

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 BiOCl 荧光粉

Color-tunableness of $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped 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>

Eu^{3+} 掺杂 CaMoO_4 微米荧光粉发光性质的研究

Luminescence properties of Eu^{3+} doped 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>

ISSN 1000-3290

物理学报

Acta Physica Sinica

2015年 第64卷 第20期

[Http://wulixb.iphy.ac.cn](http://wulixb.iphy.ac.cn)

中国物理学会
中国科学院物理研究所
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

物 理 学 报

第 64 卷 第 20 期 2015 年 10 月

目 次

专题: 硅基光电子物理和器件

- 204208 硅基光源的研究进展 沈浩 李东升 杨德仁
204209 硅基 III-V 族量子点激光器的发展现状和前景 王霆 张建军 Huiyun Liu
206102 Si 基 IV 族异质结构发光器件的研究进展 何超 张旭 刘智 成步文
207803 半导体材料基因组计划: 硅基发光材料 骆军委 李树深
208501 高迁移率 Ge 沟道器件研究进展 ... 安霞 黄如 李志强 云全新 林猛 郭岳 刘朋强 黎明 张兴

总论

- 200501 基于自规避随机游走的节点排序算法 段杰明 尚明生 蔡世民 张玉霞
200502 基于 Hilbert 变换及间歇混沌的水声微弱信号检测方法研究 陈志光 李亚安 陈晓
200503 三稳系统的动态响应及随机共振 赖志慧 冷永刚
200504 三自由度含间隙碰撞振动系统 Neimark-Sacker 分岔的反控制 ... 伍新 文桂林 徐慧东 何莉萍
200505 周期受击陀螺系统随时间演化波函数的多重分形 周洁 杨双波
200506 基于改进教学优化算法的 Hermite 正交基神经网络混沌时间序列预测
..... 李瑞国 张宏立 范文慧 王雅
200507 语音信号序列的 Volterra 预测模型 张玉梅 胡小俊 吴晓军 白树林 路纲
200508 基于参数切换算法的混沌系统吸引子近似及其电路设计 罗少轩 何博侠 乔爱民 王艳春
200701 基于探针光调制的皮秒分辨 X-ray 探测方法与实验
..... 王博 白永林 曹伟伟 徐鹏 刘百玉 缙永胜 朱炳利 候洵

原子和分子物理学

- 203101 N_2H_4 在 NiFe(111) 合金表面吸附稳定性和电子结构的第一性原理研究 ... 贺艳斌 贾建峰 武海顺
203301 用差分收敛法研究 NaLi 分子部分电子态的完全振动能谱
..... 郑小丰 樊群超 孙卫国 范志祥 张焱 付佳 李博

电磁学、光学、声学、传热学、经典力学和流体动力学

- 204101 基于时间反演电磁波的稀疏阵列单频信号空间功率合成 陈秋菊 姜秋喜 曾芳玲 宋长宝
204201 离轴径向偏振光束及其传输特性 陈顺意 丁攀峰 蒲继雄
204202 基于物理总能量目标函数的稀疏重建模型 马鸽 胡跃明 高红霞 李致富 郭琪伟

- 204203 基于椭圆偏振光注入垂直腔表面发射激光器的正交偏振模式单周期振荡产生两路光子微波 周娅 吴正茂 樊利 孙波 何洋 夏光琼
- 204204 Nd:YAG陶瓷与单晶 ${}^4F_{3/2}-{}^4I_{13/2}$ 跃迁的弱谱线多波长激光性能对比 林悠优 李江涛 朱海永 廖小青 段延敏 章健 唐定远
- 204205 超长腔碳纳米管锁模多波长掺镜光纤激光器 王玉宝 齐晓辉 沈阳 姚繁蕾 徐志敬 潘玉寨
- 204206 部分相干环状偏心光束通过海洋湍流的传输特性 杨婷 季小玲 李晓庆
- 204207 基于少模光纤的全光纤熔融模式选择耦合器的设计及实验研究 肖亚玲 刘艳格 王志 刘晓颀 罗明明
- 204301 两种气泡混合的声空化 苗博雅 安宇
- 204401 矩形肋片热沉焓耗散率最小与最大热阻最小构形优化的比较研究 杨爱波 陈林根 谢志辉 孙丰瑞

