

# 列阵式氧化锌的制备及光学性能研究

叶晓云<sup>1,2</sup>, 林永南<sup>1,2</sup>, 张乙清<sup>1,2</sup>, 岳朝阳<sup>1,2</sup>

(1. 福建工程学院 材料科学与工程学院, 福建 福州 350118;

2. 福建省新材料制备与成形技术重点实验室, 福建 福州 350118)

**摘要:** 采用水溶液法, 在涂布有氧化锌种晶层的玻璃基板上制备列阵式氧化锌纳米棒。考察不同反应物浓度及退火对氧化锌纳米棒的微观结构、形貌和光学性能的影响。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、紫外可见吸收光谱 (UV-vis) 和光致发光光谱 (PL) 对氧化锌纳米棒的结构、形貌和光学性能进行表征。结果表明: 通过水溶液法制得纤锌矿结构且高定向的六方氧化锌纳米棒, 不同摩尔浓度的长晶溶液可以获得不同直径的氧化锌纳米棒。光致发光光谱显示, 在接近于 430 nm 处有一较强的可见光发光峰, 其归因于电子从锌间隙缺陷的施体能阶跃迁到价带。

**关键词:** 氧化锌纳米棒; 列阵; 水溶液法; 光致发光

**中图分类号:** O614.241

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-4348(2017)03-0258-06

## Preparation and optical properties of ZnO arrays

Ye Xiaoyun<sup>1,2</sup>, Lin Yongnan<sup>1,2</sup>, Zhang Yiqing<sup>1,2</sup>, Yue Chaoyang<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China;

2. Fujian Provincial Key Laboratory of Advanced Materials Processing and Application, Fuzhou 350118, China)

**Abstract:** Zinc oxide (ZnO) nanorods were prepared on ZnO-seeds coated glass substrates via aqueous solution method. The effects of different concentrations of the reactant and annealing on the microstructure, morphology and optical properties of ZnO nanorods were investigated. The structure, morphology and optical properties of the ZnO nanorods were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), ultraviolet visible (UV-vis) absorption spectrum and photoluminescence (PL) spectrum, respectively. The results indicate that high vertical hexagonal ZnO nanorods with wurtzite structure and favourable crystallinity can be obtained by the aqueous solution method, that the ZnO nanorods with different diameters can be fabricated in different molar concentrations. Photoluminescence spectra indicate a strong visible emission in nearly 430 nm, which results from electron transit from donor energy level of Zn interstitial to valence band.

**Keywords:** ZnO nanorod; array; aqueous solution method; photoluminescence

本征氧化锌 (ZnO) 是一种重要的直接能带 II-VI 族 n 型半导体材料。与氮化镓相比, ZnO 更

容易制作成单晶块材, 具有更大的激子束缚能 (约 60 meV, 氮化镓约为 25 meV), 具备制程更简

收稿日期: 2017-02-28

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目 (61605027); 福建省高校产学研合作项目 (2015H6006); 福州市市校 (院所) 科技合作项目 (2015-G-57)

通讯作者: 叶晓云 (1981-), 女, 福建邵武人, 副教授, 博士, 研究方向: 功能材料。

单、成本更低、材料来源更广泛、可在高分子基板上制造等诸多优点,使得氧化锌成为继氮化镓之后,受到广泛关注的宽禁带半导体材料,可应用于气体传感器、太阳能电池光阳极,其在蓝光和紫光、紫外光发射器等方面有良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>。

纳米氧化锌的制备方法有脉冲激光沉积<sup>[4]</sup>、分子束外延生长<sup>[5]</sup>、磁控溅镀<sup>[6]</sup>、电化学沉积<sup>[7-10]</sup>、水热法<sup>[11]</sup>等。M. T. Hosseinnejad 等<sup>[6]</sup>在  $10^{-4}$  Pa 的高真空条件下,使用氧化锌靶(99.9%)通过直流磁控溅镀获得粒径约为 20~40 nm、膜厚约 200 nm 的氧化锌薄膜。水热法最早是由 Vays-sieres 等<sup>[11]</sup>采用硝酸锌与甲基胺(HMT,  $C_6H_{12}N_4$ )水溶液,在 FTO 玻璃及 ITO 塑料等基板上,通过甲基胺的裂解与硝酸锌在水溶液中的反应成功制得氧化锌列阵。然而,通过简单的水溶液法制备氧化锌纳米棒薄膜并系统地研究工艺条件对产物的影响未见报道。

