

# 水浴法制备形貌可控的一维 ZnO 纳米和微米棒 \*

张琳丽<sup>1,2</sup> 郭常新<sup>1,2,†</sup> 陈建刚<sup>2</sup> 胡俊涛<sup>2</sup>

(1 中国科学技术大学结构分析开放实验室, 合肥 230026)

(2 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 用一步或两步简单的化学溶液法,以醋酸锌为原料,六亚甲基四胺或三乙醇胺为催化剂在玻璃衬底上生长出不同形貌的纳米和微米 ZnO 棒. 探讨了反应液的酸碱度和反应液浓度对生成的 ZnO 棒形貌的影响,并分析了其生长机制. 随着溶液浓度的增加,棒的长度与直径比减小,同时玻璃衬底上生长的 ZnO 棒从无序分布趋于垂直于衬底平行取向分布. 随着 pH 值的改变,棒的形状由在弱酸性溶液中的细长棒状变为在弱碱性溶液中的圆头对称短棒;当碱性增大到一定程度时,可以生成颗粒状. 通过控制一定的酸碱度和溶液浓度,可以得到规则的六角 ZnO 棒状阵列. 测量了样品的 XRD 和扫描电镜像,并对其发光性能进行了测量分析. 其中规则有序六角棒的发光光谱表明峰值在 530nm,半高宽为 220nm,可能是  $V_o^+$  的电子和价带中的空穴辐射复合所致.

**关键词:** ZnO; 纳米棒; 发光; 化学溶液法; 晶体生长

**PACC:** 8120

**中图分类号:** TN304. 2<sup>†</sup>1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2005)11-2127-06

## 1 引言

ZnO 作为一种直接带隙的宽禁带半导体材料,其室温下禁带宽度为 3.37eV,且激子束缚能高达 60meV,比室温热离化能 26meV 和 GaN 激子束缚能 25meV 大得多,因此存在室温激子,适合于室温下的紫外发射,可以在高密度下产生近紫外室温激子激光. 可以用来制造发光二极管、激光二极管、紫外激光器等低压和短波光电子器件<sup>[1~5]</sup>,可以提高计算机数据的存贮密度,因而成为目前国际上半导体材料研究领域的热点之一. 同时一维 ZnO 纳米带和线的研究,推动了纳米光电子材料和器件的探索. 一维 ZnO 的制备方法大体上可分为物理方法和化学方法,用物理方法制备 ZnO 需要专门的设备,成本比较高,生长过程较复杂,而化学方法则比较简单. 2003 年, Zhengrong<sup>[6]</sup> 等人报道了用溶液法制备的有序 ZnO 纳米结构. 溶液法制备的主要优点是:对于很复杂的材料都可以获得化学均匀性很高的一维纳米结构,而且成本较低,适合大批量生产,制备

也较方便,生长条件不苛刻等,因此发展潜力很大. 主要问题就是控制其尺寸,生长方向及其表面结构等还存在着挑战. 本文用化学溶液法中的水浴法制备一维 ZnO 棒,实验证明该方法可以制出含有多种形状的 ZnO 亚微米棒、微米棒和纳米棒,通过控制适当的生长条件可以制备出排列较整齐的结晶良好的六角形棒阵列. 用这种方法制备 ZnO 棒,设备简单、操作方便、成本低,在制备一维 ZnO 方面有较为广泛的应用前景.

## 2 实验

本实验中棒状 ZnO 是通过化学溶液在水浴中制得. 实验中用醋酸锌 ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) 为原料,六亚甲基四胺 ( $(CH_2)_6N_4$ ) 或三乙醇胺 ( $C_6H_{15}NO_3$ ) 为催化剂,显微镜载玻片玻璃作为 ZnO 生长的衬底. 实验前要对玻璃衬底的表面进行清洁预处理:先用石油醚将玻璃片擦拭干净,然后放入乙醇中超声处理 5h,再在丙酮溶液中浸泡 30min,最后用去离子水冲洗干净. 实验中将醋酸锌

\* 安徽省自然科学基金(批准号:01044904),国家自然科学基金(批准号:19874057)资助项目

† 通信作者. Email: guocx@ustc.edu.cn

2005-03-24 收到,2005-04-23 定稿

与六亚甲基四胺或三乙醇胺按不同摩尔比配制不同浓度的溶液,分别用 HCl 和 NaOH 溶液调节溶液的 pH 值.溶液配好后,将预处理后的玻璃衬底放入烧杯中溶液底部,再将烧杯放入恒温水浴中加热,浴水温度控制在 80~95 之间,加热时间为 1~10h.经过一段时间的生长后,玻璃衬底表面便有 ZnO 生成,将得到的 ZnO 薄层用去离子水冲洗干净,室温下干燥.

