

ZnO 纳米片/微棒复合体的制备、结构及光学性能

杨永强¹ 杜高辉^{2,3} 丁 伟¹ 李 洁³ 李天宝^{1,2} 许并社^{*,1,2}

(¹ 太原理工大学材料科学与工程学院, 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, 太原 030024)

(³ 浙江师范大学物理化学研究所, 金华 321004)

摘要: 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,以氯化锌和氢氧化钠为原料,在低温水热条件下制备出具有纳米片状接枝结构的 ZnO 微棒。通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、光致发光(PL)和拉曼光谱(Raman)对产物的形貌、晶体结构和光学性能进行了表征。结果表明,表面活性剂 CTAB 对产物最终形貌的形成具有重要作用;微棒表面所接枝的薄片为多晶结构;产物光致发光峰是较少见的弱蓝光发射与强红光发射;同时对这种 ZnO 微棒的生长机理进行了探讨。

关键词: ZnO; 表面接枝; 光学性能

中图分类号: O614.24¹; O438

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)02-0300-05

Synthesis, Structure and Optical Characteristics of ZnO Complex with Nano-plates/Micro-rods

YANG Yong-Qiang¹ DU Gao-Hui^{2,3} DING Wei¹ LI Jie³ Li Tian-Bao^{1,2} XU Bing-She^{*,1,2}

(¹College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024)

(²The Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Taiyuan University of Technology, Ministry of Education of China, Taiyuan 030024)

(³Institute of Physical Chemistry, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004)

Abstract: ZnO microrods with surface grafting of nanosheets were synthesized by low temperature hydrothermal method using zinc chloride(ZnCl₂), sodium hydroxide(NaOH) as reactants and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) as surfactant. The morphology, microstructure and optical property of the products were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, photoluminescence and Raman spectroscopy. The results show that the appearance of strange shape of ZnO is related to CTAB; the grafted ZnO nanosheets are polycrystalline growing on the surface of ZnO microrods by surface grafting. The product shows a weak blue emission and a strong red emission in PL spectrum. The growth mechanism for the title ZnO microrods is discussed.

Key words: ZnO; surface grafting; optical property

ZnO 是一种直接带隙半导体材料,禁带宽度为 3.37 eV,它在晶体结构、禁带宽度等方面都和 GaN 相近^[1]。但与 GaN 相比,ZnO 在室温下具有高达

60 meV 的激子结合能,对于提高光记录密度和光信息的存取速度具有重要作用^[2],同时还被广泛应用于橡胶添加剂、气体传感器、紫外线遮蔽材料、变压

收稿日期:2009-07-28。收修改稿日期:2009-11-12。

山西省回国留学人员基金(No.2007-39)、山西省青年科技基金(No.2008021029-2)和科技部国际合作项目(No.2007DFA50940)资助。

*通讯联系人。E-mail: xubs@tyut.edu.cn

第一作者:杨永强,男,25岁,在读硕士;研究方向:无机纳米材料的合成和性能。

器和多种光学装置,并且在场发射显示器、平板显示器和其它光学设备方面也具有很好的应用前景^[3-5]。因而近年来,关于一维棒状 ZnO 的制备引起了人们的极大兴趣。例如:郭敏等^[6]制备出了取向高度统一、平均直径为 40 nm 的单晶 ZnO 纳米棒薄膜;Sun 等^[7]在 CTAB 的辅助下,水热合成直径 70 nm 的棒状 ZnO;Supab 等^[8]利用脉冲激光制备了 500~700 nm 和 40~100 nm 的 ZnO 棒等。在此基础上,还以纳米/微米棒构筑各种形态的 ZnO,如杨培东等^[9]利用化学气相沉积法合成直径分别为 200 nm 和 2 μ m 的四脚状 ZnO;Jiang 等^[10]以 $\text{ZnCl}_2\cdot(\text{N}_2\text{H}_4)_2$ 为前驱体,水热合成 ZnO 微米棒构筑的花束;Gao 等^[11]采用水热方法合成了六脚等多脚状 ZnO 晶须。但是表面具有接枝结构的 ZnO 微米棒却还没见过相关报道。本工作采用低温水热合成的方法,用 CTAB 作为表面活性剂、获得了 ZnO 纳米片/微棒复合体,对其进行了相关表征,并对其生长机理进行了讨论。