目前,高定向的氧化锌纳米棒已被不同的物理或化学方法制备出来。但这些方法中很多需要采用昂贵的蓝宝石、单晶硅作为基板,使用高纯度的靶材和气体,或使用复杂贵重的真空镀膜设备和其它配套设备。而水溶液法由于其基板廉价多样、低温常压下可以制备、设备简单安全、成本低以及有利于大规模使用等,日渐受到青睐。本文选用来源广泛、成本低廉的材料,利用水溶液法合成氧化锌纳米棒薄膜,考察反应物浓度变化、温度及退火处理等实验条件对产物结构、尺寸、结晶性及光致发光性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

乙酸锌(ZA),分析纯;硝酸锌(ZN),分析纯;六亚甲基四胺(HMTA),分析纯;氢氧化钠(NaOH),分析纯;实验用水均为超纯水。

### 1.2 实验过程

基板前处理:采用尺寸为 5 mm × 5 mm 的玻璃基板。依次将基板浸入去离子水、乙醇和丙酮溶液中超声清洗 10 min,以去除基板上的油脂和其他杂质,然后将基板置于烘箱中干燥备用。

ZnO 种晶层制备:配制乙酸锌的乙醇溶液,水浴加热至 58 ℃ 搅拌 30 min 制得 A 溶液。配制氢氧化钠的乙醇溶剂,室温搅拌 30 min 制得 B 溶液。随后,在水浴加热下,将 B 溶液缓慢加入 A

溶液中,继续搅拌 2 h,再于室温下静置 1 h 陈化,使其黏度增加,即可获得清澈透明的 ZnO 凝胶。将凝胶均匀地旋涂在基板上而后干燥处理。如此反复数次后可得到 ZnO 种晶层。而后置于 400 ℃ 的烘箱中大气气氛下退火 30 min。图 1 为种晶层制备实验流程图。

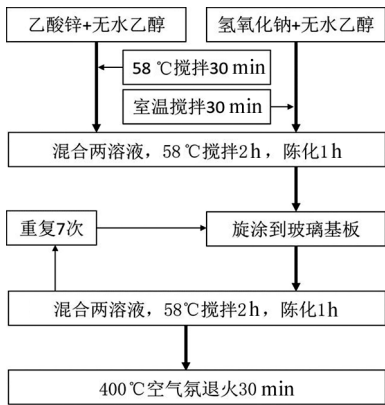


图 1 种晶层制备实验流程图

Fig.1 The flowchart of seeds layer preparation

氧化锌纳米棒生长:保持硝酸锌与 HMTA 溶液的初始浓度比为 1,浓度分别为 0.025、0.05、0.075 和 0.1 mol/L,并固定体积比  $V_{\text{硝酸锌}}:V_{\text{HMTA}}=4$ ,经预热后的硝酸锌与 HMTA 溶液混合在烧杯中得到长晶溶液,将涂有种晶层的基板正面朝上放入长晶溶液中,用铝箔纸将烧杯口封住,并将其置入 80 ℃ 的烘箱中反应 24 h。对应的样品分别命名为 S1、S2、S3 和 S4。将上述样品置入马弗炉,400 ℃ 下退火 30 min,升温速率约为 20 ℃/min,最终得到的样品分别命名为 S5、S6、S7 和 S8。

### 1.3 表征

采用美国 FEI 公司的 NANO NOVA SEM450 型场发射扫描电子显微镜对样品的表面样貌进行扫描。采用日本电子 JEOL 的 JEM-2100 型透射电子显微镜观察氧化锌种晶层纳米颗粒的形貌和尺寸。采用日本 SHIMADZU 公司的 UV-2450 型紫外分光光度计进行 UV-vis 检测。采用德国 BRUKER 的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对样品的晶体结构进行分析。采用美国 PerkinElmer 公司的 LS55 型荧光光谱测试仪进行光致发光光谱检测,光源波长为 352 nm,扫描范围为 350~600 nm,在温度为 300 K 的大气气氛下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

