

热氧化法合成 ZnO 纳米带及其光电特性研究*

任山, 叶志超, 胡卓锋, 白云帆, 杜文哲, 秦锡洲

(中山大学光电材料与技术国家重点实验室//纳米技术研究中心, 广东 广州 510275)

摘要: 应用低于锌熔点的低温金属固态热氧化的方法, 并结合金催化作用, 成功地在金属锌基底上自发生长出了氧化锌纳米带阵列。应用 X 射线衍射, 扫描电子显微镜, 高分辨电子透射显微镜等技术对产物进行了观察研究。研究表明, 金对纳米带形成具有明显的促进作用。合成的氧化锌纳米带的长度范围为 6 ~ 14 μm , 厚度约为 40 nm, 宽度范围为 100 ~ 150 nm, 其顶部没有发现明显的金颗粒。XRD 结果表明纳米带晶体结构为六方结构的 ZnO, 合成的纳米带的相结构很接近于无催化剂合成的 ZnO 纳米线。高分辨透射电镜观察显示部分纳米带结晶良好。通过对生长的氧化锌纳米带进行的光致发光 (PL) 测试, 表明在 PL 光谱中可以看到紫外区, 绿光波段有两个主要的峰。

关键词: ZnO; 纳米带; 低温热氧化法; 光致发光特性

中图分类号: O471.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 03-0047-04

近年, 由于一维材料的独特性质及在光电子器件方面潜在的应用价值^[1], 已经引起了人们极大的研究热情。其中, 各种具有不同的化学组成和结构的一维氧化物纳米线的研制引起了人们极大的关注。由于在光电及传感器上重要的潜在应用^[2], 氧化锌纳米结构非常引人注目。氧化锌是一种宽带半导体材料, 其带隙在室温时为 3.37 eV, 适合于短波长的光电应用, 如近紫外 LED、激光二极管 (LDs)、压电换能器 (piezoelectric transducers)、传感器等^[3]。

许多方法被用来合成氧化锌纳米结构, 如金属有机物气相沉积法 (MOCVD)^[4], 热蒸发和热分解^[5], 激光辅助气液固生长^[6], 电气化学沉积, 溶胶凝胶法, 热液处理等^[7]。已合成的 ZnO 纳米结构包括纳米线, 纳米带, 纳米片, 纳米桥, 纳米钉, 纳米螺旋, 纳米环, 纳米弹簧, 纳米多面笼等, 在这些纳米结构中, 纳米带拥有很好的晶面取向和统一的生长方向^[5]。

已见报道的氧化锌纳米带合成主要采用高温热蒸发氧化锌粉的气液固法 (VLS), 以及在此基础添加碳或催化剂的改良热蒸发法^[8-9]。高于锌的熔点温度在锌基底上也可以直接合成氧化锌纳米带^[10]。在基于气态的方法中, 锌元素处于气态, 不同的蒸发源物质和气氛压力及生长气氛, 温度, 基底和催化剂可以直接影响氧化锌纳米结构的形貌和结

构^[11]。有人曾经报道了用在锡催化下合成超微单晶氧化锌纳米带^[12]。不过应当指出, 气相法合成的温度一般都在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上, 远超过传统半导体制造工艺温度。另外一个合成纳米结构的方法是氧化法, 某些金属可以在高于其熔点的温度下氧化形成其一维氧化物^[13]。该法同样被用来合成 ZnO 纳米线和带^[14], 其反应温度高于锌的熔点 (419.5 $^{\circ}\text{C}$), 这意味着锌在氧化的过程中处于液态。

到目前为止, 基于反应温度低于反应金属熔点的方法制备低维氧化物, 还很少相关的报道, 而低的合成温度意味着更宜与现有的半导体制备工艺融和, 有利器件的制备。我们发展了一种在锌的熔点以下用低温氧化的方法, 并结合金原子催化作用, 制备出氧化锌纳米带阵列。由该方法得到的氧化锌纳米带具有高的比表面积和密度, 其结构特性和光致发光特性将会在下面表述。

1 实验部分

金催化下的氧化锌纳米带的制备: 选取纯度为 99.9% 的锌块用砂纸磨光, 按次序从 1 号金相砂纸 - 3 号金相砂纸 - 6 号金相砂纸, 从粗到细依次研磨。磨完以后放到稀盐酸溶液清洗, 然后用去离子水冲洗, 并浸在无水乙醇中超声清洗 5 min, 取出用去离子水清洗, 吹干表面。