气体、等离子体和放电物理

- 205201 Al K壳层等离子体辐射谱模型的比对 吴坚 李兴文 李沫 杨泽锋 史宗谦 贾申利 邱爱慈
- 205202 激光驱动准等熵压缩透明窗口LiF的透明性 张志宇 赵阳 薛全喜 王峰 杨家敏
- 205203 等离子体对含硼两相流扩散燃烧特性的影响 张鹏 洪延姬 丁小雨 沈双晏 冯喜平
- 205204 偏振对飞秒激光辐照LiF晶体的影响 王承伟 赵全忠 张扬 王关德 钱静 鲍宗杰 李阳博 柏锋 范文中
- 205205 激波风洞设施中的等离子体包覆目标电磁散射实验研究 ... 金铭 韦笑 吴洋 张羽淮 余西龙
- 205206 氮气开关流柱形成过程的理论研究 周前红 董志伟 简贵胃 周海京

凝聚物质:结构、力学和热学性质

- 206101 应用激光蚀刻不同微织构表面的润湿性 熊其玉 董磊 焦云龙 刘小君 刘焜
- 206201 横向各向同性固体材料中含定向非均匀体的有效弹性模量 许松 唐晓明 苏远大

凝聚物质:电子结构、电学、磁学和光学性质

- 207101 Ti掺杂NbSe₂电子结构的第一性原理研究 徐晶 梁家青 李红萍 李长生 刘孝娟 孟健
- 207102 Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃弹性和热学性质的第一性原理研究 邵栋元 惠群 李孝 陈晶晶 李春梅 程南璞
- 207103 强自旋轨道耦合化合物Sr_{2-x}La_xIrO₄的掺杂和拉曼谱学 刘胜利 厉建崢 程杰 王海云 李永涛 张红光 李兴鳌
- 207301 金纳米棒复合体的消光特性 黄运欢 李璞
- 207302 Ti/HfO₂/Pt阻变存储单元中的氧空位聚簇分布 蒋然 杜翔浩 韩祖银 孙维登
- 207303 镧掺杂BaSnO₃薄膜的电学和光学特性 费潇 罗炳成 金克新 陈长乐
- 207304 两端线型双量子点分子Aharonov-Bohm干涉仪电输运 白继元 贺泽龙 李立 韩桂华 张彬林 姜平晖 樊玉环

- 207801 基于柱弥散光源体内辐照的前列腺扫描光声成像仿体实验 彭东青 谢文明 吴淑莲 唐嘉铭 李志芳 李晖
- 207802 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
- 207804 用正电子湮没研究纳米碲化铋的缺陷及其对热导率的影响 贺慧芳 陈志权
- 207901 金属规则表面形貌影响二次电子产额的解析模型 ... 张娜 曹猛 崔万照 胡天存 王瑞 李韵
- 207902 双面次级电子倍增效应向单面次级电子倍增效应发展规律的研究 张雪 王勇 徐强

物理学交叉学科及有关科学技术领域

- 208101 应力预释放对单晶硅片的压痕位错滑移的影响 赵泽钢 田达晰 赵剑 梁兴勃 马向阳 杨德仁
- 208102 直拉法晶体生长过程非稳态流体热流耦合 黄伟超 刘丁 焦尚彬 张妮
- 208701 脂肪颗粒在颈动脉中的运动及其对血液动力学的影响 许松林 朱东
- 208801 PTCBI作为阴极修饰层对Rubrene/C₇₀器件性能的影响 涂程威 田金鹏 吴明晓 刘彭义
- 208901 花簇分形无标度网络中节点影响力的区分度 舒盼盼 王伟 唐明 尚明生