用日本理学电机公司生产的 D/MAX-rA 型铜靶 K ( $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ) X 射线衍射仪在室温下对样品进行 X 射线衍射(XRD)谱分析,样品的形貌是用 Hitachi X-650 型扫描电镜(SEM)进行观察.样品光致发光(PL)的发射光谱和激发光谱均由日立 850 型荧光分光计以 Xe 灯作为激发光源在室温下测得.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 XRD 结构分析

图 1 是玻璃衬底上生长的 ZnO 薄层样品的 XRD 谱图.图 1(a)样品的生长条件是 0.1M 醋酸锌和 0.1M 六亚甲基四胺的反应溶液,调节溶液 pH = 6,生长时间为 6h(1# 样品).图 1(b)是 0.01M 的醋酸锌和 0.01M 六亚甲基四胺的反应溶液, pH = 6,生长时间为 6h(2# 样品).图中全部衍射峰表明所制备的样品为六角纤锌矿结构的 ZnO.其晶格常数分别为  $a = 0.3257\text{nm}$ ,  $c = 0.5205\text{nm}$ (图 1(a)) 和  $a = 0.3253\text{nm}$ ,  $c = 0.5260\text{nm}$ (图 1(b)).由图 1(b)可知,各峰强度比与一般 JCPDS 标准谱图中 ZnO 粉末衍射峰的强度比相近.在  $2\theta = 31.78^\circ, 34.4^\circ, 36.22^\circ$  处出现了三个强峰,分别对应着面指数 (100), (002), (101), 后面的弱峰依次为 (102), (110), (103), (200), (112), (201) 和 (004), 其中 (200), (004) 分别是 (100) 和 (002) 的二级衍射.在图 1(a)中可以看出,最强的峰出现在 (002) 面,与之相对应的衍射角  $2\theta = 34.4^\circ$ ; ZnO 薄层样品的衍射峰 (002) 和它的二级衍射 (004) 的强度比其他峰的强度大很多,表明此样品中 ZnO 结晶具有 (002) 面择优取向,也就是说 1# 样品中各 ZnO 棒的 (002) 面或结晶  $c$  轴基本平行.

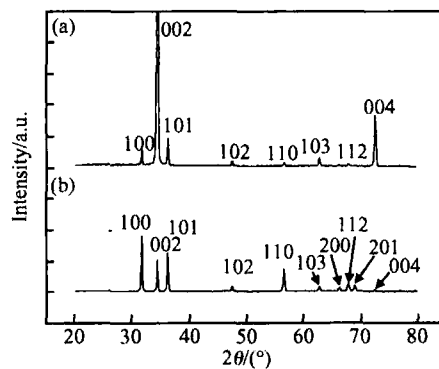


图 1 ZnO 样品的 XRD 衍射谱图 样品生长条件:原料 Zn ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O 和 (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> 摩尔比为 1 : 1, 溶液 pH = 6, 生长时间为 6h (a) 浓度为 0.1M(1# 样品); (b) 浓度为 0.01M(2# 样品)

Fig.1 XRD patterns of ZnO samples The growth condition is: the mole ratio of raw materials Zn ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O to (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> = 1 : 1, pH = 6, the growth time of 6h, the concentration of raw materials is 0.1M, sample 1# (a) and 0.01M, sample 2# (b)