图 2 是氧化锌晶种的透射电镜图。如图 2 (a) 所示,晶种纳米颗粒大部分呈球状,其直径约为 8 nm。图 2(b)中,晶格条纹清晰,说明结晶性好。晶格间距经测量约为 0.255 nm,该数值与六方纤锌矿氧化锌的 (101) 晶面的晶面间距一致。

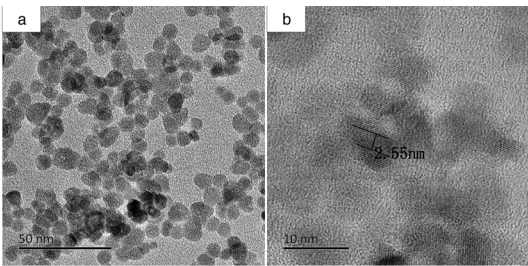


图 2 纳米氧化锌晶种的电镜照片:(a) TEM;  
(b) HRTEM

Fig.2 Electronic micrograph of nano-ZnO seeds: (a) TEM; (b) HRTEM

2.2 SEM 分析

图 3 为不同摩尔浓度下成长的氧化锌列阵的表面形貌图。从图中可看出,列阵式氧化锌纳米棒的几何外形以六棱柱状为主,定向好。随着长晶溶液摩尔浓度增加,样品 S1 到 S4 的晶体直径逐渐增大,浓度为 0.1 mol/L 时(样品 S4),直径最大。这是由于随着溶液摩尔浓度的增加,溶液中物质的含量增加,HMTA 裂解所提供的  $\text{NH}_3$  增加,有利于氧化锌的成长。同时,纳米棒之间的密度也不断增加,几何形状棱角更加分明、锐利。

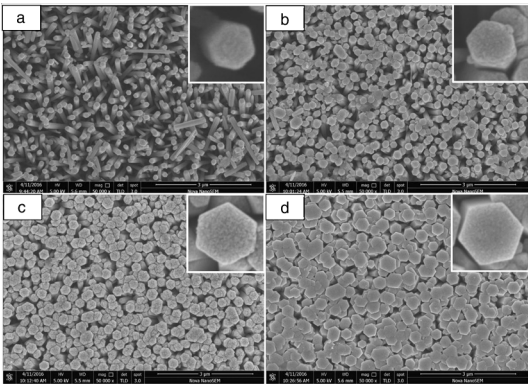


图 3 样品的 SEM 图:(a) S1; (b) S2; (c) S3;  
(d) S4

Fig.3 SEM micrograph of samples: (a) S1;  
(b) S2; (c) S3; (d) S4

2.3 XRD 分析

为了分析氧化锌列阵的结晶情况,对样品进行 XRD 测试,如图 4。可以看出,经水溶液法生长的氧化锌纳米棒,在  $2\theta=34.4^\circ$  左右有一个较强的衍射峰,经过 JCPDS 36-1451 卡比对后,证实其为六方晶系纤锌矿结构氧化锌 (002) 面的衍射峰,由此可以断定该方法制备的氧化锌纳米棒列阵沿着 C 轴成长且取向良好。另外,XRD 图谱中所有峰都往大角度发生偏移,Wei、Kim 和 Jeong 等<sup>[12-14]</sup>也得到类似的结果。

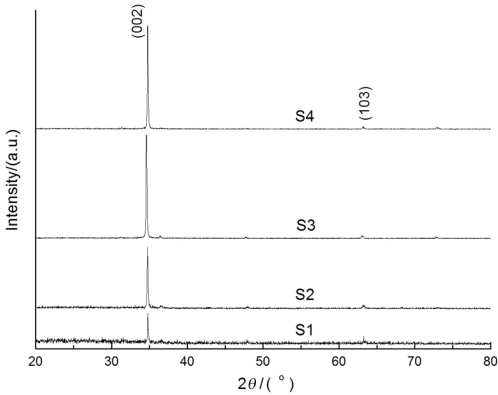


图 4 样品的 XRD 谱图

Fig.4 XRD spectrum of samples

结合表 1 中数据,表明上述偏移现象是由晶胞收缩、晶面间距变小所导致,也说明晶体中存在很多缺陷。晶胞收缩可能是晶体在成长过程中产生  $\text{Zn}_i$ 、 $\text{V}_{\text{Zn}}$ 、 $\text{V}_\circ$  ( $\text{Zn}_i$  为本征缺陷,  $\text{V}_{\text{Zn}}$  为 Zn 空位缺陷,  $\text{V}_\circ$  为  $\circ$  空位缺陷) 等缺陷。样品 S4 的衍射峰强度最强,虽然样品 S3 主峰强度值比样品 S4 稍低一些,但晶面间距更接近于无应力晶体(无应力氧化锌块材在 (002) 上的晶面间距为 0.260 2 nm)。这是由于样品 S4 的晶面取向好,但其晶体内部应力比样品 S3 大,其内部应力来自于氧化锌的本征缺陷。

