文章编号：1000-7032(2010)02-0248-05

花状 ZnO 纳米结构的液相合成和光学性能

杨永强[1]，杜高辉[2,3]，许并社[1,2*]

（1. 太原理工大学 材料科学与工程学院，山西 太原　030024；
2. 太原理工大学 教育部新材料界面与工程重点实验室，山西 太原　030024；
3. 浙江师范大学 物理化学研究所，浙江 金华　321004）

摘要： 在常压下，以 $ZnCl_2$ 和 NaOH 为原料，不添加任何表面活性剂等有机物质，研究了用 60 ℃恒温搅拌的湿化学法制备花状纳米 ZnO。XRD、SEM 和 TEM 分析结果表明：所得纳米 ZnO 是由平均直径约为 80 nm 左右的纳米棒组成的花状结构，其平均长度可达 1 μm；利用紫外-可见分光光度计测试了光吸收性能，发现 ZnO 产物对 300 ~ 380 nm 波长范围的光有强的吸收性；室温光致发光光谱显示：产物在 462 nm 和 620 nm 处分别出现了蓝光发射和较强较宽的红光发射。

关　键　词： ZnO；花状结构；光学性能

中图分类号： O482.31　　**PACS：** 78.55.Et　　**PACC：** 3250F；7855E　　**文献标识码：** A

1　引　　言

近年来，量子点材料由于其较大的比表面以及量子尺寸效应等在光吸收、光发射、热电及光电等方面表现出与常规体相材料不同的特殊性能。ZnO 作为一种重要的无机半导体材料，其在气敏传感器、压敏器件、催化剂、涂料、抗菌等重要的工业技术上均有应用。自从 Yang 等人利用气相法在蓝宝石上制得了室温紫外激光发射的 ZnO 纳米列阵，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 单晶相媲美以来，ZnO 纳米材料的制备和性质调控成为了研究热点[1~5]。

纳米 ZnO 是宽禁带(3.37 eV)并有较大激子结合能(60 meV)的半导体材料，从理论上具备了从紫外光至可见光稳定的发射本领。在蓝绿光发光二极管和激光器以及化学传感器、光催化和光电转换等领域具有重要的应用价值。目前，ZnO 纳米材料的制备方法主要是化学气相沉积(CVD)法[6,7]、电化学沉积法[8]、溶胶-凝胶法[9]和水热法[11,12]等。其中液相法制备技术以其转化率高、选择性好、工艺简单、少污染、低能耗等优点，在纳米材料合成方面显示出较大的优势，得到了进一步的发展。本文在常压下，通过一种较低温度的水浴加热湿化学方法，在不添加任何催化剂和表面活性剂的条件下，以 $ZnCl_2$ 和 NaOH 为原料，制得了花状纳米结构 ZnO，并对其光学性能进行了测试。

2　实　　验

将分析纯的 NaOH 和 $ZnCl_2$ 分别配制成 5，0.5 mol/L的溶液，再将适量配好的 $ZnCl_2$ 溶液滴入一定量的 NaOH 溶液中，并最终使 $n(OH^-):n(Zn^{2+})=10.0$。取配好的澄清溶液 35.2 mL 加入到有 20 mL 去离子水的容量瓶中，在带有磁力搅拌器的水浴锅中，60 ℃恒温搅拌 3 h，通过对最终得到的白色浑浊反应液进行离心、洗涤、干燥和收集，得到最终的粉末产物。产物的晶体结构分析采用荷兰 Philips 的 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射(XRD)仪，电压 40 kV，电流 40 mA，辐射源为 Cu Kα 线，$\lambda=0.154\ 16$ nm。产物形貌观察和结构分析使用日本日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM，加速电压 20 kV)和日本电子 JEM-2010 型

收稿日期： 2009-11-10；**修订日期：** 2010-01-24
基金项目： 山西省回国留学人员基金(2007-39)；山西省青年科技基金(2008021029-2)；科技部国际合作项目(2007DFA50940)资助项目
作者简介： 杨永强(1984 -)，男，陕西韩城人，主要从事发光半导体制备与工艺的研究。
E-mail：yyqyyq_2008@163.com
*：通讯联系人；E-mail：xubs@tyut.edu.cn，Tel：(0351)6014852

透射电子显微镜(HRTEM,加速电压为 200 kV)。采用 Shimadzu UV-2101PC 扫描分光光度计记录样品的紫外吸收光谱,步进宽度 0.2 nm，记谱范围200 ~ 800 nm。用 FS-9200 型分光光度计进行光致发光性能的研究,激发波长为 310 nm。