#### 3.2 SEM 形貌分析

##### 3.2.1 反应液的浓度对 ZnO 生长形貌的影响

图 2 为在相同生长温度,生长时间和溶液 pH 值的生长条件下,采用不同浓度的醋酸锌和六亚甲基四胺的溶液制备的 ZnO 薄层的扫描电镜图.从图 2(a)可看出,1# 样品为 ZnO 六角形棒状阵列,六角形棒结晶非常规则,它们大多垂直于玻璃衬底,平行生长,这与上述 XRD 衍射峰的择优取向所指明的 ZnO 晶棒沿 [002] 晶向择优生长的结果一致.棒的六角形端面是平面,并垂直于生长轴,直径约为 8μm.从图 2(b)可以看到 2# 样品是细长棒状 ZnO.棒的长短和粗细不是很一致,长度约为 15~40μm,直径约 0.5~2μm,长度与直径之比(长径比)约 20~40.从图还可以看到,许多棒的端面是分裂开的,上面生长出许多小六角形细棒,这些棒的端面仍是六角形平面.对比图 2(a)和(b)可以看出,当原料浓度较低时,棒的长径比较大,且 ZnO 棒不再是平行生长,也不再是垂直于玻璃衬底从玻璃表面生长,而是无规则地生长.这与前面的 XRD 谱所表明它们由各种随机的生长方向的结论是一致的.

##### 3.2.2 反应液的 pH 值对所生成的 ZnO 形貌的影响

图 2(b)和(c)为原料是相同浓度(0.01M),相

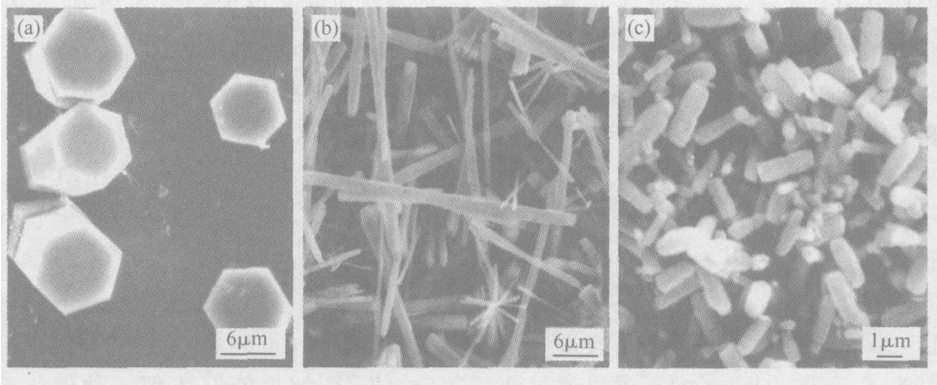


图 2 ZnO 样品的扫描电镜图 原料醋酸锌和催化剂六亚甲基四胺的浓度、溶液酸碱度和生长时间分别是 (a) 0.1M ,pH = 6 , 6h(1 # 样品) ,(b) 0.01M ,pH = 6 ,6h(2 # 样品) ,(c) 0.01M ,pH = 7.5 ,6h

Fig.2 SEM photographs of ZnO samples The concentration of raw materials  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  and  $(CH_2)_6N_4$  ,the pH values ,and the growth time are (a) 0.1M ,pH = 6 ,6h (sample 1 #) ,(b) 0.01M ,pH = 6 ,6h (sample 2 #) ,(c) 0.01M ,pH = 7.5 ,6h ,respectively

同生长时间(6h) ,不同 pH 值条件下生长成的 ZnO 的电镜图. 图 2(b)的 pH = 6 ,是弱酸性溶液 ,生成的 ZnO 为细长棒状;图 2(c)的 pH = 7.5 ,是弱碱性溶液 ,生成的 ZnO 为短棒状. 随着碱度的增加 ,棒的长度与直径比随之减小. 图 2(c)中的 ZnO 短棒是从中心点向相反方向成对生长的 ZnO 圆头对称双棒 ,长为 1.5 ~ 2 $\mu$ m ,直径约 0.4 ~ 1 $\mu$ m ,长径比为 2 ~ 4. 这种 ZnO 短棒外形与图 2(a)中有着相同截面十分规则的六角棒不同 ,它的截面大小随着晶体生长而变小 ,在棒的生长端部形成圆头. 图 2(b)即 2 # 样品如上所述是细长棒 ,长径比是 20 ~ 40. 对比图 2(b)和 (c)可知 ,当 pH 从 6 的弱酸性升到 7.5 的弱碱性时 ,长径比缩小了约 10 倍. 这与 ZnO 单晶在酸碱溶液中生长习性<sup>[7,8]</sup>是相一致的.