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^[1-3]. 例如 Feng 等^[4] 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^[5] 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 Cu₂O/ZnO 异质结太阳能电池的性能; Chien 等^[6] 利用 ZnO 纳米棒制备了臭氧传感器以及 Shao 等^[7] 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)^[8]、脉冲激光沉积法 (PLD)^[9] 和化学气相沉积法 (CVD)^[10] 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^[11]. 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^[12] 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^[10] 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^[13] 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^[13]、绝缘体^[14,15], 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^[16-19]. 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^[17] 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; Dugaiczuk 等^[16] 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N₂ (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 O₂ (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^[20].

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 ± 2.0 , 9.2 ± 1.0 , 4.9 ± 0.3 , 3.2 ± 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.

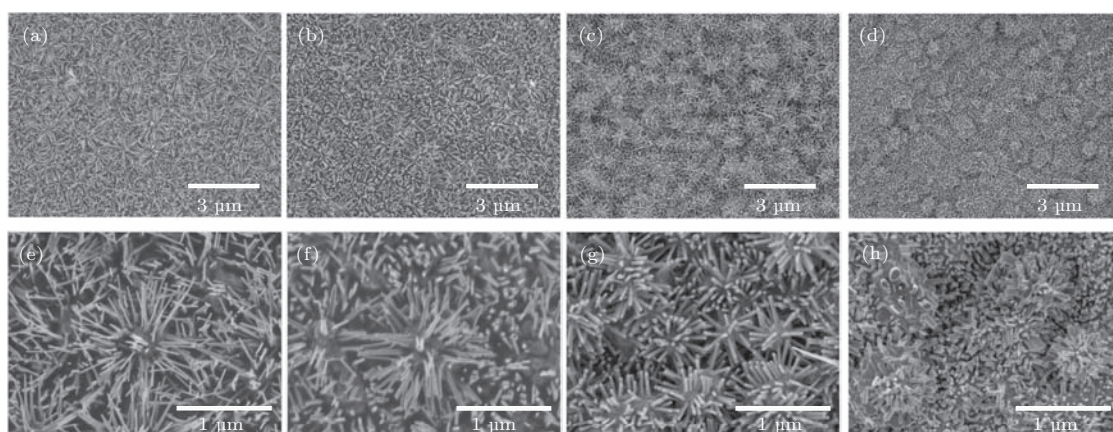


图2 不同的氧气和氩气流量比例制备出的 ZnO 纳米花的 SEM 图 (a), (e) 1 : 150; (b), (f) 1 : 200; (c), (g) 1 : 250; (d), (h) 1 : 400

Fig. 2. SEM images of ZnO nanoflowers with different O₂/Ar ratio flow: (a), (e) 1 : 150; (b), (f) 1 : 200; (c), (g) 1 : 250; (d), (h) 1 : 400.

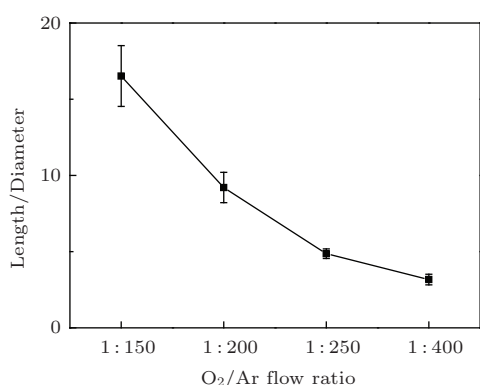


图3 不同的氧气和氩气流量比例制备出的 ZnO 纳米棒对应的长径比

Fig. 3. Length/Diameter ratio of the ZnO nanorod versus O₂/Ar flow ratio.

