、水溶液法^[8]、模板法^[9]及水热 法^[10]等。虽然高品质的 ZnO 纳米棒和微米棒能够 通过化学气相沉积和模板法合成,但其制备条件严 格,成本较高,不利于进行大规模的生产。相对而 言,价格低,成膜均匀性好,工艺简单,无需真空设备 及适合大规模生产的水热法备受研究者们的欢迎。 本文采用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上使用旋涂 技术合成了相对平整、均匀的 ZnO 籽晶层,用水热

收稿日期:2010-08-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51332003-1);河南科技大学 2015 年度高级别科研项目培育基金资助项目(2015GJB005)

作者简介:徐卓越(1989-),男,河南商丘人,硕士生,主要从事钙钛矿太阳能电池材料的研究。E-mail: 1312004357@qq. com。通信作者: 黄金亮,男,河南洛阳人,教授,博士生导师,博士。E-mail:huangjl@haust.edu.cn。

法通过对籽晶层面朝下和朝上分别制备了垂直于基 底生长的 ZnO 纳米棒和杂乱分布的微米棒。着重 分析了 ZnO 纳米/微米棒的形成机理和不同生长液 浓度对 ZnO 纳米/微米棒形貌及其光学性能的影响。 1 实验

1.1 实验过程

以分析纯六水硝酸锌[$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 99%]为溶质和乙二醇甲醚($C_3H_8O_2$,99%)为溶剂, 配成浓度为 0.25 mol/L 的溶液后加入与 Zn (NO_3)₂ · 6H₂O 等摩尔量的乙醇胺(C_2H_7NO , 99%)作为稳定剂。用保鲜膜密封,置于烧杯中,将 其放在磁力搅拌器上于 65 °C搅拌 2 h,并室温陈化 2 h。接着利用旋涂技术分别在乙醇、丙酮、去离子 水充分震荡 0.5 h 的石英玻璃上旋涂(低速:600 r/ min,15 s;高速:3 000 r/min,30 s)一层凝胶。然 后,将其放入 100 °C 的干燥箱,干燥 20 min。为获 得更致密的 ZnO 籽晶层,重复以上方法 3 次。将干 燥后的凝胶放在上海屹尧 RAPTOR 微波高温马弗 炉中以 5 °C/min 的升温速率加热至450 °C,并保温 60 min,随炉冷却。

分别以 10 mmol/L、30 mmol/L、50 mmol/L 的 Zn(NO₃)₂ • 6H₂O 和六次甲基四胺的等体积混合 水溶液为生长液,将热处理过的带有籽晶的衬底分 别朝下和朝上浸没在上述生长液中。在水热反应釜 中于 95 ℃密封保温 5 h,清洗并烘干后即可得到 ZnO 纳米棒和微米棒。具体样品的形成条件如表 1 所示。 表 1 不同条件下的 ZnO 样品

样品 编号	主要原料	浓度/ (mmol/L)	反应时 间/h	反应温 度/℃	ZnO 籽 晶层放 置方式
а	$\frac{\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}}$	250	4	65	无
b	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O_3$ $C_6H_{12}N_4$	10	5	95	朝下
с	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $C_6H_{12}N_4$	30	5	95	朝下
d	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $C_6H_{12}N_4$	50	5	95	朝下
е	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $C_6H_{12}N_4$	10	5	95	朝上
f	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O,$ $C_6H_{12}N_4$	30	5	95	朝上
g	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O_3$ $C_6H_{12}N_4$	50	5	95	朝上

1.2 表征方法

采用德国电子公司生产的 D8 ADVANC E 型 X 线衍射仪(XRD)来表征 ZnO 籽晶及 ZnO 纳米/ 微米棒的物相。以 Cu 靶的 K α 射线(λ =0.154 06 nm)作为 X 线源(40 kV,40 mA),扫描步长为 0.02°、扫描范围(2 θ)为 20°~80°。

实验样品经过导电胶带粘附后,进行喷金处理, 然后采用 QUANTA 450 型扫描电镜(SEM)对样品 的微观形貌进行观察。

采用港东科技生产的 F-280 型荧光光谱仪对样 品的光学性能进行表征,所用光源为 150 W 氙灯。 在 280 nm 的激发波长下测量其发光光谱。

2 结果与讨论

图 1 为 ZnO 样品的 XRD 图谱。图 1 中,样品 a 是 ZnO 籽晶的 XRD 图谱,所有衍射峰均与标准 ZnO(JCPDScardNo. 36-1451)的峰吻合,为六方相 纤锌矿结构。实验中制备的 ZnO 样品 b、c、d、e、f、g 的 XRD 谱图均类似于样品 a 的谱图,表明所有样品 均为单一的六方相 ZnO 晶体。但随着生长液浓度 的变化,其衍射峰的强度有所变化。由图1中的样 品 b、c、d 谱线可知,随着生长液浓度的增加,其衍射 峰(100),(101)的强度变化很小,而衍射峰(002)的 强度相对其他衍射峰明显增强,表明 ZnO 纳米棒沿 [0001]方向择优生长。由 Scherrer 公式^[11] D= $0.94\lambda/\beta(2\theta)\cos\theta(其中,D)$ 为样品的平均粒径; θ 为 衍射角;β(2θ)是以2θ为横坐标的衍射峰的半峰宽; λ=0.154 05 nm 为 X 光的波长)估算得到 3 组样品 的平均粒径约为Ø75 nm。相对于图 1 中的 c、d 谱 线,由图1中的样品e、f、g 谱线可知,其衍射峰 (100),(101)的强度都强于衍射峰(002),表明 ZnO 籽晶层面朝下和朝上对其结晶有很大影响。随着生 长液浓度的增加,其衍射峰的相对强度发生变化(见