ZnO 微米棒的生长机制如下 :ZnO 是一种极性晶体 ,c 轴是它的极性轴. 在 ZnO 结构中 ,每个 Zn 原子周围有 4 个氧原子 ,构成  $Zn-O_4$  配位四面体结构. Zn 偏向于正极面 (0001) ,O 偏向于负极面 (000 $\bar{1}$ ) .四面体的一个顶角指向 - c(000 $\bar{1}$ ) ,四面体的底面平行于 + c(0001) 面. 在以  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  为生长基元的负离子配位四面体生长模型中 , $Zn^{2+}$  位于四面体的中心 , $OH^-$  位于四面体的四个顶角. 生长基元之间通过脱水反应 ( $OH^- + OH^- = H_2O + O^{2-}$ ) 使  $Zn^{2+}$  和  $O^{2-}$  相互联结形成 ZnO 六角形结构单元. 由于晶体沿各个晶面的生长速度不同 ,正极面 (0001) 生长速度快 ,而六角柱面簇  $\{01\bar{1}0\}$  和负极面 (000 $\bar{1}$ ) 生长速度慢. 生长速度快的晶面容易消失 ,生长速度慢的晶面容易显露. 又由于生长时物理化学

条件的不同对晶体正、负极面的显露和显露程度的影响十分明显<sup>[9]</sup>. 在高温和强碱性溶液中 ,生长基元往各个面族上结合的机会差不多 ,生成的晶粒为短柱状或多面体状生长形态. 而在较低温度和弱酸或弱碱或中性溶液中 ,晶粒正极面的生长速度明显高于负极面 ,晶粒呈现极性晶体生长特性 ,生成的晶粒具有六方长柱状生长形态. 晶粒的结晶形貌与生长条件的关系见图 3 所示<sup>[10]</sup>. 因此在 (000 $\bar{1}$ ) 负极面易形成规则的六角形端面 , $\{01\bar{1}0\}$  六角面簇易成形貌规则的 ZnO 六角形柱面. 当溶液中  $OH^-$  含量与  $Zn^{2+}$  相互匹配时 ,晶粒结晶为长柱状;当溶液中的  $OH^-$  继续增多时 ,晶体呈短柱状;碱度增大到一定程度可以生成颗粒状.

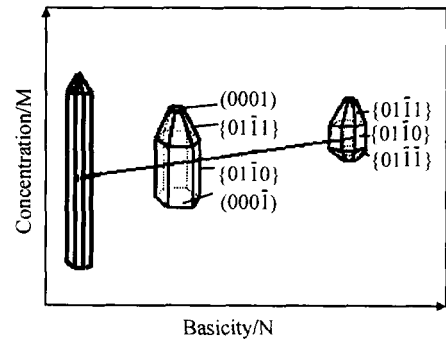


图 3 ZnO 晶粒的结晶习性与生长条件的关系

Fig.3 Relationship between the growth habits of ZnO micro-crystallites and the growth conditions

### 3.2.3 ZnO 阵列生长条件控制

通过控制反应液的浓度、pH 值 ,用六亚甲基四

胺或三乙醇胺作催化剂,通过一步或两步化学溶液生长法都可以制备出排列整齐的 ZnO 棒.图 2(a)是用等摩尔浓度(0.1M)的醋酸锌和三乙醇胺在弱酸性( $pH = 6$ )溶液制得的 ZnO 规则棒的扫描电镜像.图 4(a)是 0.005M 的醋酸锌和 0.001M 六亚甲基四胺,中性环境下制得的 ZnO 棒状阵列从衬底侧面观察到的扫描电镜像.从图中可以看出,ZnO 棒大多垂直于衬底表面生长,棒长约  $10\mu\text{m}$ ,端面是规则的六角形,直径约  $3\mu\text{m}$ .图 2(a)和 4(a)都是通过一步溶液反应法制得的 ZnO 棒.同时我们还可以通过两

