

文章编号: 1000-324X(2005)04-0827-04

# 非晶 ZnO 八面体笼式结构研究

王之建<sup>1,2</sup>, 贾卫民<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学化工学院, 大连 116023; 2. 厦门涌泉集团, 厦门 361023)

**摘 要:** 应用荧光光谱、X 射线衍射、红外吸收和 Raman 散射光谱对非晶 ZnO 的显微结构进行了研究, 提出了非晶 ZnO 具有八面体笼式结构. 此八面体笼式结构可以解释非晶 ZnO 独特的紫外发射特性.

**关 键 词:** ZnO; 非晶态; 结构

**中图分类号:** O 7 **文献标识码:** A

## 1 引言

近年来远离平衡态的亚稳材料已成为最活跃的领域之一.  $\alpha$ -Si:H 的成功研究与应用大大引起了人们对非晶态半导体材料的重视. 非晶材料由于具有许多不同于晶体材料的特殊的优异性能已成为一大类重要的新型固体材料.

1996 年, 关于 ZnO 微晶结构薄膜在室温下光泵紫外受激发射的报道, 引起了人们的注意, 并迅速成为半导体激光器件研究的国际热点<sup>[1~5]</sup>. 国内中国科技大学、中科院长春光机与物理所、吉林大学、北京半导体所等已广泛开展了 ZnO 材料的研究工作, 但对非晶 ZnO 的研究甚少. 在我们已发表的文章中<sup>[6,7]</sup>, 已经讨论了非晶 ZnO 的制备和紫外光学特性, 但对非晶 ZnO 材料的显微结构知之甚少.

本文应用荧光光谱、X 射线衍射、红外吸收和 Raman 散射光谱对非晶 ZnO 的显微结构进行了研究, 提出了非晶 ZnO 具有八面体笼式结构. 反之, 此八面体笼式结构又解释非晶 ZnO 独特的紫外发射特性.

## 2 实验

### 2.1 试剂

乙酸锌  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  和无水碳酸氢钠  $[\text{NaHCO}_3]$  均为北京化工厂分析纯试剂, 直接使用.

### 2.2 样品的制备

称取等质量的乙酸锌  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  和无水碳酸氢钠  $[\text{NaHCO}_3]$  于室温下均匀混合, 然后将混合物分别在不同反应温度下 (160、170、180、190、200°C) 进行固相反应 3h. 反应物冷却后用去离子水洗涤去可溶性无机盐, 在 100°C 下烘干 2h, 最后获得了白色粉末.

### 2.3 表征

用 Hitachi MPF-4 型荧光光度计对样品在室温下测试, 氙灯做激发光源, 激发波长为 325nm, 氙灯功率为 150W.

收稿日期: 2004-07-22, 收到修改稿日期: 2004-08-18

基金项目: 中国科学院知识创新课题

作者简介: 王之建 (1970-), 男, 博士. E-mail: Wangzj008@sina.com

Rigaku RU-200B 型 X 射线衍射仪获得了样品的 XRD 图谱, 采用  $\text{CuK}\alpha(\lambda=1.5406\text{\AA})$ , 扫描条件为  $0.5^\circ/\text{min}$ .

Shimadzu FT-IR 8200D 型红外分光计测试了样品的红外光谱.

微激光 Raman 光谱仪 (Jolin Won Co., France) 测试了样品的 Raman 光谱.

### 3 结果和讨论

图 1 为室温下不同反应温度所得样品的光致发光谱, 实线为样品测量值, 虚线为光谱 Gaussian 分离值. 光谱分离表明, 位于  $356\text{nm}(3.483\text{eV})$  高能发光峰位 (A 带) 不随样品制备条件的变化而变化, 而低能发光峰位 (B 带) 随着反应温度的升高由  $378\text{nm}$  移到  $392\text{nm}$ . 此发射带分别来源于非晶  $\text{ZnO}$  和纳米晶  $\text{ZnO}$ . 非晶  $\text{ZnO}$  发光峰位的稳定性可认为其具有确定的显微结构.

