

电场条件下氧化锌结晶特性及极化产物的拉曼光谱分析

李骅 张琳彬 李娇 连晓雪 朱俊武

Crystallization characteristics of zinc oxide under electric field and Raman spectrum analysis of polarized products

Li Yan Zhang Lin-Bin Li Jiao Lian Xiao-Xue Zhu Jun-Wu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 070701 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181961

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181961>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

外电场极化对纳米氧化锌拉曼活性及气敏性能的影响

Polarization effect of external electric field on Raman activity and gas sensing of nano zinc oxide

物理学报. 2018, 67(14): 140701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180182>

高低温条件下氟化锂材料的离子激发发光光谱分析

Ion beam induced luminescence spectra of lithium fluoride at high- and low-temperature

物理学报. 2017, 66(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.207801>

硼球烯B40在外电场下的基态性质和光谱特性

Ground state properties and spectral properties of borospherene B40 under different external electric fields

物理学报. 2017, 66(10): 103102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.103102>

外电场下二氧化硫的分子结构及其特性

Molecular structure and properties of sulfur dioxide under the external electric field

物理学报. 2016, 65(5): 053101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.053101>

远距离探测拉曼光谱特性

Characteristics of Raman spectrum from stand-off detection

物理学报. 2016, 65(5): 054206 <https://doi.org/10.7498/aps.65.054206>

电场条件下氧化锌结晶特性及极化产物的拉曼光谱分析*

李 酏^{1)†} 张琳彬¹⁾ 李 娇¹⁾ 连晓雪¹⁾ 朱俊武²⁾

1) (中国民航大学理学院, 天津 300300)

2) (南京理工大学, 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

(2018 年 11 月 5 日收到; 2019 年 1 月 22 日收到修改稿)

开展高压电场调控纳米材料结构形貌和性能研究在功能材料领域具有重要的理论和实际意义. 本文在高压电场条件下合成了氧化锌纳米粉体, 并对粉末试片进行了后期电场极化处理, 研究了电场对氧化锌的结构形貌、点缺陷、拉曼光谱的影响. 以 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和拉曼光谱仪对产物的结构形貌、拉曼位移、缺陷分布等进行了表征. 结果表明, 高压电场条件下氧化锌的完全晶化时间和温度比未施加电场时明显延长和升高, 直流电场能够显著促进前驱物中氧化锌的形核, 并降低晶化速度. 不同电场强度下氧化锌具有不同的显微形貌. 纳米氧化锌粉末试片在直流电场中极化后, 其阴极面和阳极面的拉曼光谱表现出明显的差异. 有明显漏电电流的情况下, 阳极面在 1050 cm^{-1} 处的二级光学声子模 $A_1(\text{LO})$ 的强度显著提高, 且拉曼强度 $I_1 = 438\text{ cm}^{-1}$ 和 $I_2 = 1050\text{ cm}^{-1}$ 的比值与极化电场的场强呈线性关系. 当调转试片正反面进行二次极化时, 原来在阳极面尖锐的 1050 cm^{-1} 峰经过阴极极化而消失. 阳极面 1050 cm^{-1} 拉曼峰的锐化与氧化锌晶粒内的缺陷重新分布和双肖脱基势垒有关.

关键词: 外电场, 纳米氧化锌, 拉曼光谱, 结晶, 点缺陷

PACS: 07.07.Df, 81.07.Wx, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20181961

1 引 言

ZnO 是一种六方纤锌矿结构的 II—VI 族直接宽带隙半导体, 在光电子、发光与光吸收、光催化、抗菌、压电、气敏等领域具有十分重要的应用前景^[1–3]. 由于氧化锌的结构形貌和缺陷与其物理性能之间有着非常密切的相关性, 多数研究都将关注焦点集中在纳米氧化锌微观形貌、掺杂、缺陷等方面. 近年来, 采用各种方法成功制备了结构形貌各异的纳米氧化锌, 如纳米线^[4]、纳米带^[5]、纳米棒^[6]、纳米管^[7]和纳米团簇^[8]等. 通过掺杂在晶格结构中引入各类点缺陷以改善氧化锌光电磁等性能也

成为一种非常重要的途径^[9,10]. 此外, 以贵金属、其他纳米氧化物等对氧化锌纳米粒子表面修饰、复合等方法在提高其物理性能方面取得了不少成果^[11]. 最近, 物理场作为一种有效手段也被用来辅助合成特殊纳米结构以及调控材料某些性能, 并逐步成为材料结构性能调控的有效手段. Wu 等^[12]指出垂直外电场可以增强 g-ZnO(类石墨烯结构 ZnO)/MoS₂ 的稳定性, 并使这两种组分之间的电荷转移增多. Kou 等^[13]在极化电场的驱动下, 发现了 z 型 ZnO 纳米管的局部应变. 通过分子混合技术能够合成 ZnO 纳米粒子修饰的 r-GO, 在外电场的影响下 ($\approx 1.6\text{ kV/cm}$), r-GO 含量稍微增加就可以使残余极化率增加一个数量级^[14]. Gorai 等^[15]发现

