

醋酸锌热解温度对 ZnO 纳米棒的结构及光学性质的影响*

陈先梅 郜小勇[†] 张飒 刘红涛

(郑州大学物理工程学院, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2012年9月1日收到; 2012年9月21日收到修改稿)

采用水热法在普通载玻片上热解醋酸锌生成的 ZnO 种子层上制备 ZnO 纳米棒, 采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、分光光度计等测试手段详细研究了醋酸锌热解温度对 ZnO 纳米棒的结构和光学性质的影响. 结果表明: 纳米棒的结晶质量、端面尺寸、宏观应力和透射率与醋酸锌热解温度有密切关系. 随着热解温度的增加, ZnO 纳米棒具有的 *c* 轴择优取向性先增强后减弱, 拉应力先减小后增大, 可见光区的平均透射率先增大后减小. 热解温度为 350 °C 时, ZnO 纳米棒 *c* 轴择优取向性最强, 拉应力最小, 平均透射率最大. 端面尺寸诱导的表面散射是影响 ZnO 纳米棒可见光区平均透射率的主要机制.

关键词: 醋酸锌, 水热法, ZnO 纳米棒

PACS: 91.60.Ed, 91.60.MK, 68.35.bj

DOI: 10.7498/aps.62.049102

1 引言

ZnO 是一种直接、宽带隙半导体, 其带隙为 3.6 eV, 激子束缚能为 60 meV. 由于具有优异的光学和电学性能, 在紫外发光二极管、蓝光、蓝绿光等多种发光器件、太阳能电池、压电换能器、表面声波器件、气敏传感器、显示屏和照明等方面具有重要的应用前景^[1-4]. ZnO 的制备方法很多, 如磁控溅射法^[5-7]、溶胶凝胶法^[8]、化学气相沉积法^[9]等, 但都存在制备成本高、工艺复杂和杂质选择的自由度不高等缺点. 在醋酸锌热分解法制备的 ZnO 种子层上用水热法生长 ZnO 纳米棒具有原料易得、成本较低、工艺简单、易控制、杂质选择的自由度高等优点, 成为理想的制备方法. 水热法制备 ZnO 纳米棒的结晶性能, 如 *c* 轴择优取向性、宏观应力、端面尺寸等, 与 ZnO 种子层的生长条件及后处理有密切关系. 尽管采用水热法在固定的醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层生长纯

ZnO 纳米棒已经有文献报道^[10], 但醋酸锌热解温度对 ZnO 纳米棒的生长及结构、光学性质的影响还未见报道. 本工作首先在不同醋酸锌热解温度下, 在普通载玻片上制备 ZnO 种子层, 再采用水热法在 ZnO 种子层上制备纯 ZnO 纳米棒, 深入研究热解温度对 ZnO 纳米棒结构和光学性质的影响.

2 实验

首先将普通载玻片依次置于丙酮、无水乙醇和去离子水中进行超声清洗, 目的是除去载玻片表面的油污和其他可溶的有机物, 避免载玻片衬底对薄膜质量造成不利影响. 由于直接用水热法在载玻片上生长 ZnO 薄膜比较困难, 为了提高附着性, 先热解醋酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在清洁载玻片上制备 ZnO 种子层. 将载玻片在 0.02 mol/L 的醋酸锌的乙醇溶液中浸泡 10 s 左右, 取出后用吹风机吹干, 如此反复 8 次, 然后将载玻片在大气环境中分别在 50 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C 加热 20 min, 使

* 国家自然科学基金(批准号: 60807001)、河南省教育厅自然科学研究计划(批准号: 2010A140017)和河南省高等学校青年骨干教师资助计划(批准号: 2011GGJS-008)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xygao@zzu.edu.cn

醋酸锌热解为 ZnO.

然后, 采用水热法在醋酸锌热解的 ZnO 种子层上生长 ZnO 纳米棒. 分别量取配好的浓度均为 0.025 mol/L 的硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶液和六次甲基四胺 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) 溶液各 20 mL, 加入每个高压反应釜中. 然后将具有 ZnO 种子层的载玻片竖直放入高压反应釜中, 在 95°C 的条件下反应 6 h 后取出. 用去离子水反复冲洗载玻片以清除表面的吸附离子, 然后将载玻片置于干燥箱中在 60°C 环境中干燥 24 h^[11].

