

氧化锌纳米晶体的光谱分析

孙 萍, 熊 波, 张国青, 朱柏瑾, 丁凤莲

北京师范大学物理系, 北京 100875

摘 要 采用沉淀法并通过控制前驱体的煅烧温度来制备粒径不同的氧化锌 (ZnO) 纳米晶体, 对粒子的透射电镜照片进行分析, 结果表明, 制备出的纳米粒子分散性好、形貌一致、粒径分布集中。样品的 X 射线衍射光谱分析表明, 随着前驱体煅烧温度增加, 晶体粒径增大、结晶度提高; 样品的紫外-可见吸收光谱的峰位随粒径减小而发生蓝移, 这一实验结果表明 ZnO 纳米晶体呈现出较明显的量子限域效应; 红外吸收光谱测量结果表明, 用沉淀法制备的 ZnO 纳米晶体的表面会吸附一小部分残余的离子, 对红外吸收光谱中的 ZnO 特征振动峰随粒径减小发生宽化和红移的现象进行了理论分析; 光致发光光谱测量结果表明, ZnO 纳米晶体在紫外区 (360 nm) 存在一较弱的发光峰, 而在可见区 (468 nm) 存在一较强的发光峰, 与理论计算结果进行比较后, 认为锌空位点缺陷是导致 ZnO 纳米晶体可见区发光的主要原因。

关键词 氧化锌纳米晶体; 沉淀法; 量子限域效应; 光谱分析; 锌空位

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)01-0143-04

引 言

半导体纳米晶体 (尺寸在 1~100 nm) 由于具有高的比表面积, 因此会产生表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应、介电限域效应等, 这些特性使得半导体纳米晶体迅速成为目前非常活跃的研究领域^[1]。氧化锌 (ZnO) 为直接带隙的宽带半导体材料, 室温下带隙为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV^[2], 在光电转换、光电子器件、平面显示、图像记忆材料、催化剂、防晒剂等诸多方面具有广阔的应用前景^[3-5]。因此, 对于 ZnO 纳米晶体的生长机理、发光特性、电学特性、磁学性能、化学稳定性等诸多方面的研究受到广泛关注。

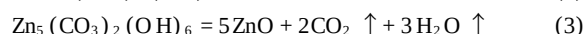
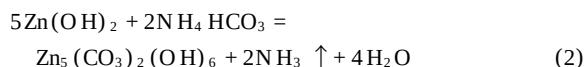
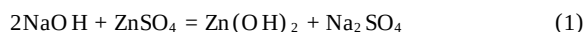
光谱分析方法在 ZnO 纳米晶体研究方面起着重要作用, 如: 由 X 射线衍射 (XRD) 光谱可以计算晶体粒径的平均值、晶体的应力、结晶度等物理量; 由紫外-可见 (UV-Vis) 吸收光谱可以获得能级、跃迁、量子尺寸效应等信息; 由红外 (IR) 吸收光谱可以获得分子振动能级、键长变化、晶格畸变等信息; 由光致发光 (PL) 光谱可以获得晶体的尺寸效应、发光中心、发射效率等重要信息。1996 年, ZnO 纳米结构薄膜在室温下被成功地观测到紫外受激发射的报道^[6], 使得这种材料迅速成为半导体激光器件研究的热点。

本文首先用沉淀法制备了不同粒径的 ZnO 纳米晶体, 然后, 借助于 XRD 谱、UV-Vis 吸收光谱、IR 吸收光谱和

PL 光谱的分析方法, 从理论和实验上研究了 ZnO 纳米晶体的量子尺寸效应、发光机制等物理性质。

1 ZnO 纳米晶体的制备

基本上采用文献^[7]的制备方法。在磁力搅拌器剧烈搅拌下, 将 NaOH 溶液 (200.0 mL, 0.5 mol · L⁻¹) 逐滴加入 ZnSO₄ 溶液 (500.0 mL, 0.1 mol · L⁻¹) 中, 得到 Zn(OH)₂ 白色沉淀物。然后, 加入 NH₄HCO₃ (1.58 g) 以抑制晶核生长^[8], 剧烈搅拌 30 min, 得到 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 胶体溶液后静置 30 min。过滤上述胶体溶液, 将所得胶体用红外灯在 100 °C 左右干燥 2 h, 得到 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ 前驱体。将前驱体置于马福炉中在大气状态并在一定温度 *T* 下煅烧 1 h, 自然冷却至室温后取出样品。先后用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 再过滤。最后, 在红外灯下 100 °C 左右干燥, 得到纳米 ZnO 粉末。其化学反应方程式为



