

文章编号: 1000-7032(2009)04-0495-04

# 简单溶液法制备氧化锌纳米棒及光学性质

吕玉珍<sup>1,2,3</sup>, 郭林<sup>2\*</sup>, 李成榕<sup>1</sup>, 汪佛池<sup>1</sup>

(1. 华北电力大学 北京市高电压与电磁兼容重点实验室, 北京 102206;

2. 北京航空航天大学 化学与环境学院, 北京 100083;

3. 华北电力大学 电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 北京 102206)

**摘要:** 以水合醋酸锌( $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和水合肼( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )为反应物,在未使用任何表面活性剂的简单反应体系中制得了 ZnO 纳米棒。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电镜(HRTEM)和室温荧光光谱对产物的晶体结构、形貌和发光性质进行了表征和分析。测试结果表明,所得产物为六方纤锌矿结构 ZnO 纳米棒,平均直径为 120 nm,产物结晶完整,尺寸均匀。这种简单溶液法制备的 ZnO 纳米棒在 386 nm 处具有一个尖锐的紫外发光峰,发射光谱的半峰全宽仅为 18 nm,在可见光区有一个较弱的宽频发光带。在该反应体系中通过调控混合溶剂的配比,不使用任何表面活性剂的条件下,为 ZnO 一维纳米棒的形核和生长提供了微型反应空间。

**关键词:** ZnO; 纳米棒; 发光性质

**中图分类号:** O482.31

**PACS:** 78.55.Et

**PACC:** 7855D

**文献标识码:** A

## 1 引 言

ZnO 是一种重要的直接宽禁带半导体材料,室温下禁带宽度为 3.37 eV,其室温激子束缚能高达 60 meV,可以实现室温下的激子发射,产生近紫外的短波发光,经常被用来制作低电压、短波长的光电器件,如发光二极管、激光二极管、导电薄膜等<sup>[1~4]</sup>。自从 2001 年 Yang 等人利用气相法在蓝宝石上制得了在室温紫外激光发射的 ZnO 纳米阵列<sup>[5]</sup>,并利用近场扫描电镜分析证明了单根 ZnO 纳米线的非线性光学特性可以和块体 ZnO 单晶相媲美<sup>[6]</sup>以来,ZnO 纳米材料的研究迅速引起了各国研究者的关注,ZnO 一维纳米材料的制备和性质调控成为了研究的热点。制备 ZnO 一维纳米材料的主要方法可以分为气相法和液相法,其中气相法<sup>[5~7]</sup>根据生长机理不同可分为气-液-固(VLS)和气-固(VS)生长等,这些方法通常需要成本较高的专门设备,复杂的程序控制和很高的反应温度。用于制备 ZnO 一维纳米材料的液相法包括微乳液法、自组装法、水热和溶剂热法

等<sup>[8~11]</sup>,液相法通常需要在反应体系中构造不同的模版,通过限制晶体的生长空间获得所需的一维纳米结构,进而调控所得纳米材料的性质。其中,利用表面活性剂在溶液中形成的胶束为“微型反应器”,已成功制备了不同形貌的 ZnO 一维纳米材料<sup>[9~11]</sup>,并且被广泛用于其他一维纳米材料的制备。我们使用阴离子表面活性剂已在不同反应体系中制备了结晶完美,尺寸可调的 ZnO 纳米棒<sup>[9,10]</sup>,为了进一步优化制备条件,减少成本,在此我们提出了一种简单温和的制备 ZnO 一维纳米材料的方法,不使用任何表面活性剂,通过调控混合溶剂的配比,制得了结晶良好、尺寸均匀的 ZnO 纳米棒,并对其光学性质进行了研究。

## 2 实 验

### 2.1 主要试剂

水合醋酸锌(AR,天津化学试剂三厂)、二甲苯(AR, Atoz Fine Chemicals Co. Ltd)、乙二醇(AR, Atoz Fine Chemicals Co. Ltd)、水合肼(AR,天津化学试剂一厂)、乙醇(AR,北京化学试剂厂)。

收稿日期: 2009-01-25; 修订日期: 2009-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(50725208)资助项目

