

文章编号: 1000-324X(2003)04-0933-04

## 纳米 ZnO 的燃烧法制备和光谱特性

徐 美<sup>1,2</sup>, 张慰萍<sup>1,2</sup>, 尹 民<sup>1</sup>, 楼立人<sup>2</sup>, 夏上达<sup>2</sup>

(1. 中国科学技术大学结构分析重点实验室, 合肥 230026; 2. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘 要:** 首次以硝酸锌和甘氨酸为原料, 用燃烧合成法制备了纳米 ZnO 粉体. 对材料进行了电镜和比表面积的测量, 结果显示: 产物粒径分布均匀, 约为 20nm. 在阴极射线激发下, 样品有较强的发光. 研究发现, 燃料与氧化剂的比例的变化将导致材料在发光峰位置及其相对强度上的明显差异, 对此现象给出了合理的解释.

**关 键 词:** 燃烧合成; 纳米 ZnO; 阴极射线发光

**中图分类号:** TB 383 **文献标识码:** A

### 1 引言

1997 年, L.Laura 等人报道, 在以 CdS 为代表的非掺杂半导体的纳米材料中, 除了观察到因量子尺寸效应等引起的光学吸收边的蓝移、室温激子发光带的出现或增强等现象外, 还发现将这些纳米半导体颗粒分散到玻璃、聚合物、陶瓷等基质中制成的纳米组装材料呈现出非比寻常的非线性光学极化率, 它们的二级、三级极化系数比相应的体材料高出 1~2 个数量级<sup>[1]</sup>. 从此, 纳米尺寸的半导体发光材料引起了人们广泛的研究兴趣.

ZnO 是一种重要的自激活 n 型半导体材料, 属于六方晶系, 室温下禁带宽度为 3.3eV. 在紫外光激发下, ZnO 的发光分为两个部分, 一是紫外区 390nm 附近的发射线谱, 对应材料的带间辐射跃迁, 二是可见光的发射带, 可以出现在 450~730nm 的任何区域, 与材料的本征缺陷、掺杂以及制备过程有关<sup>[2,3]</sup>.

纳米 ZnO 的用途非常广泛, 在压敏材料、光催化、纺织工业、橡胶工业、陶瓷材料、化妆品、生物、医药等方面均有广泛的应用. 特别是近年来, 随着光学器件的普及应用和平面显示器工业的发展, ZnO 作为一种短波长发光材料得到了广泛的重视<sup>[4]</sup>.

目前合成纳米 ZnO 粉体的方法有化学沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、喷雾热解法、固相合成法、机械法、激光诱导法、高频 ICP 法等等<sup>[5~15]</sup>, 这些方法大多工艺复杂, 往往需要昂贵的设备和专门的器材才能实现.

本文报道了纳米 ZnO 粉体的溶液燃烧法合成, 并对材料的结构和光谱特性进行了测量和分析.

### 2 实验

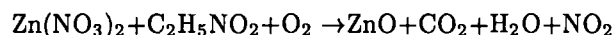
将 ZnO 体材料溶于硝酸, 配制成  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 作为反应的氧化剂, 甘氨酸 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ )

收稿日期: 2002-05-17, 收到修改稿日期: 2002-07-15

基金项目: 安徽省自然科学基金 (00046106)

作者简介: 徐 美 (1979-), 女, 博士. 通讯联系人: 尹 民. E-mail: yinmin@ustc.edu.cn

作为还原剂,将两种溶液按照一定比例混合,搅拌均匀后开始加热.随着水分的蒸发,溶液逐渐粘稠成为胶状并且开始产生气泡,体系温度随之急剧上升,当体系的局部温度达到反应的点火温度时,胶状物被点燃,燃烧反应从点燃点向四周扩散,同时释放出大量棕色气体,表明有  $\text{NO}_2$  的生成.为了观察燃料与氧化剂的比例 ( $G/N$ ) 对材料性质的影响,分别合成了  $G/N=0.15, 0.30, 0.42, 0.56$  的样品,反应的剧烈程度随着  $G/N$  的增大而增加,反应时间持续几秒至十几秒不等.基本的反应方程式如下:



样品的 X 射线衍射用 MXP18AHF 衍射仪测定,晶粒形貌用 HITACHI H-800 透射电子显微镜观测,样品的比表面积用 MICROMERITICS ASAP2000 比表面孔径测定仪测量,发射光谱用 YFC-2 型阴极射线光谱仪测量.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 结构特征

样品的 X 射线衍射测量结果(图 1)表明纳米 ZnO 属于纤锌矿结构(JCPDS No.5-664),与体材料一致.此外,从 X 射线衍射图还可以估算出材料的颗粒度.当晶粒尺寸  $< 200\text{nm}$  时,晶粒的细小会引起衍射峰的宽化,利用这一性质,我们可以通过测量衍射图上衍射峰的半高宽来确定样品的颗粒度.具体表述为谢乐公式:

$$B = \frac{0.89\lambda}{D \cos\theta}$$

式中  $B$  表示单纯由晶粒度效应引起的宽化的衍射峰的半高宽,需从实际测量到的衍射峰的半高宽值中除去由仪器引起的宽化得到.  $\lambda$  为入射的 X 光波长,  $D$  为晶粒尺寸,  $\theta$  是衍射角, 0.89 是适用于球形晶粒的常数<sup>[16]</sup>.利用谢乐公式计算可得产物粒径为  $18\text{nm}$ .

