

一种新颖的 ZnO 纳米结构的自组装 合成及发光性能

周泽广¹, 柴春芳², 米艳¹, 谭学才¹, 吴健¹, 黄在银^{1,2}, 袁爱群¹

(1. 广西民族大学化学与生态工程学院, 南宁 530006; 2. 广西大学化学化工学院, 南宁 530004)

摘要 采用水热法制备了花生状 ZnO 微米棒, 通过 XRD, EDX 和 FE-SEM 等技术分析了其物相组成、形貌及尺寸; 通过变温荧光光谱测试及对所得谱图的高斯拟合研究了该 ZnO 微米棒的荧光性能, 并将其在 300 K 时所得的谱图与常规室温荧光谱图进行了比较. XRD, EDX 及 FE-SEM 测试结果表明, 该产物为长约 10 μm , 直径约 2 μm 的花生状六方纤锌矿 ZnO 微米棒; 荧光测试结果表明, 该 ZnO 微米棒有紫外峰、紫峰和绿峰 3 个发光峰, 当温度从 8 K 升至 300 K 时, 各峰的强度均有所减弱, 同时紫外峰出现蓝移, 绿峰出现红移, 紫峰峰位出现特殊的“S”形(红移-蓝移-红移)移动. 并对各峰的产生及随温度变化的规律进行了探讨.

关键词 水热法; 氧化锌; 微米棒; 变温荧光光谱

中图分类号 O611.4; TB34

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)10-1812-05

ZnO 作为新一代宽禁带(3.3 eV, 300 K)化合物半导体材料, 由于其本身具有优良的光电性质和丰富的形态结构而备受关注. 目前, ZnO 已在光电仪器、压电仪器、传感器、光催化器件及大量声波仪器等方面取得应用^[1-4]. 与此同时, 各种新形貌的 ZnO 不断被制备出来, 如 ZnO 的纳米笼、纳米梳、纳米环、纳米螺旋、纳米弓、纳米碟及纳米城堡等^[5-13]. ZnO 纳米结构的制备方法也呈现出多样性, 如磁控溅射、分子束外延、热蒸发、溶剂热法、溶胶凝胶法和电化学法等. 本文采用水热法制备了花生状 ZnO 微米棒, 简述了其形成机理, 对其进行了室温及变温发光研究, 发现了一些比较特殊的荧光性质, 并对其产生的机理进行了讨论.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 分析纯)、无水乙醇和质量分数为 25% 的氨水. 内衬聚四氟乙烯高压釜, X 射线衍射仪 (XRD, Philips PW 1710, Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.015406 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 40 mA), 场发射扫描电镜 (FE-SEM, JEOL JSM-6700F), 配有 X 射线能量谱仪的透射电镜 (TEM, JEOL JEM-200CX, 200 kV), 高分辨透射电镜 (HRTEM, JEOL JEM-2010, 200 kV), 变温荧光测试仪 (Steady-State/Lifetime Spectrofluorometer, Fluorolog-3-TAU).

1.2 实验过程

将 0.01 mol 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.005 mol 的 CTAB 分别溶于 40 mL 去离子水中, 搅拌下, 逐滴加入质量分数为 25% 的氨水, 调节溶液的 pH 值至 10. 随后将溶液移入 50 mL 内衬聚四氟乙烯的高压釜中, 密封后, 置于烘箱中, 在 150 $^\circ\text{C}$ 下恒温反应 24 h. 待反应结束后, 高压釜自然冷却至室温, 过滤所得沉淀物, 用无水乙醇和去离子水反复洗涤数次, 然后在 60 $^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 4~5 h.

用 X 射线衍射仪和 X 射线能量损失谱仪对所得样品进行物相和元素组成分析; 用场发射扫描电镜观察所得样品的形貌及尺寸; 在 1.66~3.55 eV 范围内对产物进行变温荧光测试, 激发光源是准连续的钛宝石激光器的三倍频 (325 nm), 测试温度区间为 8~300 K; 以 325 nm 激发进行室温荧光测试.

收稿日期: 2007-04-03.

基金项目: 广西省自然科学基金(批准号: 0575030, 0639025)资助.