表 1 样品的 XRD 数据  
Tab.1 XRD data of samples

参数	$2\theta/(\circ)$	主峰高	$d/\text{nm}$
S1	34.75	124	0.257 88
S2	34.83	159	0.257 32
S3	34.71	566	0.258 19
S4	34.85	573	0.257 22

2.4 UV-vis 分析

图 5 是氧化锌纳米列阵的紫外可见吸收光谱。由图可见, 样品 S1~S4 在 372 nm 左右的波段内有一定的紫外线吸收能力, 归因于氧化锌的能隙为 3.36 eV, 为本征吸收。但本征吸收峰不明显, 可能是氧化锌纳米棒内部缺陷太多。样品 S3、S4 的吸收峰明显比 S1、S2 强。结合图 3 可以说明, 样品 S1、S2 晶体排列不规整, 测试光束入射到样品内部时在氧化锌纳米棒之间发生了很多反射, 导致传感器得到的信号强度更低。样品 S5~S8 在 370 nm 附近也出现了氧化锌的本征吸收峰。退火后的氧化锌本征吸收峰变化不明显, 可能是退火后的氧化锌缺陷依旧很多。

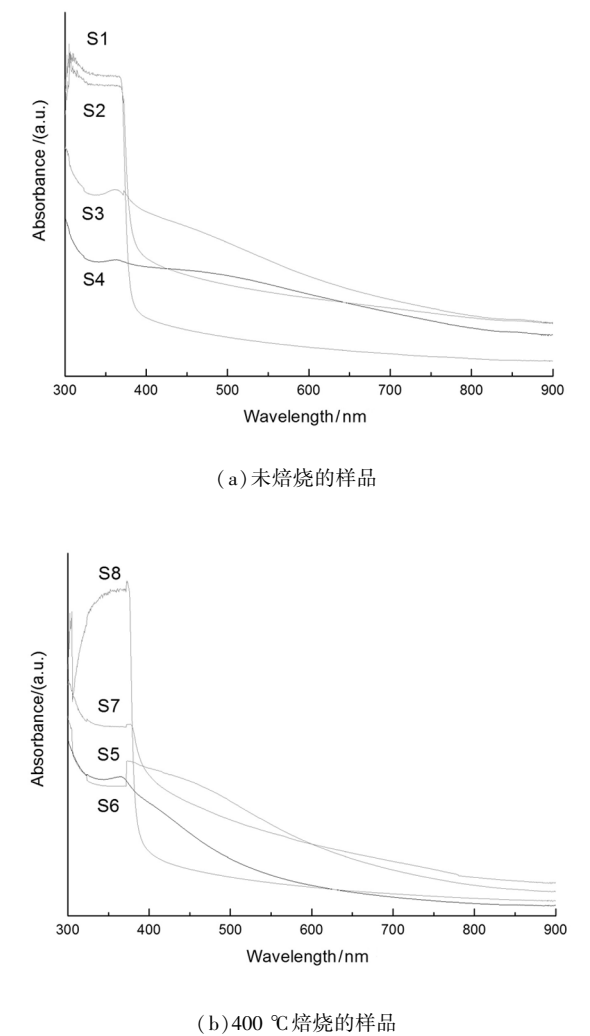


图 5 不同硝酸锌浓度下样品的 UV-vis 谱图  
Fig.5 UV-vis spectrum of samples

2.5 PL 分析

图 6 为氧化锌纳米棒列阵的荧光光谱。从各

曲线可以看出, 样品 S2~S4 在 430 nm 处均有较强的发射峰, 对应纳米氧化锌的特征峰。同时, 该峰值随着长晶溶液摩尔浓度的增加而增强。而样品 S1 的特征峰较小。