* 软化学与功能材料教育部重点实验室 (批准号: 30916014103) 开放基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liyan01898@163.com

外电场近表面空间电荷区的电场影响带电缺陷的空间分布, 影响光催化剂和气体传感器的效率. 实验证明, ZnO 纳米线在 $0\text{--}2000\text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 外加电场作用下, 肖特基势垒降低, 通过金属-半导体异质结的自由电子增加, 对压电极化正电荷的屏蔽效应更加明显 [16]. Nakamura 等 [17] 在 ZnO 表面生长并五苯薄膜时发现, 氧富集面 ZnO 的极性较好, 并影响了薄膜的生长模式和电子结构, 而锌富集面 ZnO 大量消耗并五苯的电子. Li 等 [18] 利用磁控溅射技术制备了 c -轴向 ZnO 薄膜, 表征结果显示 ZnO 薄膜含有极性相反的两种颗粒, 且氧富集面 ZnO 比锌富集面 ZnO 的压阻效应更明显. Mikkelsen 等 [19] 利用电场使导电液体循环流动, 并在液滴上重组粒子结构, 由此合成了一系列具有不同介电常数和电导率的磺化聚苯乙烯粒子. 研究发现电阻开关是由于电场驱动的氧空位的迁移, 伴随着氧分子在 Al/ZnO 界面上的吸附/解吸, 而材料电阻转变是由电场驱动的氧空位迁移和 Al/ZnO 界面上吸附/解吸氧分子造成的 [20]. 安跃华等 [21] 的研究表明, 外电场会对氧化物基态分子的平衡键长、分子总能量、电荷分布、能级分布、能隙、红外光谱、拉曼光谱强度以及振动频率造成影响. 目前, 少数文献侧重于从密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算的角度计算和论述了外电场对晶体结构和性能的影响. 未见氧化锌结晶过程中电场效应和电场极化中不同电极端对氧化锌缺陷及拉曼光谱影响规律的报道.

本文在高压直流 (direct current, DC) 电场条件下完成了氧化锌前驱物结晶过程, 研究了外电场对氧化锌结晶过程及缺陷类型和分布的影响. 研究发现, 直流电场不仅能够显著影响氧化锌的晶化过程, 而且明显改变了氧化锌缺陷的浓度及分布, 体现在氧化锌电场极化产物的阴极面和阳极面拉曼光谱出现了显著的差异. 研究成果在半导体金属氧化物气敏、光催化、发光等性能改性方面具有重要指导意义.

2 实验

2.1 样品的制备

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, $\geq 99\%$, 国药集团化学试剂有限公司) 和 NaOH (AR, $\geq 96\%$, 国药集团化学试剂有限公司) 分别配制成 0.0125 mol/L 的

水溶液. 在 1800 r/min 的磁力搅拌速度下, 按照物质量配比将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液缓慢滴加到 NaOH 溶液中. 滴加完成后持续搅拌 1 h . 将所得产物用去离子水和无水乙醇分别离心洗涤 5 次. 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 得到纳米氧化锌前驱体粉末 (氢氧化锌).

取适量纳米氧化锌前驱物装入石英皿 ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 50\text{ mm}$), 其两个外侧面安装 2 片平行金属板电极, 并连接直流高压电源. 将石英皿置于油浴中, 于一定温度和时间条件下进行热处理生成氧化锌纳米晶. 实验装置如图 1 所示. 按照文献 [22] 的方法, 取适量纳米氧化锌粉末, 用压片机制成厚度为 0.8 mm , 直径为 13 mm 的圆形试片, 置于高压极化仪 (ET2673D-4) 上, 在不同条件下对样品进行外电场极化处理. 一次极化后, 将试片阴阳极面调转方向, 置于电场进行二次反向极化. 所得一次和二次极化试片分别进行阴极面和阳极面的拉曼光谱测试.

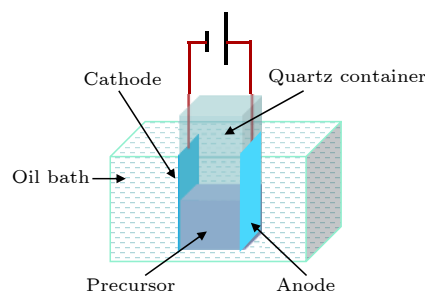


图 1 高压直流电场条件下纳米氧化锌晶化实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of experimental device for nano ZnO crystallization under high voltage DC electric field.

2.2 样品的表征

采用 DX-2000 型 X 射线衍射仪 (丹东方圆仪器有限公司, 以 $\text{Cu-K}\alpha$ 为靶材, $\lambda = 0.154184\text{ nm}$, 管电压和管电流分别为 40 kV 和 25 mA , 扫描速度: $0.03\text{ }^\circ/\text{s}$, 扫描宽度: $30^\circ\text{--}70^\circ$); 使用显微拉曼光谱仪 (Thermo Fisher, DXR-532, 激发波长: 532 nm , 激光功率: 9 mW) 表征氧化锌的拉曼活性; 用扫描电子显微镜 (Hitachi, S-4800) 观察样品的微观形貌.