联系人简介: 黄在银, 男, 教授, 主要从事纳米材料的制备及应用研究. E-mail: hzy210@163.com

2 结果与讨论

2.1 XRD 及 EDX 表征

根据合成产物的 XRD 图(图 1)中各峰的峰位及峰强,可确定该产物为纤锌矿六方 ZnO 结构(JCPDS 卡 No. 36-1451),晶格参数 $a = 0.3249 \text{ nm}$, $b = 0.5206 \text{ nm}$,且产物中没有杂相生成.图 1 插图为产物的 EDX 图.可见,产物的组成元素只有 Zn 和 O,这进一步证明了该产物为 ZnO.

2.2 SEM 表征及结构形成过程分析

ZnO 产物的 SEM 照片见图 2.从图 2(A)可以看出,产物为长约 $10 \mu\text{m}$ 、直径约为 $2 \mu\text{m}$ 的均匀花生状微米棒,并且随着长度的增加,棒的直径略有减小.由该微米棒典型形貌的放大照片[图 2(B)]可以观察到,该微米棒是由大量的纳米棒组合而成,由于各纳米棒长度不同,因此,整个微米棒的表面较为粗糙,但两端面较为平整.

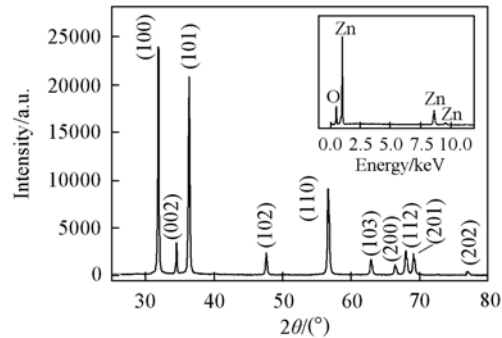


Fig. 1 XRD pattern of the as-synthesized sample

Inset is the EDX pattern of the sample.

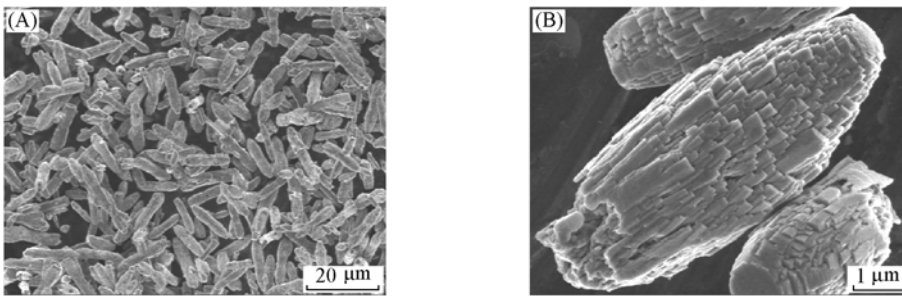
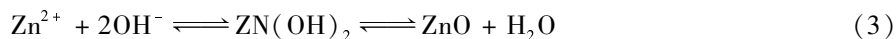
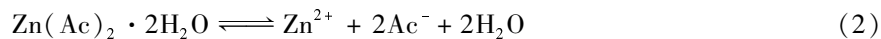


Fig. 2 SEM images of the ZnO nanostructures synthesized by hydrothermal method

(A) Low-magnification image; (B) high-magnification image.

微米棒 ZnO 的构成源于原料中 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与氨水的一系列反应:



在 pH 值为 10 的条件下,由反应(1)的产物 OH^- 与反应(2)的产物 Zn^{2+} 按照反应(3)反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,并进一步分解生成 ZnO.在反应初期,由于反应温度较低,由反应(1)和(2)生成的 OH^- 和 Zn^{2+} 浓度也相对较低,ZnO 籽晶易于生成;但是,随着反应的进行,反应温度逐渐升高, OH^- 和 Zn^{2+} 的浓度也显著提高,因此,ZnO 籽晶不断长大,并且在表面活性剂 CTAB 的作用下形成大量分散的微米级棒状结构.根据图 2 可以推断,该微米棒的生成是一个自组装过程,并且在 TEM 测试时发现,由于超声作用,有些微米级棒状结构已经被超声波粉碎破坏,重新分散为大量纳米级的细棒.由此可以肯定该微米级短棒的生成的自组装过程^[14].其具体过程为:(1) ZnO 籽晶的形成;(2) 籽晶的长大,并在 CTAB 的作用下形成纳米级短棒;(3) 纳米级短棒的进一步长大,并在 CTAB 的进一步作用下,自组装形成微米级短棒.并且内层纳米棒先于外层的形成并组装,因此,构成微米棒的纳米级短棒长度由内而外逐渐减小,形成中间粗,两端细的微米级棒形结构.