图 1 中的样品 e、f 谱线),表明晶体的结晶有变化。

图 1 中的 f、g 谱线对应的谱峰强度相近,表明晶体的结晶变化不大。

图 2 为 ZnO 样品的 SEM 图。由图 2(a)可知, 籽晶相对平整,较致密。由图 2(b)~(d)可知,在水 热反应中,籽晶面朝下时,可以长出 ZnO 纳米棒,且 随着生长液浓度的升高,ZnO纳米棒更致密。从图 2(c)中的插图可知纳米棒顶端呈六方形, 直径范围 为∅(60~90) nm,粗细较均匀,这与 XRD 的估算 结果基本吻合。从图 2(d)中的插图 ZnO 纳米棒样 品的断面可知,在籽晶层上,垂直生长了一层 ZnO 纳米棒,其高度约为1600 nm。由此可知,水热反 应籽晶面朝下可得到具有高度取向的 ZnO 纳米棒, 这与 XRD 中纳米棒沿着「0001] 方向择优生长的结 果具有一致性;而在水热反应时,籽晶面朝上,在籽 晶层上生长出 ZnO 微米棒。由图 2(g)可观察到 ZnO 的棒长约为 8~14 µm, 直径约在Ø(1~4) µm。保持 生长时间不变,随着生长液浓度的增大,ZnO 由微 米梭生长成微米棒(见图 2(e)~(g)),且这些微米 棒(微米梭)杂乱地覆盖在基底表面。在水热法制备



过程中,通过对 ZnO 籽晶层放置方式的不同,ZnO 有两种生长模式:

1) 在籽晶层上,垂直生长了一层致密的 ZnO 纳米棒。

 2)在水热的母液中形核、长大,然后杂乱地沉 积到衬底的 ZnO 微米棒。

通过对 ZnO 籽晶层放置方式的不同,制备了在 ZnO 籽晶层上整齐排列、致密的平均直径为 $\mathscr{O}(60~90)$ nm 的纳米棒和在母液中自由生长的平 均直径为 $\mathscr{O}(1~4)$ μ m 的微米棒。首先,由于实验 的因素,在放入籽晶层之前微米棒在生长液配置时 已开始生长,但不超过 20 min。生长液配置时,等 物质的量的 Zn(NO₃)₂ • 6H₂O 和六次甲基四胺会 产生大量的形核点,Zn(NO₃)₂ • 6H₂O 提供锌源, 恒温水热提供晶体生长驱动力。其反应过程为

- $C_6 H_{12} N_4 + 6 H_2 O \rightarrow 6 C H_2 O + 4 N H_3$ (1)
- $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$ (2)
- $Zn(NO_3)_2 \rightarrow Zn^{2+} + 2NO_3^-$ (3)
- $Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$ (4)
- $Zn^{2+} + 4OH^{-} \rightarrow Zn(OH)_{4}^{2-}$ (5)
- $Zn(OH)_{4}^{2-} \rightarrow ZnO + H_{2}O + 2OH^{-}$ (6)

反应式(1)~(6)伴随整个生长阶段。其次,就 形核密度而言,生长液中的形核密度要低于籽晶层 上的形核密度。微量的杂质可能是生长液中形核的 中心,而籽晶层上存在大量的 ZnO 活性表面。在生 长过程中,ZnO 极性面吸附异极性的离子逐渐累积 生长。据杨詹等^[12]的报道,晶体在生长液中生长速 度远大于籽晶层表面的生长速度。因此,在生长液 中形成了 ZnO 微米棒,在籽晶层上生长了 ZnO 纳 米棒。