作者简介: 吕玉珍(1975-),女,山西平定人,博士,副教授,主要从事无机发光纳米材料的研究。

E-mail: yzlv@ncepu.edu.cn

\*: 通讯联系人; E-mail: guolin@buaa.edu.cn

## 2.2 样品制备

称取 0.22 g 水合醋酸锌 ( $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 配制成 0.03 mol/L 的二甲苯/乙二醇溶液, 磁力搅拌 30 min。将已配制好的 20% 的水合肼乙醇溶液移至恒压滴液漏斗, 以 10 d/min 的速度匀速滴加至混合溶液中。滴加完毕后, 继续搅拌 60 min, 取下恒压滴液漏斗, 将溶液转移至 50 mL 反应釜中, 150 °C 下反应 16 h。反应釜在室温下自然冷却, 所得沉淀用无水乙醇和去离子水离心清洗后, 在 80 °C 真空条件下进行干燥, 最后得到分散性良好的白色固体粉末。

## 2.3 样品表征

采用日本理学电机公司的 Dmax2200 型 X 射线衍射仪对样品进行 X 射线衍射谱分析, 衍射仪的工作波长是 0.154 06 nm。样品的形貌是用 JSM-5800 扫描电子显微镜(加速电压为 15 kV)和 Tecnai F30 的透射电子显微镜下进行的(高分辨电镜照片的加速电压为 300 kV)。样品室温荧光光谱的测试是在型号为 JY HR-800 光谱仪上测试的, 激发光源为 325 nm 的 He-Cd 激光器。

## 3 结果与讨论

### 3.1 产物的结构分析

图 1 所示是所得产物的 X 射线粉末衍射谱图, 经标定, 在衍射角  $2\theta = 31.77^\circ, 34.41^\circ, 36.25^\circ, 47.54^\circ, 56.59^\circ, 62.84^\circ, 66.34^\circ, 67.98^\circ$  和  $68.96^\circ$  处均为 ZnO 的衍射峰, 分别对应 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) 和 (201) 晶面的衍射峰, 这与 JCPDS 卡片 (No. 36-1451) 的标准值吻合得很好, 没有发现其它杂质的峰, 表明所得产物为六方纤锌矿结构 ZnO。所得产物的衍射峰强度显著, 说明所制得

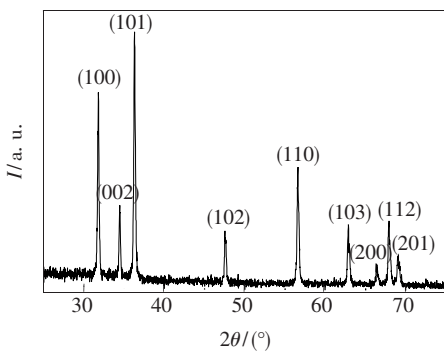


图 1 所得氧化锌产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of the as-prepared ZnO product

的 ZnO 产物结晶良好。

### 3.2 产物的形貌分析

从产物的 SEM 照片中可以清楚地看出, 所得 ZnO 产物的形貌均呈棒状, 纳米棒的尺寸较为均匀, 分散性良好。ZnO 纳米棒的平均直径为 120 nm。图 2(b) 中插入的是单根 ZnO 纳米棒的 TEM 照片, 其直径沿整个长度非常均匀, 纳米棒的边缘整齐, 进一步证实所得产物结晶完美, 尺寸分布均匀。从 HRTEM 结果可以看出产物具有单晶结构, 相邻晶面间距约 0.26 nm, 结合 X 射线衍射结果可知它与六方相 ZnO 的 (002) 晶面相对应, 从而证实所得 ZnO 纳米棒是沿 *c* 轴择优取向生长的。