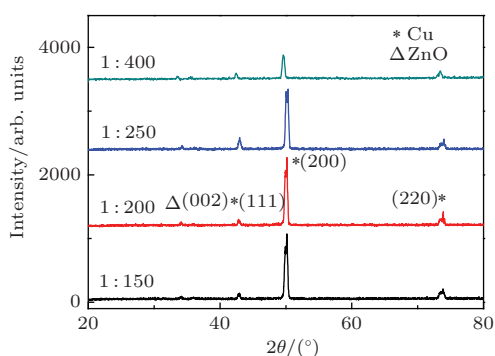


图4 (网刊彩色) 不同的氧气和氩气流量比例制备出的 ZnO 纳米花的 XRD 图

Fig. 4. (color online) XRD patterns of the ZnO nanoflowers grown at different O₂/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_O)、锌填隙 (Zn_i) 和锌替氧 (Zn_O) 等施主能级以及锌空位 (V_{Zn})、氧填隙 (O_i) 和氧替锌 (O_{Zn}) 等受主能级, 由于 O_i , Zn_O 和 O_{Zn} 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_{Zn} 的跃迁, c 类发光为电子从 Zn_i 到 V_{Zn} 的跃迁, 这两种跃迁均与 V_{Zn} 相关; d 类发光是中性态氧空位 (V_O^*) 到价带的跃迁, e 类发光则是导带到正二价氧空位 (V_O^{++}) 的跃迁, 这两类的发光机理均与 V_O 相关 [21-26]。

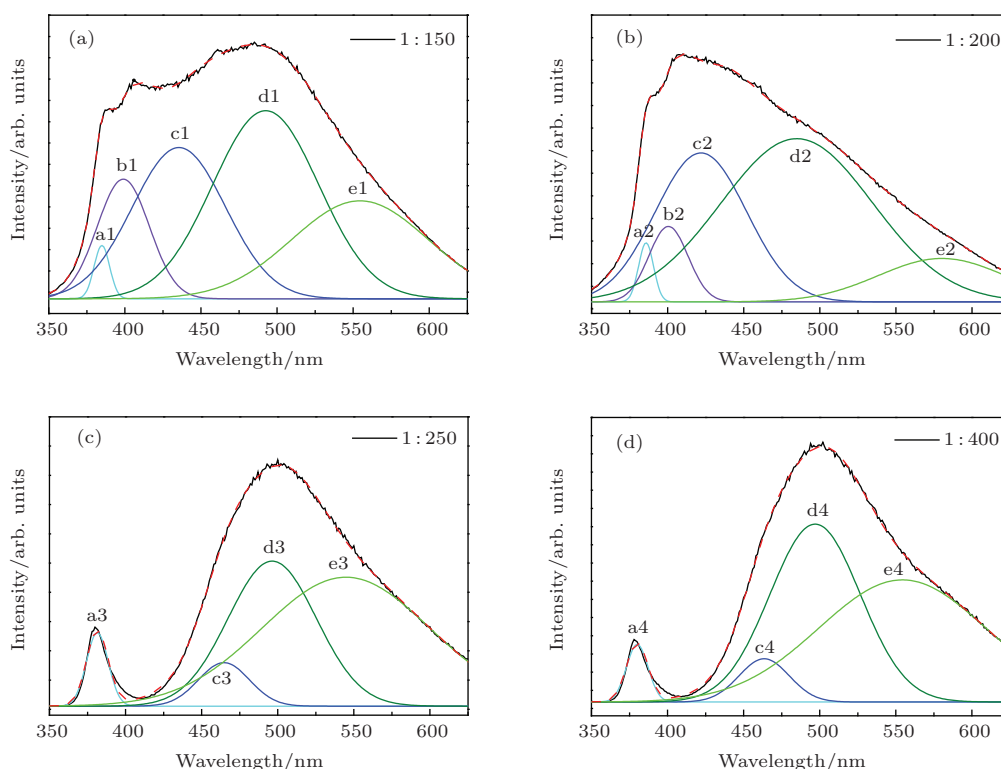


图5 (网刊彩色) (a)–(d) 分别为氧气和氩气流量比例为 1 : 150, 1 : 200, 1 : 250 和 1 : 400 时所制备的 ZnO 纳米花的室温光致发光谱

Fig. 5. (color online) (a)–(d) the room-temperature PL spectra of ZnO nanoflowers with the O₂/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_{Zn} 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_{Zn} 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_{Zn} 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_O 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_O 越来越多.