图 3 为所制备的样品 ZnO 的荧光光谱。由于 ZnO 纳米棒和微米棒的形态、结晶方式及缺陷浓度 均不同,因此,本征发光中心和缺陷发光中心情况也 不同,会呈现两种不同类型的发光光谱图。由图 3(a)~(d)可知,所得样品 ZnO 的光致发光(PL)谱 有两个明显的发光峰,分别是以 398 nm(3.16 eV) 为中心的宽而强的紫外发光峰和以 469 nm (2.64 eV)为中心的窄而相对较弱的蓝光发光峰。 由图 3 中样品 e~g可知,所得样品 ZnO 的 PL 谱有 两个明显的发光峰,分别是以 418 nm (2.97 eV)为 中心的宽而强的紫外发光峰和以 467 nm (2.66 eV) 为中心的鬼而强的紫外发光峰和以 467 nm (2.66 eV) 为中心的相对较弱的蓝光发光峰。紫外发光普遍认 为是带-带直接复合发光或带边自由激子复合发 光^[11,13],其发光强度取决于 ZnO 的结晶质量,结晶 质量好的 ZnO 自由激子紫外发光强度相对较高。 因此,制备的样品 ZnO 的结晶质量还是较好的。一 般认为蓝光发光是缺陷发光,通常与 ZnO 晶格中的 本征缺陷氧空位有关[14],通常氧空位分布在晶粒的 表面。文献「15-16]表明,可见光发光强度主要由 ZnO的生成量和体表面积(S/V)决定。虽然 ZnO 微米棒的体表面积比 ZnO 纳米棒和籽晶小,但 ZnO 微米棒中 ZnO 的生成量要比 ZnO 纳米棒和籽 晶多,故 ZnO 微米棒的可见光发光带强度较高。 虽然籽晶中 ZnO 生成量比 ZnO 纳米棒中的少,但 S/V 较大,所以,其可见光发光带强度比 ZnO 纳米 棒的强度高。无论制备的是在籽晶层上有序生长 的纳米棒,还是杂乱沉积的微米棒,随着生长液浓 度的增加,ZnO纳米棒和微米棒的生成量增加,晶 体的结晶质量得到提高,但其缺陷浓度也会提高, 峰的强度逐渐增强,但峰的位置和形状都基本 不变。





3 结论

 1) 以六水硝酸锌和六次甲基四胺为主要原料, 采用溶胶-凝胶法和水热法的两步法制备了一维具 有纤锌矿结构的 ZnO 纳米/微米棒。

2) 同一生长液中,籽晶层面朝下时,其上生长 出沿[0001]方向择优取向的、致密的 ZnO 纳米棒 (直径约在 $\emptyset(60 \sim 90)$ nm,长度约为 1 600 nm);籽 晶层面朝上时,在其上沉积了杂乱的、无规则分布的 ZnO 微米棒(直径约为 $\emptyset(1 \sim 4) \mu$ m,长度约 8 ~ 14 μ m);随着生长液的浓度的增加,ZnO 纳米棒越 致密,而 ZnO 微米梭长成微米棒。

3) ZnO 纳米/微米棒的 PL 谱中,有一个以 398 nm(3.16 eV)/418 nm (2.97 eV)中心,宽而强的紫 外发光峰和一个以 469 nm (2.64 eV)/467 nm (2.66 eV)为中心,窄而相对较弱的蓝光发光峰; ZnO 微米棒的可见光发光带强度最高,籽晶的可见 光发光带强度次之,ZnO 纳米棒的可见光发光带强 度最低;ZnO 纳米/微米棒随着生长液浓度的增加, 虽然峰的位置和形状都基本不变,但峰的强度逐渐 增强。

参考文献:

- [1] RAJA M, MUTHUKUMARASAMY N, VELAU-THAPILLAI D, et al. Influence of copper on the morphology and properties of one dimensional ZnO nanorod structures[J]. Superlattices and Microstructures, 2014,72(72):102-110.
- [2] WANG Zhonglin, SONG Jinhui. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays[J]. Science, 2006, 312(5771):242-246.
- [3] 吕建国,叶志镇. ZnO 薄膜的最新研究进展[J]. 功能材料,2002,33(6):581-583.
 LUY Janguo,YE Zhizhen. The latest research progress of ZnO thin films[J]. Functional Material, 2002, 33(6):581-583.
- [4] 韩龙飞,钱军民,崔宁. ZnO 纳米线的控制生长及在染料敏化太阳能电池中的应用[J].西安交通大学学报, 2013,47(1): 90-95.

HAN Longfei, QIN Junmin, CUI Ning. Controlled growth of ZnO nanowires and its application in dye sensitized solar cells[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2013, 47(1):90-95.

[5] 彭文博,贺永宁,赵小龙,等. 声表面波 ZnO 薄膜紫外 探测器的响应机制研究[J]. 压电与声光,2014,36(1): 12-18.

PENG Wenbo, HE Yongnin, ZHAO Xiaolong, et al. Study on the response mechanism of surface acoustic wave ZnO thin film UV detector[J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2014, 36(1):12-18.

- [6] YANO M, KOIKE K, NOGAMI T, et al. Zinc oxidebased biosensors[J]. Phys Status Solidi C, 2012,9(7): 1570-1573.
- [7] 葛兴. 维纳米材料的制备及其光电特性研究[D]. 南京:东南大学, 2015.
- [8] WANG G, CHEN D, ZHENG H, et al. Tunable photocurrent spect-rum in well-oriented zinc oxide nanorod arrays with enhanced photocatalytic activity[J]. J Phts Chem C, 2008, 112(24):8850-8855.
- [9] WANG Y C, LEU I C, HON M H. Preparation and characterriz-eation of nanosized ZnO arrays by electrophorrtic deposition[J]. J Cryst Growth, 2002, 237(81): 564-568.