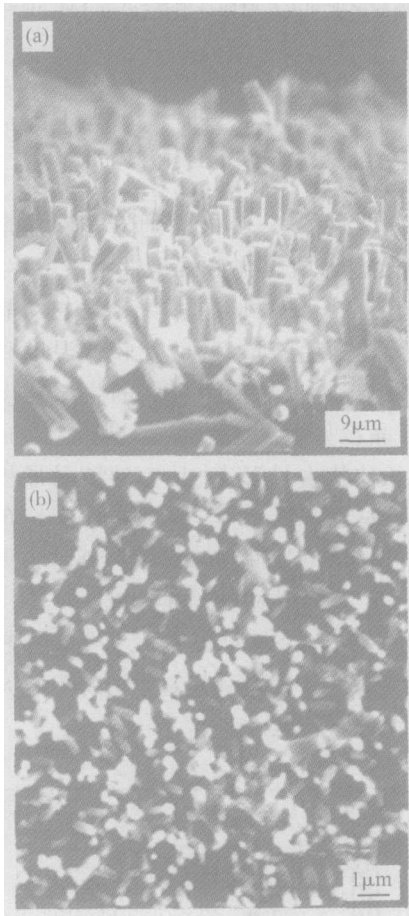


图 4 ZnO 阵列的扫描电镜像 样品生长条件为:(a) 0.005M 醋酸锌和 0.001M 三乙醇胺, $pH = 7$ ,生长时间为 3h;(b) 0.01M 醋酸锌和六亚甲基四胺, $pH = 10.6$ ,生长时间为 30min;0.005M 醋酸锌和三乙醇胺, $pH = 7.6$ ,生长时间为 2.5h

Fig. 4 SEM photographs of hexagonal ZnO arrays  
The growth condition is:(a) 0.005M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and 0.001M  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)$ ,  $pH = 7$ , 3h;(b) 0.01M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ ,  $pH = 10.6$ , 30min; 0.005M  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)$ ,  $pH = 7.6$ , 2.5h

步溶液法制备出直径很小的 ZnO 棒,如图 4(b)所示.样品的生成条件是先在  $pH = 10.6$  的醋酸锌和六亚甲基四胺按等摩尔 0.01M 配制的溶液中加热生长 30min,然后放入 0.005M 等摩尔的醋酸锌和三乙醇胺的溶液中加热 2.5h,其中  $pH = 7.6$ .从图中可以看出,ZnO 棒很整齐地生长在玻璃衬底上,棒的直径约为  $200\text{nm}$ .这是 ZnO 棒的俯视图,所以棒不是很明显.我们运用两步法是想通过第一步 ZnO 的生长,得到模板,利用模板开始第二步有规则的生长.如果能够找到一种催化剂,控制生长方向,使样品沿着所需要的生长方向生长(比如  $c$  轴方向),这样,就可以制成 ZnO 谐振腔,在强激发密度下激发得到激光.

