

ZnO 纳米花的制备及其性能

吴晓萍 刘金养 林丽梅 郑卫峰 瞿燕 赖发春

Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers

Wu Xiao-Ping Liu Jin-Yang Lin Li-Mei Zheng Wei-Feng Qu Yan Lai Fa-Chun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 207802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.207802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

近紫外激发具有颜色可调的  $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  共掺  $\text{BiOCl}$  荧光粉

Color-tunableness of  $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{BiOCl}$  phosphors for near ultraviolet excitation

物理学报.2015, 64(17): 177803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.177803>

半导体量子点在白光 LED 器件上的应用研究

Application of semiconductor quantum dots to white-light-emitting diodes

物理学报.2015, 64(13): 137801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.137801>

$\text{Eu}^{3+}$  掺杂  $\text{CaMoO}_4$  微米荧光粉发光性质的研究

Luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{CaMoO}_4$  micron phosphors

物理学报.2015, 64(10): 107803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107803>

生长条件对 Ga 掺杂 ZnO 薄膜微观结构及光致发光性能的影响

Effects of growth conditions on the microstructures and photoluminescence properties of Ga-doped ZnO films

物理学报.2015, 64(8): 087803 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087803>

新型电子俘获型材料  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}\text{La}^{3+}$  长余辉和光激励发光性能的研究

Long persistent and photo-stimulated luminescence properties of  $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}\text{La}^{3+}$  phosphors

物理学报.2015, 64(1): 017802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017802>

# ZnO 纳米花的制备及其性能\*

吴晓萍 刘金养 林丽梅 郑卫峰 瞿燕 赖发春†

(福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福州 350117)

(2015年5月12日收到; 2015年6月14日收到修改稿)

利用化学气相沉积法, 在铜箔上成功制备出形似自然界中刺球花的 ZnO 纳米花结构. 实验进一步研究了氧气和氩气流量比例分别为 1 : 150, 1 : 200, 1 : 250 和 1 : 400 时对 ZnO 纳米花结构和性能的影响. 结果表明, ZnO 纳米花上的 ZnO 纳米棒的长径比随氧气氛的减少而减小; 在氧气和氩气流量比例为 1 : 250 时制备出的 ZnO 纳米花尺寸均匀、形貌均一、花型结构最完美. ZnO 纳米花的室温光致发光谱表明, 随着氧气氛的减少, 可见区域的发光从一个波包变成一个宽峰, 且与锌空位相关的缺陷发光峰在减弱, 与氧空位相关的缺陷发光峰在增强. 基于实验结果, 提出了一种在铜箔上制备 ZnO 纳米花结构的生长模型.

**关键词:** ZnO 纳米花, 铜箔, 化学气相沉积法, 光致发光**PACS:** 78.55.-m, 78.67.Qa, 78.66.Hf**DOI:** 10.7498/aps.64.207802

## 1 引言

ZnO 是一种新型的 II-VI 族直接宽带隙半导体材料, 常温下的禁带宽度为 3.37 eV, 激子结合能高达 60 meV, 是一种优异的紫外发光材料, 在光电器件、传感器等方面有着广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 例如 Feng 等<sup>[4]</sup> 利用电场辅助化学气相沉积法在硅片上制备 ZnO 同质结发光二极管, 并展现出很好的整流特性; Hussain 等<sup>[5]</sup> 通过对 ZnO 薄膜进行退火处理, 获得更高的薄膜电导率和电子迁移率, 有利于提高 Cu<sub>2</sub>O/ZnO 异质结太阳能电池的性能; Chien 等<sup>[6]</sup> 利用 ZnO 纳米棒制备了臭氧传感器以及 Shao 等<sup>[7]</sup> 将 ZnO 薄膜应用在气体传感器上等.