本文采用不同的煅烧温度来制备粒径不同的 ZnO 纳米晶体^[8], 选取煅烧温度 *T* = 200, 320, 450, 600 和 800 °C, 得到的样品分别标记为 200 #, 320 #, 450 #, 600 # 和 800 #。

收稿日期: 2005-10-22, 修订日期: 2006-01-22

基金项目: 国家“863”计划项目 (2004AA742091) 资助

作者简介: 孙 萍, 1963 年生, 北京师范大学物理系高级工程师

e-mail: pingsun@bnu.edu.cn

用 JEM-2010 型透射电镜 (TEM, 荷兰 FEI) 对样品的形貌和粒径进行分析; 用 XRD-600 型 X 射线衍射仪 (日本 Rigaku)、TU-1221 型紫外-可见分光光度计 (北京普析通用)、Nexus670 型傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet)、RF-5301PC 型荧光光谱仪 (日本 Shimadzu) 对上述样品进行光谱分析。

图 1 给出了 320 # 样品的 TEM 局部照片。从照片上可见, ZnO 颗粒大部分为球状结构, 粒径分布集中, 分散性较好。对照片中的 140 个粒子的粒径进行统计, 粒径呈高斯分布, 峰值为 7.5 nm。

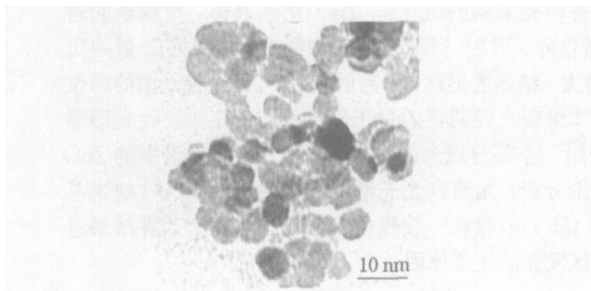


Fig 1 TEM image of sample 320 #

2 XRD 光谱分析

图 2 为上述 5 种样品和商业 ZnO 粉末 (粒径为 200 nm, 图中标号为 bulk) 的 XRD 谱。与 JCPDS 标准卡片号 05-0664 进行了对比, 得出制备的 ZnO 样品为六角纤锌矿结构, 无杂质衍射峰。由以下 Scherrer 公式计算平均粒径:

$$L = \frac{0.89\lambda}{\Delta(2\theta) \cos\theta} \quad (4)$$

其中, L 为样品的平均尺寸, λ 为 X 射线波长 (0.154 06 nm), $\Delta 2\theta$ 为衍射峰半高宽, θ 为衍射角。可以计算出 200 #, 320 #, 450 #, 600 # 和 800 # 样品在 $2\theta = 36^\circ$ 的平均粒径依次为 5.4, 8.4, 12.4, 21.6 和 60.9 nm。由 XRD 光谱计算得到的粒径比 TEM 统计的结果偏大。

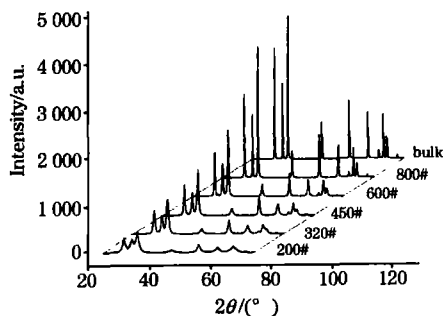


Fig 2 X-ray diffraction pattern of samples

由图 2 还可以发现, 随着粒径减小, 样品的 XRD 衍射峰变宽, 强度减小。这是因为晶粒尺寸减小到纳米尺度时, 纳米晶体中的缺陷相对增加, 点阵间距发生变化, 晶体的结晶度下降。

通过分析样品的 XRD 光谱可以得到如下结论: 用本文的制备方法可以得到纳米级 ZnO 晶体, 晶体的粒径随前驱

体的煅烧温度的升高而增大。也就是说, 可以通过控制煅烧温度来制备不同粒径的纳米级 ZnO 晶体。

3 紫外-可见吸收光谱分析

图 3 为样品的紫外-可见吸收光谱, 由图中可见, 样品在 370 nm (3.36 eV) 附近存在 1 个吸收峰, 并且随着样品粒径的减小, 吸收峰发生蓝移。