2.3 PL 表征及分析

对 ZnO 的光致发光研究已有文献报道^[15,16],为了全面地研究所合成的 ZnO 纳米结构的荧光特征,对产物进行了变温荧光测试.图 3(A)为 8~300 K 的荧光光谱图.所有谱线都以绿峰的强度为一个强度单位进行了规一化,为方便观察,谱线按温度顺序进行了移动.从图 3(A)可以看出,在约 3.2 eV 处有一个强的紫外发光峰,在约 2.2 eV 处有一个强度较弱的宽峰,为绿色发光峰,其跨度范围约为

1.7~2.7 eV. 随着温度的升高,各谱线的强度明显减弱,并且当温度升至 70 K 以后,在约 3.0 eV 处渐渐出现一个较弱的紫色发光肩峰. 图 3(A) 插图为未经移动的归一化谱图,从图 3 插图可以看出,所有绿峰强度均都在同一水平线上. 为了更具体地研究 ZnO 微米棒各发光峰的特征,对变温谱线进行了高斯拟合. 图 3(B) 所示为 220 K 时荧光谱图的高斯拟合结果;拟合结果准确度达到 0.99548,3 个拟合峰分别位于 2.38568, 3.07237 和 3.23141 eV 处. 谱图未经高斯拟合时,只有当温度达到 70 K 时才出现较弱的紫峰,而拟合后各峰的峰强、峰位均很明显[如图 3(B) 中虚线图所示].

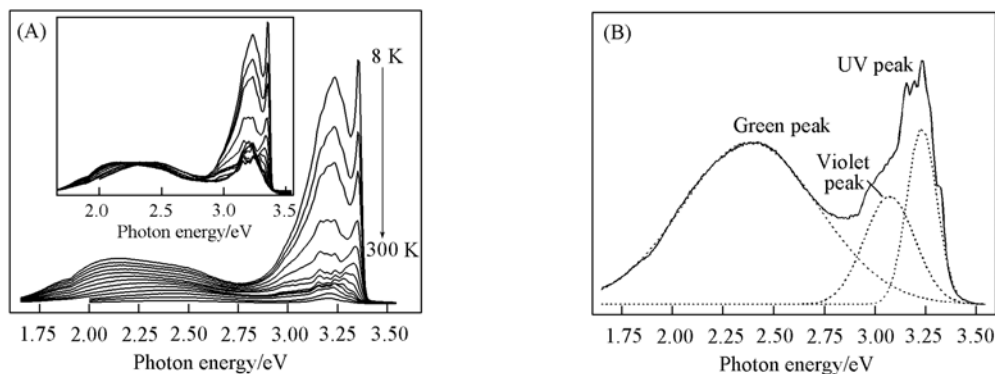


Fig. 3 PL spectra of the ZnO nanostructures over the temperature from 8 K(A) and typical Gaussian-fitting analysis of the PL spectra at 220 K(B)

The inset in (A) is the normalized spectra which has not been shifted.

为了更进一步研究各峰随温度变化的规律,紫外峰、紫峰和绿峰分别从图 3(A) 和高斯拟合后的谱图中提取出来(见图 4). 图 4(A) 为紫外发光峰,主峰由一个位于 3.361 eV 处的尖峰及 4 个分别位于 3.164, 3.210, 3.236 和 3.282 eV 处的弱峰组成. 由图 4(A) 可见,各峰强度均随温度的升高而减弱,紫外峰的总体强度变化也遵循这一规律,但其各次级峰的强度随温度升高而减弱的速度各不相同. 因此,当温度升高到 280 K 时,各次级峰合并为一个平滑峰. 此外,随着温度的升高,紫外峰出现了一定程度的红移. 图 4(B) 为高斯拟合后绿峰谱图. 从图 4(B) 可以观察到各峰强度随温度的升高而减弱这一变化规律,同时随着温度的升高绿峰出现一定程度的蓝移. 紫峰峰位相对温度的依赖关系和绿峰、紫外峰均不相同[图 4(C)]. 当温度从 8 K 升至 130 K 时,紫峰表现为红移(约 0.09 eV);当温