目前 ZnO 的制备方法有很多, 主要有气相法、液相法和固相法. 其中气相法是研究最多的方法, 主要有物理气相沉积法 (PVD)<sup>[8]</sup>、脉冲激光沉积法 (PLD)<sup>[9]</sup> 和化学气相沉积法 (CVD)<sup>[10]</sup> 等. PVD 是对原料在惰性气氛下直接加热形成蒸气, 再沉积到衬底上; PLD 是利用高能量的脉冲激光束加热靶材, 在衬底上生长纳米材料; 而 CVD 是原料通过发

生化学反应, 在衬底上直接生长纳米材料<sup>[11]</sup>. 由于 CVD 具有设备简单、成本低、效率高等特点, 已成为制备一维 ZnO 纳米材料的常用方法. 例如: Zhuo 等<sup>[12]</sup> 通过 CVD 在硅片上制备出 ZnO 纳米树状结构, 并研究了其微波吸收特性; 陈速娟等<sup>[10]</sup> 通过 CVD 在掺铝的氧化锌薄膜 (AZO) 上制备 ZnO 纳米材料, 并研究了衬底退火温度对其形貌和发光的影响; Calestani 小组<sup>[13]</sup> 在透明导电薄膜 (TCO) 上制备 ZnO 纳米棒, 发现 ZnO 纳米棒的形貌和方向主要与 TCO 的颗粒形貌和结晶度有关. 从近期发表的文章可知, 通常用来制备一维 ZnO 纳米材料的基片大多为半导体<sup>[13]</sup>、绝缘体<sup>[14,15]</sup>, 而在金属基片 (例如铜箔、铝箔等) 上制备 ZnO 纳米材料的研究较少<sup>[16-19]</sup>. 金属基片具有良好的延展性、导电性、导热性等特点, 是一种非常有应用前景的电极材料. 例如 Huang 和 Yuan<sup>[17]</sup> 通过 CVD 在铜箔基片上制备出 ZnO 纳米线, 用于场致电子发射性能的研究; Dugaiczkyk 等<sup>[16]</sup> 通过 CVD 在铜箔基片上制备出垂直的 ZnO 纳米线用于研究其在非易失存储器等方面的应用.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11074041, 11374052) 和福建省自然科学基金 (批准号: 2012J01256, 2013J01174) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: laifc@fjnu.edu.cn

本文利用CVD, 在无催化剂的条件下, 以铜箔基片为衬底, 通过加热Zn粉, 成功制备出新颖的ZnO纳米花结构. 进一步研究了不同的氧气和氩气流量比例对ZnO纳米花的形貌、晶体结构和光学性质的影响. 发现随着氧气氛的变化, 相关的缺陷发光峰也在改变. 并在此基础上提出了一种在铜箔基片上制备ZnO纳米花结构的生长模型.

## 2 实验

实验采用高真空水平管式炉通过CVD制备ZnO纳米花结构. 典型的实验过程如下: 首先将铜箔基片依次放置于浓度为35%的浓盐酸和酒精溶液中进行超声清洗, 结束后取出并用N<sub>2</sub> (99.99%)吹干, 放置于石英舟内; 接着在其上游5.5 cm处放置研磨均匀的高纯锌粉(99.99%, 0.17 g), 然后将石英舟置于水平管式炉的加热中心; 最后对水平管式炉抽真空, 待真空度达到3.4 Pa时, 以20 °C/min的升温速率加热至600 °C, 当达到预定温度时, 通入250 sccm (1 sccm = 1 ml/min) Ar(99.999%)和1 sccm O<sub>2</sub> (99.99%) 开始进行生长, 8 min后停止加热, 自然冷却至室温. 不同形貌的ZnO纳米花结构生长条件基本一样, 只是在生长过程中改变了氧气和氩气的流量比例.

本文通过多种实验技术对样品进行了表征分析. ZnO纳米花的晶体结构采用日本Rigaku Mini-FlexII型X射线衍射(XRD)仪进行测量; 通过日立SU8010型扫描电子显微镜(SEM)观察ZnO纳米花的表面形貌; 通过Fluorolog 3-22型荧光光谱仪测量ZnO纳米花的光致发光(PL)谱.

## 3 结果与讨论

首先, 利用扫描电子显微镜观察了氧气和氩气的流量比例为1 : 250时样品的形貌, 结果如图1(a)所示. 从图中可以看出ZnO纳米结构以团簇的形式出现, 每个团簇有许多ZnO纳米棒, 每根ZnO纳米棒都垂直生长在铜箔基片表面的圆形小球上, 如同自然界中的刺球花(如图1(b)所示), 因此我们把这种ZnO纳米结构称作ZnO纳米花结构. 从图中还可以看出, ZnO纳米棒的顶部和边缘均很光滑, 且顶部的形状为六边形, 这是典型的纤锌矿结构<sup>[20]</sup>.