3 结果与讨论

3.1 外电场对氧化锌晶化过程和形貌的影响

图 2 所示为 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下热处理不同时间产

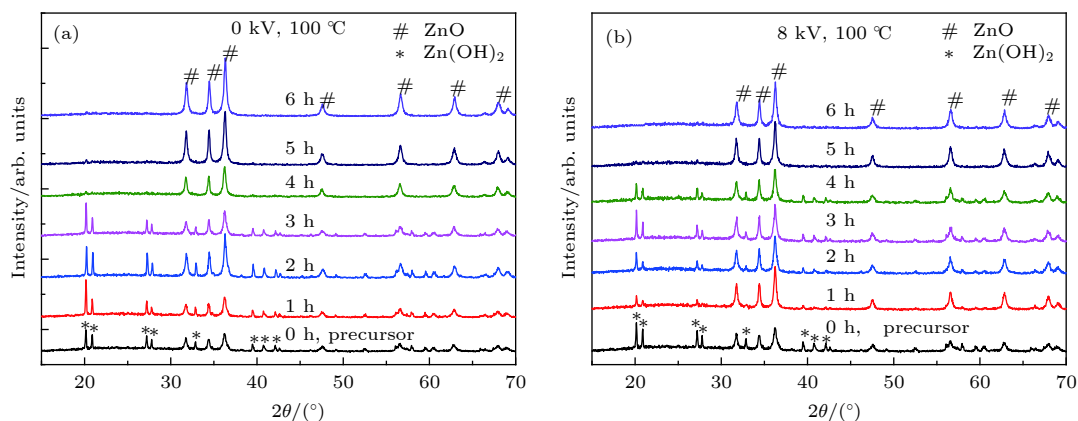


图2 不同晶化时间纳米氧化锌的XRD图谱。(a) 无外电场; (b) 有外电场

Fig. 2. XRD patterns of nano-ZnO synthesized for different time: (a) Without external electric field; (b) under external electric field.

物的XRD图谱。根据晶体数据库检索表明,产物由结晶相的氢氧化锌和氧化锌构成。图中标“*”的衍射峰为氢氧化锌结晶相特征峰,标“#”的衍射峰为氧化锌结晶相特征峰。从图2中可见,从0 h至6 h晶化过程中,前驱物氢氧化锌含量逐渐减少,氧化锌含量逐渐增多,最终全部转化为氧化锌结晶相。晶化时间少于5 h的样品,都含有氢氧化锌前驱物,其在 2θ 为 20.13° , 20.88° , 27.17° , 27.75° , 32.82° , 39.42° , 40.70° , 40.05° 处出现了较强的衍射峰,分别对应于斜方结构氢氧化锌的(110), (200), (111), (201), (211), (021), (311), (112)晶面。其JCPDS检索编号为38-0385,晶胞常数 $a = 0.8490$ nm, $b = 0.5162$ nm, $c = 0.4917$ nm。仔细观察发现,前驱物中出现了较弱的氧化锌的衍射峰,表明在前期干燥处理中已经有纳米氧化锌晶核的出现。从图2中可以看出,无论是否有附加电场,经过5 h以上的热处理,前驱物已经全部转化为了结晶相的纳米氧化锌。氧化锌产物在 2θ 为 31.82° , 34.46° , 36.32° , 47.65° , 56.67° , 62.93° 处有尖锐的衍射峰,分别对应氧化锌的(100), (002), (101), (102), (110), (103)晶面,所有衍射峰均与标准衍射图谱(JCPDS No.36-1451)能够很好吻合,表明产物属于六方晶系纤锌矿结构,晶格常数为 $a = 0.3249$ nm, $c = 0.5206$ nm。仔细观察处理时间0–3 h样品的XRD图谱发现,在热处理前期,随着热处理时间延长,产物中氧化锌和氢氧化锌的结晶度都在提高。也就是说,在氢氧化锌转变为氧化锌之前,随着热处理的进行,其晶体发育也趋于完善。但在图2(b)中发现,有外电场时,在热处理初期,氢氧化锌结晶度明显降低,之后又有所升高。一个可能

的原因是在高压直流电场条件下,氢氧化锌中的 Zn^{2+} 和 OH^- 离子有分离的倾向,促进了氢氧化锌向氧化锌转变过渡状态的快速形成。整个晶化过程中,产物中氧化锌的衍射峰是连续增高的,但对比不加电场和有附加电场的情况看,加电场后在晶化过程前期氧化锌衍射峰明显高于未加电场的,表明附加电场促进了氧化锌的形核速度。但从整体上对比图2(a)和图2(b)发现,未附加电场的合成体系在4 h后全部晶化为氧化锌,附加电场的体系在5 h后才全部晶化为氧化锌。