3　结果与讨论

3.1　物相分析

图 1 为所得产物的 XRD 图谱,经比照,产物的 XRD 峰与 PDF 卡号为 79-0208 的图谱数据一致,属于六方晶系纤锌矿 ZnO,空间群为 $P6_3mc$ [186],晶格常数 a = 3.624 nm，c = 5.219 nm。除此之外,没有任何杂质衍射峰出现,说明产物为纯的 ZnO。

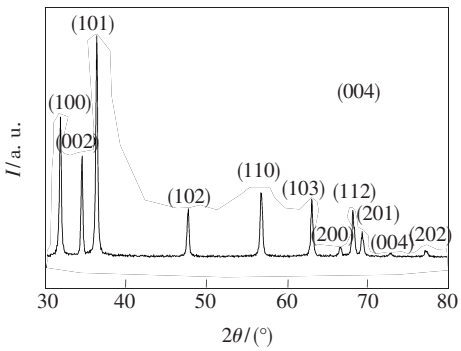

图 1　纳米 ZnO 产物的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD pattern of ZnO nanostructure

3.2　微观形貌分析

在常压,不添加任何催化剂和表面活性剂的条件下,利用简单的 60 ℃恒温搅拌湿化学溶液法制备出了纳米结构 ZnO,图 2 为产物的 SEM 照片。低倍观察结果表明,产物大部分呈菊花状形态,如图 2(a)所示。图 2(b)为产物较高倍数的

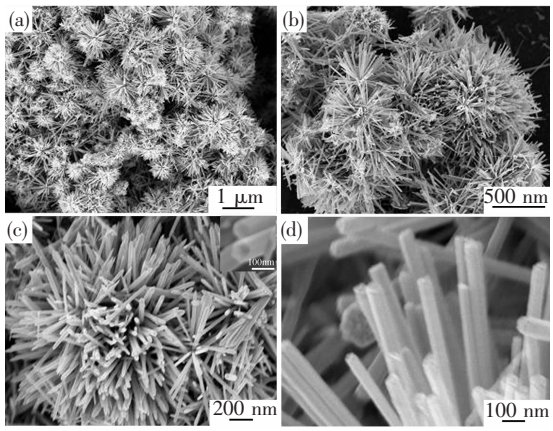

图 2　纳米 ZnO 产物的 SEM 图像（a）低倍 SEM 全貌图；（b）高倍 SEM 全貌图；（c）单个纳米 ZnO 花状结构高倍 SEM 图像；（d）纳米 ZnO 花状结构局部放大 SEM 图像。

Fig. 2　SEM images of ZnO nanostructures. (a) low-magnification SEM image; (b) high-magnification SEM image; (c) SEM image of ZnO flower-like nanostructure; (d) partially magnified SEM image of ZnO flower-like nanostructures.

SEM 图像，图中显示产物整个尺寸在 0.5 ~ 1 μm 之间,形貌清晰美观。图 2(c)和 2(d)分别为产物单个放大和局部放大形貌。从中我们可以观察到,这种 ZnO 结构是由大量平均直径为 80 nm,平均长度为 1 μm 的纳米棒构成,从图 2(c)右上角的插图我们可以清晰的看到,这些纳米棒为六棱棒,这也进一步验证了产物 XRD 图谱说明的结果。