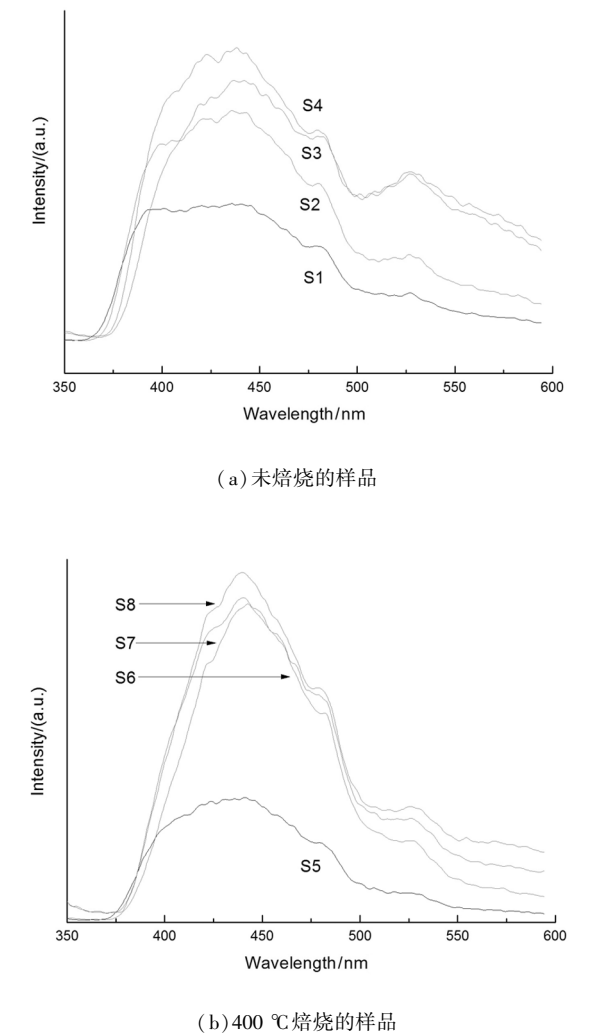


图 6 不同硝酸锌浓度下样品的 PL 谱图  
Fig.6 PL spectrum of samples

在荧光光谱中, 可见光波段的发射需要氧空位或是氧间隙缺陷, 以俘获电子进入电子深能级, 电子深能级向低能级跃迁会引起可见光波段的发射, 且氧空位越多, 发射峰越强。一般情况下, 晶体比表面积越大, 其氧空位量越多, 形成激子的概率就越大, 激子发光信号就越强, 发射峰也越强。从图 3 可看出, 样品 S3 和 S4 尺寸较为相近, 发射峰强度也基本相同, 光谱曲线也较为贴合。

通常认为非掺杂氧化锌的发光与其本征缺陷有关, 氧化锌中容易形成  $Zn_i$ 、 $Zn_o$ 、 $V_o$  和  $O_i$ 、 $O_{Zn}$ 、 $V_{Zn}$  这 6 种本征缺陷<sup>[15-22]</sup>。根据 Willander 等<sup>[23]</sup>



的研究表明,  $\text{Zn}_i$  对紫光发光起重要作用, 同时在光谱图中得到 430 nm 左右的发射峰, 原因是电子受到激发跃迁到  $\text{Zn}_i$  能级然后回到价带而发射紫光。通常本征氧化锌中的  $\text{Zn}/\text{O}$  化学比大于 1,  $\text{O}$  的含量较  $\text{Zn}$  原子少, 且氧空位  $\text{V}_\text{O}$  的形成能较低<sup>[24]</sup>, 因此有人认为氧化锌中的主要缺陷是  $\text{V}_\text{O}$  缺陷<sup>[25]</sup>。在 480 nm 出现一个蓝光发射峰, 其原因是电子从锌间隙缺陷能阶向低能阶的锌空位能阶跃迁发光。在接近于 530 nm 处有一个绿色的发射波峰, 这归因于电子被激发到导带后向低能级的氧空位能级跃迁而发射绿光。

样品 S5 的主峰强度最低, S6~S8 三个样品较强, 依次为 S7、S6、S8 增强, 这可能与晶体的缺陷浓度有关。因结晶性能好的晶体缺陷浓度较小, 会导致发光强度较弱。另外, 经过退火的样品