研究了不同的氧气和氩气流量比例对ZnO纳米花结构的形貌、晶体结构和性能的影响, 图2是不同的氧气和氩气流量比例制备的ZnO纳米花结构的SEM图. 可以看出, 不同的氧气和氩气流量比例均能够制备出ZnO纳米花结构, 这些结构形貌均匀、尺寸均一, 具有完整的刺球花结构, 说明这些结构具有相同的生长模式. 每一簇纳米花均由许多ZnO纳米棒构成, 每一根ZnO纳米棒都垂直于底部, 其表面光滑且顶部呈六边形, 是典型的纤锌矿结构.



图1 (网刊彩色) (a) ZnO纳米花的SEM图; (b) 刺球花的照片

Fig. 1. (color online) (a) SEM photographs of the ZnO nanoflower; (b) photos of the thorn cone.

为了研究氧气和氩气流量比例对ZnO纳米花结构的影响, 根据图2的结果进一步测量和统计了ZnO纳米花中ZnO纳米棒的长度与直径的比值(简称长径比), 结果如图3所示. 从图中可知, 氧气和氩气流量比例分别为1 : 150, 1 : 200, 1 : 250和1 : 400时所对应的ZnO纳米棒的长径比依次为 $16.5 \pm 2.0$ ,  $9.2 \pm 1.0$ ,  $4.9 \pm 0.3$ ,  $3.2 \pm 0.3$ . 可以看出, 随着氧气和氩气流量比例的减小即氧气氛的减少, 长径比随之减小. 在氧气和氩气流量比例为1 : 250时, ZnO纳米花结构的形貌最均匀, 尺寸最均一, 花型最完美.



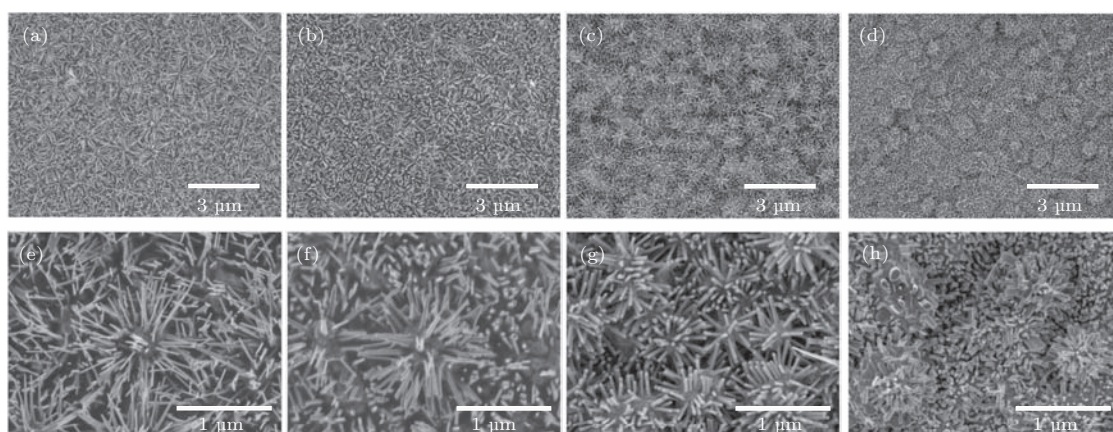


图2 不同的氧气和氩气流量比例制备出的 ZnO 纳米花的 SEM 图 (a), (e) 1 : 150; (b), (f) 1 : 200; (c), (g) 1 : 250; (d), (h) 1 : 400

Fig. 2. SEM images of ZnO nanoflowers with different O<sub>2</sub>/Ar ratio flow: (a), (e) 1 : 150; (b), (f) 1 : 200; (c), (g) 1 : 250; (d), (h) 1 : 400.

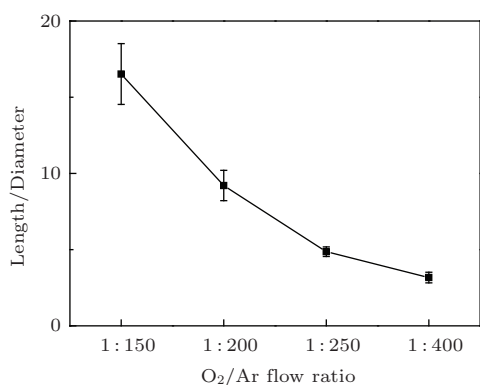


图3 不同的氧气和氩气流量比例制备出的 ZnO 纳米棒对应的长径比

Fig. 3. Length/Diameter ratio of the ZnO nanorod versus O<sub>2</sub>/Ar flow ratio.