前期处理完毕的锌块立刻进行镀金处理, 镀金

* 收稿日期: 2007-09-05

基金项目: 国家教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 任山 (1961 年生), 男, 副教授; E-mail: stsr@s@mail.sysu.edu.cn

的设备为 PELCO SC-7, 镀金电流为 10 mA, 镀金时间分别为 2, 4 min。

然后把镀金好的样品放置于瓷舟中, 把该瓷舟置于管式炉中加热, 温度为 400 °C, 时间为 2 h, 气氛为空气。反应完成后, 取出样品, 快速冷却到室温。

生长的样品分别用扫描电镜 (FEI-SEM, Quanta 400), X 射线能谱仪 (EDS, INCA), X 射线衍射仪 (XRD, RIGAKU, Cu K α), 透射电镜 (TEM, JEOL JSM 2010HR) 等设备观测。实验观察发现, 不同反应条件下合成的样品都长出了纳米带。

2 结果与讨论

2.1 纳米带的形貌表征

图 1 是氧化温度为 400 °C, 空气气氛下处理 2 h, 不同镀金条件样品的 SEM 形貌图。其中图 1 (a) 和 (b) 为镀金 2 min 条件的样品, 图 1 (c)、(d) 是镀金 4 min 条件样品, 图 1 (E、F) 是没有镀金条件下的样品。如图所示, 镀金 2 min 和 4 min, 经过热氧化处理后, 在样品上都能发现稠密的纳米带, 而未镀金样品只生长有氧化锌纳米线, 无纳米带结构。镀金 2 min 的样品表面的 ZnO 纳米带的长度在 6 到 8 μm 之间。镀金 4 min 的样品表

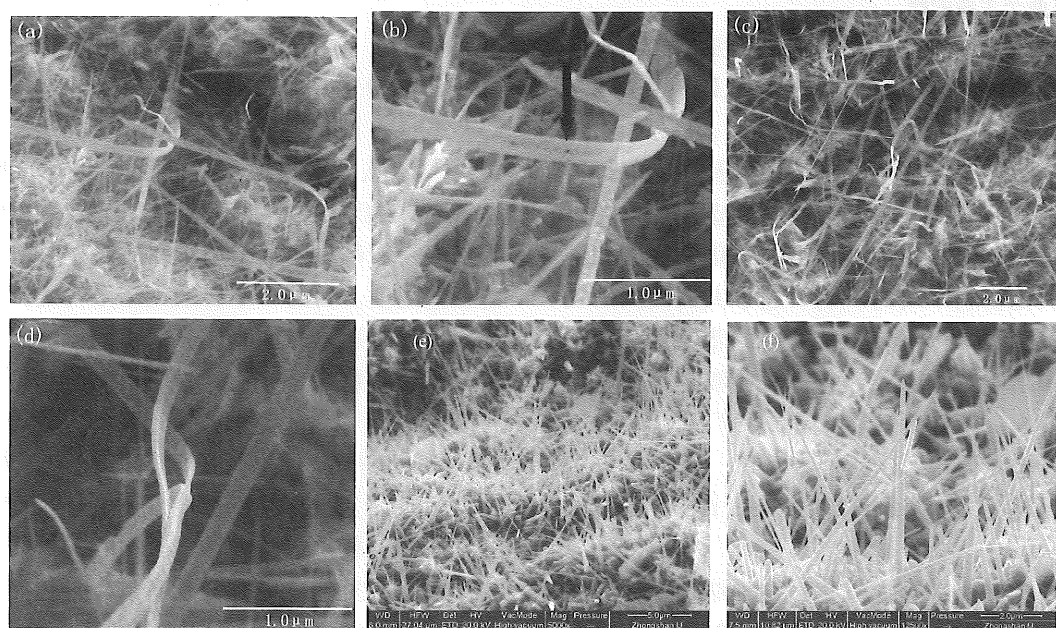


图 1 合成的 ZnO 纳米结构 SEM 形貌图

Fig. 1 SEM morphologies of ZnO nanobelts arrays

(a)、(b) 为镀金 2 min 后合成的样品, (c)、(d) 为镀金 4 min 后合成的样品。(e)、(f) 为没有金催化的样品

面的纳米带的长度在 10 到 14 μm 之间。纳米带的厚度大约为 40 nm。镀金时间对纳米带的厚度和长度影响不明显。从图中也可以发现, 纳米带有明显的层状结构, 这说明了纳米带的生长很有可能是以层堆垛方式进行的。我们还发现了有些空洞在纳米带的某些部位 (图中箭头所示), 这可能与原子的扩散有关。空洞的成因正在研究中。