3.3　产物的 TEM 分析

使用透射电镜对 ZnO 产物的形貌和结构做了进一步表征。图 3 为产物的 TEM 照片。由于

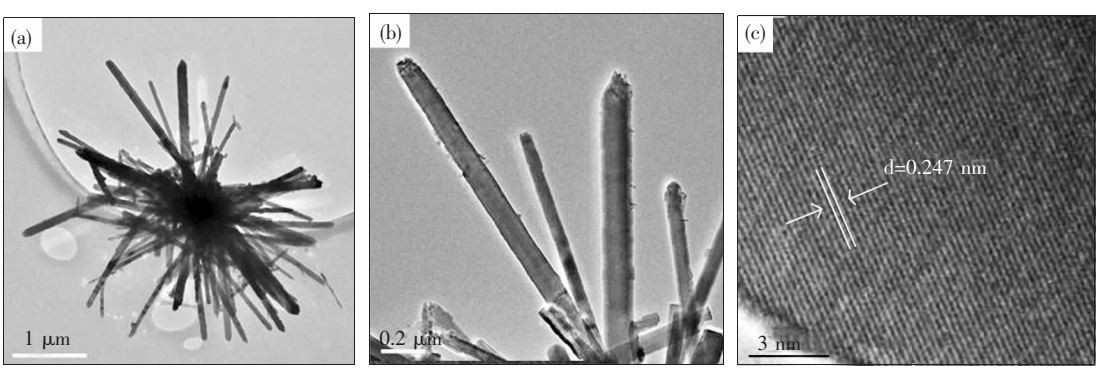

图 3　产物的 TEM 照片（a）低倍 TEM 图像；（b）高倍 TEM 图像；（c）单根纳米棒高分辨图像。

Fig. 3　TEM images of the products (a) low-magnification TEM image; (b) high-magnification TEM image; (c) high-resolution TEM image of a single nanorod.

样品经过了较长时间的超声洗涤,发现产物整体结构并没有被破坏掉,如图3(a)所示;这说明组成花状纳米ZnO的各纳米棒之间结合紧密,由此推测他们具有共同的形核中心。图3(b)是高倍TEM照片,表明这些ZnO纳米棒的直径在50~150 nm之间。选图3(c)是一个ZnO纳米棒的高分辨照片,说明产物为晶体;图中晶面间距为0.247 nm。

3.4 生长机理初探

由于在实验配制前驱体溶液时,最终得到的为澄清透明溶液,没有任何悬浮物或沉淀生成,因此这个反应过程如下:

$$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}, \qquad (1)$$

在配置溶液过程时,Zn^{2+}离子加入到碱溶液中,生成的$Zn(OH)_2$马上又被过量的OH^-离子溶液溶解,最终形成过饱和的$Zn(OH)_4^{2-}$溶液,如反应方程(1)。根据XRD分析的结果,我们知道获得的产物属于六方晶系。晶体生长过程分为:产生晶核和晶体生长两个阶段。当对获得的含有前驱体溶液加热时,$Zn(OH)_4^{2-}$离子通过脱水反应粘和形成$[Zn_xO_y(OH)_z]^{(z+2y-2x)-}$,当形成的$[Zn_xO_y(OH)_z]^{(z+2y-2x)-}$达到一定值时,就会导致反应式(2)的反应:

$$Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-, \qquad (2)$$

随着加热搅拌的进行,首先会有晶核的析出,随后晶体将在晶核聚集的基础上进一步生长。具体过程为:(a) 超饱和溶液在加热搅拌时产生大量ZnO晶核;(b) 大量的晶核彼此聚集,形成了体表面的高活性点,而正是这些活性点使表面活性能低的晶体面进一步生长,形成多方向生长;(c) 这种沿不同方向生长的趋势,最终形成了花状纳米一维结构ZnO。其生长机理示意如图4。

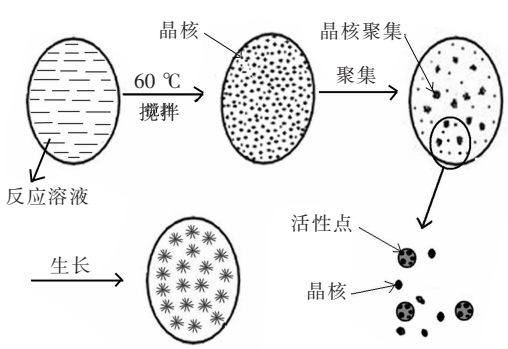

图4 产物生长机理图

Fig. 4 Schematic diagram of the growth mechanism of the products

3.5 纳米ZnO紫外-可见光吸收性能

图5为产物ZnO的紫外-可见光吸收曲线。从图中可以看出,产物ZnO在紫外波段(~380 nm)范围内具有强的光吸收性能,在波长360 nm左右显示最强的激子吸收,与体相材料的激子吸收峰(373 nm)相比有一定程度的蓝移。由于ZnO材料属于直接带隙半导体,因此我们可以根据公式$(\sigma h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$来分析产物的禁带宽度,其中$\sigma$为吸收系数,$h\nu$是光子能量,$E_g$为体材料直接带宽,$A$为与材料有关的常数。把样品吸收光谱中的数据进行处理并作$(\sigma h\nu)^2$-$h\nu$的关系曲线(图5插图),可以求得对应纳米ZnO产物的禁带宽度$E_g = 3.15$ eV(低于体材料的3.37 eV),这与纳米材料禁带加宽理论有所出入,目前只有较少的相关文献报道[9]过相似情况,其具体原因尚待进一步探讨。我们初步认为有三种可能的原因:(1) 合成中带入了杂质,如Na^+、Cl^-离子;(2)由介电效应引起的表面极化能;(3)合成的材料本身的一些本征缺陷。具体原因有待进一步研究。