1 实验部分

1.1 微米棒的制备

分别量取 17.6 mL 的 ZnCl_2 溶液($0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 NaOH 溶液($5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)与 20 mL 的去离子水进行充分混合。当混合液转为无色透明溶液后,加入 0.5 g 表面活性剂 CTAB。超声波处理数分钟后,将溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内胆的反应釜中,于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水热反应 12 h,反应结束后自然冷却至室温。收集白色沉淀,离心洗涤数次后于 60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥,然后存贮并用于随后表征(记为样品 A)。为研究 CTAB 的作用,在不加表面活性剂 CTAB 的条件下,重复上述流程,所得样品记为样品 B。

1.2 样品的表征

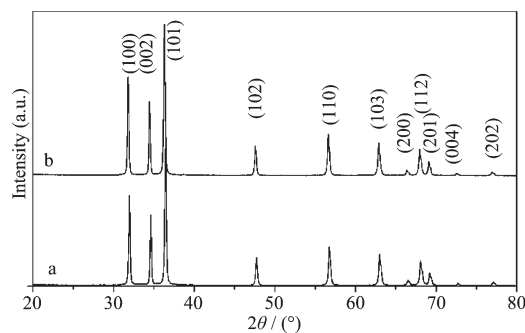
产物的晶体结构分析采用荷兰 Philips 的 X'Pert Pro 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)(辐射源为 Cu

$K\alpha$, 电压 40 kV, 电流 40 mA, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, 使用水平单色器,扫描范围:20 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$);产物形貌观察和结构分析使用日立 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 型透射电子显微镜(HRTEM, 加速电压为 200 kV);用拉曼光谱仪(Renishaw Microscopic Confocal Raman Spectrometer, RW-1000, UK)对晶体的微结构进行表征(光源波长:514 nm, 范围:200~600 cm^{-1});用 FS-9200 型荧光光谱仪进行光致发光性能的研究,激发波长为 325 nm。

2 结果与讨论

2.1 物相表征

图 1 所示为样品 A 和样品 B 所得产物的 XRD 图。经比照,产物的 XRD 衍射峰与 PDF 卡片为 79-0208 的图谱数据一致,属于六角晶系纤锌矿 ZnO,空间群为 $P6_3mc$, 晶格常数 $a=3.624 \text{ nm}$, $c=5.219 \text{ nm}$ 。除此之外,没有任何杂质衍射峰出现,说明产物均为纯净的 ZnO。



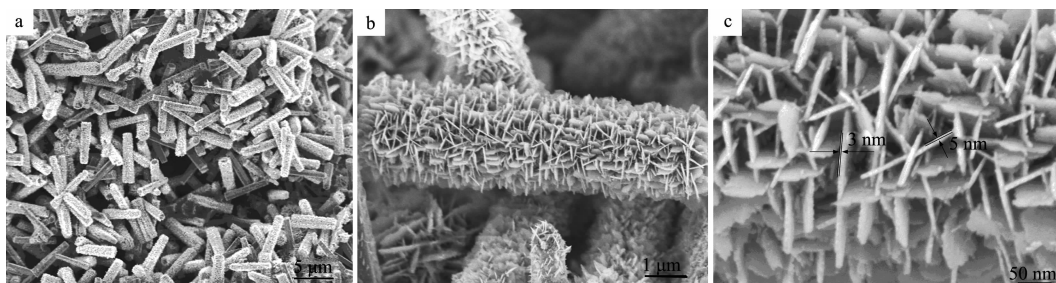
(a) Sample A; (b) Sample B

图 1 产物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the product

2.2 形貌表征

图 2a~c 为样品 A 的 SEM 图像,图 2a 为产物的



(a) Low magnification; (b, c) High magnification

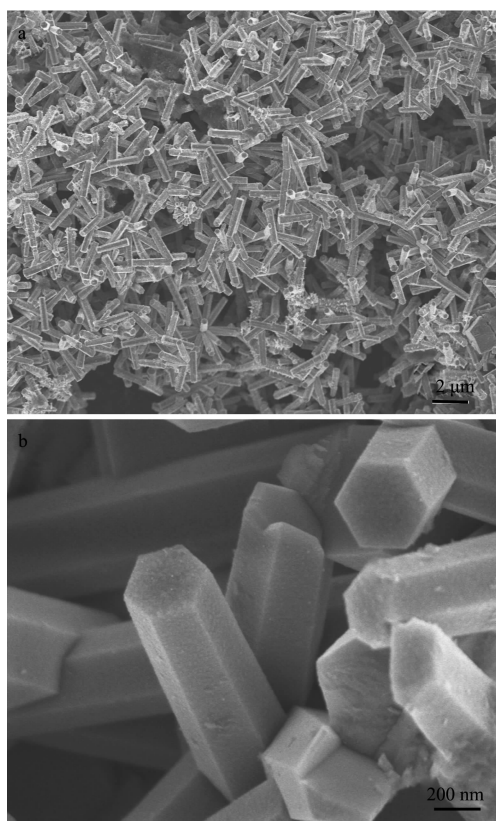
图 2 样品 A 的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of sample A