### 3.3 激发光谱和光致发光光谱的分析

图 5 是不同生长条件下 ZnO 棒在室温下的激发光谱和光致发光光谱.由图 5(a)中曲线  $a$  即 1# 有序 ZnO 中的激发光谱可知,在监测波长为  $530\text{nm}$  时,样品除了有短于  $370\text{nm}$  ( $3.35\text{eV}$ ) 的本征带间激发之外,在约  $375\text{nm}$  处还有一个很小的室温激子激发峰.在激发波长为  $210\text{nm}$  时,样品的光致发光(图 5(a)中曲线  $b$ )为绿色宽谱带,峰值在  $530\text{nm}$  ( $2.34\text{eV}$ ),半高宽(FWHM)约为  $220\text{nm}$ .图 5(b)为室温下无序 ZnO 棒(2#)的光致发光和激发光谱.在激发光谱中(图 5(b)中曲线  $a$ ),监测波长为  $630\text{nm}$  时,样品除了本征带间激发外,在  $386\text{nm}$  ( $3.21\text{eV}$ ) 处有个半宽约为  $20\text{nm}$  窄的室温激子激发峰,在波长  $300 \sim 360\text{nm}$  间有一个肩峰,它位于带间激发范围,与导带中电子态密度有关.这与图 5(a)中曲线  $a$  的激发光谱不同.同时室温激子峰的强度要比图 5(a)中曲线  $a$  的强得多.当激发波长为  $386\text{nm}$  时,有一个峰值在  $630\text{nm}$  ( $1.97\text{eV}$ ),半高宽约为  $240\text{nm}$  的橙红色宽谱带(图 5(b)中曲线  $b$ ).对于可见光的发光中心,文献中提到的意见不一致,部分原因在于可见光的跃迁取决于样品的制备条件.通常认为绿光发射与带隙中的缺陷能级(氧空位)有关<sup>[11-14]</sup>.氧空位存在三种形式: $\text{Vo}^0$ ,  $\text{Vo}^+$  和  $\text{Vo}^{2+}$ .它们距离导带底的顺序依次是  $\text{Vo}^0$ ,  $\text{Vo}^+$ ,  $\text{Vo}^{2+}$ .同时通过 EPR 实验测出的信号是  $\text{Vo}^+$ ,说明  $\text{Vo}^+$  是顺磁性的<sup>[11]</sup>.在文献[12]中 Xu 等人用 FP-LMTO 理论计算出 ZnO 中存在的本征点缺陷及其复合体的能级位置.其中位于导带下方  $1.3\text{eV}$  的氧空位应是  $\text{Vo}^{2+}$ .而  $\text{Vo}^+$  应该在  $\text{Vo}^{2+}$  的上方,导带下方

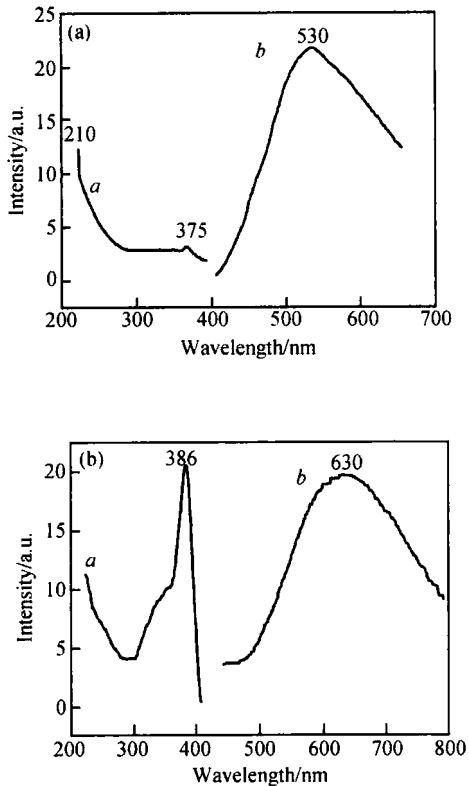


图 5 (a) 1# 有序 ZnO 的光致发光 曲线 a: 激发光谱,  $\lambda_{em} = 530\text{nm}$ , b: 发射光谱,  $\lambda_{ex} = 210\text{nm}$ ; (b) 2# 无序 ZnO 的光致发光 曲线 a: 激发光谱,  $\lambda_{em} = 630\text{nm}$ , b: 发射光谱,  $\lambda_{ex} = 386\text{nm}$

Fig. 5 (a) PL of 1# sample curve a: excitation spectrum ( $\lambda_{em} = 530\text{nm}$ ), b: emission spectrum ( $\lambda_{ex} = 210\text{nm}$ ); (b) PL of 2# sample curve a: excitation spectrum ( $\lambda_{em} = 630\text{nm}$ ), b: emission spectrum ( $\lambda_{ex} = 386\text{nm}$ )