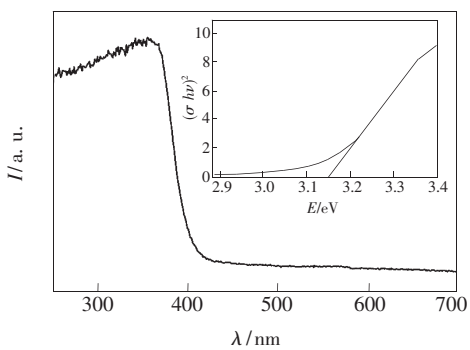

图5 ZnO的室温紫外-可见吸收谱和带隙的确定

Fig. 5 UV-Vis absorption spectrum of ZnO nanostructures at RT; the inset shows the determination of energy gap.

3.6 光致发光性能

由于制备工艺、化学配比,以及本征缺陷等都对ZnO发光性能产生影响。因此,目前对ZnO发光机理的解释尚未达成共识。普遍认为ZnO有四组主要的光致发光峰:380 nm左右的紫外带边发光峰、450 nm左右的蓝色发光峰、510 nm左右的绿光发光峰和650 nm左右的红光发光峰。而在我们的实验产物在310 nm激发下,光致发光谱图中发现了462 nm处的蓝色发光峰和620 nm

处的红色发光峰，如图 6 所示。蓝光辐射是由于产物存在双空位缺陷结构，即氧空位和锌填隙：氧空位形成浅施主能级，锌填隙形成浅受主能级，而蓝光来源于两种电子跃迁：从浅施主能级到价带顶的电子跃迁发光和从导带底到浅受主能级的电子跃迁发光[13,14]。关于 ZnO 的红光发光峰的报道相对较少，对其理论解释还在讨论中[15,16]。

我们的样品中出现的两个发光峰 462 nm 和 620 nm，与通常报道的峰值位置有所不同，蓝色峰值比通常报道的 450 nm 有所红移，红光峰值 620 nm 比通常报道观察到的 650 nm 有所蓝移。根据相关文献报道[17~19]，我们认为很可能是由于制备方法造成了 ZnO 晶体表面缺陷的大量存在，而这些缺陷与溶液中的阴离子发生耦合，吸附在晶体表面，从而改变了纳米粒子表面态的结构及布局，进而导致可见荧光的峰位发生移动。

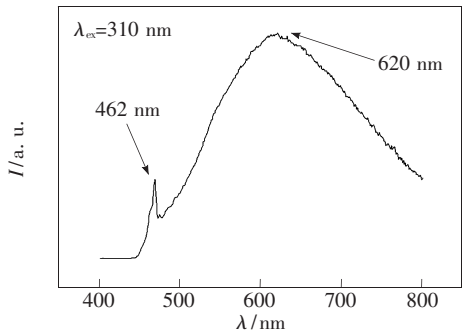

图 6　室温下，ZnO 的 PL 谱图

Fig. 6　Room temperature photoluminescence spectrum of ZnO nanostructure

4　结　　论

通过简单的水浴恒温磁力搅拌的方法，在较低的温度（60 ℃）下，制备出了形貌规整的、花状结构的纳米 ZnO 材料。通过 SEM、XRD 和 TEM 分析方法，对样品的形貌和结构进行了表征，表明了产物为六方晶系纤锌矿 ZnO；通过光吸收，展示了产物对紫外光的强吸收性；而室温光致发光则主要显示了常见的可见荧光。这些结果为调控纳米 ZnO 的可见区发光提供了一种有效途径，也为其在发光材料中的应用扩展了新的前景。

参　考　文　献：

[1] 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).

[2] Fang Guojia, Wang Mingjun, Liu Nishuang, *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).

[3] Lu Yuzhen, Guo Lin, Li Chengrong, *et al.* A facile solution synthesis route of ZnO nanorods and its optical properties [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(4):495-498 (in Chinese).

[4] Liu Qiyuan, Wei Changping, Sun Xiaofei. Optical properties of ZnO/SiO_2 composite film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(3):385-388 (in Chinese).

[5] Ma Shufang, Liang Jian, Wang Lianhong, *et al.* Study on preparation and photoluminescence property of ZnO hexagonal nanotubes [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(1):182-185 (in Chinese).

[6] Pan Z W, Dai Z, Wang Z L. Nanobelts of semiconducting oxides [J]. *Science*, 2001, **291**(5510):1947-1949.