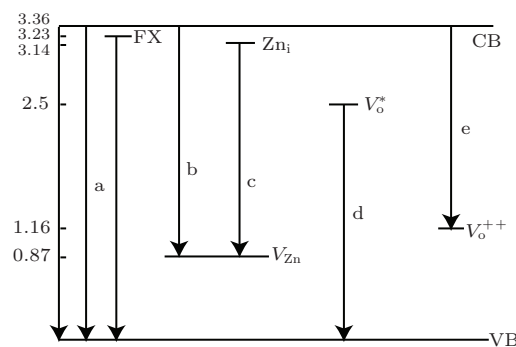


图6 ZnO 缺陷能级图

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_{Zn} 相关的缺陷发光峰在减弱而与 V_O 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 _{Zn} related/nm		V _O 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 _{Zn}	Zn _i →V _{Zn}	V _O *→VB	CB→V _O ⁺⁺	

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.

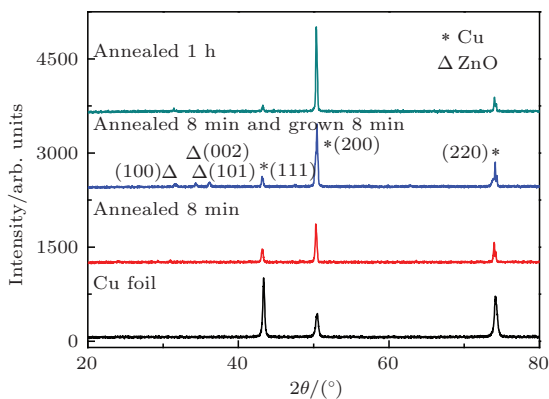


图 7 (网刊彩色) 铜箔在 600 °C 时不同退火时间的 XRD 图

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.

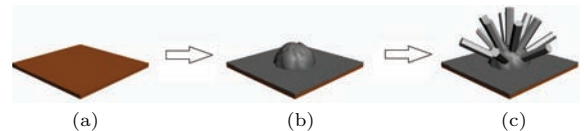


图 8 (网刊彩色) 在铜箔上制备出 ZnO 纳米花结构的生长模型

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_{Zn} 相关的缺陷发光峰在减弱, 与 V_O 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] Dugaiczuk 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 SiO₂, 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

ACTA PHYSICA SINICA
Vol. 64, No. 20, October 2015

CONTENTS

SPECIAL ISSUE—Physics and devices of silicon photonics

- 204208 **Research progress of silicon light source**
Shen Hao Li Dong-Sheng Yang De-Ren
- 204209 **Quantum dot lasers on silicon substrate for silicon photonic integration and their prospect**
Wang Ting Zhang Jian-Jun Huiyun Liu
- 206102 **Recent progress in Ge and GeSn light emission on Si**
He Chao Zhang Xu Liu Zhi Cheng Bu-Wen
- 207803 **Semiconductor Materials Genome Initiative: silicon-based light emission material**
Luo Jun-Wei Li Shu-Shen
- 208501 **Research progress of high mobility germanium based metal oxide semiconductor devices**
An Xia Huang Ru Li Zhi-Qiang Yun Quan-Xin Lin Meng Guo Yue Liu Peng-Qiang Li Ming Zhang Xing