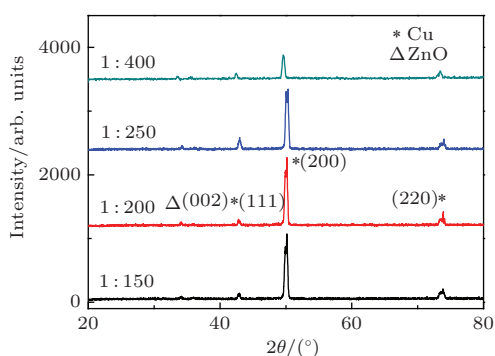


图4 (网刊彩色) 不同的氧气和氩气流量比例制备出的 ZnO 纳米花的 XRD 图

Fig. 4. (color online) XRD patterns of the ZnO nanoflowers grown at different O<sub>2</sub>/Ar flow ratio.

图4 是不同的氧气和氩气流量比例所生长的 ZnO 纳米花结构的 XRD 图。通过与标准 XRD 卡片 (Cu: JCPDF-89-2838; ZnO: JCPDF-89-1397) 比较, 图中除 Cu 和 ZnO 的峰外没有其他铜的氧化物的峰出现 [19], 说明样品纯度均一、没有杂相。Cu

的 XRD 峰较强, ZnO 的 XRD 峰较弱, 主要是由于 ZnO 纳米花结构的量相对铜箔基片少; 但是 ZnO 的 (002) 峰依然十分明显, 表明 ZnO 的晶体结构没有受到氧气和氩气流量比例的影响, 也说明了 ZnO 纳米棒为六方纤锌矿结构, 具有沿 *c* 轴择优生长的特性, 这与 SEM 图所观察到的结果一致。

通过进一步研究不同的氧气和氩气流量比例所生长的 ZnO 纳米花结构的 PL 谱, 如图5所示, 发现所有样品在近紫外区域均有一个明显的带边发光峰 (~380 nm), 在可见区域存在与 ZnO 的缺陷态有关的缺陷发光峰。氧气和氩气流量比例为 1 : 150 和 1 : 200 的样品, 它们具有相似的发光峰, 在可见区域有一个很宽的波包 (400—600 nm); 而氧气和氩气流量比例为 1 : 250 和 1 : 400 的样品, 它们在可见区域可明显的观察到一个以 500 nm 为中心的宽峰。ZnO 光致发光的特性取决于 ZnO 的能级跃迁, 在 ZnO 的价带 (VB) 和导带 (CB) 间还存在许多 ZnO 的缺陷能级, 如图6所示, 为 ZnO 的缺陷能级图 [21]。ZnO 的缺陷类型主要有氧空位 (*V<sub>O</sub>*)、锌填隙 (*Zn<sub>i</sub>*) 和锌替氧 (*Zn<sub>O</sub>*) 等施主能级以及锌空位 (*V<sub>Zn</sub>*)、氧填隙 (*O<sub>i</sub>*) 和氧替锌 (*O<sub>Zn</sub>*) 等受主能级, 由于 *O<sub>i</sub>*, *Zn<sub>O</sub>* 和 *O<sub>Zn</sub>* 的形成能比较高, 出现的概率比较小, 这里可忽略不计 [22]。图6 中的 a 类发光为导带到价带的跃迁及自由激子 (FX) 和空穴在价带的复合; b 类发光为电子从导带到 *V<sub>Zn</sub>* 的跃迁, c 类发光为电子从 *Zn<sub>i</sub>* 到 *V<sub>Zn</sub>* 的跃迁, 这两种跃迁均与 *V<sub>Zn</sub>* 相关; d 类发光是中性态氧空位 (*V<sub>O</sub><sup>\*</sup>*) 到价带的跃迁, e 类发光则是导带到正二价氧空位 (*V<sub>O</sub><sup>++</sup>*) 的跃迁, 这两类的发光机理均与 *V<sub>O</sub>* 相关 [21-26]。