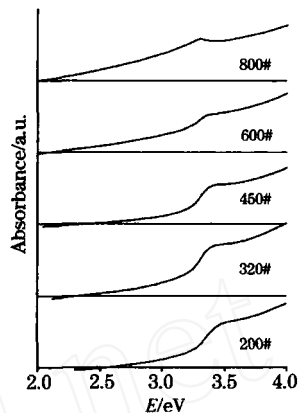


Fig 3 UV-Vis spectra of ZnO nanocrystals with different size

由 Kanyanuma^[9]的有效质量近似模型可以很好地解释蓝移现象。他给出了处在无限深势阱中的球形晶体激子的基态能,

$$E = E_g^b + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 \mu} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (5)$$

其中, 上式等号右边第 1 项为体材料的禁带宽度, 对于 ZnO, $E_g^b = 3.37 \text{ eV}$ ^[2]; 第 2 项是量子限域能; 第 3 项是电子和空穴的库仑相互作用能; 第四项为表面极化项, $E_{Ry}^* = \mu e^4 / 2\epsilon^2 \hbar$ 为有效 Rydberg 能量, 通常较小, 可以忽略不计; $\mu = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ 为折合质量; $m_e^* = 0.24 m_e$, $m_h^* = 0.45 m_e$ 分别为电子和空穴的有效质量^[1]; R 为纳米晶体的半径; $\epsilon = 3.7$ ^[1] 为 ZnO 体材料的介电常数。

由 (5) 式得到激子的基态能相对于体材料带隙的变化量为:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 \mu} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{Ry}^* \quad (6)$$

由上式可知, 当 R 较小时, 量子限域项占主导地位, 导致能量向高能方向变化, 即蓝移。而当 R 较大时, 库仑相互作用项占主导地位, 导致能量向低能方向变化, 即红移。在图 3 中吸收峰发生蓝移的实验现象正是量子限域效应的结果。

由吸收光谱可以确定激子的基态能 E 值^[10], 用 (5) 式估算出 200 #, 320 #, 450 #, 600 # 和 800 # 样品的半径依次为 6.3, 9.2, 13.8, 25.7, 68.6 nm。计算出的半径比 TEM 和 XRD 谱得出的结果都大, 这是由于对有效质量做了过于简化的近似和对边界条件作了无限深势阱近似, 导致计算结果在小尺寸时偏高。若使用紧束缚模型会得到与实验结果符合得更好的结果^[11]。

4 红外吸收光谱分析

图4为320#样品的红外吸收光谱,其他样品的红外吸收光谱形状与图4类似。由图4可见,在 430 cm^{-1} 附近存在ZnO的特征振动吸收峰。由图4中的小图可见,随着ZnO粒径的减小, 430 cm^{-1} 附近的吸收峰发生了微弱宽化和红移。

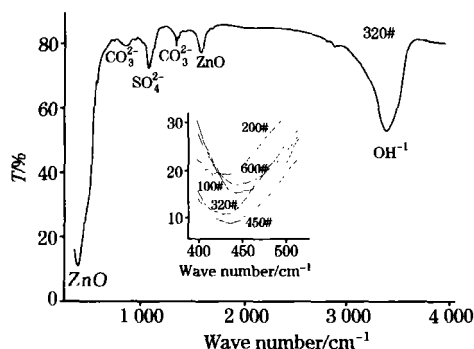


Fig 4 IR spectrum of sample 320# and IR spectra of all samples near 400 cm^{-1}

关于上述红外光谱的特征我们给出如下几种可能的解释^[12, 13]: 第一, 晶体场效应使吸收峰红移。随着晶粒减小, 纳米材料结构的有序度会下降, 晶体场效应减弱, 基态与激发态能级间隔变窄, 引起红外吸收峰红移。第二, 表面效应引起的晶格膨胀使吸收峰红移。当晶粒减小到纳米级时会发生晶格膨胀, 使平均键长增大, 键的振动频率下降, 红外吸收峰红移; 第三, 尺寸分布效应使吸收峰宽化。由于颗粒大小呈高斯分布, 使得各个粒子表面张力有差别, 晶格膨胀程度不同, 使平均键长增大有一个分布, 因此, 吸收峰宽化; 第四, 界面效应使吸收峰宽化。纳米材料存在大的比表面积, 界面中存在空洞等缺陷, 原子配位数不足, 失配键较多, 这使得界面上的键长和粒子内部的键长有差异, 不同的表面与各自的粒子键长的差异存在一个分布, 导致吸收峰宽化。