低倍堆积图像,可见产物形貌统一,轮廓为一维棒状结构。棒的直径约 $2\ \mu\text{m}$,长度 $5\ \mu\text{m}$ 左右。图 2b 为放大的产物图,可以观察到产物表面布满了纵横交错的片状物。图 2c 为单根棒的局部放大图,可以进一步看到彼此交叉生长于 ZnO 棒表面的大量片状物,片的厚度在 $3\sim 5\ \text{nm}$ 之间。

图 3 为样品 B 的 SEM 图,图 3a 为低倍 SEM 图,图 3b 为高倍 SEM 图。从图中可以看到产物形貌为均一的微米级六棱棒,其直径大约为 $500\ \text{nm}$,长度约 $3\ \mu\text{m}$,棒表面平滑光洁,没有出现样品 A 中的片状物结构。这就说明了 CTAB 的存在与否,是形成样品 A 形貌的主要因素。

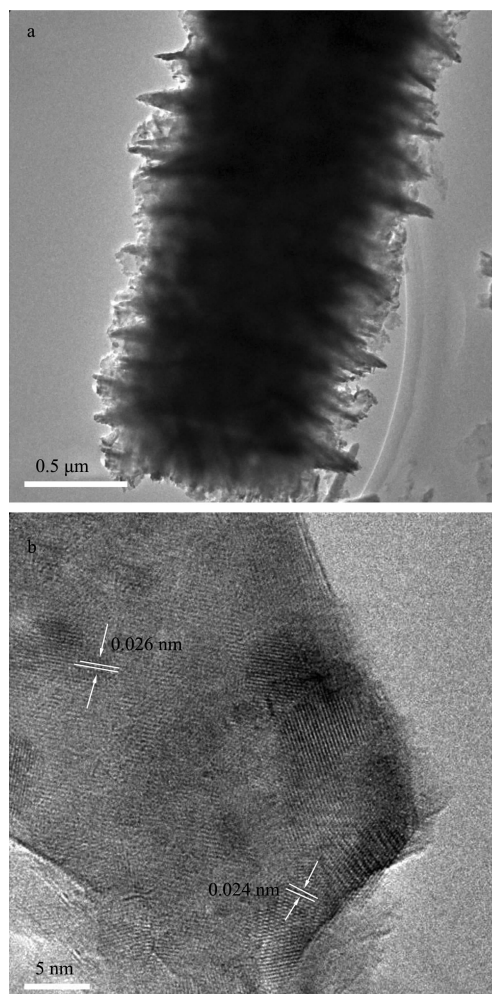
为进一步分析产物的形貌特征,对样品 A 进行了 TEM 分析,结果如图 4 所示。图 4a 为典型的产物 TEM 图像。但与样品 A 的 SEM 图相比,发现其直径变小,表面接枝片状物也变的稀松。我们认为这可能是制样时,长时间超声造成的表面片状物脱落引起的。图 4b 高分辨放大图,可以清楚的看到出现了 $0.026\ \text{nm}$ 和 $0.024\ \text{nm}$ 不同的层间距,并且生长方向不一致,说明这些片状物为多晶结构。



(a) Low magnification; (b) High magnification

图 3 样品 B 的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of sample B



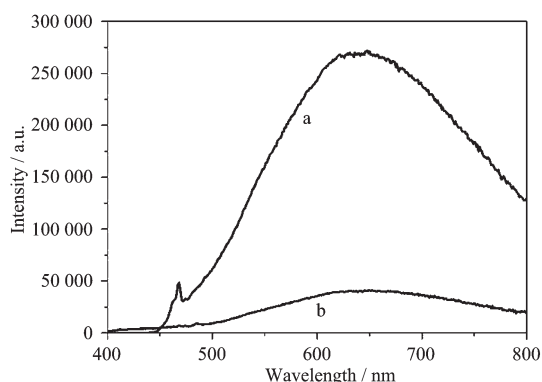
(a) Low magnification; (b) High magnification