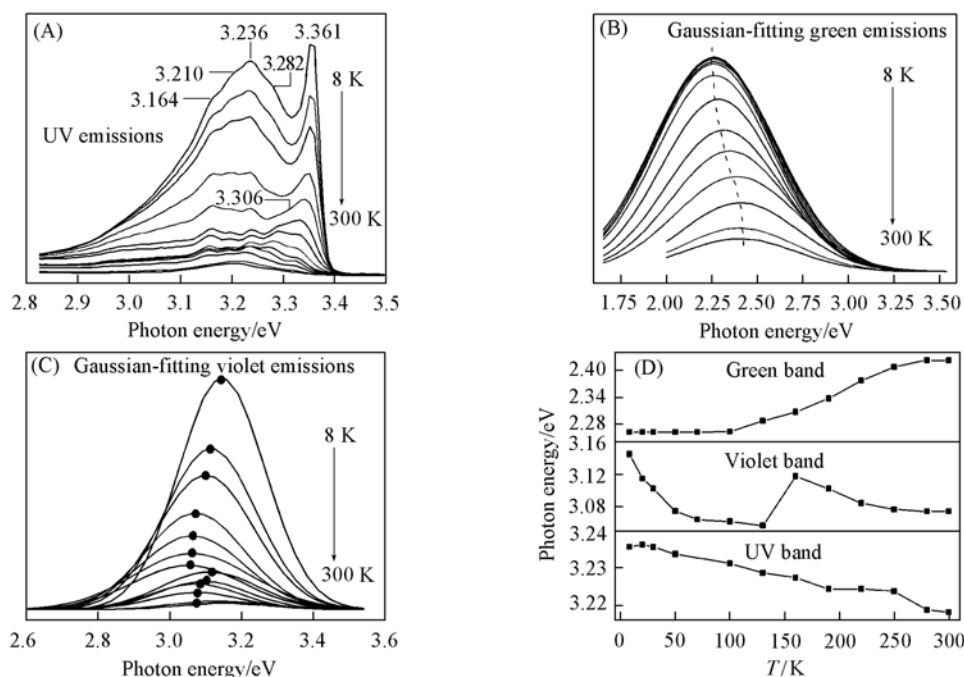


Fig. 4 Magnified spectra of the UV peaks(A), Gaussian-fitting spectra of green peaks(B), Gaussian-fitting spectra of violet peaks(C) and temperature-dependent position shift of the UV, violet and green peaks(D)

度从 130 K 升高至 160 K 时, 峰位又出现蓝移(0.07 eV); 当温度从 160 K 进一步升高至 300 K 时, 峰位重新表现为红移(约 0.04 eV). 综上所述, 随着温度的升高, 紫峰的峰位移动呈现一个“S”形(红移-蓝移-红移). 由紫外峰、紫峰和绿峰峰位随温度变化的移动情况[图 4(D)]可以看出, 各峰的移动趋势与从荧光谱图中观察所得到的规律一致. 此外, 将变温荧光测试 300 K 时的谱图单独取出与室温时 325 nm 激发的常规荧光谱图进行比较, 结果如图 5 所示. 与变温荧光测试 300 K 时的谱图相比, 于常规室温荧光测试的两个发光峰的强度明显增强, 并且出现较明显的红移, 谱图中尖峰位于 3.18 eV 处, 宽峰位于 2.23 eV 处. 出现这一现象的原因可能是两次测试环境不同: 常规室温测试是在常温常压下的空气环境中进行的, 而变温测试是在抽真空条件下进行的. 由此可见, 测试环境的不同对 ZnO

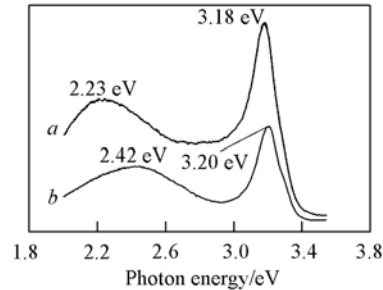


Fig. 5 Room-temperature(a) and temperature-dependent shift(at 300 K)(b) PL spectra of ZnO nanostructures