GENERAL

- 200501 **A ranking method based on self-avoiding random walk in complex networks**
Duan Jie-Ming Shang Ming-Sheng Cai Shi-Min Zhang Yu-Xia
- 200502 **Underwater acoustic weak signal detection based on Hilbert transform and intermittent chaos**
Chen Zhi-Guang Li Ya-An Chen Xiao
- 200503 **Dynamic response and stochastic resonance of a tri-stable system**
Lai Zhi-Hui Leng Yong-Gang
- 200504 **Anti-controlling Neimark-Sacker bifurcation of a three-degree-of-freedom vibration system with clearance**
Wu Xin Wen Gui-Lin Xu Hui-Dong He Li-Ping
- 200505 **Multifractal behaviors of the wave function for the periodically kicked free top**
Zhou Jie Yang Shuang-Bo
- 200506 **Hermite orthogonal basis neural network based on improved teaching-learning-based optimization algorithm for chaotic time series prediction**
Li Rui-Guo Zhang Hong-Li Fan Wen-Hui Wang Ya
- 200507 **Volterra prediction model for speech signal series**
Zhang Yu-Mei Hu Xiao-Jun Wu Xiao-Jun Bai Shu-Lin Lu Gang
- 200508 **Approximations of chaotic attractors and its circuit design based on the parameter switching algorithm**
Luo Shao-Xuan He Bo-Xia Qiao Ai-Min Wang Yan-Chun

(Continued)

200701 **Picosecond resolving detection method and experiment for ultrafast X-ray by modulation of an optical probe**

*Wang Bo Bai Yong-Lin Cao Wei-Wei Xu Peng Liu Bai-Yu Gou Yong-Sheng
Zhu Bing-Li Hou Xun*

ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS

203101 **First-principles study of stability and electronic structure of N₂H₄ adsorption on NiFe(111) alloy surface**

He Yan-Bin Jia Jian-Feng Wu Hai-Shun

203301 **Full vibrational spectra of some electronic states of NaLi molecule using a difference converging method**

Zheng Xiao-Feng Fan Qun-Chao Sun Wei-Guo Fan Zhi-Xiang Zhang Yi Fu Jia Li Bo

ELECTROMAGNETISM, OPTICS, ACOUSTICS, HEAT TRANSFER, CLASSICAL MECHANICS, AND FLUID DYNAMICS

204101 **Single frequency spatial power combining using sparse array based on time reversal of electromagnetic wave**

Chen Qiu-Ju Jiang Qiu-Xi Zeng Fang-Ling Song Chang-Bao

204201 **Off axial radially polarized beam and its propagation characteristics**

Chen Shun-Yi Ding Pan-Feng Pu Ji-Xiong

204202 **Physical total energy based objective function model for sparse reconstruction**

Ma Ge Hu Yue-Ming Gao Hong-Xia Li Zhi-Fu Guo Qi-Wei

204203 **Two channel photonic microwave generation based on period-one oscillations of two orthogonally polarized modes in a vertical-cavity surface-emitting laser subjected to an elliptically polarized optical injection**

Zhou Ya Wu Zheng-Mao Fan Li Sun Bo He Yang Xia Guang-Qiong

204204 **Multiple weak-line laser operation from Nd:YAG $^4F_{3/2}$ - $^4I_{13/2}$ transition in ceramic and crystal**

Lin You-You Li Jiang-Tao Zhu Hai-Yong Liao Xiao-Qing Duan Yan-Min Zhang Jian Tang Ding-Yuan

204205 **Ultra-long cavity multi-wavelength Yb-doped fiber laser mode-locked by carbon nanotubes**

Wang Yu-Bao Qi Xiao-Hui Shen Yang Yao Yi-Lei Xu Zhi-Jing Pan Yu-Zhai

204206 **Propagation characteristics of partially coherent decentred annular beams propagating through oceanic turbulence**

Yang Ting Ji Xiao-Ling Li Xiao-Qing

204207 **Design and experimental study of mode selective all-fiber fused mode coupler based on few mode fiber**

Xiao Ya-Ling Liu Yan-Ge Wang Zhi Liu Xiao-Qi Luo Ming-Ming

204301 **Cavitation of two kinds of bubble mixtures**

Miao Bo-Ya An Yu

(Continued)

- 204401 **Comparative study on constructal optimizations of rectangular fins heat sink based on entransy dissipation rate minimization and maximum thermal resistance minimization**