图 4 样品 A 的 TEM 照片

Fig.4 TEM image of sample A

2.3 光学性能表征

图5所示为产物的室温光致发光图谱,激发波长为 $325\ \text{nm}$ 。曲线 a 对应于具有片状生长结构样品 A 的光致发光图谱,出现了峰值中心分别位于 $462\ \text{nm}$ 处的蓝色发光峰和 $640\ \text{nm}$ 处的红色发光峰,其中红光发光的相对强度值达 $300\ 000$,远高于蓝光发光的相对强度 $50\ 000$ 。根据文献报道^[12-13],蓝光辐射是由于产物存在双空位缺陷结构,即氧空位和锌空位;氧空位形成浅施主能级,锌空位形成浅受主能级,而蓝光就是来源于这两种电子跃迁: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。关于 ZnO 的红光发光峰的报道相对较少,对其的理论解释还在讨论中,我们通过 Tur 等^[14]与 Xu 等^[15]相关的研究,初步认为红光发射峰的出现与间隙锌和氧空位向间隙氧的跃迁有关,其具体原因待进一步探讨。



(a) Sample A; (b) Sample B

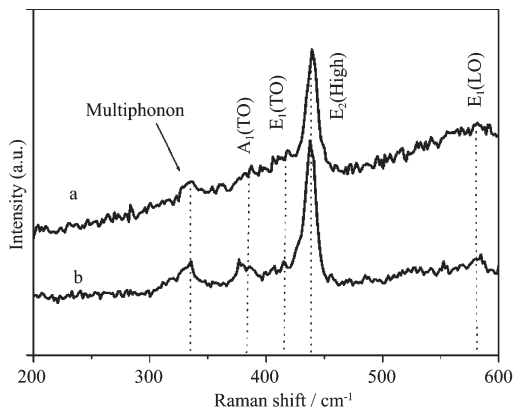
图5 产物的光致发光图谱

Fig.5 PL spectra of the products

对于样品 B 的光致发光谱(图 5b),可以发现仅出现了弱的红光发光,相对强度仅达 45 000,远低于样品 A 的发光强度。结合上面的解释,认为在不添加表面活性剂 CTAB 的条件下,产物的结构缺陷更少、结晶度更好,但相对应的缺陷特殊发光性能将减弱甚至消失,这和从 SEM 图像中看到的情况符合。

2.4 拉曼光谱分析

纤锌矿 ZnO 结构属于 C_{6v}^4 空间群,群论计算表明布里渊中心处光学声子有 6 种不同的光学模($1A_1+2B_1+1E_1+2E_2$),其中仅 A_1 、 E_1 和 E_2 光模具有拉曼活性。图 6 显示了不同条件下产物的拉曼光谱,可以看到在 337、382、413、438 和 583 cm^{-1} 处出现了 5 个峰。其中在 438 cm^{-1} 处的最强峰来源于光声子的高频振动模 E_{2H} ,这也是纤锌矿氧化锌最典型的拉曼活性峰;在 337 cm^{-1} 处观察到一个非常弱的峰,归于多声子散射迭加过程($E_{2H}-E_{2L}$);382 和 411 cm^{-1} 处的峰分别对应于氧化锌晶体的 $A_1(\text{TO})$ 和 $E_1(\text{TO})$ 光学



(a) Sample A; (b) Sample B

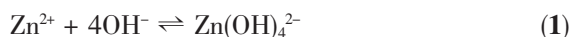
图6 产物的拉曼图谱

Fig.6 Raman spectra of the products

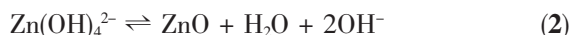
模;而出现在 583 cm^{-1} 处的光学模 $E_1(\text{LO})$ 谱峰与所制样品的缺陷^[16-17](如:氧空位和间隙锌等)和杂质^[18]有密切的关系。比较图 6a 和 6b,发现样品 A 的光学模 $E_1(\text{LO})$ 远大于样品 B,说明样品 A 中缺陷较多。这些缺点应该来源于微棒表面的纳米级片状物,这也支持了 PL 测试中与缺陷有关的强红光发光的分析结果。

2.5 生长机理探讨

将锌盐溶液与氢氧化钠溶液混合初期产生大量白色絮状物,但在随后的振荡中,白色絮状物迅速溶解,转变为无色透明溶液,说明生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀在 OH^- 离子过量存在的情况下又迅速反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 离子:



随着反应在水热条件下的进行,生长基元 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 之间发生氧桥合作用和阴离子基团的质子化反应形成 ZnO 晶核,晶核的定向生长生成 ZnO 微米棒,同时随着氢氧根离子的消耗,溶液 pH 值在逐渐变小,其过程如下:



而在本工作中出现的这种特殊形貌,我们认为与表面活性剂 CTAB 的加入有密切关系。CTAB 是一种阳离子表面活性剂,在水中完全离解,形成带有疏水基的阳离子 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$,同时还可以通过静电和位阻效应影响 ZnO 的形成。在反应过程中, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 通过静电引力形成离子对,其中 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 起了运送生长基元的作用。在 ZnO 的成核初始阶段,晶核为 Zn^{2+} 与 O^{2-} 构成的配位四面体,然后 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 运送生长基元在晶核上生长。此时, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 也会吸附在 ZnO 纳米晶的晶面上,并形成有序的疏水膜,正是疏水膜的存在,使得生长基元较难达到晶体的表面,抑制了[010]晶面上采用顶点结合和边边结合的生长方式,而促进了采用面面结合生长的[001]晶面,最终导致了 ZnO 微米棒沿[001]方向生长^[19]。由于产物逐渐长大并达到微米级,各个晶面面积也相应增加, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 形成的疏水膜不断出现缺口,产物表面不断形成新的接枝点,随着反应的持续进行,这些新生成的接枝点开始生长;当 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N}^+$ 大量参与反应的进行时,CTAB 水解出的大量阴离子 Br^- 开始作用^[20],使最终生长的接枝结构为片状。

3 结论

采用低温水热法,以氯化锌和氢氧化钠为原料,

以 CTAB 表面活性剂, 制备出了一种片状接枝结构的氧化锌形貌。对所得产物的晶体结构、形貌和光学性能的表征结果表明: 产物为六方晶系的氧化锌纤锌矿结构, 而其表面接枝物属于氧化锌多晶, 同时大量片状结构的接枝行为对产物光致发光性能具有明显的影响, 主要体现在由缺陷引起的红光发光方面, 这点也在 Raman 光谱中得到了验证; 此外我们认为接枝行为的形成机理是由于随着晶体的长大, $C_{19}H_{42}N^+$ 形成的疏水膜破裂, 在破裂出不断形成接枝点, 最终形成这种接枝结构。

参考文献:

- [1] XU Xiao-Liang(许小亮), SHI Chao-Shu(施朝淑). *Progress in Physics(Wulixue Jinzhan)*, **2000**,**20**(3):356-369
- [2] Boemare C, Monteiro T, Soares M J, et al. *Physica B*, **2001**,**308**(9):985-988
- [3] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *J. Sci. Ind. Res.*, **2001**,**291**(5): 1947-1949
- [4] DENG Chong-Hai(邓崇海), HU Han-Mei(胡寒梅), HUANG Xian-Huai(黄显怀). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(3):469-473
- [5] TONG Ya-Jie(董亚杰), LI Ya-Dong(李亚栋). *Chinese Science Bulletin(Kexue Tongbao)*, **2002**,**47**(9):641-649
- [6] XIANG Qun(向群), PAN Qing-Yi(潘庆谊), XU Jia-Qiang(徐甲强). *Chem. J. Chinese Univ.(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2007**,**2**(2):369-373
- [7] Sun X M, Chen X, Deng Z X, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2002**,**78**(10):99-104
- [8] Supab C, Hitoshi T, Tomoji K. *J. Cryst. Growth*, **2005**,**274**(15):167-172
- [9] Yan H Q, He R, Johnny P, et al. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(5):402-405
- [10] Jiang C L, Zhang W Q, Zou G F, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**,**109**(13):1361-1363
- [11] Du G H, Xu F, Yuan Z Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2006**,**88**(12):243101-243105
- [12] ZHANG De-Heng(张德恒), WANG Qin-Pu(王秦普), XUE Zhong-Yin(薛仲盈). *Acta Phys. Sinica(Wuli Xuebao)*, **2003**,**52**(11):1484-1487
- [13] XU Peng-Shou(徐鹏寿), SUN Yu-Min(孙愈明), SHI Chao-Shu(施朝淑). *J. IR. Millimeter Waves(Hongwai Yu Haomibo Xuebao)*, **2002**,**21**(9):91-96
- [14] Tur T B, Jeon G S, Wang Y H, et al. *J. Appl. Phys.*, **2003**,**94**(20):5787-5790
- [15] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. *Science in China (A)(Zhongguo Kexue (A))*, **2001**,**5**(44):1174-1180
- [16] Periyayya U, Karunagaran B, Nagarajan S, et al. *J. Cryst. Growth*, **2007**,**304**(20):150-157
- [17] Anukorn P, Titipun T, Somchai T. *Mater. Lett.*, **2009**,**63**(13): 1224-1226
- [18] Wen Q P, Qu S C, Cong G W, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2006**,**6**(6):1518-1523
- [19] CHU De-Wei(储德韦), CENG Yu-ping(曾宇平), JIANG Dong-Liang(江东亮), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**,**21**(3):571-576
- [20] Xu F, Lu Y N, Xie Y, et al. *Mater. Des.*, **2009**,**30**:1704-1711