为了进一步验证上述现象,本文做了热处理时间相同、不同温度下的合成实验,产物的XRD结果如图3所示。对比图3(a)和图3(b)发现,未附加电场的体系在 100°C 就完全晶化为氧化锌,而附加直流电场的体系在该温度下依然含有大量的氢氧化锌前驱物,直到 110°C 才完全转变为氧化锌。由此可见,附加电场能够有效促进前驱物氢氧化锌中氧化锌晶核的生成,但延缓了氧化锌进一步结晶和生长的速度。高压直流电场对氧化锌纳米晶的晶化延缓作用应该源于其对晶体生长过程中扩散过程的影响。在前驱物氢氧化锌中形成微小的氧化锌晶核后,晶粒的长大和进一步的晶化过程必须通过 Zn^{2+} , $Zn(OH)^{4-}$, O^{2-} 在界面上的扩散得以进行,这种扩散过程在一般多晶合成体系中不具有择优取向,而高压直流电场往往导致离子的定向扩散,相应地严重制约这种不具有择优取向的扩散过程,从而给晶化过程增加了一定的阻力,延缓了晶化进程。

同时,电场对氧化锌结晶的影响也可以通过显微形貌的观察给出一定的证据。图4给出了在不同

电场强度下于 110 °C 晶化 5 h 获得的纳米氧化锌的显微形貌照片. 图 4 中 (a), (b), (c), (d) 为电场强度分别为 1, 4, 6, 7 kV/cm 条件下合成的纳米氧化锌的 SEM 照片. 可以看出, 不同电场强度下得到的氧化锌的晶粒形貌有着显著的不同, 在较低的电场强度下表现为由许多 50 nm 以下纳米粒子

聚集成层片状、板条状形貌; 在较高的电场强度下, 氧化锌纳米粒子表现为短的锥形粒子. 仔细观察发现, 在 4 张照片中均出现有锥形纳米粒子, 锥体的高度大致相同, 只是随着电场强度的提高, 锥体的底面直径增大. 可以推断, 高压电场抑制了氧化锌沿 *C* 轴 (极性最强方向) 的生长.

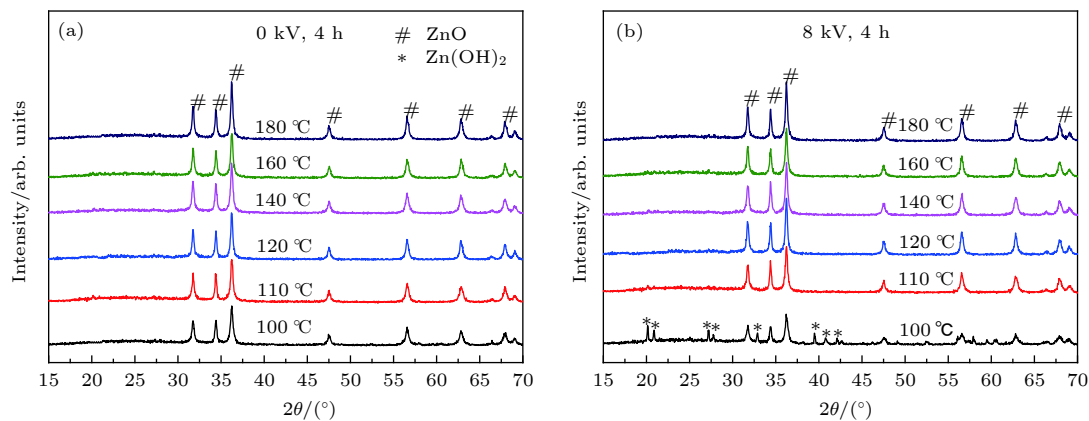


图 3 不同晶化温度所得纳米氧化锌的 XRD 图谱 (a) 无外电场; (b) 有外电场

Fig. 3. XRD patterns of nano-ZnO synthesized at different temperatures: (a) Without external electric field; (b) under external electric field.

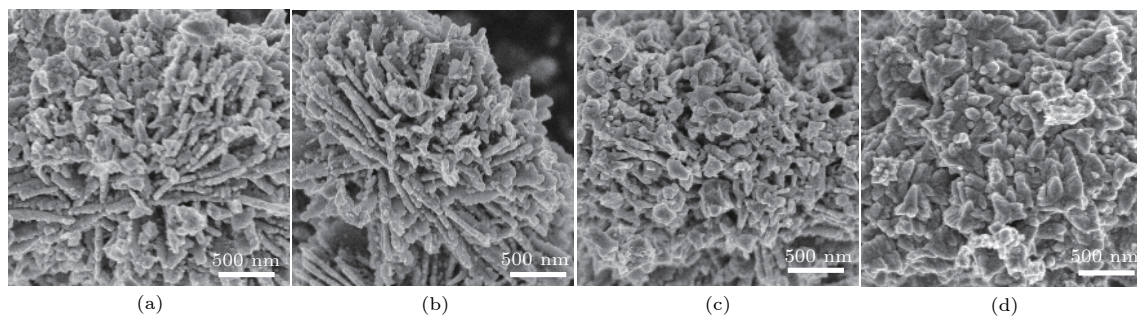


图 4 不同电场强度下合成纳米氧化锌的显微形貌 (a) 1 kV/cm; (b) 4 kV/cm; (c) 6 kV/cm; (d) 7 kV/cm

Fig. 4. Microphotographs of nano-ZnO synthesized under different electric field intensities: (a) 1 kV/cm; (b) 4 kV/cm; (c) 6 kV/cm; (d) 7 kV/cm.