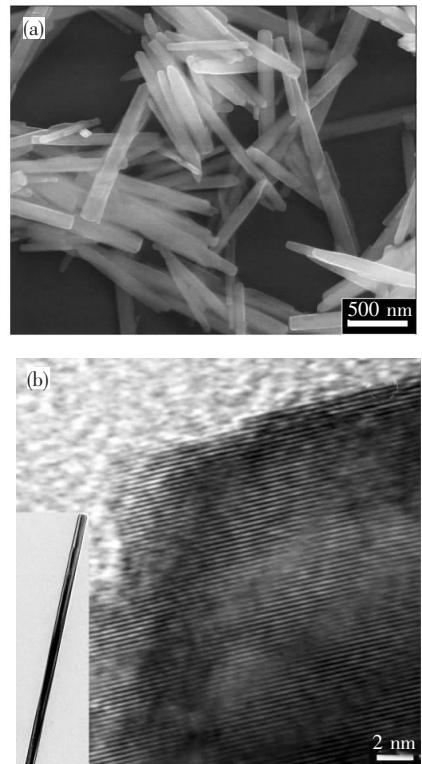


图 2 所得氧化锌产物的 SEM (a) 和 HRTEM (b) 照片 ((b) 图左下角插图是单根纳米棒的 TEM 照片)

Fig. 2 (a) SEM and (b) HRTEM images of the as-prepared ZnO product (inset in (b) is a TEM image of one ZnO nanorod)

水合醋酸锌在室温不能充分溶解到二甲苯溶剂中, 而极性溶剂乙二醇的加入可以促进水合醋酸锌的溶解, 在一定比例的二甲苯和乙二醇混合溶剂中能迅速形成醋酸锌的透明溶液。在溶剂热反应体系中, 通过调控二甲苯和乙二醇混合溶剂的配比, 为 ZnO 的形核和生长提供了场所<sup>[12]</sup>。

ZnO 是一种极性晶体, (001) 面是富锌的正极面, (00 $\bar{1}$ ) 面是富氧的负极面<sup>[13]</sup>。由于晶面所带的电荷不同, 导致了晶面吸附生长基元的能力不同, 不同晶面在溶剂热反应体系中的生长速度依次为:  $V_{(001)} > V_{(01\bar{1})} > V_{(010)} > V_{(011)} > V_{(00\bar{1})}$ <sup>[14]</sup>。因此, 在未使用任何修饰剂的条件下获得了尺寸均匀, 结晶良好的沿(001)晶面定向生长的 ZnO 纳米棒。

### 3.3 产物的光学性质

在室温下, 用 325 nm 的激发波长对样品进行激发, 所得 ZnO 纳米棒的光致发光谱图如图 3 所

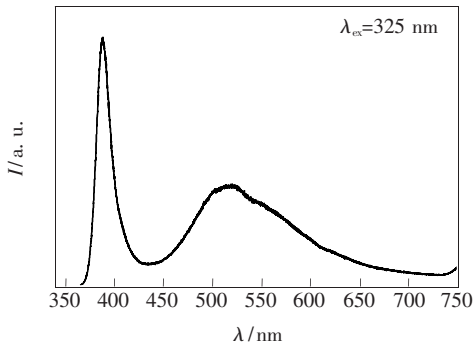


图3 ZnO 纳米棒的室温荧光光谱图

Fig.3 Room temperature PL spectrum of the ZnO nanorods

示, 样品有两个发光峰, 一个是位于 386 nm 处的尖锐的紫外发光峰, 半峰全宽仅为 18 nm; 另一个是 500 ~ 550 nm 的宽频可见光发光带。386 nm 的发光峰是由激子直接复合发光引起的, 500 ~ 550 nm(黄绿光)是间接复合发光, 黄绿光区的发光与产物表面的缺陷有关<sup>[15]</sup>。激子发光峰的半峰全宽仅有 18 nm, 进一步证实我们制备的 ZnO 纳米棒结晶良好, 尺寸分布均匀。由于我们的反应体系中未加入任何表面修饰剂, 产物表面存在一定的缺陷, 从而导致了可见光区的宽频发光带。

## 4 结 论

利用简单温和的溶液法, 在没有使用任何表面活性剂的条件下合成了结晶良好, 尺寸均匀的六方纤锌矿结构 ZnO 纳米棒。通过控制混合溶剂的配比实现了对反应体系中 ZnO 形核和生长微环境的调控, 制备了沿(001)晶面定向生长的 ZnO 纳米棒。所得 ZnO 纳米棒在室温下表现出了良好的发光性质, 在 386 nm 处获得了半峰全宽仅为 18 nm 的尖锐的紫外发光峰。这种不使用任何表面活性剂的简单溶液法节约了制备成本, 有望用于其它一维纳米材料的合成和性质调控。