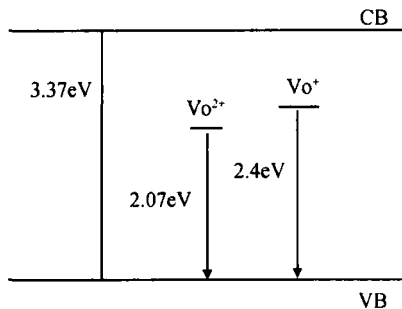


图 6 ZnO 中的本征缺陷能级

Fig. 6 Intrinsic defect state levels of ZnO

0.97eV 处<sup>[13,14]</sup>. 可以认为绿色发光可能是由  $\text{Vo}^+$  的电子和价带中的空穴辐射复合所致, 如图 6 所示. 这与文献[15,16]中提出的模型不同, 文献[15]中认为绿光发射源于导带底的电子与发光中心  $\text{Vo}^{2+}$  上的空穴的辐射复合. 而在文献[16]中作者认为绿光

发射有两种方式: 一种是导带电子到发光中心  $\text{Vo}^{2+}$  中的空穴复合产生的绿光; 另一种是  $\text{Vo}^+$  中的电子与价带中的空穴复合产生绿光发射. 我们认为绿光发射是采用第二种方式, 即  $\text{Vo}^+$  中的电子到价带空穴的跃迁产生的绿光发射. 原因在于:  $\text{Vo}^+$  和  $\text{Vo}^{2+}$  都是电子陷阱, 不是空穴陷阱, 应该靠近导带, 而发光中心是空穴陷阱; 同时由  $\text{Vo}^+$  和  $\text{Vo}^{2+}$  距离导带底的位置可以得知  $\text{Vo}^+$  和  $\text{Vo}^{2+}$  应该在禁带宽度的一半以上靠近导带底, 而不应该靠近价带. 而无序 ZnO 棒的橙红色发光则是  $\text{Vo}^{2+}$  的电子和价带空穴的辐射复合.

### 4 结论

用醋酸锌为原料, 六亚甲基四胺或三乙醇胺为催化剂通过化学溶液法在玻璃衬底上生长出规则六角柱状, 分叉的六角细长棒和圆头对称短棒状等不同形貌的六角 ZnO 纳米棒和微米棒. 随着 pH 值的改变, 棒的形状随之改变. 在弱酸性溶液中, 为细长棒状, 而在弱碱性溶液中则为圆头对称短棒. 随着溶液浓度的增加, 棒的长度与直径比减小, 同时玻璃衬底上生长的 ZnO 棒从无序分布趋于垂直于衬底平行取向分布. 通过控制适当的浓度和一定的酸碱度, 可以生长出十分规则的六角 ZnO 棒状阵列. 不同形貌下样品的光致发光光谱和激发光谱不同. 十分规则的六角形 ZnO 棒阵列的 PL 谱发绿光, 峰值在 530nm, 半宽约 220nm. 激发光谱中除了本征带间激发之外, 在约 375nm 处有一个很小的室温激子激发峰. 而细长棒状无序 ZnO 发橙红色光, 峰值在 630nm, 半高宽约 240nm. 激发光谱中可见 386nm 的很强激子激发峰和带间激发肩峰在 300 ~ 360nm. 绿色发光是由  $\text{Vo}^+$  的电子和价带中的空穴辐射复合所致, 而橙红色发光则是  $\text{Vo}^{2+}$  的电子和价带空穴的辐射复合.

### 参考文献

[ 1 ] Li Y, Meng G W, Zhang L D, et al. Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties. Appl Phys Lett, 2000, 76(15) : 2011

[ 2 ] Wong E M, Searson P C. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition. Appl Phys Lett, 1999, 74(20) : 2939

[ 3 ] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. Appl Phys Lett, 1997, 70(17) :