3.2 氧化锌极化产物的拉曼光谱分析

ZnO 为纤锌矿结构, 属于 C_{6v}^4 空间群, 在其布里渊区中心 Γ 点的光学声子模为: $\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1(\text{TO}, \text{LO}) + 2B_1 + E_1(\text{TO}, \text{LO}) + 2E_2$, 其中 E_2 和 B_1 由各自的低频模式 (低) 和高频模式 (高) 组成, E_2 为具有拉曼活性的非极性模式, B_1 不具有拉曼活性, A_1 和 E_1 是极性模式, 分为横向 (TO) 和纵向 (LO) 光学模式, 同时具有红外和拉曼活性 [23]. 我们在前期的极化实验中发现, 随着外电场强度的增加, E_2 (高) 模式 (437 cm^{-1}) 的拉曼峰值呈先减小后增大的趋势 [22]. 在拓宽极化电场强度范围后, 我们又

发现了一个值得注意的现象. 图 5(a) 和图 5(b) 分别为在不同电场强度条件下所得多晶氧化锌粉末试片极化后的拉曼光谱. 可以看出, 所合成的纳米氧化锌产物在波数 $99, 438 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了两条尖锐的拉曼峰, 分别归属于布里渊区中心点 Γ 点的光学声子模 E_2^{low} 和 E_2^{high} . 仔细观察可以发现 3 个微弱的拉曼峰, 波数为 $203, 330, 586 \text{ cm}^{-1}$, 分别归属于二级声子模 $A_1(E_2)$, $A_1(E_2, E_1)$ 和 $E_1(\text{LO})$. 586 cm^{-1} 拉曼位移归因于氧化锌本征缺陷 (氧空位、锌间隙), 438 cm^{-1} 拉曼位移源于氧原子的晶格振动. 同时, 在高波数区间发现 $1050, 1156 \text{ cm}^{-1}$ 两个微弱的拉曼峰, 前者属于布里渊区 A, H 点的

$A_1(\text{TO}+\text{LO})$ 二级复合声子模, 后者为 Γ 点处的 $A_1(\text{LO})$ 声子模^[24]. 图 5(a) 显示, 随着极化电压的增加, 在所观测的波数范围内各个拉曼谱峰强度略有减小. 在低频范围, 330 cm^{-1} 峰强度几乎未变, 而 438 cm^{-1} 峰略有减小. 同时, 从图 5(b) 可以清楚地看到, 电场极化氧化锌试片的阳极面所测得的拉曼图谱显示, 随着外加直流电场强度的逐渐升高, $A_1(\text{TO}+\text{LO})$ 声子的拉曼频移 1050 cm^{-1} 的强度在场强 $\geq 2\text{ kV/cm}$ 后从原来微弱峰肩形态中凸现出来, 并随场强迅速提高. 这种情况的出现比较特殊, 在现有文献中氧化锌的拉曼位移 1050 cm^{-1} 均表现为很弱的低平肩峰, 没有发现如此尖锐的峰形和高强度. 对比图 5(a) 和图 5(b), 发现在阴极极化面并没有检测到这个峰的凸现和随极化电场强度的增强, 表明在直流电场极化过程中试片的阴阳极表面出现了不同寻常的晶格和晶体缺陷的变化. 在阳极面这个现象发生在场强 $\geq 1.5\text{ kV/cm}$, 而在 $< 1.5\text{ kV/cm}$ 的范围和阴极的情况一样. 仔细对实验过程检查发现, 在场强 $\geq 1.5\text{ kV/cm}$ 时, 极化电

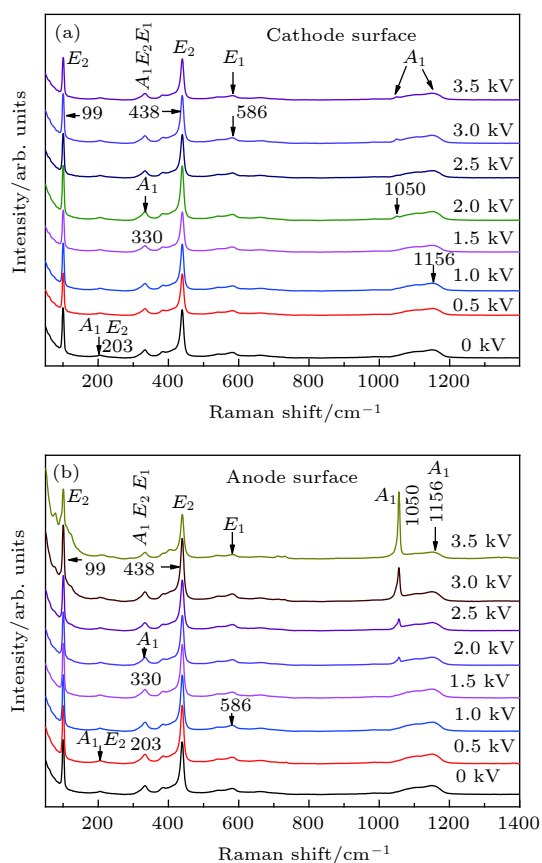


图 5 纳米氧化锌极化产物的拉曼光谱图 (a) 阴极面; (b) 阳极面

Fig. 5. Raman spectra of polarized nano-ZnO: (a) Cathode surface; (b) anode surface.