样品的微结构分别采用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips PANalytical X'pert) 和 JSM-6060 型冷场发射扫描电子显微镜进行表征. 样品在可见光区的光学性质采用 UV-3150 型分光光度计测量.

3 结果及讨论

图 1 为在不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的表面形貌图. 图 2 为根据图 1 获得的 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸谱. 从图 1 和图 2 可以看出, 随着热解温度的升高, ZnO 纳米棒的平均端面尺寸增加, *c* 轴择优取向增强. Zhao 等^[12] 研究发现, 醋酸锌热解的产物

粒子形态与热解程度密切相关. 只有当热解程度高于 90% 以上才能获得形态规则、粒度均匀的产物粒子, 并且 ZnO 纳米棒的生长与 ZnO 种子层形态有密切的关系. 由图 2 可知, 当热解温度为 350°C 时, 平均端面尺寸达到最大, 这可归结于醋酸锌在此温度下完全热解为 ZnO. 这与文献 [12] 报道的在 370°C 时醋酸锌完全热解为 ZnO 的结果基本相符. 随着热解温度的继续增加, 平均端面尺寸开始减小.

图 3 为不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的 XRD 谱. 从图 3 中可以看出, 所有样品均呈现出 ZnO (002), (100), (101), (102), (103), (004) 特征衍射峰的六方多晶结构, 并且均呈现明显的 (002) *c* 轴择优取向. 热解温度为 350°C 时, ZnO (002) 衍射峰强度最大, 这显示 ZnO 纳米棒结晶度达到最大. 这归结于在此温度时, 由于醋酸锌完全热解为 ZnO, 使 ZnO 种子层质量最好. 好的 ZnO 种子层会使纳米棒中氧空位和锌填隙原子缺陷减少, 从而诱导了高质量的 ZnO 纳米棒, 随着热解温度的继续增大, ZnO 纳米棒的择优取向明显减弱. 此结果与图 1 和图 2 的结果基本一致. 应用双轴应力模型, ZnO 纳米棒的应力可表示为^[13]

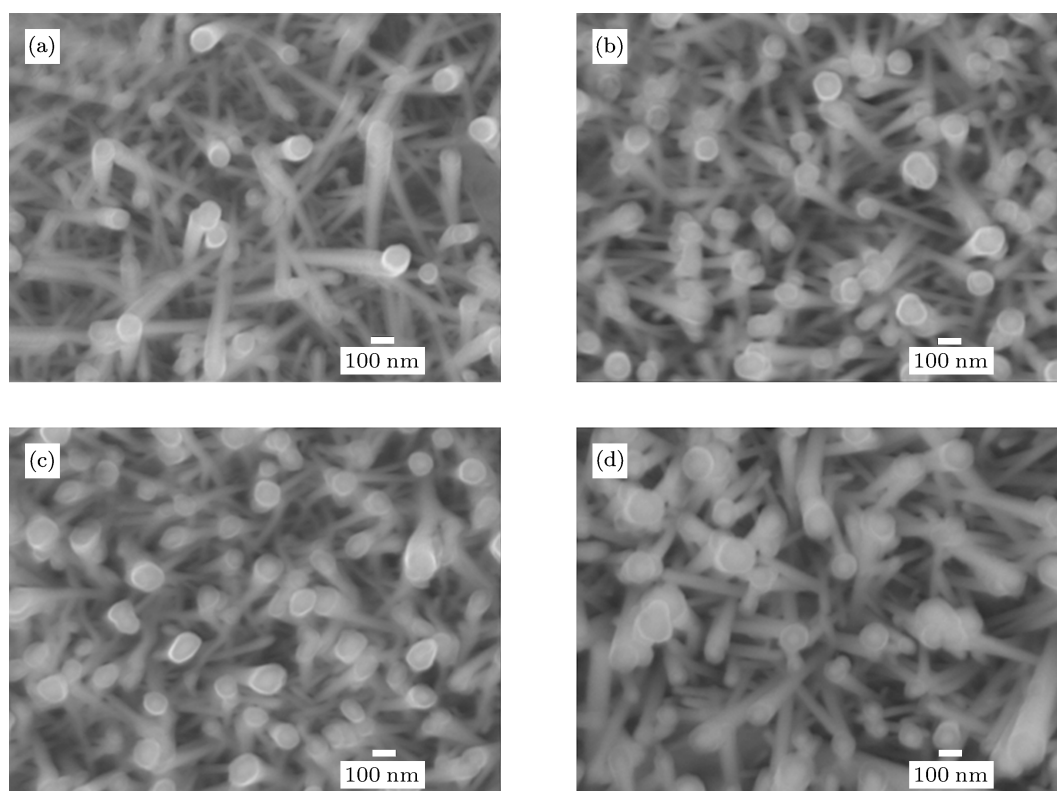


图 1 不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的表面形貌图 (a) 50°C; (b) 250°C; (c) 350°C; (d) 450°C

$$\sigma = \frac{2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})}{2C_{13}}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{C_{\text{film}} - C_{\text{bulk}}}{C_{\text{bulk}}}, \quad (2)$$

$$C = 2d_{(002)}, \quad (3)$$

其中 ε 为薄膜沿 c 轴的应变, C_{film} 和 C_{bulk} 分别为 ZnO 薄膜和本征 ZnO 薄膜沿 c 轴的晶格常数, C_{ij} 为单晶 ZnO 的弹性模量^[14]: $C_{11} = 208.8$ GPa, $C_{12} = 119.7$ GPa, $C_{13} = 104.2$ GPa, $C_{33} = 213.8$ GPa. 图 4 为 ZnO 纳米棒 (002) 衍射峰的 2θ 和根据 (1)—(3) 式算出的宏观应力 σ 随热解温度的变化曲线. 随着热解温度的增加, ZnO 纳米棒 (002) 衍射峰的 2θ 减小, 可能是由于在生长过程中残余应变松弛^[15], 拉应力减小. 当热解温度为 350°C 时, 2θ 和拉应力达到最小值, 当温度继续增加时, 拉应力又开始略有增加.

图 5 为在不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的透射谱, 图 6 为

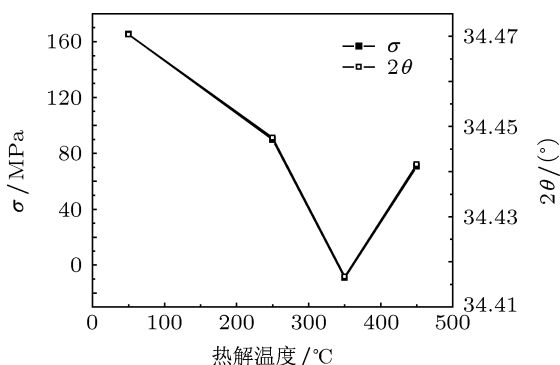


图 4 在不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒 (002) 衍射峰 2θ 和宏观应力

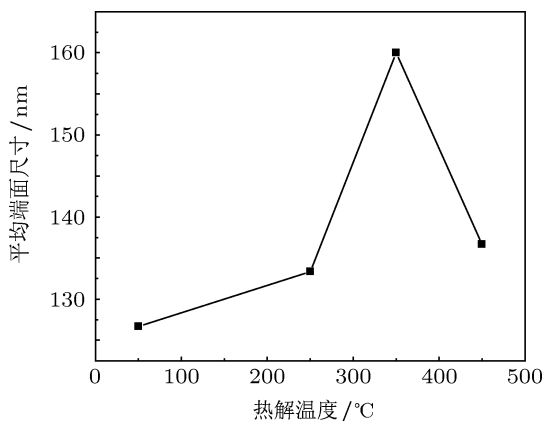


图 2 在不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的平均端面尺寸

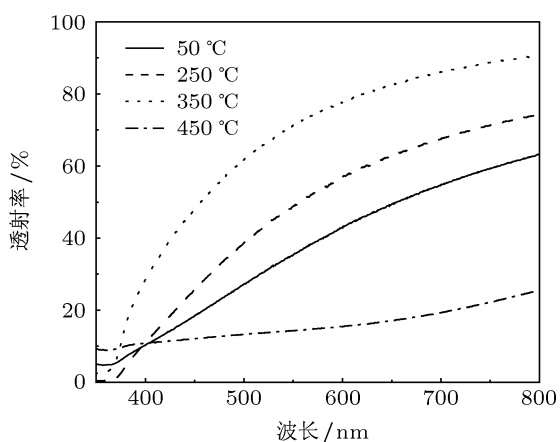


图 5 在不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的透射谱

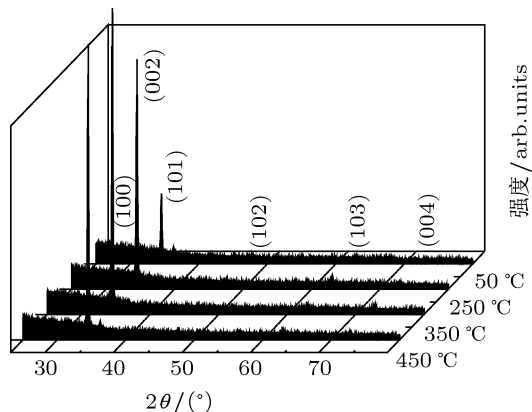


图 3 在不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒的 XRD 谱

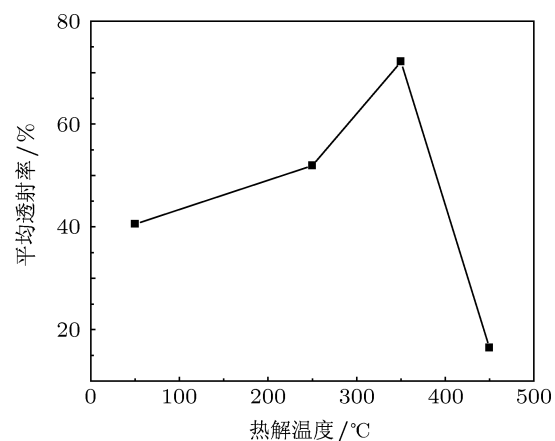


图 6 在不同醋酸锌热解温度条件下制备的 ZnO 种子层上生长的 ZnO 纳米棒在可见光区的平均透射率

计算的 ZnO 纳米棒在可见光波段的平均透射率. 从图 5 和图 6 可以看出, 相对于磁控溅射的 ZnO 薄膜, 水热法生长的 ZnO 纳米棒在可见光区的透射率和平均透射率偏低, 这主要归结于醋酸锌热解法制备的 ZnO 种子层和用水热法生长的 ZnO 纳米棒的

结晶质量较差. 随着热解温度的增加, 平均透射率先增大后减小, 当热解温度为 350 °C 时, 平均透射率达到最大. 与图 2 比较可以看出, 平均透射率随热解温度的变化与纳米棒端面尺寸变化趋势相同. 这显示平均透射率的变化可能主要归结于端面尺寸导致的表面散射.

4 结论

本文用两步法在不同醋酸锌热解温度下生长了 ZnO 纳米棒, 研究了热分解温度对 ZnO 纳米棒

微结构和光学性质的影响, 并得到如下主要结果: 1) ZnO 纳米棒均具有 c 轴择优取向, 随着热解温度的增加, ZnO 纳米棒的 c 轴择优取向性先增强后减弱, 热解温度为 350 °C 时, ZnO 纳米棒 c 轴择优取向最强, 拉应力最小; 2) 随着热解温度的增加, ZnO 纳米棒可见光区的平均透射率先增大后减小, 当热解温度为 350 °C 时, 平均透射率达到最大值. ZnO 纳米棒的平均透射率的变化主要归结于热解温度对纳米棒的端面尺寸的影响, 而端面尺寸诱导的表面散射是影响 ZnO 纳米棒可见光区平均透射率的主要机制.

