Vol. 18, No. 12

Dec.,2002

· 研究简报

纳米 ZnO 的制备及发光特性研究

李旦振* 陈亦琳 林 熙 王绪绪 付贤智 (福州大学光催化研究所,福州 350002)

关键词:	纳米氧化锌	制备	光致发光
分类号:	0611.6	0644. 1	

随着对纳米材料的深入研究及纳米颗粒制备工艺的日臻成熟,由于量子尺寸及小尺寸等效应,人们发现纳米 ZnO 与体相材料的物理化学性质有显著的不同。纳米 ZnO 也是一种自激活的半导体材料,室温下禁带宽度为 3. 27eV、激子束缚能为 60meV,这就使得纳米 ZnO 材料从理论上具备了从紫外光至可见光稳定发射的本领^{[11};同时 ZnO 又具有很高的导电、导热性能和很高的化学稳定性,所有这些都使得纳米 ZnO 材料在光电转换^[2,3]、光催化^[4]以及传感器^[5-7]等领域有广阔的应用前景。

制备纳米 ZnO 材料的方法很多: 有物理方法如 机械粉碎法、气体冷凝法、气相沉积法、溅射法; 化学 方法如溶胶 - 凝胶法、水热法、及各种热分解法等。 不同的方法, 制备出的纳米 ZnO 材料具有不同的晶 形、颗粒大小、表面性质及不同的表面附着物, 这些 都将影响到纳米 ZnO 材料的光电特质。因此对纳米 ZnO 材料物理化学性质的进行表征, 研究制备方法 与物理化学性质之间关系就成为纳米 ZnO 材料制 备过程中的重要一环。

本文使用不同的方法(沉淀法、水解加热法、溶 胶-凝胶法),制备出不同粒径及不同表面附着物的 ZnO 纳米微粒,利用 XRD、紫外可见吸收光谱,对颗 粒的结构性质进行研究,并利用时间分辨荧光光谱 仪对纳米 ZnO 的荧光性能进行表征。通过对比找出 影响纳米 ZnO 荧光性能的因素,寻找出具有更好光 电性能的 ZnO 纳米材料的制备方法。

1 实验部分

1.1 纳米 ZnO 样品的制备

1.1.1 沉淀法

将 ZnSO4 配制成浓度为 1. 5mol・L⁻¹的溶液、 加热至 30~80℃, 然后在搅拌下慢慢滴加 1:1 NH₃・H₂O 使之生成 Zn(OH)₂ 胶体,搅拌、陈化。将 配制好的(NH₄)₂CO₃(0. 5mol・L⁻¹)溶液慢慢加入到 Zn(OH)₂ 胶体中不断搅拌,滴加完后继续搅拌反应、 过滤,用去离子水洗涤至无 SO4²⁻(0. 1mol・L⁻¹的 BaCl₂ 溶液检定无白色 BaSO4 沉淀),将滤饼于 100℃下烘干即得到前驱体。将前驱体置于马福炉 中,以 2℃・min⁻¹的升温速率分别在 300℃、400℃、 500℃条件下分解,自然冷却,即得到 cd 系列 ZnO 样品。

1.1.2 水解加热法

将 5g Zn(NO₃) 2 · 6H₂O 和 3g Na₂CO₃ 分别溶于 30mL 的去离子水中,在快速搅拌中混合,即有胶状 物生成,并迅速沉淀。离心分离后,用去离子水洗涤 数次,再用稀氨水洗,最后用无水乙醇洗涤。超声波 振动洗涤,真空干燥。以 2℃ · min⁻¹的升温速率分 别在 300℃、400℃、500℃条件下热分解,即得到 fj 系列 ZnO 样品。

1.1.3 溶胶-凝胶法

将 5.49g 二水合乙酸锌及 250mL 无水乙醇(优级纯,并经镁粉进一步无水处理)加到 500mL 圆

收稿日期:2002-06-15。收修改稿日期:2002-10-08。

国家自然科学基金资助项目(No. 20133010, 20073007, 20273014), 福建省自然科学基金资助项目(No. A0010014, D002003), 福建省教育 厅重点项目(No. JA02138), 福州大学科技发展基金(No. XKJ(QD)-0105)。

^{*} 通讯联系人。E-mail: dzli@ fzu. edu. cn

第一作者:李旦振,男,50岁,教授;研究方向:纳米光电材料。

底烧瓶中,加热回流 30min。自然冷却,取1.46g LiOH · H₂O 加入烧瓶中,超声溶解得到 ZnO 胶体。 在 80℃下,将 ZnO 胶烘干。于马福炉中以 2℃ · min⁻¹的升温速率在 300℃、400℃、500℃条件下烧 结干胶,即可得到 rj 系列 ZnO 样品。

1.2 结构和性能表征测试

X- 射线衍射图 (XRD) 是用 Phlip X' Pert-MPD 型 X- 射线粉末衍射仪测定,采用 Cu 靶 ($K\alpha$, λ = 0.1504nm),石墨单色器,工作电压 35kV,电流 15 mA。晶粒大小采用 Schrerrer 公式^[8]由衍射线宽度求 得。漫反射吸收光谱(DRS)是用美国 VARIAN 公司 的 Carry 500 紫外/可见/近红外分光光度计测试。 荧光光谱是用英国 Edinburg 仪器公司的 FS900/ FL900 时间分辨荧光光谱仪测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为采用溶胶 - 凝胶法制备的样品 rj-500 的 X- 射线粉末衍射图。由图可知, 样品的各个衍射峰 均与标准六方晶型 ZnO 的衍射峰的峰位相符 (沉淀 法、水解加热法制备的样品 XRD 图亦同), 表明所制 备的样品均为六方晶型 ZnO 微晶, 且样品纯度较 高。

随着烧结温度的升高, ZnO 的衍射峰逐渐锐



图 1 采用溶胶 - 凝胶法制备的 ZnO 样品 (rj-500)的 X- 射 线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of ZnO (rj-500) prepared by sol-gel method

化, 晶粒尺寸逐渐增大。用 Schrerrer 公式通过衍射 峰宽化法求得各样品的平均晶粒数据 (表 1)、表明 各样品平均粒径均小于 50nm。

比较表 1 的 XRD 数据可知, 所有样品的晶粒尺 寸随着烧结温度的升高晶粒逐渐粗化, 溶胶 - 凝胶 法制备的 ZnO 样品的晶粒尺寸明显小于其他两种 方法制备的 ZnO 样品。

2.2 紫外-可见漫反射光谱

从图 2 可以看出,不同方法制备的纳米 ZnO 粉 末在 250nm~400nm 之间的紫外区有强的吸收.其 光学吸收带隙 (*E*g) 大约在 3.19~3.33eV 之间:在 相同的煅烧温度下,溶胶 - 凝胶法制备的样品带隙 *E*gri 大于分解法制备的样品带隙 *E*gri,水解法制备 的样品带隙 *E*gri 大于沉淀法制备的样品带隙 *E*gri, 即 *E*gri > *E*gri 大于沉淀法制备的样品带隙 *E*gri. 即 *E*gri > *E*gri > *E*gri 。由于半导体纳米微粒的吸收 带隙主要受到电子 - 空穴量子限域能、电子 - 空穴 库仑相互作用能和介电效应引起的表面极化能的影 响,纳米 ZnO 漫反射光谱的吸收带隙向短波蓝移说 明量子尺寸效应的影响大于库仑作用能和表面极化 能的影响。由此也可以说明:溶胶 - 凝胶法制备的样 品晶粒尺寸较沉淀法、水解法都小,这和 XRD 观察 到的结果相一致。

2.3 不同方法制备的纳米 ZnO 的光致发光谱
图 3、图 4 是用不同方法制备的纳米 ZnO 的光



- 图 2 ZnO(rj-300、fj-300、cd-300)的紫外 可见漫反射 光谱
- Fig. 2 Uv-vis diffuse reflection spectra of the ZnO (rj-300, fj-300, cd-300)

表 1 ZnO 样品的平均粒径数据

Table 1	Data of A	Average	Grain	Size	for	ZnO	Sample
---------	-----------	---------	-------	------	-----	-----	--------

precipitation method	average grain size/nm	hydrolysis method	average grain size/nm	sol-gel method	average grain size/nm
cd-300	38. 5	fj-300	32.7	rj-300	15. 1
cd-400	39. 7	fj-400	37.1	rj-400	17.0
cd-500	44. 3	fj-500	37.6	rj-500	17.1

Note: cd-300, cd-400 and cd-500 were prepared with precipitation method, and were calcinated at 300, 400 and 500°C. respectively. And the other two series were also contained the analogous implications. 致发光光谱 (PL)。在波长为 300nm 的紫外光激发 下,在 420~780 nm 范围内会出现强且宽的 PL 峰, 溶胶 - 凝胶法制备的样品 (rj-300) 的 PL 谱带积分面 积明显大于水解法 (fj-300) 和沉淀法 (cd-300) 制备 的样品(在 400℃和 500℃的条件下用三种不同方法 制备的样品也有相似的现律);三种不同方法制备的 样品的 PL 谱带的峰值位置随着粒径的减小而蓝移 (图 3),PL 谱带的积分面积随着烧结温度的升高而 下降 (图 4,沉淀法、水解加热法制备的样品规律亦 同)。发光带较宽是来源于纳米氧化锌粒子的尺寸 分布很宽所致,呈现出纳米材料发光的特征。

2.4 纳米 ZnO(rj-300)的时间分辨光谱

图 5 是纳米 ZnO(rj-300)样品的 PL 光谱。考虑



- 图 3 ZnO(rj-300、fj-300、cd-300)在激发波长为 300nm 的 PL 光谱
- Fig. 3 PL spectra of ZnO (rj-300, fj-300, cd-300) excitation at 300nm