- 2230
- [ 4 ] Lu Jianguo, Ye Zhizhen, Zhang Yinzhu, et al. ZnO films synthesized by solid-source chemical vapor deposition with  $c$ -axis parallel to substrate. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(1) : 1
- [ 5 ] Wang Qingpu, Zhang Deheng, Xue Zhongying. Photoluminescence of ZnO films deposited on Si substrate by RF magnetron sputtering. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2003, 24(2) : 157 (in Chinese) [ 王卿璞, 张德恒, 薛忠营. 射频磁控溅射 ZnO 薄膜的光致发光. *半导体学报*, 2003, 24(2) : 157 ]
- [ 6 ] Zhengrong R T, James A V, Jun L, et al. Complex and oriented ZnO nanostructures. *Nature*, 2003, 2 : 821
- [ 7 ] Zhong Weizhuo, Hua Sukun. Morphology of crystal growth. Beijing : Science Press, 1999 : 336 (in Chinese) [ 仲维卓, 华素坤. 晶体生长形态学. 北京 : 科学出版社, 1999 : 336 ]
- [ 8 ] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *J Cryst Growth*, 1999, 203 : 186
- [ 9 ] Wang B G, Shi E V, Zhong W Z, et al. Growth habits and mechanism of ZnO micro-crystallites under hydrothermal conditions. *J Chin Ceram Soc*, 1997, 25(2) : 223 (in Chinese) [ 王步国, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热条件下 ZnO 微晶的结晶习性及其形成机理. *硅酸盐学报*, 1997, 25(2) : 223 ]
- [ 10 ] Wang B G, Shi E V, Zhong W Z, et al. The morphology characteristic of ZnO micro-crystallites under hydrothermal conditions. *Chinese Science Bulletin*, 1997, 42(10) : 1143 (in Chinese) [ 王步国, 施尔畏, 仲维卓, 等. 水热法制备的氧化锌微晶的形态特征. *科学通报*, 1997, 42(10) : 1143 ]
- [ 11 ] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(3) : 403
- [ 12 ] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. Electronic structure of ZnO and its defects. *Science in China A*, 2001, 44 : 1174
- [ 13 ] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic  $n$ -type versus  $p$ -type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 63 : 075205
- [ 14 ] Chen Y, Bagnall D M, Zhu Z, et al. Growth of ZnO single crystal thin films on  $c$ -plane (0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 1997, 181 : 165
- [ 15 ] Dijken A V, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. The kinetics of the radiative and nonradiative process in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation. *J Phys Chem B*, 2000, 104 : 1715
- [ 16 ] Liu Y C, Zhang X T, Zhang J Y, et al. Mechanisms of ZnO visible luminescence. *Chinese Journal of Luminescence*, 2002, 6 : 563 (in Chinese) [ 刘益春, 张喜田, 张吉英, 等. 氧化锌可见光区的发光机制. *发光学报*, 2002, 6 : 563 ]

## Solution Growth of Morphology Controllable ZnO One-Dimensional Nanorods and Microrods<sup>\*</sup>

Zhang Linli<sup>1,2</sup>, Guo Changxin<sup>1,2,†</sup>, Chen Jiangang<sup>2</sup>, and Hu Juntao<sup>2</sup>

(1 *Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(2 *Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

**Abstract :** Various morphologies and different sized ZnO nanorods and microrods are synthesized onto glass substrates through a low-temperature, environmental benign, solution-based growth method by the source of zinc acetate and catalysts of hexamethylene tetramine or triethanolamine. The influence of the pH values and the concentration on the morphology of as-grown ZnO rods is discussed and the growth habits is analyzed. With increasing the concentration, the ratio of length to diameter gets small and the distribution of ZnO rods on the glass substrate changes from out of order to distribution along the growth axis  $c$ . When the pH value is from weak acid to weak alkali, the shape of ZnO samples gets from the long column to short one-pair rods grown symmetrically from one center to both sides. With the pH values further increasing, it can be grain. Regular hexagonal ZnO rods arrays can be fabricated by the control of certain pH and concentration of the solution. XRD, SEM, and PL are used to analyze the structure, morphology, and optical properties. The PL spectrum of the regular hexagonal ZnO rods shows that there is a broad green band with a peak at 530nm and a FWHM of 220nm. The green emission is attributed to the recombination of an electron in  $V_o^+$  to a hole in VB.

**Key words :** ZnO; nanorods; photoluminescence; chemical solution method; crystal growth

**PACC :** 8120

**Article ID :** 0253-4177(2005)11-2127-06

<sup>\*</sup>Project supported by the Anhui Natural Science Foundation (No. 01044904) and the National Natural Science Foundation of China (No. 19874057)

<sup>†</sup>Corresponding author. Email: guocx@ustc.edu.cn

Received 24 March 2005, revised manuscript received 23 April 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics