

# 具有四角状棒-线结构纳米氧化锌的 制备和性能\*

倪安泽 丛洪涛 成会明

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室)

**摘 要** 用气相氧化法合成出具有纳米棒-线结构的 ZnO 纳米材料. 扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 观察和 X 射线衍射谱 (XRD) 的分析表明: 四角状 ZnO 纳米材料具有六方纤锌矿晶体结构, 在棒-线纳米结构中, 每个角的长度为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , 纳米棒的直径为  $100\sim 200\ \text{nm}$ , 纳米线的直径约为  $30\ \text{nm}$ . 用气-固 (VS) 生长机制解释了棒-线纳米结构的形成. 与 ZnO 大块材料不同, 四角状 ZnO 纳米棒-纳米线材料在室温下具有  $\sim 380\ \text{nm}$  波长的紫外发射和  $\sim 520\ \text{nm}$  波长的绿光发射, 其机理是晶体中杂质与结构缺陷少, 以及与其纳米尺度相联系的量子限域效应.

**关键词** 无机非金属材料, 准一维纳米材料, 气相氧化, 氧化锌

**分类号** TB383

**文章编号** 1005-3093(2005)02-0113-05

## Synthesis and photoluminescence of tetrapod-like ZnO material with rod-wire nanostructure

NI Anze CONG Hongtao CHENG Huiming\*\*

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research,  
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50371083 and No.50025204. Manuscript received September 28, 2004; in revised form October 27, 2004.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)83978238,

E-mail:cheng@imr.ac.cn

**ABSTRACT** Tetrapod-like zinc oxide materials with nanorod-nanowire structure were prepared. SEM, TEM and XRD investigations showed that the tetrapod-like ZnO materials had a hexagonal wurtzite crystal structure. The length of each leg is  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , the diameter of nanorods is  $100\sim 200\ \text{nm}$  and the diameter of nanowires is about  $30\ \text{nm}$  in a single tetrapod-like ZnO rod-wire nanostructure. The formation of this nanostructure was interpreted by a vapor-solid (VS) mechanism. The photoluminescence of ZnO nanomaterial under laser radiation at room temperature was further investigated. Their ultra-violet emission (wavelength is  $\sim 380\ \text{nm}$ ) and green emission (wavelength is  $\sim 520\ \text{nm}$ ) mechanism was discussed.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, one-dimensional nanomaterials, vapor phase oxidation, zinc oxide

\* 国家自然科学基金 50371083 和 50025204 资助项目.

2004 年 9 月 28 日收到初稿; 2004 年 10 月 27 日收到修改稿.

本文联系人: 成会明, 研究员, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所

ZnO 纤锌矿晶体是一种具有较大的激子结合能 (60 meV) 的宽禁带 (3.37 eV) 化合物半导体, 在短波光发射、透明导电、场发射显示器件、太阳能电池与气体传感器等方面有着广泛的应用. 纳米 ZnO 材料因其具有纳米尺寸效应、量子限域效应与表面效应 (如: ZnO 薄膜室温下紫外激光发射特性) 而倍受关注. 人们相继用电化学沉积<sup>[1]</sup>、化学气相传输与凝固 (CVTC)<sup>[2,3]</sup>、金属 Zn 气相氧化法<sup>[4]</sup>、ZnO 热蒸发与凝固<sup>[5,6]</sup>、金属有机化合物化学气相沉积 (MOCVD)<sup>[7]</sup> 等方法合成出 ZnO 纳米线<sup>[1~5]</sup>、纳米带<sup>[5,6]</sup>、纳米管<sup>[8]</sup> 与纳米锥<sup>[7]</sup>. ZnO 纳米晶体的形貌对于 ZnO 纳米晶体的应用具有重要的意义, 而且 ZnO 纳米晶体本身由于制备条件的不同形貌会发生很大的变化. 人们已经合成具有结构的准一维 ZnO 纳米材料如纳米线-纳米带结阵列<sup>[9]</sup>、纳米尺度的异质结结构<sup>[10]</sup>、纳米桥和纳米钉<sup>[11]</sup> 等形貌独特的 ZnO 纳米结构. 四角状 ZnO 纳米材料<sup>[12]</sup> 因结构奇异而可望有独特的光学与电学性能, 在纳米电子器件方面有潜在的应用. 本文用气相氧化法制备出具有纳米棒-线结构的 ZnO 纳米材料, 研究其光致发光性能.

