

文章编号: 1000-324X(2007)05-0901-06

多孔纳米氧化锌的模板法优化制备与电致发光特性

陈 政, 王玲玲, 姜万涛, 严春美, 赵晓鹏

(西北工业大学 电流变技术研究所, 西安 710072)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在中性条件下合成了孔径大小不同的介孔 ZnO 前驱体. 通过热氧化法, 在空气中煅烧前驱体制备了 ZnO 纳米晶颗粒. 讨论了反应条件对发光强度的影响, 并确定了最佳反应条件. 电致发光测试结果表明, 前驱体制备过程中, 表面活性剂的处理不会使发光特征峰发生移动; 相同测试条件下, 由介孔结构前驱体煅烧而成的 ZnO 样品其电致发光强度明显增强, 十八胺、F-127 处理过的样品发光强度分别是普通样品的 3.7 倍和 5.6 倍. 发光强度的显著增强可能是由颗粒内介孔结构引起.

关 键 词: ZnO; 电致发光; 模板剂; 介孔

中图分类号: O472 **文献标识码:** A

Optimized Fabrication of the Mesoporous ZnO *via* Template Method and Its Electroluminescence Characteristics

CHEN Zheng, WANG Ling-Ling, JIANG Wan-Tao, YAN Chun-Mei, ZHAO Xiao-Peng

(Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Mesoporous ZnO precursors with different apertures were synthesized by a sol-gel method under neutral conditions. With the thermal oxidation method, ZnO nanocrystalline particles were prepared by calcining the precursor of the mesoporous materials in air, and then the influence of reaction conditions on the luminescence intensity was discussed. The electroluminescence results indicate that there is neither blue-shift nor red-shift in their EL spectra by comparing the EL spectra of the samples dealt with the template agents with that of the samples dealt without surfactant. Under the same electric field intensity, the EL emission intensity of calcined mesoporous precursor ZnO is enhanced enormously. In detail, the intensities of samples dealt with ODA and F-127 are 2.7 and 4.6 times higher than that of the samples dealt without template, respectively. The enhanced EL intensity may be resulted from the mesoporous structure remained on the particles surface.

Key words: ZnO; EL; template; mesoporous

1 引言

ZnO 作为一种直接带隙宽禁带 ($E=3.37\text{eV}$) 半导体材料, 因其优异的光电特性成为继 GaN 之后宽禁带半导体领域的又一研究热点^[1-5]. 一般而言, ZnO 的发光有四个区域, 分别是位于 $\sim 380\text{nm}$ 的近紫外 (UV) 发射、 $\sim 510\text{nm}$ 附近的绿光发射、 $\sim 640\text{nm}$ 的红光发射和 $\sim 730\text{nm}$ 的红外 (IR) 发射.

ZnO 的发光特性和材料的表面状态密切相关, 而表面状态又取决于材料的具体制备工艺. 不同制备方法得到的 ZnO 材料, 其发光现象存在明显差异. 当半导体颗粒尺寸减小至接近激子 Bohr 半径时, 能级由连续变为分立的轨道, 带隙能增大, 表现出量子限域效应. 这使得从体材料到准分子量级的过渡中研究材料光电特性的变化成为可能. 控制合成纳米晶的尺寸和形貌, 可以实现覆盖紫外或可见光

收稿日期: 2006-09-07, 收到修改稿日期: 2006-11-19

基金项目: 国家杰出青年基金 (50025207); 国家自然科学基金 (50272054)

作者简介: 陈 政 (1977-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 赵晓鹏, 教授. E-mail: xpzhao@nwpu.edu.cn

范围的发光^[6,7].

自 1992 年 M41S^[8,9] 系列介孔分子筛问世以来,介孔材料由于其特殊的结构特征,如比表面积大、孔隙率高、孔径分布窄等特点,在电子、光学、催化、太阳能转化等领域拥有巨大的应用潜力.介孔材料的孔径大小在 2~50nm 之间,其特殊的纳米结构和界面效应导致了与体相材料显著不同的物理、化学性质^[10,13].近年来,随着人们对 ZnO 发光的深入研究,逐步发现了 ZnO 多种不同的发光机制^[14,18],但很少有研究涉及介孔结构对氧化锌发光性能的影响.事实上,介孔结构特殊的纳米效应可能有利于实现对于半导体发光性能和发光效率的调节,进而实现介观和纳米光电器件的组装和应用.