[7] Xu L F, Guo Y, Liao Q, *et al.* Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition [J]. *J. Phys. Chem.* B, 2005, **109**(28):13519-13522.

[8] Liu Suqin, Hung Kelong, Song Zhifang, *et al.* Preparation of rare earth oxide doped ZnO varistor and its electrical properties [J]. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 2002, **15**(2):376-380 (in Chinese).

[9] Gao Yan, Ping P, Sisk Charlotte N, *et al.* A sol-gel route to synthesize monolithic zinc oxide aerogels [J]. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(24):6007-6011.

[10] Shen Liming, Bao Ningzhong, Kazumichi Yanagisawa, *et al.* Organic molecule-assisted hydrothermal self-assembly of size-controlled tubular ZnO nanostructures [J]. *J. Phys. Chem.* C, 2007, **111**(20):7280-7287.

[11] Du G H, Xu F, Yuan Z Y, *et al.* Flower-like ZnO nanocones and nanowires preparation, structure, luminescence [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(24):243101-1-3.

[12] Zhang Hui, Yang Deren, Li Dongshen, *et al.* Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted

hydrothermal process [J]. *Crystal Growth & Design*, 2005, **5**(2):548-552.

[13] Habia Ullah Md, Kim Il, Ha Chang-Sik. One-step synthetic route for producing nanoslabs: Zn-oriented polycrystalline and single-crystalline zinc oxide [J]. *J. Mater. Sci.*, 2006, **15**(41):3263-3269.

[14] Zhang Deheng, Wang Qingpu, Xue Zhongying. Ultraviolet photoluminescenc of ZnO films on different substrates [J]. *Acta Phys. Sinica* (物理学报), 2003, **52**(6):1484-1487 (in Chinese).

[15] Xu Pengshou, Sun Yuming, Shi Chaoshu, *et al.* Effects of the electronic structure of ZnO and its defects on the spectral properties [J]. *J. Infrared and Millimeter Waves* (红外与毫米波学报), 2002, **21**(supplement):91-96 (in Chinese).

[16] Guo Shuxia, Zhang Xintang, Zhang Zhongsuo, *et al.* Influence of different sol-gel system on the luminescence of nanocrystalline ZnO powder [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (光谱学与光谱分析), 2005, **25**(8):1195-1198 (in Chinese).

[17] Rao Xintang, Wang Pingping, Li Zhen, *et al.* Influence of surfactants and pH on photoluminescent and photocatalytic properties of ZnO [J]. *Materials Review* [材料导报(网刊)], 2008, **3**(3):19-22 (in Chinese).

[18] Peng Y Y, Hsieh T E, Shu C H. Optical characteristics and microstructure of ZnO quantum dots-SiO_2 nanocomposite films prepared by sputtering methods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**(21):211909-1-3.

[19] Jing Liqiang, Yuan Fulong, Hou Haige, *et al.* The surface properties and photocatalytic activities of ZnO ultrafine particles [J]. *Science in China Ser.* B, *Chemistry* (中国科学 B 辑,化学), 2004, **34**(4):310-314 (in Chinese).

Optical Properties of Flower-like ZnO Nanorods Synthesized by A Simple Solution Route

YANG Yong-qiang[1], DU Gao-hui[2,3], XU Bing-she[1,2]

(1. *College of Materials Science and Engineering*, *Taiyuan University of Technology*, *Taiyuan* 030024, *China*;
2. *Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education*, *Taiyuan University of Technology*, *Taiyuan* 030024, *China*;
3. *Institute of Physical Chemistry*, *Zhejiang Normal University*, *Jinhua* 321004, *China*)

Abstract: Flower-like zinc oxide (ZnO) products were synthesized without any surfactants in the reaction of aqueous solution of zinc chloride and NaOH under stirring at 60 ℃. Detailed structural analysis showed that the flower-like structures consist of many nanorods, whose diameter is approximately 90 nm. The UV absorption properties were tested and the results showed that ZnO nano-structures have an extremely strong absorption in wavelength of 300 ~ 380 nm. Photoluminescence spectrum measured at room temperature shows a blue emission at 462 nm and a strong, broad red emission at 620 nm attributed to structural defects. A possible growth mechanism for the formation of flower-like ZnO structures was discussed in detail.

Key words: ZnO; flower-like structure; optical properties

CLC number: O482.31 **PACS**: 78.55.Et **PACC**: 3250F; 7855E **Document code**: A

Received date: 2009-11-10