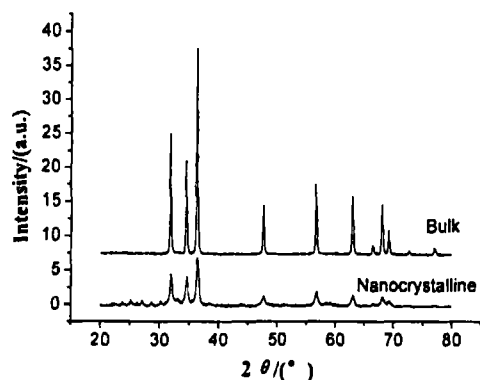


图 1 ZnO 的 XRD 曲线

Fig. 1 XRD spectra of ZnO obtained

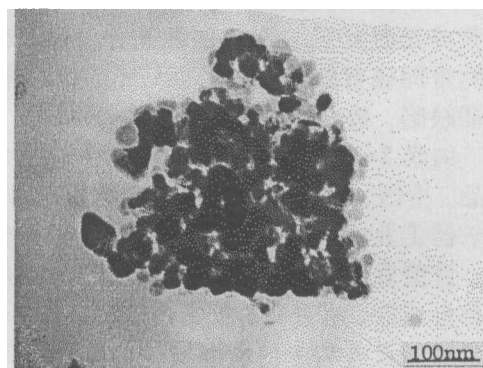


图 2 纳米 ZnO 的透射电镜照片

Fig. 2 TEM photograph of the nanocrystalline ZnO

为了比较,还对样品进行了透射电镜和比表面积的测量.从透射电镜照片(图 2)中可以看出产物颗粒分布均匀,粒子尺寸大约为  $20\text{nm}$ .同时,以 He 为载气,用压汞法测量得到材料的比表面积为  $46.3982\text{m}^2/\text{g}$ ,由公式

$$D = \frac{6}{S_w \rho}$$

可以计算出产物粒径为 23nm, 式中  $\rho$  为 ZnO 的密度,  $S_w$  为材料的比表面积<sup>[18]</sup>. 可以看出, XRD、电镜以及比表面积三种方法得到的样品颗粒度基本一致, 约为 20nm.

