

## 纳米氧化锌的制备与发光性能的研究

郭书霞 张兴堂 赵慧玲 李蕴才 黄亚彬 杜祖亮\*  
(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词: ZnO 纳米粒子; Sol-Gel; 荧光

中图分类号: O614.24 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2006)04-0724-05

### Nanocrystalline ZnO Powders: Preparation and Photoluminescence Property

GUO Shu-Xia ZHANG Xing-Tang ZHAO Hui-Ling LI Yun-Cai HUANG Ya-Bin DU Zu-Liang\*  
(Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng, Henan 475001)

**Abstract:** Nanocrystalline ZnO Powders were prepared by sol-gel process from  $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$  and 2-methoxyethanol solutions containing monoethanolamine. It was found that the photoluminescence (PL) spectra of samples (calcined at 250, 350 and 500 °C, respectively) had two emission bands in UV region (at ~378 nm) and visible region (at ~502 nm). The intensity of UV emission bands decreased with the increase of the calcination temperature, and the opposite was true for the visible emission band. TEM, TG-DTG, DTA, XRD, FTIR and surface photovoltage spectra (SPS) were used to investigate this competitive phenomenon. The results indicate that the adsorption of organics on the surface of nanoparticles is the key factor responsible for the relative PL intensity of the two emission bands.

**Key words:** ZnO Nanopowders; Sol-Gel; photoluminescence

## 0 引言

纳米 ZnO 的宽禁带(大于 3.2 eV)、高激子束缚能(60 meV)、低阈值电压使它成为紫外激光器和真空荧光显示、场发射显示中最有希望的候选材料。在过去的几十年内关于纳米尺度上各种形态的 ZnO 的光学特性已有广泛、深入的研究<sup>[1-6]</sup>。通常可以看到氧化锌有 2 个相互竞争的发射带:1 个是位于 500~530 nm(2.34~2.5 eV)范围比较宽的绿光带,另 1 个是较窄的约 380 nm(3.26 eV)的紫外发射。一般认为紫外荧光是激子直接复合发光,可见荧光由 ZnO 晶体的缺陷或杂质引起。

纳米半导体颗粒高的表面体积比使其表面特性对它的性能有很大影响。表面处严重的晶格混乱使那里浅的或深的表面能级密度较高,也为化学吸附提供了一个平台。纳米 ZnO 表面的化学环境对其光学性能有很大的影响。ZnO 颗粒表面-OH 的存在使其可见荧光增强,紫外荧光减弱<sup>[7,8]</sup>;文献<sup>[9]</sup>在研究有机配体同 ZnO 的相互作用时发现-SH 基团在可见荧光淬灭中起关键的作用;ZnO 被氮化硼包敷后可见荧光增强 100 倍<sup>[10]</sup>;表面吸附氧对其发射性能也有很大影响<sup>[11]</sup>。氧化锌量子点的紫外发光一般较弱,寻求制备高效紫外发光的纳米氧化锌粉体和探究氧化锌的发光机制仍是目前的热点。

收稿日期:2005-09-26。收修改稿日期:2005-11-30。

国家自然科学基金(No.90306010, 20371015)和“973”前期专项(No.2002CCC02700)资助课题。

\*通讯联系人。E-mail: zld@henu.edu.cn

第一作者:郭书霞,女,38岁,在职硕士研究生;研究方向:纳米氧化锌的制备及光、电特性研究。

在纳米材料的制备中,溶胶-凝胶法技术简单、成本低,有利于大面积、复杂表面的涂敷和实现精确、均匀掺杂等优点受到人们的欢迎。在制备纳米 ZnO 的醋酸锌、乙二醇一甲醚、乙醇胺体系中,使用了沸点高达 125 °C 的乙二醇一甲醚作溶剂,并将以往比较贵的有机盐用廉价的醋酸锌取代。使用单乙醇胺作稳定剂和高沸点的溶剂非常有利于制备沿 (002) 面高度取向的 ZnO 薄膜<sup>[12,13]</sup>。本工作是利用这一体系制备 ZnO 粉体,通过改变烧结温度调整 ZnO 的表面状态,我们观察到 ZnO 的紫外荧光和可见荧光强度按相反的趋势变化,借助于热重、差热曲线 (TG-DTA)、红外谱与表面光电压谱 (SPS) 分析了产生紫外荧光和可见荧光竞争现象的原因,认为表面处同 ZnO 之间存在键连的有机基团对表面有钝化作用。同 ZnO 键连的有机基团影响涉及在可见发射过程中的表面态密度的大小和布局,进而影响紫外荧光、可见荧光的相对强弱。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

实验使用的  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (分析纯) 为中国金山县兴塔化工厂 (上海) 生产,乙二醇一甲醚 (分析纯) 购于天津市科密欧科技有限公司,乙醇胺 (分析纯) 购于洛阳市化学试剂厂。

将 125 mL 乙二醇一甲醚与 14.7 mL 乙醇胺混合并搅拌均匀,将混合液水浴加热到 60 °C,在激烈搅拌下加入 16 g  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  得透明溶胶,溶胶在真空干燥箱中处理得浅黄色透明凝胶,将凝胶分别在 250 °C、350 °C、500 °C 空气气氛下烧结得 ZnO 粉体,样品编号为 a、b、c。

### 1.2 样品的表征

采用荷兰飞利浦公司生产的 X'Pert Pro 型全自动 XRD 衍射仪进行物相分析,功率为 40 kV × 40 mA、扫描波长为 0.154 06 nm,利用该仪器自带谢乐公式应用程序 ( $K=0.9$ ) 计算晶粒大小;用日本生产的 DSC6200 型综合热分析仪作 TG-DTA 分析,升温速度为 10 °C · min<sup>-1</sup>,空气流量为 180 mL · min<sup>-1</sup>;在日本电子株式会社生产的 JEM-2010 透射电子显微镜 (200 kV) 上进行形貌观察;荧光测试在美国 SPEX 公司生产的 SPEX F212 荧光光谱仪上完成;光电压谱在自制的仪器上测试,平面光栅为 WDP500-C 型,锁相放大为 SR830 型,斩波器频率为 23 Hz,光电压池为 ITO/样品/ITO 三明治结构。红外光谱在美国

Nicolet 公司的 Avatar360 型 FTIR 红外以仪上测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品形貌、物相、粒径

图 1 是样品的 XRD 图。与标准图对照可知 3 种样品均为六方晶系纤锌矿氧化锌结构。利用 XRD 衍射仪自带谢乐公式应用程序 ( $K=0.9$ ) 计算 a、b、c 样品晶粒的平均尺寸分别为 42.5 nm, 46.3 nm, 49.7 nm。3 个样品的 TEM 照片表明所有样品颗粒均呈无规则形状,尺寸分布不是很均匀,样品的粒径随焙烧温度提高变大,这一变化在 250 °C、350 °C 温度制备的样品间表现的比较明显。样品中的大颗粒是团聚造成的。图 2 为样品 c 的 TEM 照片。

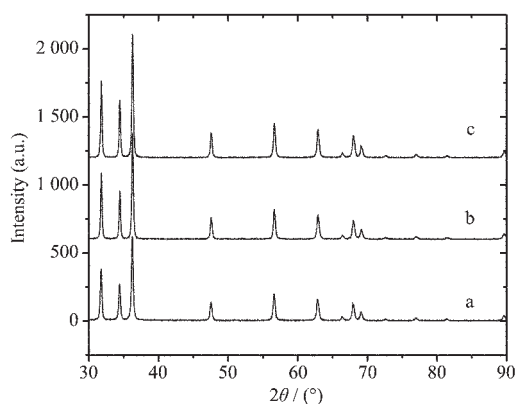


图 1 不同温度烧结下样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the ZnO powder by calcining the gel at different temperatures for 4 h  
a: 250 °C; b: 350 °C; c: 500 °C.

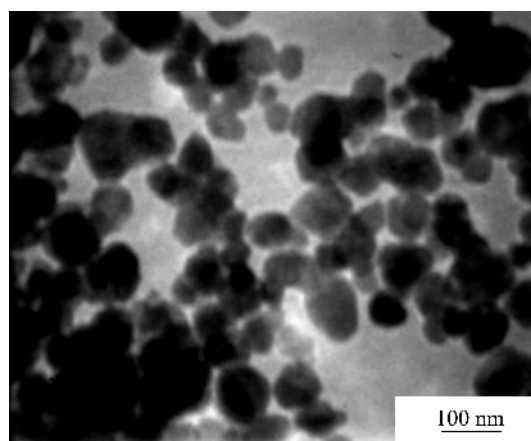


图 2 样品 c 的 TEM 照片

Fig.2 TEM micrograph of sample c

### 2.2 红外光谱与 TG-DTA 测试

3 个样品的红外光谱中都存在 4 个吸收峰 3 430 cm<sup>-1</sup>、1 630 cm<sup>-1</sup>、1 400 cm<sup>-1</sup> 和 473 cm<sup>-1</sup>, 这 4

个吸收峰分别归属于 O-H 的振动、CH<sub>3</sub>COO- 的反对称和对称伸缩振动和 Zn-O 的伸缩振动。3 个样品的 X 射线衍射没有 Zn(Ac)<sub>2</sub>、Zn(OH)<sub>2</sub> 的衍射峰,而在红外光谱中有 CH<sub>3</sub>COO-、-OH 出现,说明它们来自 ZnO 的表面。随着制样温度的升高,样品中 3 430 cm<sup>-1</sup>、1 630 cm<sup>-1</sup>、1 400 cm<sup>-1</sup> 峰明显减弱而 473 cm<sup>-1</sup> 峰增强并且样品 c 在 720 cm<sup>-1</sup> 处出现一新峰,这些表明样品中的有机成份大量分解和脱附,并且表面的键连方式也有所变化。红外谱中检测到的 -OH 一方面是由我们制备样品时使用乙二醇一甲醚做溶剂引入的,另一方面是样品在室温下吸附空气中的水造成的。

图 3 为样品的 TG(DTG)和 DTA 曲线。在图 3 中 235 °C 处有一吸热峰,对应醋酸锌凝胶的分解,它明显低于醋酸锌的热解温度 350 °C<sup>[4]</sup>。300~450 °C 出现一放热峰,在这个阶段的质量损失为 3% 对应桥式吸附乙酸的脱附<sup>[15]</sup>和氢氧根的分解。我们认为放热峰的出现主要归于桥式吸附乙酸的脱附,因为 ZnO 表面的 -OH 在高于 125 °C 就开始分解。样品中的 -OH 存在于包裹在 ZnO 颗粒的表面没有完全分解的有机物和吸附水中,而不是键连在 ZnO 的表面。

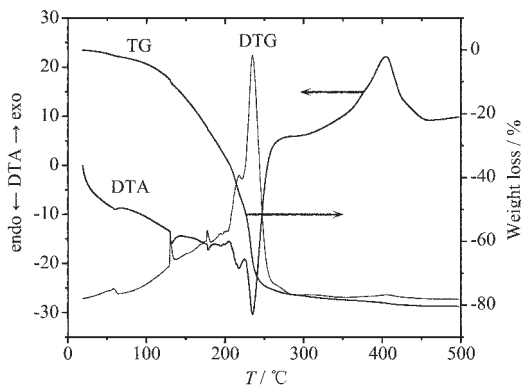


图 3 凝胶的 TG(DTG)-DTA 曲线  
Fig.3 TG (DTG)-DTA Curves of the gel

### 2.3 光致发光光谱(PL)及激发光谱(PLE)

不同温度下制备的样品(a、b、c)的 PL 谱(图 4)都显示 2 个峰,1 个峰在紫外区,另 1 个峰在可见区。随着焙烧温度的升高,可见区的峰增强并且峰位不变,紫外区的峰变弱并略有红移。样品 a、b、c 的紫外荧光的峰位分别在 376 nm、378 nm、380 nm,这是焙烧温度提高后晶粒与粒径都有所增大造成的。

图 5 是样品 c 在发射波长为 502 nm 时收集的激发谱,激发谱峰位在 371 nm 处,其它两样品情况相同。371 nm 接近 ZnO 的带隙,这表明可见区的荧

光主要是本征跃迁产生的电子-空穴对通过复合中心复合而发出的。随着焙烧温度的升高可见荧光的峰位不变,说明焙烧温度虽然对晶粒的大小有一定的影响,但它不改变同绿光发射有关的能级的位置。焙烧温度升高时,可见荧光的对称性变差是由于黄橙光在荧光中所占比例的增加。这是因为焙烧温度升高时,ZnO 表面吸附的乙酸大量脱附,空气中的氧占据原乙酸的吸附位形成局部的氧填隙、氧过量,而这两者被认为是黄橙光的发光中心<sup>[16,17]</sup>。

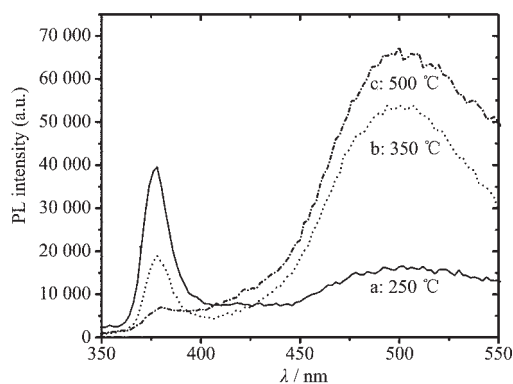


图 4 不同温度处理的样品在 310 nm 光激发下的发射谱  
Fig.4 Photoluminescence spectra of ZnO powder excited at 310 nm for samples calcined at different temperatures

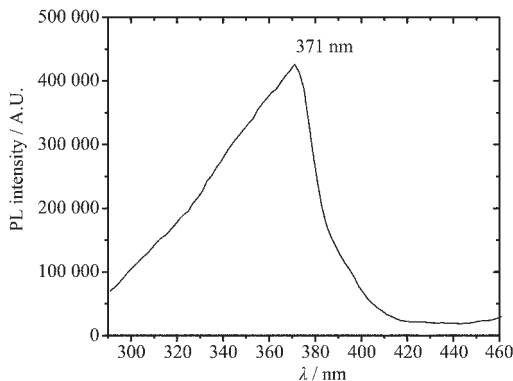


图 5 样品 c 在发射波长为 502 nm 处的激发谱  
Fig.5 Excitation spectra of ZnO powder for sample c at emission of 502 nm

### 2.4 表面光电电压谱(SPS)

图 6 是样品的表面光电电压谱 SPS,宽的响应带归属于 ZnO 的带-带吸收。用在 SPS 曲线起峰边作切线的方法得 a、b、c 样品的禁带宽度为 3.29 eV, 3.25 eV, 3.2 eV。紫外区的荧光峰位同禁带宽度数值接近,所以紫外区的荧光可能是激子直接复合产生的。谱图中样品 a 起峰边的明显蓝移是由于样品 a 的晶粒与粒径明显小于样品 b、c 所造成的。表面光电电压的强弱在材料相同的条件下与材料表面自建场

的大小有关。随着焙烧温度的升高,样品表面光电电压信号增强并且其变化趋势同可见区的荧光变化趋势一致。这是因为表面键连的有机基团减弱了 ZnO 表面键的不饱和度从而使表面能级密度降低。随焙烧温度升高表面键连的有机基团的减少,这一方面使表面能级密度增大引起表面带弯增大从而使光电电压信号增强;另一方面使复合中心的密度增大,可见区的发光增强,紫外区的发光减弱。

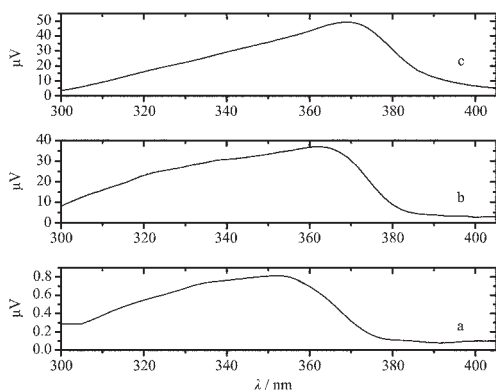


图6 样品的光电压谱(SPS)

Fig.6 SPS responses of different samples

a: 250 °C, b: 350 °C, c: 500 °C.

## 2.5 表面有机基团对光致发光光谱的影响

图4中紫外荧光和可见荧光的相互竞争现象是由于它们来自同一光激励。两种不同性质的发光强度按相反的趋势变化不是颗粒尺寸引起的,因这同文献<sup>[18]</sup>中关于氧化锌的荧光与尺寸的关系的研究结果刚好相反,文献<sup>[18]</sup>的研究结果表明颗粒越小可见荧光越强,紫外荧光越弱。

造成本文中紫外荧光和可见荧光强度按相反的趋势变化的原因我们认为只能是表面处化学吸附的有机基团在发挥作用。红外光谱中与 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、-OH 有关的吸收峰随焙烧温度升高减弱对我们这一结论做了很好的证明。

样品 a 的烧结温度是 250 °C,由 XRD、DTA 曲线、红外谱知 250 °C 时已结晶生成 ZnO,但其表面键合的 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 有机基团。这些有机基团通过减弱 ZnO 表面键的不饱和度降低了在可见发射过程中涉及的表面能级的密度,所以样品 a 的带边发射很强,可见发射很弱。350 °C 焙烧时,已有一部分表面吸附物伴随着缓慢的放热开始脱附。表面吸附物的脱附导致在可见发射过程中涉及的表面能级密度增大,可见发射增强,带边发射减弱(图4中样品 b 的 PL 曲线)。样品 c 的焙烧温度是 500 °C,从 DTA 曲线看

样品 c 表面桥式吸附的乙酸基本上已全部脱附。实际测试的样品 c 的红外谱虽然仍存在 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 的特征峰,但已经变得很弱,这使得样品 c 的 PL 谱图中带边发射更弱,可见发射更强并且谱线在长波方向明显的不对称展宽。

## 3 结 论

醋酸锌、乙二醇一甲醚、乙醇胺体系制备的 ZnO 粉体为纤锌矿结构。粉体的紫外荧光为光生电子、空穴直接复合所产生,可见荧光为光生电子、空穴通过复合中心复合而产生。ZnO 表面桥式吸附的乙酸对其荧光有很大的影响,随着乙酸脱附的进行带边发射减弱,可见发射增强。这一实验结果肯定了 ZnO 半导体颗粒可以通过合适的有机物包覆实现强的带边发射的可行性。

## 参考文献:

- [1] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. *Phys. Rev. B*, **2001**,**63**: 075205-1~075205-7
- [2] Dijken A V, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:1715~1723
- [3] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, et al. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**:15019~15027
- [4] Shi W S, Agyeman O, Xu C N. *J. Appl. Phys.*, **2002**,**91**:5640~5644
- [5] Matsumoto T, Kato H, Miyamoto K, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**:1231~1233
- [6] Abdullah M, Morimoto T, Okuyama K. *J. Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13**:800~804
- [7] Zhou H, Alves H, Hofmann D M, et al. *J. Phys. Stat. Sol. (B)*, **2002**,**229**:825~828
- [8] Zhou H, Alves H, Hofmann D M. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**80**: 210~212
- [9] Li J, Zhao K, Ruokun Jia, Bai Y B, et al. *International Journal of Nanoscience*, **2002**,**1**:743~747
- [10] LI Jian-Feng(李剑锋), YAO Lian-Zeng(姚连增), MO Ji-Mei(牟季美). *Wuli Xuebao(Acta Physics Sinica)*, **2001**,**50**:1623~1626
- [11] Dijken A V, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:4355~4360
- [12] Park J H, Kim Min G, Jang H M, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**:1338~1340
- [13] Castanedo-Pérez R, Jiménez-Sandoval O, Jiménez-Sandoval S, et al. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1999**,**17**:1811~1816

- [14]HUANG Yan-Qiu(黄焱球), LIU Mei-Dong(刘梅冬), ZENG Yi-Ke(曾亦可), et al. *Gui Suan Yan Xuebao(Journal of the Chinese Ceramic Society)*, **2001,29**:580~583
- [15]ZHANG Xin-Tong(张昕彤), ZHUANG Jia-Qi(庄家骐), YAO Jian-Nian(姚建年), et al. *Wuli Huaxue Xubao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2000,16**:636~642
- [16]Zheng M J, Zhang L D, Li G H, et al. *Chemical Physics Letter*, **2002,363**:123~128
- [17]Wu X L, Siu G G, Fu C L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2001,78**: 2285~2287
- [18]Dijken A V, Makkinje J, Meijerink A. *Journal of Luminescence*, **2001,92**:323~328