- 图 4 ZnO (rj-300、rj-400、rj-500) 在激发波长为 300nm 的 PL 光谱
- Fig. 4 PL spectra of ZnO (rj-300, rj-400, rj-500) excitation at 300nm

到一般的发光带谱都具有高斯型分布、所以按高斯 曲线将图 5 的光谱分解为三个谱带,峰值波长分别 为 486nm(蓝带)、542nm(绿带)和 624nm(红带)。其 中绿带的强度最强,其余两带相对弱一些。



- 图 5 ZnO (rj-300) 在激发波长为 300nm 的 PL 光谱曲线拟 合图
- Fig. 5 Curve fitting of PL spectra for ZnO (rj-300) excitation at 300nm

图 6 是纳米 ZnO(rj-300) 样品的时间分辨光 谱。采用指数型的非线性曲线拟合、发射光波长为 545nm 的光谱中含有四种不同的寿命、*τ*1、*τ*2、*τ*3、 *τ*4 分别 11、46、330、1630ns,在寿命谱所占的比例分 别 1. 12%、6. 94%、8. 70%、83. 25%。寿命谱中基本 可以分成三个类型的发光过程、即寿命短于 50ns. 330ns 和 1630ns。对应图 5 的高斯型光谱分解来看. 它们应分别对应于 PL 光谱中的 624nm(红带)、 486nm(蓝带) 和 542nm(绿带) 的发光过程。542nm



图 6 ZnO(rj-300)的时间分辨发光光谱,激发光波长为 300nm,发射光波长为 545nm

Fig. 6 Time resolved PL spectra of ZnO (rj-300), excitation at 300nm, emission at 545nm $\tau 1$, $\tau 2$, $\tau 3$, $\tau 4$ is respectively equal to 11, 46, 330, 1630ns.

· 1232 ·

(绿带)的发射峰应来自 ZnO 中的施主氧空位和受 主锌空位的复合,这与已有报道的结果相一致^{19,10}; 486nm(蓝带)的发光带有可能来自 ZnO 中的非均匀 界面缺陷发光所致,而 624nm(红带)的发光似应来 自 ZnO 中的间隙 Zn 离子的发光。

参考文献

- XU Xiao-Liang(许小亮), SHI Cao-Shu(施朝淑) Wulixue Jinzhan(Progress in Physics), 2000, 20(4), 356.
- [2] Cao H., Zhao Y. G., Ong H. C. Appl. Phys. Lett., 1998, 73(25), 3656.
- [3] Vogel R., Hoyer P., Weller H. J. Phys. Chem., 1994, 98 (12), 3183.

- [4] Hoffmann M. R., Martin S. T., Bahnemann D. W. Chem. Rev., 1995, 95(1), 69.
- [5] Sakohar S., Tickanen L. D., Anderson M. A. J. Phys. Chem., 1992, 96(26), 1086.
- [6] Zayer N. K., Greef R., Rogers K. Thin Solid Films, 1999. 352, 179.
- [7] Shimizu Y., Lin Feng-Cang, Takao Y. J. Am. Cream. Soc., 1998, 81(6), 1633.
- [8] LIU Wei-Qiao(刘维桥), SUN Gui-da(孙桂大) Practical Research Methods of Solid Catalysis, First Edition(固体催 化剂实用研究方法,第一版), Beijing: China Petrochemical Press, 2000, p87.
- [9] Vanheusden K., Seager H. C., Warren W. L. et al Appl. Phys. Lett., 1996, 68(3), 403.
- [10] Liu M., Kitai A. H., Mascher P. J. Lumin., 1992, 54, 35.

Preparation of Nano-size ZnO and its Luminescent Spectrum

LI Dan-Zhen* CHEN Yi-Lin LIN Xi WANG Xu-Xu FU Xian-Zhi (Research Institute of Photocatalysis, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

The samples of nano-size ZnO were prepared by precipitation, hydrolysis, sol-gel method and characterized by X-ray diffraction, Uv-Vis diffuse reflection spectrum, and time resolved luminescent spectrum. The results showed that the crystallite dimensions of all ZnO samples were coarsening with increasing annealing temperature and the grain sizes prepared by sol-gel method were obviously smaller than the others prepared by precipitation and hydrolysis method. Under excitation of monochromatic light of wavelength 300nm, a strong and broad photoluminescence (PL) emissions were observed in the wavelength range of 420 ~ 780nm. As the grain size decreased, the PL peak positions moved to shorter wavelengths. And as the annealing temperature increased, the peak intensity decreased. The photoluminescence decay profile of ZnO was well described by three decay components of 46ns, 330ns and 1630ns.

Keywords: nano-size ZnO preparation photoluminescence