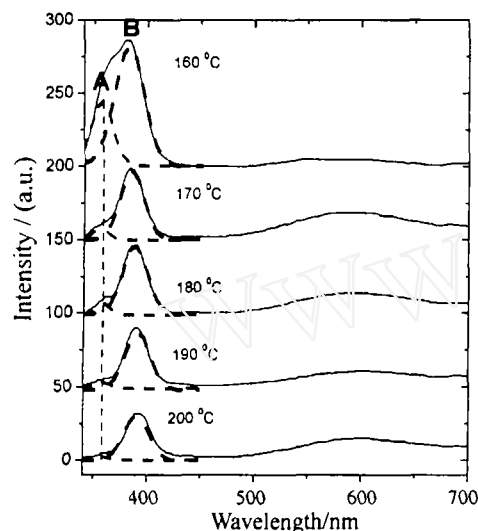


图 1 不同反应温度下所得样品的室温荧光光谱

Fig. 1 Room temperature PL spectra of samples at different pyrolytic temperatures

图 2 给出了不同反应温度下所得样品的 X 射线衍射图谱. 对于  $160^\circ\text{C}$  所得样品, 几乎没有明显衍射峰仅有一些非常微弱的小峰. 随着热反应温度的升高, 三个明显的衍射峰出现在  $2\theta=31.86^\circ$ 、 $34.68^\circ$  和  $36.36^\circ$ , 表明具有纤维锌矿结构的氧化锌纳米粒子开始形成<sup>[8]</sup>. 位于  $2\theta = 59.5^\circ$  为  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的特征衍射峰, 表明在热分解温度  $160\sim 190^\circ\text{C}$  之间仍有少量的  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  存在于样品中, 而  $200^\circ\text{C}$  则没有  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的存在.

图 3 给出  $160$  和  $200^\circ\text{C}$  样品的红外光谱. 随着热解温度的升高, 位于  $470\text{cm}^{-1}$  附近的晶态  $\text{ZnO}$  特征峰增强, 这与 X 射线衍射谱相吻合. 曲线 A 是  $160^\circ\text{C}$  样品的红外吸收光谱. 其中  $3403\text{cm}^{-1}$  是水和羟基的伸缩振动吸收.  $1700\sim 1200\text{cm}^{-1}$  是水和羟基的弯曲振动吸收区. 在此区中 A 表现出  $1501$ 、 $1460$ 、 $1386\text{cm}^{-1}$  三个强吸收峰, 表明在 A 样品中有三种不同状态的羟基模式. 曲线 B 是  $200^\circ\text{C}$  样品的红外吸收光谱. 此区中 B 表现出  $1502$ 、 $1386\text{cm}^{-1}$  两个强吸收峰, 表明在 B 样品中有两种不同状态的羟基. 由于在  $1600\text{cm}^{-1}$  附近没有吸附水的特征峰值, 说明样品几乎不存在吸附水. 将红外光谱与 X 射线衍射谱对照分析, 随着热分解温度的升高, 位于  $2\theta = 59.5^\circ$  为  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  的 X 射线衍射特征峰消失, 位于  $1460\text{cm}^{-1}$  弯曲振动吸收也消失. 说明峰位  $1460\text{cm}^{-1}$  吸收峰来源于  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  相关的红外吸收, 而峰位  $1502$ 、 $1386\text{cm}^{-1}$  吸收峰应是在分子中有确定的位置、确定的数量, 为非晶  $\text{ZnO}$  桥羟基的

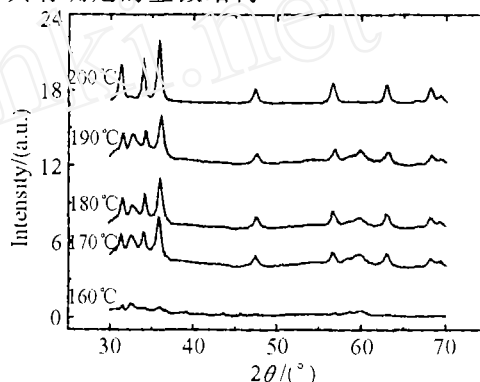


图 2 不同反应温度下所得样品的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of samples at different pyrolytic temperatures

弯曲振动红外吸收峰.  $1502$ 、 $1386\text{cm}^{-1}$  两个强的吸收峰的存在, 表明非晶 ZnO 中有两种不同状态的羟基模式. 为了进一步弄清两种不同状态的羟基振动模式, 对 B 样品进行了光谱分离.