-
- [1] Wang Y, Xu X L, Xie W Y, Wang Z B, Lü L, Zhao Y L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2582 (in Chinese) [王焯, 许小亮, 谢炜宇, 汪壮兵, 吕柳, 赵亚丽 2008 物理学报 **57** 2582]
- [2] Huang J Z, Li S S, Feng X P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5839 (in Chinese) [黄金昭, 李世帅, 冯秀鹏 2010 物理学报 **59** 5839]
- [3] Wang J W, Bian J M, Sun J C, Liang H W, Zhao J Z, Du G T 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5212 (in Chinese) [王经纬, 边继明, 孙景昌, 梁红伟, 赵润泽, 杜国同 2008 物理学报 **57** 5212]
- [4] Zhou S Q, Yang L M, Liu W W, Zhao K, Zhou Y L, Zhou Q L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 087204
- [5] Li H Q, Ning Z Y, Cheng S H, Jiang M F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 867 (in Chinese) [李火全, 宁兆元, 程珊华, 江美福 2004 物理学报 **53** 867]
- [6] Chen C, Ji Y, Gao X Y, Zhao M K, Ma J M, Zhang Z Y, Lu J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 036104 (in Chinese) [陈超, 冀勇, 郜小勇, 赵孟珂, 马姣民, 张增院, 卢景霄 2012 物理学报 **61** 036104]
- [7] Hong R J, Jiang X, Heide G, Szyszka B, Sittinger V, Werner A 2003 *J. Cryst. Growth* **249** 461
- [8] Han P Z, Zhao J L, Xu Z, Kong C, Wang D W, Yan Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 616 (in Chinese) [阚鹏志, 赵谡玲, 徐征, 孔超, 王大伟, 闫悦 2010 物理学报 **59** 616]
- [9] Liu C H, Liu B C, Fu Z X 2008 *Chin. Phys. B* **17** 2292
- [10] Ueno N, Maruo T, Nishiyama N, Egashira Y, Ueyama K 2010 *Mater. Lett.* **64** 513
- [11] Chen X M, Ji Y, Gao X Y, Zhao X W 2012 *Chin. Phys. B* **21**
- [12] Zhao X Y, Zheng B C, Li C Z, Hu L M, Gu H C 1996 *J. Inorg. Mater.* **11** 611 (in Chinese) [赵新宇, 郑柏存, 李春忠, 胡黎明, 古宏晨 1996 无机材料学报 **11** 611]
- [13] Segmuller A, Murakami M, Rosenberg R 1988 *Analytical Techniques for Thin Films* (Boston: Academic Press) p143
- [14] Cebulla R, Wendi R, Ellmer K 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 1087
- [15] Oh B Y, Jeong M C, Kim D S, Lee W, Myoung J M 2005 *J. Cryst. Growth* **281** 475

Influence of thermal decomposition temperature of zinc acetate on the structural and the optical properties of ZnO nanorods*

Chen Xian-Mei Gao Xiao-Yong[†] Zhang Sa Liu Hong-Tao

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education of China, School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 1 September 2012; revised manuscript received 21 September 2012)

Abstract

ZnO nanorods are fabricated by hydrothermal method on glass substrates that are covered with a ZnO seed layer by the thermal decomposition of zinc acetate. The influences of the thermal decomposition temperature on the structural and the optical properties of the obtained ZnO nanorods are carefully studied by using X-ray diffractometry, scanning electron microscopy and spectrophotometry. It is found that the crystalline quality, head-face dimension, macro stress, and transmissivity are found to be dependent on the thermal decomposition temperature. The $\langle 002 \rangle$ c -axis-preferred orientation of the obtained ZnO nanorod is first enhanced and then weakened; the macro tensile stress first decreases and then increases; the average transmissivity first increases and then decreases as thermal decomposition temperature increases. When the thermal decomposition temperature reaches 350 °C, the c -axis preferred orientation is strongest; the tensile stress is smallest; the average transmissivity in the visible region is maximal for the obtained ZnO nanorod. The surface scattering induced by the head-face dimension is the key mechanism of the average transmissivity of the obtained ZnO nanorod in the visible region.

Keywords: zinc acetate, hydrothermal method, ZnO nanorods

PACS: 91.60.Ed, 91.60.MK, 68.35.bj

DOI: 10.7498/aps.62.049102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60807001), the Natural Science Project of Henan Educational Committee, China (Grant No. 2010A140017), and the Foundation for Young Key Teachers from University of Henan Province, China (Grant No. 2011GGJS-008).

[†] Corresponding author. E-mail: xygao@zzu.edu.cn