Yang Ai-Bo Chen Lin-Gen Xie Zhi-Hui Sun Feng-Rui

PHYSICS OF GASES, PLASMAS, AND ELECTRIC DISCHARGES

- 205201 **Comparisons and analyses of the aluminum K-shell spectroscopic models**

Wu Jian Li Xing-Wen Li Mo Yang Ze-Feng Shi Zong-Qian Jia Shen-Li Qiu Ai-Ci

- 205202 **Optical transparency of transparent window LiF in laser-driven quasi-isentropic compression experiment**

Zhang Zhi-Yu Zhao Yang Xue Quan-Xi Wang Feng Yang Jia-Min

- 205203 **Effect of plasma on boron-based two-phase flow diffusion combustion**

Zhang Peng Hong Yan-Ji Ding Xiao-Yu Shen Shuang-Yan Feng Xi-Ping

- 205204 **Influence of polarization on irradiating LiF crystal by femtosecond laser**

Wang Cheng-Wei Zhao Quan-Zhong Zhang Yang Wang Guan-De Qian Jing Bao Zong-Jie Li Yang-Bo Bai Feng Fan Wen-Zhong

- 205205 **Backscattering measurements of plasma coated target in high-enthalpy wind tunnel**

Jin Ming Wei Xiao Wu Yang Zhang Yu-Huai Yu Xi-Long

- 205206 **Theoretical study on the stream formation in the nitrogen switch**

Zhou Qian-Hong Dong Zhi-Wei Jian Gui-Zhou Zhou Hai-Jing

CONDENSED MATTER: STRUCTURAL, MECHANICAL, AND THERMAL PROPERTIES

- 206101 **Wettability of surfaces with different surface microstructures textured by laser**

Xiong Qi-Yu Dong Lei Jiao Yun-Long Liu Xiao-Jun Liu Kun

- 206201 **Effective elastic modulus of a transverse isotropy solid with aligned inhomogeneity**

Xu Song Tang Xiao-Ming Su Yuan-Da

CONDENSED MATTER: ELECTRONIC STRUCTURE, ELECTRICAL, MAGNETIC, AND OPTICAL PROPERTIES

- 207101 **First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe₂**

Xu Jing Liang Jia-Qing Li Hong-Ping Li Chang-Sheng Liu Xiao-Juan Meng Jian

- 207102 **First-principles study on the elastic and thermal properties of Ca_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃**

Shao Dong-Yuan Hui Qun Li Xiao Chen Jing-Jing Li Chun-Mei Cheng Nan-Pu

- 207103 **Doping and Raman scattering of strong spin-orbit-coupling compound Sr_{2-x}La_xIrO₄**

Liu Sheng-Li Li Jian-Zheng Cheng Jie Wang Hai-Yun Li Yong-Tao Zhang Hong-Guang Li Xing-Ao

- 207301 **Extinction properties of gold nanorod complexes**

Huang Yun-Huan Li Pu

- 207302 **Cluster distribution for oxygen vacancy in Ti/HfO₂/Pt resistive switching memory device**

Jiang Ran Du Xiang-Hao Han Zu-Yin Sun Wei-Deng

(Continued)