### 3.2 光谱特性

图 3 是对不同 G/N 的样品阴极射线发光的测量结果. 从图中可以看出, 每个样品都有

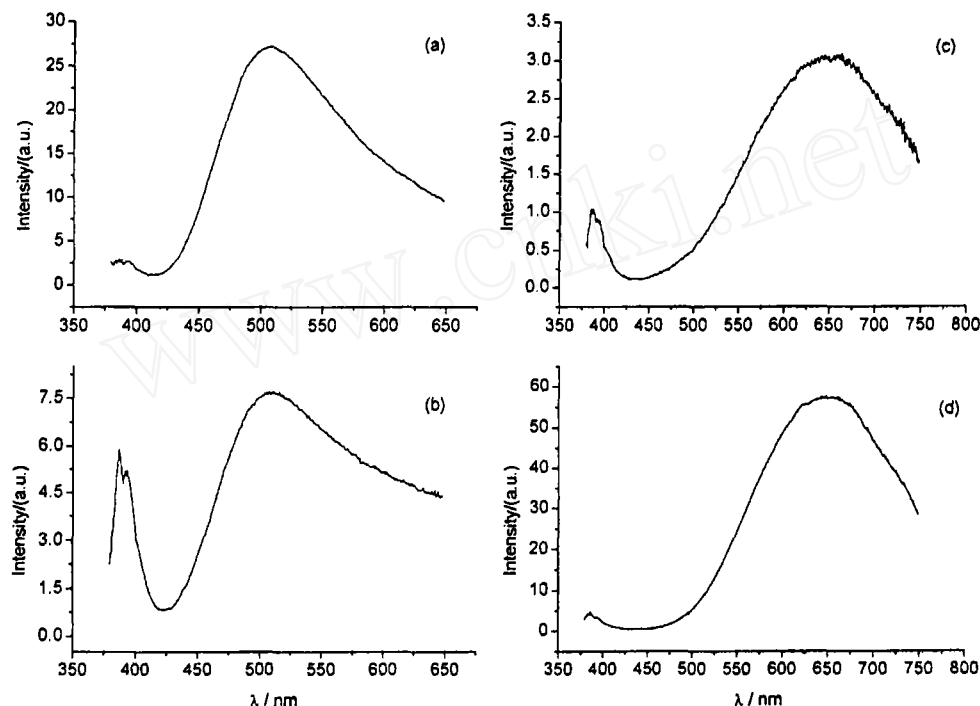


图 3 纳米 ZnO 的阴极射线发光光谱

Fig. 3 Cathodoluminescence spectra of the nanocrystalline ZnO

(a) G/N=0.56; (b) G/N=0.43; (c) C/N=0.30; (d) G/N=0.15

390nm 附近的本征发射, 对应于 ZnO 的带间辐射跃迁; 在可见光波段, 发射光谱则随着 G/N 的变化而改变. 当 G/N 较大时, 510nm 附近的绿光发射较强 (图 3(a)(b)); 而当 G/N 较小时, 发光则出现在 650nm 附近, 呈红色发射 (图 3(c)(d)). 这是由于 G/N 较大时, 反应体系处于富燃料状态, 氧化剂的缺少使产物中生成大量的氧空位, 而纳米 ZnO 的绿光发射正是由材料中的氧空位所引起的<sup>[17]</sup>, 因此材料在 510nm 附近产生了较强的绿光发射; 当 G/N 较小时, 体系处于贫燃料状态, 氧化剂过量, 产物中没有或极少有氧空位, 因而 510nm 处的绿光发射消失, 发光出现在 650nm 附近. 此外从图 3 还可以看出, G/N 的改变引起了材料紫外发射峰和可见光发射峰相对强度的变化, 特别是 G/N=0.42 时材料出现很强的紫外发射. 由此可见, 如能合理控制反应条件, 将可能制得有更强紫外发射的纳米 ZnO, 甚至是纯紫外发射的纳米 ZnO 材料.

## 4 结论

以硝酸锌和甘氨酸为原料, 成功地燃烧合成了纳米 ZnO 发光材料. 产物疏松多孔, 比表面积大, 颗粒均匀, 晶粒尺寸约为 20nm. 在阴极射线激发下, 在所有样品中都观察到了 390nm 附近的紫外发射峰; G/N 的变化导致材料在发光峰位置上的差异: G/N 较大时,

材料的主要发光峰在 510nm 附近, 由氧空位引起; G/N 较小时, 材料的主要发光峰则出现在 650nm 附近; 同时, 发射峰的相对强度也随 G/N 的变化而有所改变.

## 参考文献

- [1] Beecroft L L, Ober C K. *Chem. Mater.*, 1997, **9** (6): 1302-1317.
- [2] Vanheusden K, Seager C H, Warren W L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (3): 403-405.
- [3] Nyffenegger R M, Craft B, Shaaban M, *et al.* *Chem. Mater.*, 1998, **10** (4): 1120-1129.
- [4] 祖 庸, 雷闫盈, 王 训, 等. 化工新型材料, 1999, **27** (3): 14-16.
- [5] 李 强, 高 谦, 栾伟玲, 等 (LI Qiang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (5): 813-817.
- [6] 张卫强, 邓 宇. 精细石油化工进展, 2001, **2** (9): 42-44.
- [7] 徐甲强, 潘庆谊, 孙雨安, 等. 无机化学学报, 1998, **14** (3): 355-359.
- [8] 刘超峰, 胡行方, 祖 庸 (LIU Chao-Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1999, **14** (3): 391-396.
- [9] Rodriguez-Paéz J E, Caballero A C, Villegas M, *et al.* *J. of the European Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 925-930.
- [10] Chen Jian-xun, Huang Bai-yun, Zhao Rui-rong. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2001, **11** (1): 154-156.
- [11] 李汶军, 施尔畏, 王步国, 等 (LI Wen-Jun, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1998, **13** (1): 27-32.
- [12] 赵新宇, 郑柏存, 李春忠, 等 (ZHAO Xin-Yu, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (4): 611-616.
- [13] 沈茹娟, 贾殿赠, 乔永民, 等 (SHEN Ru-Juan, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (4): 625-629.
- [14] Takuya Tsuzuki, Paul G. McCormick. *Scripta Materialia*, 2001, **44**: 1731-1734.
- [15] Shi G, Mo C M, Cai W L, *et al.* *Solid State Communications*, 2000, **115**: 253-256.
- [16] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001. 147-152.
- [17] Dijken A. van, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbergh D, *et al.* *J. of Lumin.*, 2000, **87-89**: 454-456.

## Combustion Synthesis and Luminescent Properties of Nanocrystalline ZnO

XU Mei<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei-Ping<sup>1,2</sup>, YIN Min<sup>1</sup>, LOU Li-Ren<sup>2</sup>, XIA Shang-Da<sup>2</sup>

- (1. Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Nanocrystalline ZnO was prepared by the combustion synthesis method for the first time. XRD results show that the samples crystallize in the same structure as bulk ZnO material, with particle size of about 20nm. Fluorescence properties were also investigated. Apart from the intrinsic CV transition peaked at 390 nm, green and red emission bands also appear in the cathodoluminescence spectra, and their relative intensity changes with the ratio of fuel and oxidant.

**Key words** combustion synthesis; nanocrystalline ZnO; CL