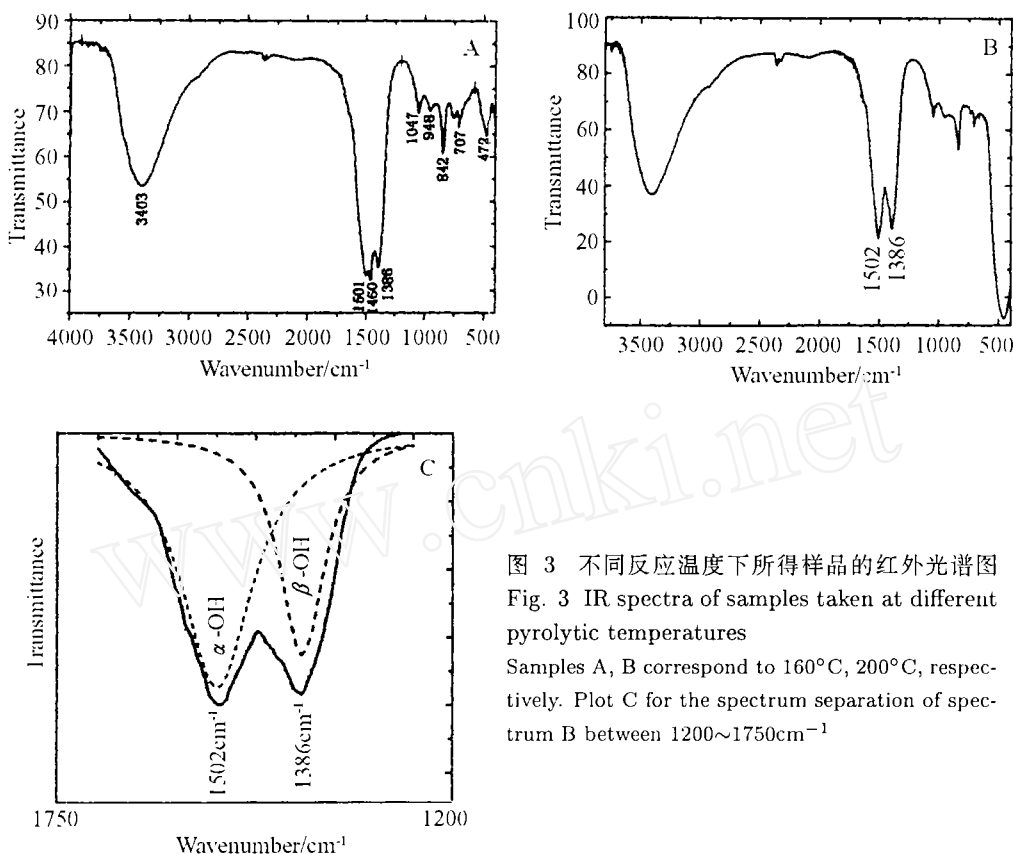


图 3 不同反应温度下所得样品的红外光谱图  
Fig. 3 IR spectra of samples taken at different  
pyrolytic temperatures  
Samples A, B correspond to  $160^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ , respec-  
tively. Plot C for the spectrum separation of spec-  
trum B between  $1200\sim 1750\text{cm}^{-1}$

图 3C 是  $200^{\circ}\text{C}$  样品  $1700\sim 1200\text{cm}^{-1}$  弯曲振动吸收区光谱分离曲线. 两吸收区积分面积  $S_{1502\text{cm}^{-1}}:S_{1386\text{cm}^{-1}}$  为  $84:41$ , 可以近似地认为两种模式的羟基比例为  $2:1$ , 可以得出结论, 分子中桥羟基的数目应为  $3n(n=1, 2, 3\cdots)$ ; 在以往报道中我们已经给出了非晶氧化锌的分子式  $\text{ZnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup>, 则锌离子与桥羟基的比例为  $1:2$ . 我们提出非晶 ZnO 的分子式为  $\text{Zn}_{3n/2}(\alpha\text{-OH})_{2n}(\beta\text{-OH})_n(n=2, 4, 6\cdots)$ . 根据群论和配位场理论, 非晶 ZnO 的分子式最终定为  $\text{Zn}_6(\alpha\text{-OH})_8(\beta\text{-OH})_4$ , 其中  $(\alpha\text{-OH})_8$  表示连接两个相邻 Zn 原子的 8 个桥羟基,  $(\beta\text{-OH})_4$  表示连接两个相邻 Zn 原子的 4 个桥羟基. 其分子结构可由图 4 表示. 该分子是 Zn 的六聚物. 其中四个锌原子排列成为四方形, 锌原子相互之间有一对桥羟基联结, 另两个锌原子对称分布于四方形上下, 整个分子成为一个笼式八面体结构, 此分子结构为  $D_{4h}$  群. 这就解释了为什么非晶 ZnO 在  $356\text{nm}$  有确定紫外发射峰, 它是一种潜在的深紫外发光材料.

根据排斥定律, 如果存在对称中心, 那么, 红外无活性的模具有 Raman 活性, 反之亦然. 八面体具有对称中心, 所以观察到两种光谱的排斥现象. 图 5 给出了  $160\sim 200^{\circ}\text{C}$  之间所得样品的共振 Raman 光谱. 显然 Raman 曲线由四个明显的 Raman 散射峰构成. 其中一个 Raman 散射峰的波数是  $583.7\text{cm}^{-1}$ , 这个峰是  $1\text{LO}$  声子的振动, 这个值与文献报道的  $583\text{cm}^{-1}$  基本一致<sup>[9,10]</sup>. 此外, 我们还观察到了  $2\text{LO}$  和  $3\text{LO}$  声子的振动. 这些 Raman 线对

应于纳米晶 ZnO 的特征 Raman 峰, 没有相关峰或数据证明对应于非晶 ZnO. 这进一步表明非晶 ZnO 具有笼式结构, 表现为红外活性, 而无 Raman 活性, 从而使含有少量纳米晶 ZnO 的非晶材料表现出多声子振动.

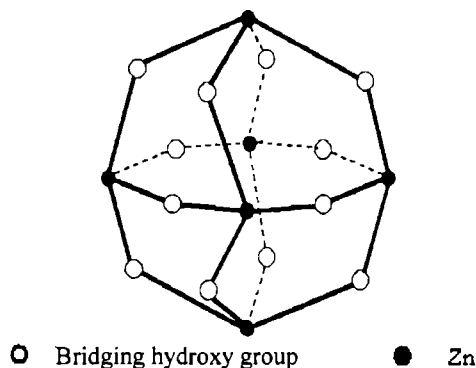


图 4 非晶 ZnO 的分子结构示意图

Fig. 4 Structural formula of amorphous ZnO

#### 4 结论

研究结果表明, 非晶 ZnO 具有八面体笼式结构, 其分子式为  $\text{Zn}_6(\alpha\text{-OH})_8(\beta\text{-OH})_4$ , 此结构表现为红外活性, 而无 Raman 活性. 非晶 ZnO 结构稳定性和光学的特殊性有望成为一类重要的新型固体材料.

#### 参考文献

- [1] Huang M H, Mao S, Ferick H, *et al. Science*, 2001, **292**: 1897-1899.
- [2] Cao H, Xu J Y, Zhang D Z. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**: 5584-5587.
- [3] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, 2001, **291**: 1947-1949.
- [4] Lionel V, Karin K. *Chem. Mater.*, 2001, **13**: 4395-4398.
- [5] Wu J J, Liu S C. *Adv. Mater.*, 2002, **14**: 215-218.
- [6] Wang Zhijian, Zhang Haimin, *et al. J. Mater. Res.*, 2003, **18**: 151-155.
- [7] Wang Zhijian, Wang zhijun, *et al. China Phys. Lett.*, 2003, **20**: 696-699.
- [8] Wang Zhijian, Zhang Haimin, *et al. Nanotechnology*, 2003, **14**: 11-15.
- [9] Damen T C, Porto S P S, Tell B. *Phys. Rev.*, 1966, **142**: 570-574.
- [10] Tzolov M, Tzenov N, Dimova-Malinovask D, *et al. Thin Solid Films*, 2000, **379**: 28-36.

### Cage-like Structure of Amorphous ZnO

WANG Zhi-Jian<sup>1,2</sup>, JIA Wei-Min<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China; 2. Xiamen Yongquan Group, Xiamen 361023, China)

**Abstract:** The octahedral cage-like structure of amorphous ZnO was deduced from the experimental results given by PL spectra, X-ray powder diffraction, Infrared adsorption spectroscopy and combining with corresponding Raman spectra. The octahedral cage-like structure can explain the UV emission character of amorphous ZnO.

**Key words** ZnO; amorphous; structure

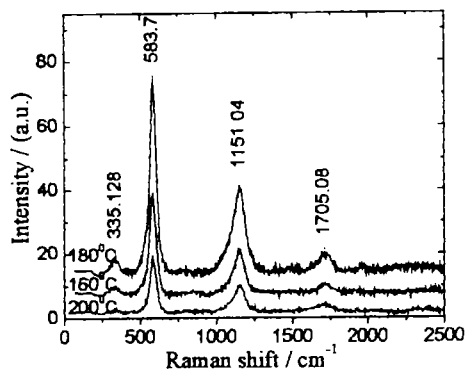


图 5 不同反应温度下所得样品的共振 Raman 光谱

Fig. 5 Resonant Raman spectra of samples grown at different temperatures

Excited with 325nm He-Cd laser at room temperature