路有明显的漏电电流发生, 且随电场强度同步增大, 也就意味着电流的通过改变了晶格缺陷等微观组态.

图 6 给出了漏电电流和 1050 cm^{-1} 拉曼峰强与电场场强之间的关系曲线. 可以清楚地看到这 3 个变量之间的关系, 尤其是漏电电流与拉曼峰强之间相同的变化趋势, 表明了 1050 cm^{-1} 拉曼强度的增加完全依赖于通过试片的直流电流的大小. 有文献报道, 当直流电流垂直于 C 轴通过氧化锌薄膜时, 拉曼强度 $I_1 = 438\text{ cm}^{-1}$ 和 $I_2 = 578\text{ cm}^{-1}$ (本文 586 cm^{-1}) 的比值 I_1/I_2 与电场强度之间呈现良好的线性关系. 这种现象通常被归因于氧化锌的本征缺陷, 包括氧空位、锌间隙、锌空位、载流子等变化^[25]. 对于多晶半导体材料而言, 当电流通过时, 由于晶粒界面更容易捕获电荷, 在晶界处出现双肖脱基势垒, 并在晶界处形成局域电场. 这种电场的存在能够诱发非活性或者静默态的禁阻光学声子 $E_1(\text{LO})$ 的光散射, 也能加强活性光学声子 $A_1(\text{LO})$ 的散射^[26]. 可能由于测试样品的不同, 我们并没有观测到这两个拉曼谱峰强度的变化关系, 但是观测到一种相似的情形, 那就是拉曼峰强度 $I_1 = 438\text{ cm}^{-1}$ 和 $I_2 = 1050\text{ cm}^{-1}$ 的比值与极化电场的场强呈线性关系 (图 7). 由于 1050 cm^{-1} 属于二级光学声子 $A_1(\text{LO})$ 振动模, 一般处于非活跃状态或者静默状态. 因此, 当电流通过时建立了晶界双肖脱基势垒, 增强了 $A_1(\text{LO})$ 声子的振动从而使其拉曼频移增强.

为了进一步验证氧化锌试片极化产生的阴极面和阳极面拉曼散射谱差异, 进行了多晶粉末氧化锌试片的二次极化实验, 结果如图 8 所示. 可以清楚地看到, 在第一次极化后, 阴极面未出现 1050 cm^{-1}

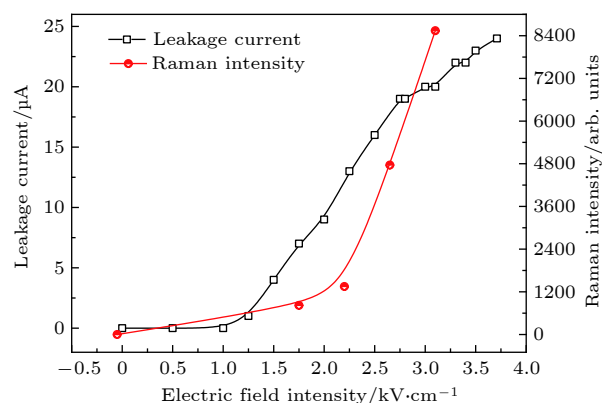


图 6 漏电电流及拉曼峰 1050 cm^{-1} 强度与电场强度之间的关系

Fig. 6. Relationship of leakage current, and 1050 cm^{-1} Raman intensity with electric intensity.

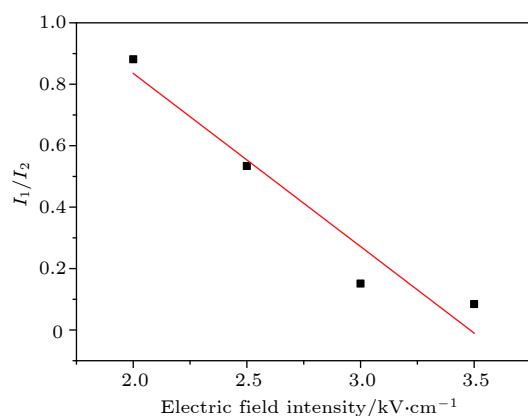


图7 拉曼峰 438 cm^{-1} 和 1050 cm^{-1} 的强度比 (I_1/I_2) 与电场强度的关系

Fig. 7. Relationship of strength ratio of Raman peak $I_1(438\text{ cm}^{-1})/I_2(1050\text{ cm}^{-1})$ with electric field intensity.

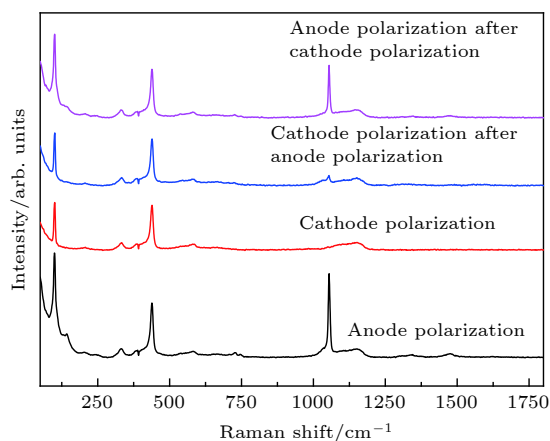


图8 二次反向极化后纳米氧化锌拉曼图谱的变化

Fig. 8. Changes of Raman spectra of nano-ZnO after secondary reverse polarization.

的显著增强, 阳极面出现了尖锐的 1050 cm^{-1} 峰. 当把第一次极化后的试片阴阳极面调转方向, 使阴极面处于阳极极化面一侧, 二次极化后发现, 原来出现增强 1050 cm^{-1} 峰的阳极面第二次置于阴极极化后, 该峰趋于消失, 而阴极面置于阳极后极化却出现了增强的 1050 cm^{-1} 峰. 氧化锌试片阳极面和阴极面拉曼光谱在 1050 cm^{-1} 处的显著差异可以从两方面给出解释, 首先, 由于氧空位、锌间隙带正电荷, 在直流电场中向阴极迁移, 但由于阴极面能够优先从电源得到带负电的自由电子, 也就使得阴极面局域内电荷能够及时趋于平衡, 可能形成电子和点缺陷的复合态, 不会因电荷捕获形成晶界处局域电场, 也就是不出现双肖脱基势垒. 同时, 锌空位带负电荷, 向着阳极移动, 在阳极一侧锌空位浓度显著升高, 使得阳极面局部区域内的氧化锌

纳米颗粒表面表现出明显的负电性, 显著增强了局域电场, 并出现双肖脱基势垒. 因此, 可以初步断定, 阳极面 1050 cm^{-1} 拉曼峰的锐化与氧化锌晶粒内的缺陷重新分布和双肖脱基势垒有关.

4 结 论

本文实验研究了氧化锌前驱物在直流电场条件下的结晶过程, 以及应用拉曼光谱分析了氧化锌极化产物的缺陷及分布. 结果表明: 1) 直流电场能够显著促进前驱物中氧化锌的形核, 并明显减缓其晶化过程; 2) 不同电场强度下, 氧化锌晶粒呈现显著不同的形貌; 3) 纳米氧化锌多晶粉末试片在直流电场中极化后, 试片阴极面和阳极面的拉曼光谱表现出明显的差异. 当电压超过一定数值后 (有漏电电流发生), 氧化锌在 1050 cm^{-1} 处的二级光学声子模 $A_1(\text{LO})$ 的强度显著提高. 拉曼强度 $I_1 = 438\text{ cm}^{-1}$ 和 $I_2 = 1050\text{ cm}^{-1}$ 的比值与极化电场的场强呈线性关系. 阳极面 1050 cm^{-1} 拉曼峰的锐化与氧化锌晶粒内的缺陷重新分布和双肖脱基势垒有关.

参考文献

- [1] Zhao L H, Gao Z Y, Zhang J, Lu L W, Zou D S 2018 *Appl. Phys. Express* **11** 115001
- [2] Singh B K, Tripathi S 2018 *J. Lumin.* **198** 427
- [3] Savarimuthu K, Sankararajan R, Govindaraj R, Narendhiran S 2018 *Nanoscale* **10** 16022
- [4] Sivakumar A, Murugesan B, Loganathan A, Sivakumar P 2017 *J. Taiwan Inst. Chem. E* **78** 462
- [5] Tang X Y, Gao H, Wu L L, Wen J, Pan S M, Liu X, Zhang X T 2015 *Chinese Phys. B* **24** 394
- [6] Wang S B, Wu Y C, Miao R, Zhang M W, Lu X X, Zhang B, Kinstler A, Ren Z Y, Guo Y B, Lu T F, Suib S L, Gao P X 2017 *Cryst. Eng. Comm.* **19** 5128
- [7] Sapkota G, Gryczynski K, McDougald R, Neogi A, Philipose U 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 2155
- [8] Omidvar A 2018 *Vacuum* **147** 126
- [9] Patterson S, Arora P, Price P, Dittmar J W, Das V K, Pink M, Stein B, Morgan D G, Losovyj Y, Koczur K M, Skrabalak S E, Bronstein L M 2017 *Langmuir* **33** 14709
- [10] Meng P F, Yang X, Hu J, He J L 2017 *Mater. Lett.* **209** 413
- [11] Li Y, Zhao F X, Lian X X 2016 *Mater. Sci-Poland* **34** 708
- [12] Wu W H, Tang S B, Gu J J, Cao X R 2015 *Rsc. Adv.* **5** 99153
- [13] Kou L Z, Zhang Y, Li C, Guo W L, Chen C F 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 2381
- [14] Jammula R K, Srikanth V V S S, Hazra B K, Srinath S 2016 *Mater. Design* **110** 311
- [15] Gorai P, Seebauer E G 2017 *Solid State Ionics* **301** 95
- [16] Xue F, Zhang L M, Feng X L, Hu G F, Fan F R, Wen X N,

- Zheng L, Wang Z L 2015 *Nano Res.* **8** 2390
- [17] Nakamura T, Nagata T, Hayakawa R, Yoshimura T, Oh S, Hiroshiba N, Chikyow T, Fujimura N, Wakayama Y 2017 *Jpn. J. Appl. Phys.* **56** 032501
- [18] Li C P, Dai W, Xu S, Li X W, Gao C Y, Chen X M, Yang B H 2015 *J. Electron Mater.* **44** 1095
- [19] Mikkelsen A, Wojciechowski J, Rajnak M, Kurimsky J, Khobaib K, Kertmen A, Rozynek Z 2017 *Materials* **10** 329
- [20] Li C, Vaynzof Y, Lakhwani G, Beirne G J, Wang J P, Greenham N C 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 144503
- [21] An Y H, Xiong B T, Xing Y, Shen J X, Li P G, Zhu Z Y, Tang W H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 073103 (in Chinese) [安跃华, 熊必涛, 邢云, 申婧翔, 李培刚, 朱志艳, 唐为华 2013 物理学报 **62** 073103]
- [22] Li Y, Li J, Chen L L, Lian X X, Zhu J W 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 140701 (in Chinese) [李颢, 李娇, 陈丽丽, 连晓雪, 朱俊武 2018 物理学报 **67** 140701]
- [23] Hansen M, Truong J, Xie T, Hahn J I 2017 *Nanoscale* **9** 8470
- [24] Cusco R, Alarcon-Llado E, Ibanez J, Artus L, Jimenez J, Wang B G, Callahan M J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 5202
- [25] Lorite I, Diaz-Carrasco P, Gabas M, Fernandez J F, Costa-Kramer J L 2013 *Mater. Lett.* **109** 167
- [26] Du G T, Ma Y, Zhang Y T, Yang T P 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 946

Crystallization characteristics of zinc oxide under electric field and Raman spectrum analysis of polarized products^{*}

Li Yan^{1)†} Zhang Lin-Bin¹⁾ Li Jiao¹⁾ Lian Xiao-Xue¹⁾ Zhu Jun-Wu²⁾

1) (*College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China*)

2) (*Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry Education,*

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 5 November 2018; revised manuscript received 22 January 2019)

Abstract

It is of great theoretical and practical significance to study the regulation of the structure, morphology and properties of nanomaterials by using high voltage electric field in the field of functional materials. Here, ZnO nanocrystalline powders are synthesized under the condition of high voltage electric field. The effect of electric field on the structure, point defect and Raman spectrum of ZnO is studied. The structure, Raman shift and defect distribution of the product are characterized by (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Raman spectroscopy (Raman spectroscopy). The results show that the complete crystallization time and temperature of zinc oxide under high voltage electric field are longer and higher than those without electric field. The direct current electric field can significantly promote the nucleation of zinc oxide in the precursor and reduce the rate of crystallization. The morphologies of ZnO obtained under different electric field intensities are obviously different. At a lower electric field intensity, ZnO presents lamellar or stripy morphology that is formed by many 50 nm-diameter nanoparticles. At a higher electric field intensity, ZnO exhibits short conical particles. It can be inferred that the high voltage electric field inhibits the growth of zinc oxide along the *c* axis (the strongest polar direction). The Raman spectra of the cathode surface and the anode surface showing obvious difference after the nano-ZnO powder has been polarized in the DC electric field. The intensity of the second-order optical phonon mode $A_1(\text{LO})$ on the anode surface at 1050 cm^{-1} increases significantly under the condition of obvious leakage current, and the ratio (I_1/I_2) of Raman intensity ($I_1 = 438\text{ cm}^{-1}$ and $I_2 = 1050\text{ cm}^{-1}$) is linearly related to the field strength of the polarized electric field. When the positive and negative sides of the sample disc turn over, the 1050 cm^{-1} peak increases on the anode surface and tends to disappear on cathode surface. The zinc vacancies with negative charge move toward the anode and the concentration of zinc vacancies on one side of the anode increases significantly, which makes the surface of zinc oxide nanoparticles in the local area of the anode surface exhibit obvious negative electric properties, and increases the local electric field significantly to form a double Schottky barrier. The Raman shift of 1050 cm^{-1} belongs to the second order optical phonon $A_1(\text{LO})$ vibrational mode, which is usually in inactive or silent state. When the current passes through, the grain boundary double Schottky barrier is established, which enhances the vibration of the $A_1(\text{LO})$ phonon and increases its Raman frequency shift. It can be concluded that the enhancement of the 1050 cm^{-1} Raman peak on the anode surface is related to the redistribution of defects in ZnO grains and the double Schottky barrier.

Keywords: external electric field, nano zinc oxide, Raman spectra, crystallization, defect

PACS: 07.07.Df, 81.07.Wx, 78.30.-j

DOI: 10.7498/aps.68.20181961

^{*} Project supported by Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry Education, China (Grant No. 30916014103).

[†] Corresponding author. E-mail: liyan01898@163.com