另外, 由图4还可以看出, 除了ZnO的特征吸收峰外, 还存在 CO_3^{2-} , SO_4^{2-} 和 OH^- 离子的吸收峰, 这说明前躯体 $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ 虽然已经完全分解, 但是, 在纳米ZnO样品表面吸附着残留的杂质离子。而在文献[7]中由于没有测量红外吸收光谱, 因此并没有指出该制备方法还存在着局限性。另外, 我们注意到, 在图2的XRD谱中并无明显的杂质峰, 但红外光谱中杂质峰却清晰可见。这说明红外吸收光谱用于化学反应中间物的判断和微量杂质的检测分析具有更高的分辨率, 尤其适用于用化学方法合成的ZnO纳米晶体纯净度分析。

5 光致发光谱分析

图5(图中×号表示倍数)是样品的光致发光谱, 从图中可以看出, 各样品光谱的峰位基本处于相同的位置。在 360 nm (3.45 eV)附近都存在一个微弱的紫外发光峰, 在 468 nm (2.65 eV)附近都存在一个宽的和较强的可见发光峰。

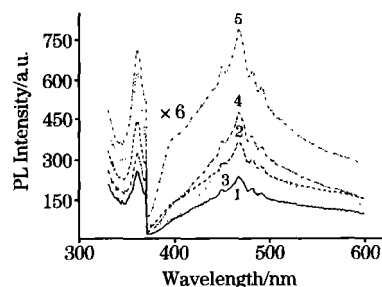


Fig 5 PL spectra of the samples

1: 200#; 2: 320#; 3: 450#; 4: 600#; 5: 800#

ZnO纳米晶体的紫外发光机理为激子辐射复合发光, 这已经是公认的结论。目前国际上对可见发光机理还没有一个统一的解释, 但一致认为是由于ZnO的本征点缺陷引起的, 这些本征缺陷大致归纳起来有以下几种: (1) Cu杂质^[14]; (2) Zn^+ 填隙跃迁至 Zn^{2+} ^[15]; (3) O填隙^[16]; (4) Zn填隙^[17]; (5) O^- 或 O^{2-} 空位^[18-20]; (6) Zn^{2+} 空位^[21]。其中, 由 O^- 或 O^{2-} 空位引起可见区($2.2 \sim 2.5\text{ eV}$)发光是目前大家比较倾向的解释。

为了判断可见区发光是否由氧空位引起, 我们使用与320#样品相同的方法制备了另外一种样品, 不同的是在 O_2 气氛中煅烧前躯体, 样品标记为320#- O_2 , 其光致发光谱如图6所示。由图得到320#和320#- O_2 样品峰1与峰2的强度比分别为0.21和0.23, 比值基本不变。如果存在氧空位, 那么, 在氧气气氛中煅烧应该可以补偿氧空位, 320#- O_2 样品的峰1与峰2的强度比应该变得很小, 但结果变化不明显。因此我们认为可见区发光不是由氧空位引起的。

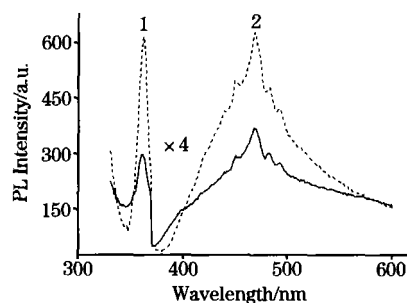


Fig 6 PL spectra of 320# and 320#- O_2

a: 320#; b: 320#- O_2

Kohan^[21]等采用基于密度函数理论的第一原理平面波势逼近法, 从理论上对ZnO中点缺陷的形成能进行了分析。得出在富氧的情况下, 导带到 Zn^{2+} 空位缺陷能级的能级差为 2.6 eV 。本文的实验结果得到的发光中心为 2.65 eV , 与Koran的理论计算值十分接近。因此, 本文认为可见区发光主要是由 Zn^{2+} 空位引起的。

6 结论

采用沉淀法并通过控制煅烧温度制备出分散性好、形貌一致、粒径分布集中、粒径不同的ZnO纳米晶体; 对样品进

行了 XRD 谱分析,表明制备出的样品为具有六角纤锌矿结构的纳米级 ZnO;对紫外-可见吸收光谱中吸收峰发生蓝移的现象作了理论分析,验证了 ZnO 纳米晶体具有量子限域效应;用红外吸收光谱分析了制备的样品的纯度,发现本文的制备方法会在样品表面吸附一小部分杂质阴离子,但杂质含量相对 ZnO 来说很低。对红外吸收光谱中的 ZnO 特征振动峰随粒径减小发生宽化和红移的现象进行了理论分析:随