在接近于 530 nm 处的绿色发射波峰强度明显下降, 表明其氧空位减少, 结晶性变好。紫光发射峰半高宽变小, 也证实了样品经退火后其结晶性得到改善。

### 3 结论

1) 采用水溶液法制备了具有良好的结晶性的六方晶系纤锌矿结构氧化锌纳米棒。

2) 不同的摩尔浓度长晶溶液可以得到不同尺寸的氧化锌纳米棒阵列。

3) 氧化锌纳米棒阵列在 430 nm 处均有较强的发射峰, 且长晶溶液浓度越大, 此发射峰越强。

4) 退火后的样品在接近于 530 nm 处的绿色发射波峰强度明显下降。

### 参考文献:

- [1] Lupan O, Chow L, Shishiyani S, et al. Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44: 63-69.
- [2] Xu F, Sun L. Solution-derived ZnO nanostructures for photoanodes of dye-sensitized solar cells[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(3): 818-841.
- [3] Qin Z, Liao Q, Huang Y, et al. Effect of hydrothermal reaction temperature on growth, photoluminescence and photoelectrochemical properties of ZnO nanorod arrays[J]. Materials Chemistry & Physics, 2010, 123(2/3): 811-815.
- [4] Joseph M, Tabata H, Saeki H, et al. Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method[J]. Physica B, 2001, 302-303: 140-148.
- [5] Yang X D, Su S C, Xu Y, et al. Effect of thickness on the structural, electrical and optical properties of ZnO films deposited by MBE[J]. Advanced Materials Research, 2011, 311/313: 1271-1276.
- [6] Hosseiniadjad M T, Shirazi M, Ghoranneviss M, et al. Preparation of nanostructured ZnO thin films using magnetron sputtering for the gas sensors applications[J]. Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials, 2016, 26: 405-412.
- [7] Sophie P, Daniel L. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films[J]. Advanced Materials, 1996, 8(2): 166-170.
- [8] Peulon S, Lincot D. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(3): 864-874.
- [9] Izaki M, Omi T. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction[J]. Applied Physics Letters, 1996, 68(17): 2439-2440.
- [10] Izaki M, Omi T. Electrolyte optimization for cathodic growth of zinc oxide films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(3): L53-L55.
- [11] Vayssieres L, Keis K, Lindquist A S, et al. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105: 3350-3352.
- [12] Wei X Q, Zhang Z G, Liu M, et al. Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007(101): 285-290.
- [13] Kim H K, Mathur M. Thermally stable ZnO films deposited on GaAs substrates with a  $\text{SiO}_2$  thin buffer layer[J]. Applied Physics Letters, 1992, 61(21): 2524-2526.

- [14] Jeong S H, Lee J W, Lee S B, et al. Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 435(1): 78–82.
- [15] Leiter F, Alves H, Pfisterer D, et al. Oxygen vacancies in ZnO[J]. *Physica B*, 2003, 340(12): 201–204.
- [16] Walle C G V D. Defect analysis and engineering in ZnO[J]. *Physica B*, 2001, 308: 899–903.
- [17] Fang Z, Wang Y, Xu D, et al. Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates[J]. *Optical Materials*, 2004, 26(3): 239–242.
- [18] Korsunska N O, Borkovska L V, Bulakh B M, et al. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals[J]. *Journal of Luminescence*, 2003, 102/103(2): 733–736.
- [19] Lin B, Fu Z, Jia Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(7): 943–945.
- [20] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, et al. First-principles study of native point defects in ZnO[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(22): 15019–15027.
- [21] Janotti A, Walle C G V D. New insights into the role of native point defects in ZnO[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 287(1): 58–65.
- [22] Wu X L, Siu G G, Fu C L, et al. Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(16): 2285–2287.
- [23] Willander M, Nur O, Sadaf J R, et al. Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices[J]. *Materials*, 2010, 3(4): 2643–2667.
- [24] Bundesmann C, Ashkenov N, Schubert M, et al. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li[J]. *Applied Physics Letters*, 2003, 83(10): 1974–1976.
- [25] 徐小秋. ZnO 中本征缺陷和掺杂与发光的关系及其作用机理[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2009.

(责任编辑: 陈雯)