微米棒的发光性能也有较大的影响. 对于 ZnO 的紫外发光峰的发光过程目前尚存在争议^[17], 尤其是用不同的光学测量方法测量时, 其发光峰位还存在着一些差异. 但是, 紫外发光峰的产生与激子复合过程紧密相连这一基本观点已得到广泛认可. 实验中 3.361 eV 处的激发来源于和缺陷对相关的中性束缚激子(D^0 , X)的发射^[18~20]. 而 3.284 和 3.211 eV 处的发光峰则分别是 3.361 eV 峰的 1-LO 和 2-LO 的声子伴线^[20]. 由于 3.233 和 3.161 eV 处的发光峰的存在, 推测在 3.306 eV 处应有一个来自于 3.361 eV 发光峰的双电子跃迁峰, 因为 3.233 和 3.161 eV 处的发光峰是 3.306 eV 的声子伴线^[21]. 图 4(A)中温度升高至 70 K 时在 3.306 eV 处微弱峰的出现证实了上面的推测. 而整个紫外峰的单调红移, 则是由温度升高半导体带隙缩小造成的.

在 InGa_N^[22], AlGa_N^[23] 和 GaInNAs^[24] 等一些三元或者四元的氮化物半导体形成的量子阱结构中, 已观察到特殊的峰位呈“S”形位移的发光行为, 虽然这种特殊的发光行为并没有从理论上得到完全的解释, 但普遍认为其和量子阱结构成分的不均匀性引起的载流子局域化效应密切相关^[25,26]. 而 Cao 等^[27] 在研究 ZnO 纳米阵列时也发现了类似的紫峰呈“S”形位移的现象, 他们认为这是填隙锌上的电子局域化效应和带隙收缩相竞争的结果. 本文中的“S”形位移是一个“红移-蓝移-红移”的过程, 在 8 ~ 130 K 温度范围内峰位出现红移, 这主要是电子获得热能, 克服能垒, 跃迁到更低的能级并和价带上的空穴复合的结果, 同时也受温度升高而产生的带隙收缩的影响; 而在 130 ~ 160 K 温度区间内, 填隙锌上的电子局域化效应起主导作用, 带隙收缩的影响被完全抵消, 从而出现峰位蓝移; 在 160 ~ 300 K 温度区间内, 峰位的红移主要是由带隙收缩引起的. 本文中紫峰的出现则是填隙锌浅施主能级上的局域化电子和价带上的空穴复合的结果.

通常, 绿光发光峰有两个形成过程: (1) 电子从导带跃迁到氧空位, 并和空穴复合发光; (2) 电子先从导带无辐射弛豫到填隙锌能级, 再和氧空位上的空穴复合发光, 这也是绿光的峰较宽的原因. 而其峰位随温度升高而蓝移则是辐射复合与非辐射弛豫竞争的结果.

3 结 论

采用水热法合成了均匀的花生状 ZnO 微米棒, 并对产物进行了变温荧光测试. 在 1.66 ~ 3.55 eV 的区间范围内, 8 ~ 300 K 温度下, ZnO 有紫外峰、紫峰和绿峰 3 个发光峰. 随着温度的升高, 3 个峰的强度均减小. 紫外峰来自于 ZnO 的激子复合发光. 随着温度的升高, 紫外峰单调红移, 这是由于半导体带隙随温度升高而减小的缘故. 而紫峰则是填隙锌浅施主能级上的局域化电子和价带上的空穴复合发光的结果. 随温度升高, 紫峰峰位呈现特殊的“S”形移动(红移-蓝移-红移), 是填隙锌上的电子局域化效应和带隙收缩相竞争的结果. 而绿峰则是由于电子从导带跃迁到氧空位或者导带电子先非辐射弛豫到填隙锌能级上, 再和氧空位上的空穴复合发光.