## 1 实验方法

采用气相氧化法 (Vapor Phase Oxidation of Zinc Vapor, 简称 VPOZ) 制备 ZnO 纳米结构材料, Zn 粉的纯度为 99.9% 的, 以氧化铝陶瓷舟为基片. 将装有 Zn 粉的陶瓷舟置于炉体恒温区, 气氛为: Ar+O<sub>2</sub>, Ar 和 O<sub>2</sub> 的流量分别为 200 mL/min 和 1 mL/min, 炉子的升温速率为 75 °C/min. 在 900 °C 下恒温 10 min 后, 在石英玻璃管的内壁收集膜状产物. 将收集到的膜状产物用 X 射线衍射 (D/MAX-pc2500)、扫描电镜 (Philips, XL-30FEG)、透射电镜 (Philips, EM420) 和高分辨电镜 (JEOL, 200EX, 2010) 进行结构分析和表征. 用法国 JY LabRam 公司的微区拉曼光谱仪测量样品的光致发光谱, 其波长为 325 nm, He-Cd 激光器光源的输出功率为 46 mW.

## 2 结果与讨论

从图 1 中的视场可见, 四角状产物占较大比例且分布均匀, 每个角的长度为 1~2 μm, 直径从根部的 150 nm 左右减小到尾部的 60 nm 左右 (头与尾的平均值约 100 nm), 绝大部分腿的长径比大约为 10. 与戴等报道的结果不同<sup>[12]</sup>, 大多数四角状产物都具有如下特征: 纳米线从四角状棒一条或几条腿的末端生长出来, 形成一种纳米棒-纳米线结构. 这些纳米线的长度约为 1~10 μm, 直径大约为 30 nm, 长径比最小为 30, 大部分都超过了 100, 属于准一维纳米线结构.

图 2 表明: 产物为具有六角纤锌矿结构的 ZnO, 其晶格常数  $a=0.324$  nm,  $c=0.521$  nm. 在衍射图中还发现了 Zn 的衍射峰, 说明产物中含有未被氧化的 Zn. 分析表明, 样品中 ZnO 的质量分数约为 75%.

图 3(a) 为典型的 ZnO 纳米结构的透射电镜形貌像. 四角状 ZnO 纳米结的主体部分是一个典型的四角状纳米棒. 它的三个角上都生长出纳米线, 另一个角的纳米线则很短. 图 3(b) 是纳米棒-纳米线结构的高倍形貌. 可以看出, 从纳米棒的末端到纳米线的顶端形成了一个过渡区域. 纳米线、纳米棒以及过渡区域的表面都是相对光滑的. 图 4 是一个过渡区域的高分辨电子显微镜照片, 插图是过渡区域的选区电子衍射谱. 在不倾转样品的情况下, 纳米棒的选区电子衍射谱与纳米线的衍射谱以及过渡区域的衍射谱是一致的, 说明产物是纤锌矿结构的 ZnO 晶体, 晶体学常数为  $a=0.324$  nm 与  $c=0.521$  nm, 与 X 射线衍射给出的结果一致. 图 3 中比较光滑的区域在原子尺度下并不是光滑的 (图 4). 该区域的表面边缘有很多台阶, 并且覆盖了一层厚度大约为 4 nm 左右的无定形层. 在图 4 中没有发现层错、位错等缺陷, 表明其结构是比较均匀的单晶相.

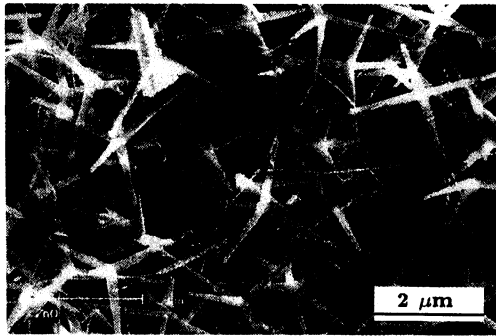


图 1 四角状 ZnO 纳米结构的扫描电镜形貌

Fig.1 SEM image of the tetrapod-like ZnO nanostructures

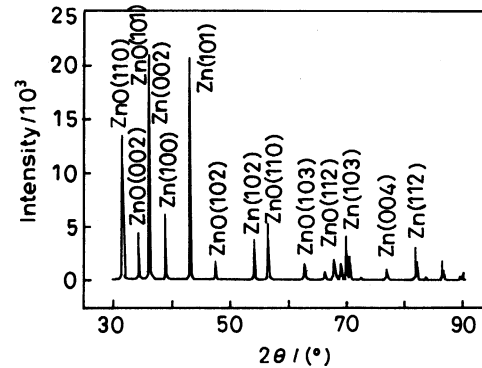


图 2 合成的 ZnO 材料的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD pattenr of the as-synthesized ZnO samples