- 207303 **Electrical and optical behaviors of La-doped BaSnO₃ thin film**
Fei Xiao Luo Bing-Cheng Jin Ke-Xin Chen Chang-Le
- 207304 **Electron transport through a two-terminal Aharonov-Bohm interferometer coupled with linear di-quantum dot molecules**
Bai Ji-Yuan He Ze-Long Li Li Han Gui-Hua Zhang Bin-Lin Jiang Ping-Hui Fan Yu-Huan
- 207801 **Phantom experimental photoacoustic scanning imaging of prostate based on internal light irradiation using cylindrical diffusing source**
Peng Dong-Qing Xie Wen-Ming Wu Shu-Lian Tang Jia-Ming Li Zhi-Fang Li Hui
- 207802 **Preparation and characteristics of ZnO nanoflowers**
Wu Xiao-Ping Liu Jin-Yang Lin Li-Mei Zheng Wei-Feng Qu Yan Lai Fa-Chun
- 207804 **Positron annihilation studied defects and their influence on thermal conductivity of chemically synthesized Bi₂Te₃ nanocrystal**
He Hui-Fang Chen Zhi-Quan
- 207901 **Analytical model of secondary electron yield from metal surface with regular structures**
Zhang Na Cao Meng Cui Wan-Zhao Hu Tian-Cun Wang Rui Li Yun
- 207902 **Research on the development mechanism: from two-sided multipactor to one-sided multipactor**
Zhang Xue Wang Yong Xu Qiang
- INTERDISCIPLINARY PHYSICS AND RELATED AREAS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**
- 208101 **Effect of prior stress-relief on the gliding of indentation dislocations on silicon wafers**
Zhao Ze-Gang Tian Da-Xi Zhao Jian Liang Xing-Bo Ma Xiang-Yang Yang De-Ren
- 208102 **Thermo-fluid coupling of unsteady flow in Czochralski crystal growth**
Huang Wei-Chao Liu Ding Jiao Shang-Bin Zhang Ni
- 208701 **Movement of fat particles in carotid artery and its influence on hemodynamics**
Xu Song-Lin Zhu Dong
- 208801 **Influence of PTCBI as cathode modification on the performances of Rubrene/C₇₀ based organic solar cells**
Tu Cheng-Wei Tian Jin-Peng Wu Ming-Xiao Liu Peng-Yi
- 208901 **Discriminability of node influence in flower fractal scale-free networks**
Shu Pan-Pan Wang Wei Tang Ming Shang Ming-Sheng

公 告

为实现录用稿件的提前在线全文出版, 我刊采用单篇论文给定编码的目录方案, 编码的设定规则是: 期号 + 文章第一个PACS 代码的前两位数字 + 序号(按同一类代码文章录用时间的先后排序).

《物理学报》已加入“中国知网”优先数字出版, 录用文章将先于印刷版期刊在中国知网 www.cnki.net 在线优先发布, 如果作者不愿优先出版可在版权协议里补充说明, 如无补充说明, 编辑部将视为同意授权.

《物理学报》编辑部

物 理 学 报 (WULIXUEBAO)

(半月刊, 1933 年创刊)

2015 年 10 月 第 64 卷 第 20 期

版 权 所 有

ACTA PHYSICA SINICA

(Semimonthly, First Published in 1933)

Vol. 64 No. 20 October 2015

© 2015 Chinese Physical Society

编 辑 物 理 学 报 编 辑 部
(北京 603 信箱 邮政编码 100190)
主 编 欧 阳 钟 灿
主 管 中 国 科 学 院
主 办 中 国 物 理 学 会
中国科学院物理研究所
(北京 603 信箱 邮政编码 100190)
出 版 中 国 物 理 学 会
印 刷 装 订 北 京 科 信 印 刷 有 限 公 司
总 发 行 处 北 京 报 刊 发 行 局
订 购 处 全 国 各 邮 电 局
国 外 总 发 行 处 中 国 国 际 图 书 贸 易 总 公 司
(北京 399 信箱 邮政编码 100044)
广 告 经 营 许 可 证 京 海 工 商 广 字 第 0335 号

Edited by the Editorial Office of
ACTA PHYSICA SINICA
Editor-in-Chief: Ouyang Zhong-Can
Published by Chinese Physical Society
and Institute of Physics,
Chinese Academy of Sciences
Distributed by China International
Book Trading Corporation
P.O. Box 399, Beijing 100044, China
Editorial Office:
P.O. Box 603, Beijing 100190, China
E-mail: apsoffice@iphy.ac.cn
<http://wulixb.iphy.ac.cn>

ISSN 1000-3290

国内邮发代号: 2-425

国内统一刊号: CN11-1958/O4

国外发行代号: M52 定价: 120 元

公 开 发 行