## 参 考 文 献:

- [1] Look D C. Recent advances in ZnO materials and devices [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2001, **80**(1-3): 383-387.
- [2] Li Xiangping, Zhang Baolin, Dong Xin, *et al.* Study on the properties of ZnO films prepared by photo-assisted MOCVD [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):139-143 (in Chinese).
- [3] Li Aixia, Bi Hong, Liu Yanmei, *et al.* Structure and optical properties of (Co,Cu)-codoped ZnO thin films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):289-293 (in Chinese).
- [4] Wang Jingwei, Bian Jiming, Liang Hongwei, *et al.* The effect of Ag-doping on the optical and electric properties of ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):460-464 (in Chinese).
- [5] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, **292**(5523): 1897-1899.
- [6] Fang G J, Wang M J, Liu N S, *et al.* Vertically aligned and patterned growth, photoluminescence and field electron emission properties of ZnO nanowires [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(3):421-424 (in Chinese).
- [7] Wang X D, Gao P X, Li J, *et al.* Rectangular porous ZnO-ZnS nanocables and ZnS nanotubes [J]. *Adv. Mater.*, 2002, **14**(23):1732-1735.
- [8] Chen J G, Guo C X, Zhang L L, *et al.* Crystal growth and luminescent properties of ZnO sub-microrods prepared by one step solution growth method [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2006, **27**(1):59-65 (in Chinese).
- [9] Guo L, Ji Y L, Xu H B, *et al.* Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**(50):14864-14865.
- [10] Lu Y Z, Guo L, Xu H B, *et al.* Low temperature synthesis and optical properties of small-diameter ZnO nanorods [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, **99**(11):114302-1-4.

- [11] Zhang H, Yang D R, Ji Y J, *et al.* Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**(13):3955-3958.
- [12] Zhang J, Sun L D, Yin J L, *et al.* Control of ZnO morphology via a simple solution route [J]. *Chem. Mater.*, 2002, **14**(10):4172-4177.
- [13] Kresse G, Dulub O, Diebold U. Completing stabilization mechanism of the polar ZnO (0001)-Zn surface [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**(24):245409-1-15.
- [14] Li W J, Shi W E, Zhong W Z, *et al.* Growth mechanism and growth habit of oxide crystals [J]. *J. Crystal Growth*, 1999, **203**(1-2):186-196.
- [15] Dijken A V, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, *et al.* The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission [J]. *J. Lumin.*, 2000, **87-89**:454-456.
- [16] Zhang Lide, Mu Jimei. *Nanomaterials and Nanostructure* [M]. Beijing: Science Press, 2001, 1-115.
- [17] Berkowtz A E, Mitchell J R, Carey M J, *et al.* Giant magnetoresistance in heterogeneous Cu-Co alloys [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**(25):3745-3748.

## A Facile Solution Synthesis Route of ZnO Nanorods and Its Optical Properties

LU Yu-zhen<sup>1,2,3</sup>, GUO Lin<sup>2</sup>, LI Cheng-rong<sup>1</sup>, WANG Fo-chi<sup>1</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of High-Voltage & EMC, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China;

3. Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment, Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Well-crystalline ZnO nanorods were synthesized by employing zinc acetate dihydrate and hydrazine hydrate as reactants without using any surfactant. The phase structure, morphology and optical properties of the product were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), high-resolution transmission electron microscope (HRTEM) and room-temperature photoluminescence (PL) spectrum. The results demonstrated that the well-dispersed wurtzite ZnO nanorods have an average diameter of 120 nm. The ZnO nanorods prepared by this simple solution method have a strong emission peak at 386 nm with a full-width at half maximum of 18 nm, and a wide emission band in the visible range. Without using any surfactant, microreactors for the nucleation and growth of ZnO nanorods were supplied by adjusting the ratio of the mixed solvents.

**Key words:** ZnO; nanorods; optical property

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Et

**PACC:** 7855D

**Document code:** A