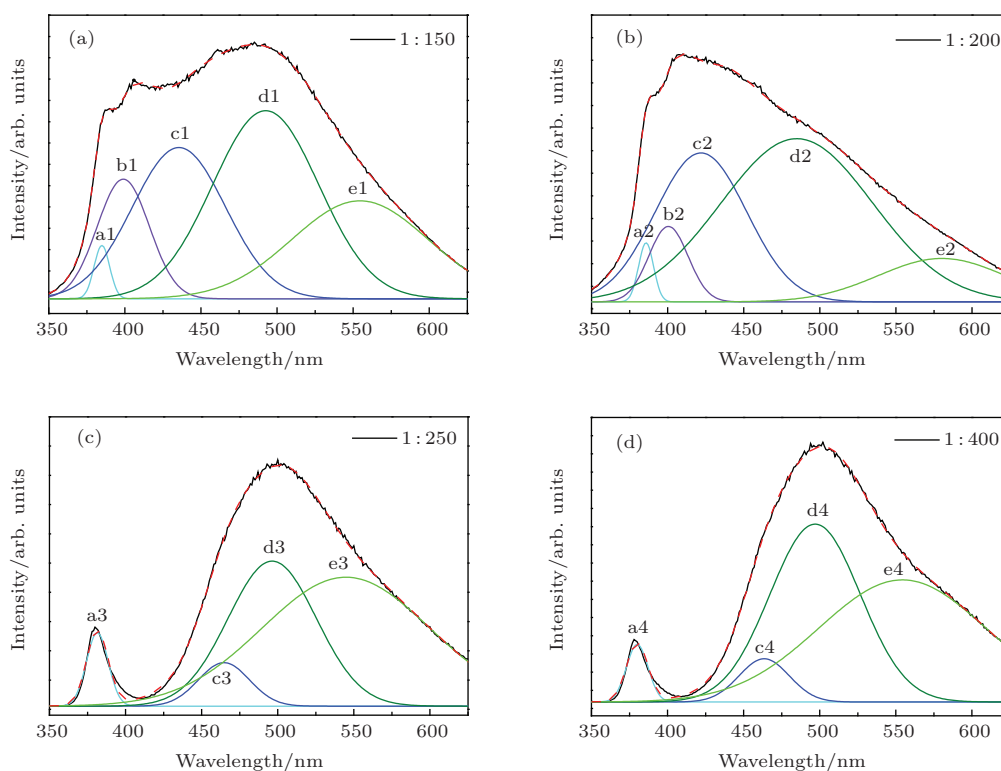


图5 (网刊彩色) (a)–(d) 分别为氧气和氩气流量比例为 1 : 150, 1 : 200, 1 : 250 和 1 : 400 时所制备的 ZnO 纳米花的室温光致发光谱

Fig. 5. (color online) (a)–(d) the room-temperature PL spectra of ZnO nanoflowers with the O<sub>2</sub>/Ar flow ratio of 1 : 150, 1 : 200, 1 : 250 and 1 : 400.

根据 ZnO 的缺陷能级图 (如图 6 所示), 对不同的氧气和氩气流量比例所制备样品的 PL 谱进行的高斯分峰拟合, 结果如图 5 所示. 表 1 为各样品的 PL 谱经过高斯分峰拟合后各峰位的位置. 从图 5 可知, 在近紫外区域的 a1— a4 发光峰为带边发射, 且均在 380 nm 左右, 没有发生移动, 这与 XRD 得到的晶体结构没有发生改变一致. 紫色区域的 b1, b2 发光峰, 峰位均在 400 nm 左右, 但随着氧气和氩气流量比例的减小, 与发光峰 a 相比强度不断减小, 最终消失. 且与发光峰 a 相比, 蓝光发光峰 c1— c4 也随着氧气和氩气流量比例的减小, 强度不断减小. 所以随着氧气和氩气流量比例的减小, 与 V<sub>Zn</sub> 相关的发光峰在减弱. 这可能是因为实验过程中锌粉过量, 因此 V<sub>Zn</sub> 的来源不在体内, 大部分来源于纳米棒表面的悬键, 而随着氧气和氩气流量比例的减小, ZnO 纳米棒的长径比在减小, 其比表面也在减小, 因此 V<sub>Zn</sub> 减少, 与其相关的发光峰减弱. 500 nm 左右的发光峰 d1— d4 和 564 nm 左右的发光峰 e1— e4, 发光机理均与 V<sub>O</sub> 有关, 从图 5 也可发现, 它们为主要的缺陷态发光, 且随着氧气和氩气流量比例的减小, 它们所占的比例越来越多, 这可

能是因为随着氧气和氩气流量比例的减小, V<sub>O</sub> 越来越多.