从以上实验可以发现, 镀金的主要作用是改变了纳米氧化产物的形貌结构。同时实验观察中没有在纳米带的顶端上观察带明显的金颗粒。这与用金辅助的气液固法 (VLS) 合成的纳米带不一样, 后者制备的 ZnO 纳米带有个小的金粒在其顶部。这说明这里的催化剂的其起到的作用可能和热蒸发合

成一维纳米结构的作用不一样。

2.2 氧化锌纳米带的晶体结构

对三种样品进行了 XRD 分析, 得到类似的衍射谱。图 2 是镀金 2 min 后, 在空气中以 400 °C 的温度氧化 2 h 样品的典型 XRD 图谱。在图中有两套峰, 分别对应 Zn 和 ZnO 的衍射峰, 其中 Zn 来自衬底, 另外一套峰对应的 ZnO 六方结构 (PDF 卡片 790-0206), 其中晶格常数 $a = 0.3264 \text{ nm}$, $c = 0.5219 \text{ nm}$ 。表明金催化并没有明显改变氧化锌的晶体结构, 只是改变了它们的形态。由于金的含量很少, 所以在 XRD 谱中没有观察到明显的纯金衍射峰。

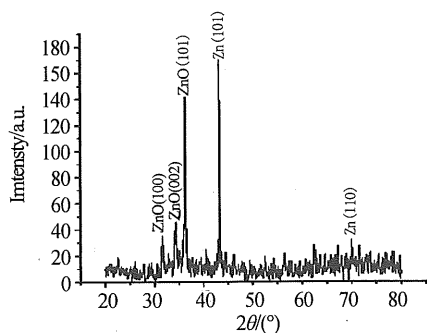


图2 锌基底的纳米带阵列的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD pattern of ZnO nanobelts arrays

图3是镀金2 min后,在空气中以400℃氧化2 h生长的纳米带的TEM图,其宽度约为80 nm。图3b是ZnO纳米带的HRTEM图,插图为对应的电子衍射图。无论是高分辨还是电子衍射都表明合成的纳米带为六方结构的ZnO单晶,在HRTEM图中,还可以看到清楚的晶面衍射线,其晶面间距为0.28 nm,与ZnO的(100)晶面间距很好的吻合。

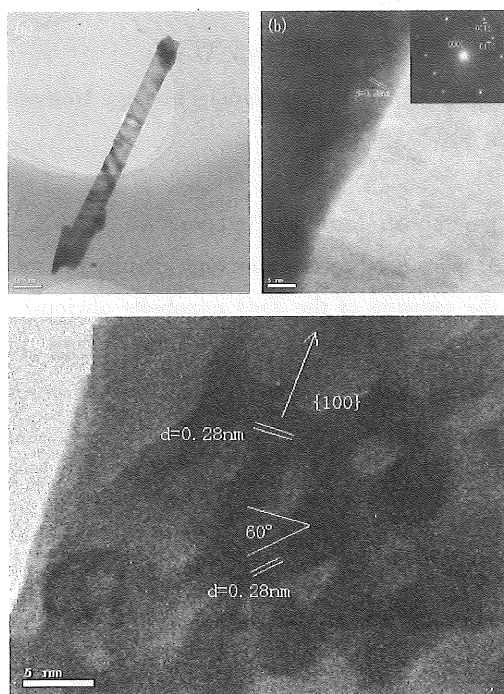


图3 氧化锌纳米带的TEM图

Fig. 3 (a) TEM micrograph of a ZnO nanobelt; (b) HRTEM image of a ZnO nanobelt. Inset shows the SAED pattern of the ZnO nanobelt; (c) TEM micrograph of a ZnO nanobelt which is not a perfect crystal

(a) 为纳米带的明场像 (b) 为纳米带的HRTEM像,插图为对应的电子衍射图 (c) 为结晶不完善的纳米带的HRTEM图

2.3 ZnO 纳米带的光致发光性能表征

ZnO 纳米带的光致发光 (PL) 性质用 PL 发光测量系统表征 (RIGAKU UV5560)。激发波长为325 nm。图4为镀金2 min的样品的PL光谱,可以看到两个主要的峰。紫外区的峰对应于ZnO本征激子的发射,而位于绿光波段的峰是由氧空位缺陷产生的发射。这是由于所合成的ZnO纳米带中缺陷所形成的发光中心,这个结果也很好的回应了TEM的观察结果。