着粒径减小,晶体场效应和表面效应引起 ZnO 特征振动峰红移,尺寸分布效应和界面效应引起 ZnO 特征振动峰宽化。从 ZnO 纳米晶体的光致发光谱中得到两个发光中心,第一个是在紫外区,发光机制为激子辐射复合发光;第二个在可见区,发光中心在 2.65 eV,这与 Kohan 等人的理论计算结果相吻合,因此,本文认为 Zn^{2+} 空位点缺陷的存在是引起可见区发光的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Wong E M, Bonevich J E, Searson P C. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(40): 7770.
- [2] MEI Zeng-xia, ZHANG Xi-qing, WANG Zhi-jian, et al(梅增霞,张希清,王志坚,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(3): 461.
- [3] Cozzoli P D, Curri L M, Agostiano A. J. Phys. Chem. B, 2003, 107(20): 4756.
- [4] Zhang X T, Liu Y C, Zhang L G, et al. J. Appl. Phys., 2002, 92(6): 3293.
- [5] Polarz S, Neues F J. Am. Chem. Soc., 2005, 127(34): 12028.
- [6] Yu P, Tang Z K, Wong G K, et al. 23rd. International Conference on the Physics of Semiconductor. Singapore: World Scientific, 1996. 1453.
- [7] Jing L, Xu Z, Shang J, et al. Materials Science and Engineering, 2002, A332: 356.
- [8] ZHANG Guo-qing, SUN Ping, XIONG Bo, et al(张国青,孙萍,熊波,等). Materials Science and Engineering(材料科学与工程学报), 2006, 24(2): 286.
- [9] Kayanuma Y. Physical Review B, 1988, 38(14): 9797.
- [10] Monticone S, Tufeu R, Kanaev A V. J. Phys. Chem. B, 1998, 102: 2854.
- [11] Wang Y, Herron N. J. Phys. Chem., 1991, 95(2): 525.
- [12] WANG Wen-liang, LI Dong-sheng, HOU Xiang-yang, et al(王文亮,李冬升,侯向阳,等). Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2001, 13(2): 157.
- [13] ZHANG Li-de, MU Ji-mei(张立德,牟季美). Nanomaterials and Nanostructure(纳米材料和纳米结构). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2001. 300.
- [14] Dingle R. Phys. Rev. Lett., 1969, 23(11): 579.
- [15] Bylander E G. J. Appl. Phys., 1978, 49(3): 1188.
- [16] Lin B, Fu Z, Jia Y. Appl. Phys. Lett., 2001, 79(7): 943.
- [17] Liu M, Ktai A H, Mascher P. J. Lumin., 1992, 54(1): 35.
- [18] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 68(3): 403.
- [19] VanDijken A, Meulenkaamp Eric A, Vanmaekelbergh D, et al. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(8): 1715.
- [20] CHEN You-cun, ZHANG Yuan-guang(陈友存,张元广). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(9): 1032.
- [21] Kohan A F, Ceder G, Morgan D. Phys. Rev. B, 2000, 61(22): 15019.

Spectral Analysis of ZnO Nanocrystals

SUN Ping, XIONG Bo, ZHANG Guo-qing, ZHU Bai-jin, DING Feng-lian

Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

Abstract ZnO nanocrystals with different size were prepared with deposition method at different annealing temperatures. The images of transmission electron microscopy show that the nanocrystals have a good dispersion characteristic, uniform shape, and centralized distribution. The X-ray diffraction spectra of samples show that the size and the crystallization of the nanocrystals increase as the annealing temperature grows. The peak positions of ultraviolet and visible spectra exhibit a blueshift as the crystal size decreases, which demonstrates the quantum confinement effect of ZnO nanocrystals. The infrared spectra present that there are a few residual ions adhering to the surface of ZnO nanocrystals. In addition, it was observed in the infrared spectra that the peaks at about 430 cm^{-1} shift to the red and become broader with the decrease in particle size. Two emission bands were clearly observed from the photoluminescence spectra of the samples. One is a relatively narrow emission band in the ultraviolet region (360 nm), while the other is a broad emission band in the visible region (468 nm). Compared with the theoretical calculation it is suggested that the latter originates from the zinc vacancies.

Keywords ZnO nanocrystals; Deposition method; Quantum confinement effect; Spectra analysis; Zinc vacancies

(Received Oct. 22, 2005; accepted Jan. 22, 2006)