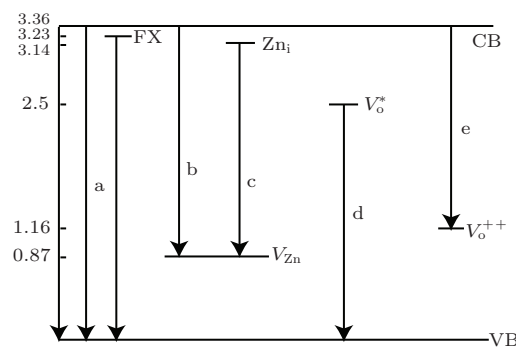


图6 ZnO 缺陷能级图

Fig. 6. Schematic illustration the energy states of the defects in ZnO.

由此可见, 随着氧气和氩气流量比例的减小, 即氧气氛的减少, 在可见区域的发光由一个波包变成一个宽峰, 且通过高斯分峰拟合后发现, 随着氧气氛的减少, 与 V<sub>Zn</sub> 相关的缺陷发光峰在减弱而与 V<sub>O</sub> 相关的缺陷发光峰在不断增强. 因此, 通过调控 ZnO 纳米花结构, 可以实现多种缺陷引起的共同发光即白光发射, 可应用于低成本的固体白光光源 [25].

表 1 ZnO 纳米花的室温光致发光谱经过高斯分峰拟合后各峰位的位置

Table 1. The peak position of the ZnO nanoflowers in PL spectrum after Gauss points peak fitting.

Sample	O : Ar	Interband/nm		V <sub>Zn</sub> related/nm		V <sub>O</sub> related/nm	
		a	b	c	d	e	
1	1 : 150	385	399	435	493	554	
2	1 : 200	386	400	422	485	580	
3	1 : 250	381		465	496	545	
4	1 : 400	380		463	497	554	
	Mechanism	CB→VB FX→VB	CB→V <sub>Zn</sub>	Zn <sub>i</sub> →V <sub>Zn</sub>	V <sub>O</sub> *→VB	CB→V <sub>O</sub> <sup>++</sup>	

对于 ZnO 在铜箔表面的生长模式, Dugaiczky 等 [16] 认为 Cu 的 (111) 面有可能作为 ZnO 垂直生长的模板, 而升温速率是影响 ZnO 纳米线垂直生长的关键, 速率过快导致铜箔基片没有时间形成 (111) 面, 而适当的升温速率有利于 ZnO 纳米线的垂直生长. 图 7 为铜箔基片在 600 °C 时经过不同时间退火的 XRD 图, 与标准卡片对比, 显示这些峰均为 Cu 的特征峰. 实验进一步发现, 随着退火时间的增加,  $I(200)/I(111)$  的比值分别为 0.4, 2.5, 4.7, 9.9,  $I(200)/I(220)$  的比值分别为 0.6, 1.8, 2.3, 4.9, 即随着退火时间的增加, 铜箔基片的结晶性变好且择优取向为 (200), 这与文献 [16, 17] 报道的用来制备 ZnO 纳米材料的铜箔基片的择优取向为 (111) 不同. 由图 7 可知, 铜箔基片在经过退火后再去制备 ZnO 的过程中, 铜箔基片的结晶性仍然在改变; 可见在 ZnO 的生长过程中, 铜箔基片的晶体结构一直在发生变化. 我们认为这种变化及 Cu(200) 的择优取向有可能是形成 ZnO 纳米花底座的关键.

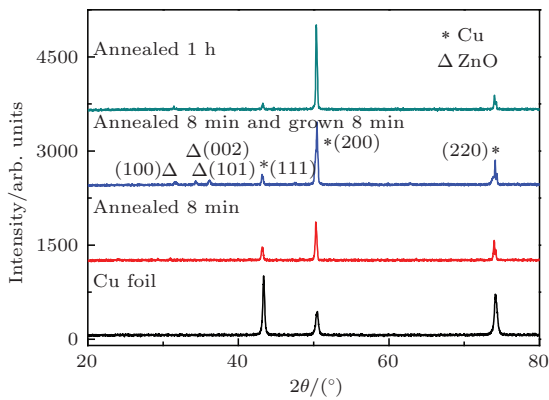


图 7 (网刊彩色) 铜箔在 600 °C 时不同退火时间的 XRD 图

Fig. 7. (color online) XRD patterns of Cu foil on 600 °C with different annealing time.