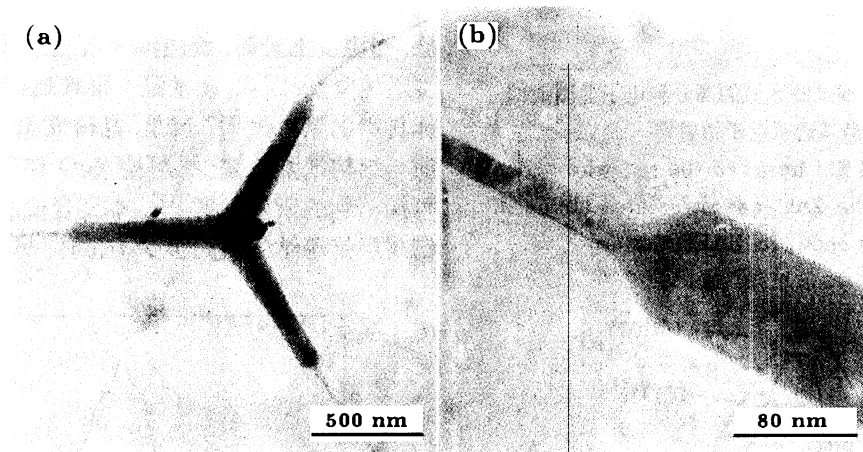


图 3 四角状纳米棒-纳米线结构的透射电镜形貌

Fig.3 TEM images of the tetrapod-like nanorod-nanowire nanostructure, (a) low magnification; (b) high magnification

相邻晶格面之间的面间距为 0.52 nm, 相当于两个相邻的 (0001) 面之间的面间距, 这证明了在从纳米棒到纳米线的过渡过程中, 生长方向都是 [0001] 方向.

在合成过程中没有使用任何金属催化剂, 在纳米线的末端也未观察到球形颗粒, 因此这种纳米结构的生长机制不可能是气-固-液 (VLS) 机制 [2], 而应该是气-固 (VS) 机制 [13]. 关于微米级尺寸四角状 ZnO 晶体的生长机制已有一些报道 [14,15], 依据本文的结果可以推测, 纳米棒的生长机制为: 在生长过程中, 纳米棒柱面由 (11 $\bar{2}$ 0) 晶面逐步变为 (10 $\bar{1}$ 0) 晶面, 直径也随着减小. 这个结果与 M.Kitano 等所报道的微米四角状 ZnO 晶体的生长大体一致 [14]. 在理想的 ZnO 晶



图4 棒-线过渡区域的高分辨电子显微镜像, 插图是其选区电子衍射谱  
Fig.4 HRTEM image of the rod-wire region of the ZnO nanostructures obtained, inset shows its SAED pattern

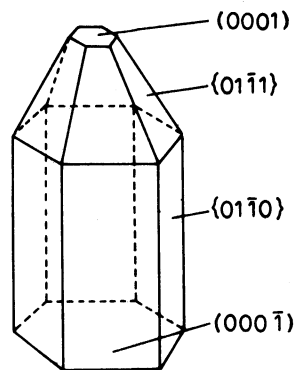


图5 ZnO 晶体生长习性示意图  
Fig.5 Growth habit schematic of ZnO crystal

体生长模型中,沿 $[0001]$ 方向的生长速率大约是沿 $[10\bar{1}0]$ 方向的两倍,而 $[10\bar{1}1]$ 方向的生长速率介于这两者之间.由于生长速度快的晶面比较容易消失,生长速度慢的晶面容易保留下来,从而可以得到ZnO晶体的生长习性(图5)<sup>[16]</sup>.根据这个模型,ZnO纳米棒在经过一段时间的生长后, $(10\bar{1}0)$ 面会消失,而 $(10\bar{1}1)$ 面会取代 $(10\bar{1}0)$ 面.随后在 $(0001)$ 晶面上发生二次成核,导致了纳米线的生长.这样,就生成了纳米棒-纳米线结构.

图6为具有四角状棒-线结构纳米氧化锌材料在室温下的光致发光谱.在波长为 $\sim 380$  nm处有比较窄的紫外发射峰,也就是近带边发射.在波长为 $\sim 525$  nm处有比较宽的绿光发射峰,为深能级发射.对于块体ZnO材料,只有在很低的温度下才能观察到其紫外发射现象,当温度上升时,因热淬灭效应紫外发射的强度迅速降低.因此,在常温下很难观察到ZnO块体材料的紫外发射.但是,晶体质量的提高(杂质与结构缺陷的减少)可使ZnO在室温下发出可探测到的紫外发射<sup>[17]</sup>.本文合成的材料中位错与层错等结构缺陷很少(图4).另一方面,与