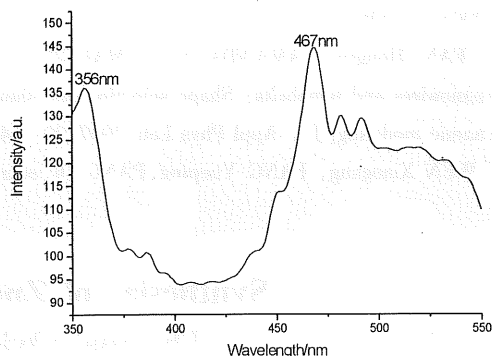


图4 镀金2 min的样品的PL光谱图

Fig. 4 Photoluminescence spectra acquired from the Au-synthesized ZnO nanobelts

3 结 论

在金催化下,低于锌熔点下(400℃),用低温热氧化的方法在锌衬底上自发生长了单晶氧化锌纳米带。制备的ZnO纳米带的长度在6~14 μm之间,厚度约为40 nm,宽度范围为100~150 nm。纳米带晶体结构为六方结构的ZnO,其顶部没有发现明显的金颗粒,其光致发光谱在520 nm附近由缺陷形成强度较大的发光峰。

参考文献:

- [1] WANG Xudong, SONG Junhui, WANG Z L. Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices [J]. J Mater Chem, 2007, 17: 711-720.
- [2] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers [J]. Science, 2001, 292: 1897.
- [3] BJORK M T, OHLSSON B J, SASS T. One-dimensional heterostructures in semiconductor nanowhiskers [J], Appl Phys Lett, 200, 80: 1058.
- [4] HOLMES J D, JOHNSTON K P, DOTY T C, et al. Control of thickness and orientation of solution-grown silicon nanowires [J]. Science, 2000, 287: 1471.

- [5] PAN Z W, DAI Z R, WANG Z L. Nanobelts of semiconducting oxides[J]. Science, 2001, 291: 1947.
- [6] DAI Z R, PAN Z W, WANG Z L. Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation [J]. Adv Funct Mater, 2003, 13: 9.
- [7] LIU C H, ZAPIEN J A. High-density, ordered ultraviolet light-emitting ZnO nanowire arrays [J]. Adv Mater, 2003, 15: 838.
- [8] KONG Xianghua, SUN Xiaoming, LI Yadong. Synthesis of ZnO nanobelts by carbon thermal reduction and their photoluminescence properties [J]. Chemistry Letters, 2003, 32: 546.
- [9] FAN Hongjin, AMANDA S B, MARGIT Z. ZnO nanowires and nanobelts: Shape selection and thermodynamic modeling[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90: 143116.
- [10] WEN Xiaogang, FANG Yueping, PANG Qi, et al. ZnO nanobelt arrays grown directly from and on zinc substrates: Synthesis, characterization, and applications [J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 15303 – 15308.
- [11] REN S, BAI Y F, CHEN J, et al. Catalyst-free synthesis of ZnO nanowire arrays on zinc substrate by low temperature thermal oxidation[J]. J Mat Let, 2006, 10: 1016.
- [12] WANG Xudong, DING Yong, SUMMERS C J, et al. Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts[J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 8773 – 8777.
- [13] LAO J Y, HUANG J Y, BANERJEE D, et al. Novel ZnO nanostructures [C]. Proc of SPIE, Bellingham, WA, 2003, 5219: 99 – 108.
- [14] SONG Ruiqi, XU Aawu. From layered basic zinc acetate nanobelts to hierarchical zinc oxide nanostructures and porous zinc oxide nanobelts [J]. Adv Funct Mater, 2007, 17: 296 – 306.

Synthesis of ZnO Nanobelt Arrays by Solid Thermal Oxidation with Au Catalyst

REN Shan, YE Zhi-chao, HU Zhuo-feng, BAI Yun-fan, DU Wen-zhe, QIN Xi-zhou

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies // Centre for Nanotechnology Research, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: ZnO nanobelt arrays were successfully synthesized on zinc substrate by low temperature (400 °C) solid thermal oxidation of Zn with Au catalyst. XRD, SEM and HRTEM were used to examine and identify the morphology and the crystal structure of the nanobelts. The Au promotes the growing of the ZnO nanobelts obviously. The ZnO nanobelts have a thickness of 40 nm with widths of 100 to 150 nm and lengths of 6 to 14 μm. Not any gold particle were found on the tips of the nanobelts in HRTEM observations. XRD patterns show the crystal structure of the ZnO nanobelts is hexagonal, and the phase structure of ZnO nanobelts is similar to the ZnO nanowires synthesized by Au catalyst-free method. The PL measurements also took on the sample; two peaks can be seen in the PL spectra.

Key words: ZnO; nanobelts; thermal oxidation; Au catalyst; photoluminescence.