基于以上实验结果, 我们提出了一个 ZnO 纳米花结构的生长模型, 如图 8 所示. 首先, 在升温过程中, 热蒸发的 Zn 蒸气在铜箔表面形成一层缓冲层, 并且由于铜箔结晶性的变化及其表面浸润性、活性等不同形成众多小球 [23]; 通氧气后, 氧气与 Zn 蒸气反应形成 ZnO, ZnO 在小球表面成核, 不断生长出 ZnO 的球型基座结构; 随着生长时间的进行, 不断有 ZnO 纳米棒垂直生长在球型基座表面, 最终形成 ZnO 纳米花结构. 这与 XRD 所观察到 ZnO 纳米花结构中 ZnO 具有 (002) 的择优生长取向的结果是相一致的.

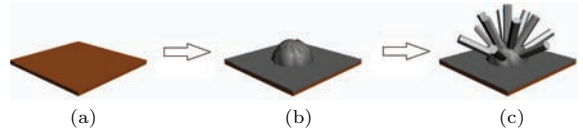


图 8 (网刊彩色) 在铜箔上制备出 ZnO 纳米花结构的生长模型

Fig. 8. (color online) The growth mechanism for the preparation of ZnO nanoflower on Cu foil surface.

## 4 结 论

通过 CVD 成功制备出形似刺球花的 ZnO 纳米花结构. 研究了不同的氧气和氩气流量比例下所制备的 ZnO 纳米花的形貌、结构及发光特性, 发现 ZnO 纳米花结构的长径比随氧气氛的减少而减小, 在氧气和氩气流量比例为 1 : 250 时, 能够得到尺寸均匀、形貌均一、结构最完美的 ZnO 纳米花结构. 此外, ZnO 纳米花结构均存在带边跃迁发光和缺陷发光, 随着氧气氛的减少, 可见区域的发光由一个波包转变成一个宽峰; 通过高斯分峰拟合进一步发现, 随着氧气氛的减少, 与 V<sub>Zn</sub> 相关的缺陷发光峰在减弱, 与 V<sub>O</sub> 相关的缺陷发光峰在增强; 因此通

过调控 ZnO 纳米花结构, 可实现多种缺陷引起的共同发光即白光发射, 应用于低成本的固体白光光源. 最后, 我们提出了一个 ZnO 纳米花结构的生长模型.

### 参考文献

- [1] Biroju R K, Tilak N, Rajender G, Dhara S, Giri P K 2015 *Nanotechnology* **26** 145601
- [2] Yang C, Wang X P, Wang L J, Pan X F, Li S K, Jing L W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 088101
- [3] Jabeen M, Iqbal M A, Kumar R V, Ahmed M, Javed M T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 018504
- [4] Feng Q J, Liang H W, Mei Y Y, Liu J Y, Ling C C, Tao P C, Pan D Z, Yang Y Q 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 4678
- [5] Hussain S, Cao C B, Nabi G, Khan W S, Usman Z, Mahmood T 2011 *Electrochim. Acta* **56** 8342
- [6] Chien F S S, Wang C R, Chan Y L, Lin H L, Chen M H, Wu R J 2010 *Sensor. Actuat. B: Chem* **144** 120
- [7] Shao C J, Chang Y Q, Long Y 2014 *Sensor. Actuat. B: Chem.* **204** 666
- [8] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L 2001 *Science* **291** 1947
- [9] Rosales A, Castaneda-Guzman R, de Ita A, Sanchez-Ake C, Perez-Ruiz S J 2015 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **34** 93
- [10] Chen S J, Zheng W F, Lin S Z, Qu Y, Lai F C 2013 *J. Optoelectron. Laser* **24** 1953 (in Chinese) [陈速娟, 郑卫峰, 林算治, 瞿燕, 赖发春 2013 光电子·激光 **24** 1953]
- [11] Zhang Y 2010 *One-Dimensional ZnO Nanometer Materials* (Beijing: Science Press) pp72–132 (in Chinese) [张跃 2010 一维氧化锌纳米材料 (北京: 科学出版社) 第 72—132 页]
- [12] Zhuo R F, Wang Y N, Yan D, Li S K, Liu Y, Wang F Y 2014 *Mater. Lett.* **117** 34
- [13] Dhanabalan S C, Garcia J P, Calestani D, Pattini F, Bisoli F, Villani M, Rampino S, Zappettini A 2014 *Cryst. Res. Technol.* **49** 558
- [14] Kwon B J, Lee K M, Shin H Y, Kim J, Liu J, Yoon S, Lee S, Ahn Y H, Park J Y 2012 *Mater. Sci. Eng. B: Adv.* **177** 132
- [15] Behera B, Chandra S 2015 *J. Nanosci. Nanotech.* **15** 4534
- [16] Dugaiczky L, Ngo-Duc T T, Gacusan J, Singh K, Yang J, Santhanam S, Han J W, Koehne J E, Kobayashi N P, Meyyappan M, Oye M M 2013 *Chem. Phys. Lett.* **575** 112
- [17] Huang Y, Yuan G L 2012 *Mater. Lett.* **82** 85
- [18] Ngo-Duc T T, Gacusan J, Kobayashi N P, Sanghadasa M, Meyyappan M, Oye M M 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 083105
- [19] Zhuang B P, Lai F C, Lin L M, Lin M B, Qu Y, Huang Z G 2010 *Chin. J. Chem. Phys.* **23** 79
- [20] Ho S T, Chen K C, Chen H A, Lin H Y, Cheng C Y, Lin H N 2007 *Chem. Mater.* **19** 4083
- [21] Kayaci F, Vempati S, Donmez I, Biyikli N, Uyar T 2014 *Nanoscale* **6** 10224
- [22] Zeng H B, Duan G T, Li Y, Yang S K, Xu X X, Cai W P 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 561
- [23] Ghosh P, Sharma A K 2014 *Appl. Phys. A: Mater.* **116** 1877
- [24] Wang M S, Zhou Y J, Zhang Y P, Kim E J, Hahn S H, Seong S G 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 101906
- [25] Huang H H, Wang H N, Li B R, Mo X M, Long H, Li Y, Zhang H, Carroll D L, Fang G J 2013 *Nanotechnology* **24** 315203
- [26] Xie L L, Chen S Y, Liu F J, Zhang J M, Lin Y B, Huang Z G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 077102 (in Chinese) [谢玲玲, 陈水源, 刘凤金, 张建敏, 林应斌, 黄志高 2014 物理学报 **63** 077102]



# Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers\*

Wu Xiao-Ping Liu Jin-Yang Lin Li-Mei Zheng Wei-Feng Qu Yan Lai Fa-Chun†

(Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

( Received 12 May 2015; revised manuscript received 14 June 2015 )

## Abstract

Unlike the general substrates such as SiO<sub>2</sub>, ITO, and AZO, the metal foil used as a substrate is rarely studied in application in the substrate, however, it has lots of advantages including cheapness, good conductivity and excellent scalability. In this paper, an acanthosphere-like structure named ZnO nanoflowers is successfully synthesized on Cu foil by using chemical vapor deposition method. The gas flows with oxygen-argon ratios ranging from 1 : 150, 1 : 200, 1 : 250 to 1 : 400, which impacted on Cu foil, and the property of the ZnO nanoflowers are carefully studied. The SEM images shown that there are lots of ZnO nanorods grown on the sphere cores, and look like flowers. The ZnO nanoflowers contains uniformly sized ZnO nanorods and morphology with best flower structure when the oxygen/argon gas flow ratio is 1 : 250. Furthermore, the length-diameter ratio of the ZnO nanorods on the ZnO nanoflowers decreases as the oxygen-argon gas flow ratio decreases. The ZnO is of hexagonal wurtzite structure indicated by XRD pattern and there exist no other diffraction peaks existence except those from the Cu foil. In addition, the photoluminescence of ZnO nanoflower changes from a wave packet into a broad peak in the visible region when the oxygen-argon gas flow ratio between decreases. Further study of the photoluminescence by fitting the peaks in visible region with gaussian function indicates that the photoluminescence relating to the oxygen vacancy defects increases, but that relating to the zinc vacancy defects decreases. Therefore, the white light emitting device may be constructed based on the ZnO nanoflowers studied shown above. Finally, a possible model of the ZnO nanoflowers grown on Cu foil is proposed based on the experimental results.

**Keywords:** ZnO nanoflowers, Cu foil, chemical vapor deposition, photoluminescence

**PACS:** 78.55.-m, 78.67.Qa, 78.66.Hf

**DOI:** [10.7498/aps.64.207802](https://doi.org/10.7498/aps.64.207802)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11074041, 11374052) and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant Nos. 2012J01256, 2013J01174).

† Corresponding author. E-mail: [laifc@fjnu.edu.cn](mailto:laifc@fjnu.edu.cn)