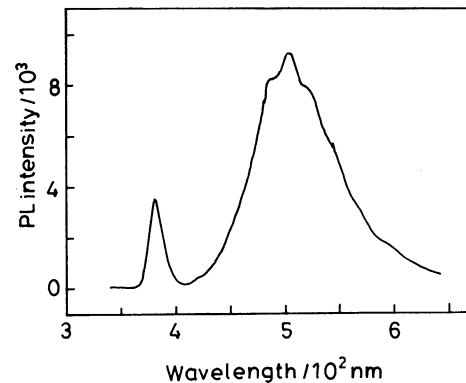


图6 四角状ZnO纳米棒-纳米线结构在室温下的光致发光谱  
Fig.6 Photoluminescent spectrum of the tetrapod-like ZnO nanorod-nanowire structure at room temperature

四角状 ZnO 纳米棒 - 纳米线结构的纳米尺度相联系的量子限域效应是室温下 ZnO 紫外发射强度增加的一个重要因素<sup>[18]</sup>. 绿光发射主要来源于 ZnO 中的单个的氧离子空位, 当光激发产生的空穴与占据氧离子空位的电子复合时, 能量会以光辐射的形式释放出来<sup>[19]</sup>. 本文的四角状 ZnO 纳米棒 - 纳米线结构是在氧的分压很低条件下制备的, 因此其中可能有较多的氧离子空位, 可能是这些氧离子空位导致了样品很强的绿光发射.

### 3 结 论

用 Zn 粉气相氧化法可合成出四角状、纳米棒 - 纳米线结构的 ZnO 纳米晶体材料, 具有六方纤锌矿晶体结构, 每个角的长度为 1~2  $\mu\text{m}$ , 纳米棒的直径为 100~200 nm, 纳米线的直径约为 30 nm. 与 ZnO 大块材料不同, 四角状 ZnO 棒 - 线纳米结构材料在室温下具有紫外发射和绿光发射, 其机理是晶体中杂质与结构缺陷少, 以及与其纳米尺度相联系的量子限域效应.

### 参 考 文 献

- 1 Y.Li, G.W.Meng, L.D.Zhang, Appl. Phys. Lett., **76**(15), 2011(2000)
- 2 M.H.Huang, Y.Y.Wu, H.Feick, N.Tran, E.Weber, P.D.Yang, Adv. Mater., **13**(2), 113(2001)
- 3 M.H.Huang, S.Mao, H.Feick, H.Q.Yan, Y.Y.Wu, H.Kind, E.Weber, R.Russo, P.D.Yang, Science, **292**, 1897(2001)
- 4 Y.W.Wang, L.D.Zhang, G.Z.Wang, X.S.Peng, Z.Q.Chu, C.H.Liang, J. Crystal. Growth, **234**, 171(2002)
- 5 J.S.Lee, K.Park, M.I.Kang, I.W.Park, S.W.Kim, W.K.Cho, H.S.Han, S.Kim, J. Crystal. Growth, **254**, 423(2003)
- 6 Z.W.Pan, Z.Rong.Dai, Z.L.Wang, Science, **291**, 1947(2001)
- 7 W.I.Park, G.C.Yi, M.Y.Kim, S.J.Pennycook, Adv. Mater, **14**(24), 1841(2002)
- 8 J.Q.Hu, Q.Li, X.M.Meng, C.S.Lee, S.T.Lee, Chem. Mater, **15**, 305(2002)
- 9 P.X.Gao, Z.L.Wang, J. Phys. Chem. B, **106**(49), 12653(2002)
- 10 J.G.Wen, J.Y.Lao, D.Z.Wang, T.M.Kyaw, Y.L.Foo, Z.F.Ren, Chem. Phys. Lett., **372**, 717(2003)
- 11 J.Y.Lao, J.Y.Huang, D.Z.Wang, Z.F.Ren, Nano. Lett., **3**(2), 235(2003)
- 12 Y.Dai, Y.Zhang, Q.K.Li, C.W.Nan, Chem. Phys. Letter, **358**, 83(2002)
- 13 P.D.Yang, C.M.Liber, J. Mater. Res., **12**, 2981(1997)
- 14 M.Kitano, T.Hambe, S.Maeda, J. Crystal. Growth, **108**, 277(1991)
- 15 H.I.Wanaga, M.Fujii, S.Takeuchi, J. Crystal. Growth, **134**, 275(1993)
- 16 W.J.Li, E.W.Shi, W.Z.Zhong, Z.W.Yin, J. Crystal. Growth, **203**, 186(1999)
- 17 D.M.Bagnall, Y.F.Chen, Z.Zhu, T.Yao, S.Koyama, M.Y.Shen, T.Goto, Appl. Phys. Lett., **70**(17), 2230(1997)
- 18 C.Kong, D.P.Yu, B.Zhang, W.Fang, S.Q.Feng, Appl. Phys. Lett, **78**(4), 407(2001)
- 19 K.Vanheusden, W.L.Warren, C.H.Seager, D.R.Tallant, J.A.Voigt, B.E.Gnade, J. Appl. Phys., **79**, 7983(1996)