参 考 文 献

- [1] Huang M., Mao S., Feick H., *et al.*. Science[J], 2001, **292**: 1897—1899
- [2] Yu C., Hao Q., Saha S., *et al.*. Appl. Phys. Lett. [J], 2005, **86**: 063101—063103
- [3] Wu Y. Y., Yan H. Q., Yang P. D.. Topics in Catalysis[J], 2002, **19**: 197—202
- [4] Xu C. K., Xu G. D., Liu Y. K.. Solid State Communication[J], 2002, **122**: 175—179
- [5] Gao P. X., Wang Z. L.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2003, **125**: 11299—11305
- [6] Wang Z. L., Kong X. Y., Zuo J. M.. Phys. Rev. Lett. [J], 2003, **91**: Art. No. 185502
- [7] Kong X. Y., Yong D., Wang Z. L., *et al.*. Science[J], 2004, **303**: 1348—1351
- [8] Gao P. X., Ding Y., Wang Z. L.. Science[J], 2005, **309**: 1700—1704
- [9] Hughes W. L., Wang Z. L.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**: 6703—6709
- [10] Gao P. X., Lao C. S., Wang, Z. L., *et al.*. Adv. Funct. Mater. [J], 2006, **16**: 53—62
- [11] Wang X. D., Song J. H., Wang Z. L.. Chem. Phys. Lett. [J], 2006, **424**: 86—90
- [12] YE Hong-Yong(叶红勇), LAI Hong-Wei(赖红伟), WU Shu-Jie(吴淑杰), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(2): 312—315
- [13] RUAN Wei-Dong(阮伟东), WANG Chun-Xu(王春旭), JI Nan(纪南), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2007, **28**(4): 768—770
- [14] Cölfen H., Antonietti M.. Angew. Chem. Int. Ed. [J], 2005, **44**: 2—17
- [15] JING Li-Qiang(井立强), XIN Bai-Fu(辛柏福), WANG De-Jun(王德军), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(1): 111—115
- [16] Wang Z. L., Lin C. K., Liu X. M., *et al.*. J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**(19): 9469—9476
- [17] Shan W.. Appl. Phys. Lett. [J], 2005, **86**: 191911-1—191911-3
- [18] Reynolds D. C., Look D. C., Jogai B.. Phys. Rev. B[J], 1998, **57**: 12151—12155
- [19] Sherriff R. E., Reynolds D. C., Look D. C.. J. Appl. Phys. [J], 2000, **88**: 3454—3457
- [20] Matsumoto T., Kato H., Miyamoto K.. Appl. Phys. Lett. [J], 2002, **81**: 1231—1233
- [21] Jie J. S., Wang G. Z., Han X. H.. J. Cryst. Growth[J], 2004, **267**: 223—240
- [22] Cho Y. H.. Appl. Phys. Lett. [J], 1998, **78**: 1370—1372
- [23] Bell A., Srinivasan S., Plumlee C., *et al.*. J. Appl. Phys. [J], 2004, **95**: 4670—4674
- [24] Grenouillet L.. Appl. Phys. Lett. [J], 2000, **76**: 2241—2243
- [25] Teo K. L.. Appl. Phys. Lett. [J], 1998, **73**: 1697—1699
- [26] Li Q., Xu S. J., Xie M. H., *et al.*. J. Phys. Condens. Matter. [J], 2005, **17**: 4853—4858
- [27] Cao B. Q., Cai W. P., Zeng H. B.. Appl. Phys. Lett. [J], 2006, **88**: 161101—161103

Self-assembly and Photoluminescence of a Unique ZnO Nanostructure

ZHOU Ze-Guang¹, CHAI Chun-Fang², MI Yan¹, TAN Xue-Cai¹,WU Jian¹, HUANG Zai-Yin^{1,2*}, YUAN Ai-Qun¹

(1. School of Chemistry & Ecological Engineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China;

2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract A unique ZnO nanostructures were synthesized with hydrothermal method. The composition, morphology and size of the sample was determined with XRD, EDX and FE-SEM. Photoluminescence (PL) properties were studied by room-temperature PL spectra, temperature-dependent shifts and its Gaussian-fitted spectra. The results of XRD, EDX and FE-SEM analysis show that the products are the hexagonal wurtzite ZnO nanostructures, with a length of $\sim 10 \mu\text{m}$ and diameter of $\sim 2 \mu\text{m}$; UV, violet and green peaks, which exhibit blue-, S-shaped (red-blue-red) and redshift, respectively, and the decrease of intensity, with the temperature increasing from 8 K to 300 K, are observed in the PL spectra. The original and different temperature dependence of the UV, violet and green peaks is discussed.

Keywords Hydrothermal method; ZnO; Nanostructure; Temperature-dependence PL spectrum

(Ed.: S, I)