基于利用介孔结构颗粒特殊的表面状态实现对 ZnO 发光特性的影响,尤其是提高发光强度的想法.本工作采用热氧化法通过对溶胶-凝胶法制备的不同介孔前驱体进行煅烧获得了 ZnO 纳米晶颗粒,对它们在直流电场下的电致发光性能作了系统研究,并分析了前驱体的介孔结构对于 ZnO 电致发光强度的影响.

2 实验和测试

2.1 材料的制备

所用试剂均为分析纯,按表 1 分别配制乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),十八胺 (ODA, $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}$), F-127 (Sigma Ltd. $\text{Mn}=11500$) 和氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的无水乙醇溶液备用.低温下依次将模板剂 (ODA 或 F-127) 和氢氧化锂的乙醇溶液缓慢加入到乙酸锌乙醇溶液中,在磁力搅拌器剧烈搅拌下充分反应 2h 后得到淡蓝色透明溶胶,室温静置 12h 后经真空干燥得透明干凝胶,再置于马弗炉中,分别在 500~800°C 不同温度下恒温煅烧不同时间,得白色或淡黄色的纳米 ZnO 粉体.

2.2 器件的组装

如图 1 所示,器件以金属铝为负极,ITO 导电玻璃为正极,以 ZnO 粉末为发光层 ($\phi 5\text{mm} \times 0.3\text{mm}$) 组装成粉末直流驱动的电致发光器件.当接通外加

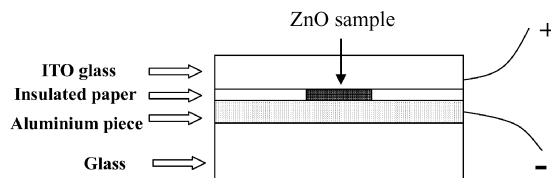


图 1 直流驱动的 ZnO 粉末电致发光器件

Fig. 1 Configuration of the EL device driven by the direct current field

直流电源,且电压达到 $2.0\text{V}/\mu\text{m}$ (600V) 时,粉末便会受激发光;测量时,光探测头垂直距离样品 2mm.所用高压直流电源自制.所有测试都在室温下进行,同时由光谱仪将该光信号传输至计算机.

2.3 样品的表征

热失重分析 (DTA-TG) 谱图由美国 TA 公司 2950 型 Hi-Res-TGA 测得;红外谱图由德国 Bruker 公司 EQUINOX55 型红外光谱分析仪,经 KBr 压片法测得;采用日本电子公司的 JEM-2010 型透射电子显微镜和 JSM-6700F 型扫描电子显微镜对样品进行 TEM 和 SEM 分析;XRD 分析由日本理学 Rigaku D/MAX-III C 自动 X 射线衍射仪测得,所用波长为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线 ($\lambda=1.54056\text{nm}$),管压 35kV,管流 40mA;比表面积和孔径大小由 NOVA-2000e 比表面积和孔径分析仪测得,吸附质为氮气,吸附温度为液氮温度 77K,比表面积采用 BET 方法计算,孔径分布采用 BJH 方法计算;电致发光谱图由美国海洋光学公司 USB2000 型光谱仪测得.

3 结果和讨论

3.1 TG- DTA及红外分析

溶胶-凝胶过程中所得 ZnO 凝胶,经 60°C 烘干后进行 TG-DTA 分析,其结果如图 2 所示. DTA 曲线中 111.36°C 处有一较大放热峰,为胶体中吸附水和乙醇的挥发;在 313.11 和 383.65°C 出现两个放热峰,为有机物以及有机原子团的烧失;在 442.38°C 处出现一个放热峰,为前驱体的分解;在 250°C 左右没有出现吸热峰,说明凝胶中不存在 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$. DTA 曲线在 493.09°C 之后只在 736.5 和 797.53°C 处存在

表 1 反应试剂的用量

Table 1 Dosage of the reactive reagents

Materials	$\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	ODA	F-127
Dosage	3.294g(15mmol)	0.881g(21mmol)	0.139g(0.516mmol)	1.725g(0.15mmol)

放热峰, 经计算知该部分热量是来源于碳酸锂的分解, 而碳酸锂的存在并不影响 ZnO 的发光^[19]. 图 2 表明 ZnO 晶体在 493.09 °C 已完全形成, 由此确定前驱体的煅烧温度为 500~800 °C.

图 3 为经 ODA 处理的样品在制备各阶段的 FTIR 图. 曲线 I、II 和 III 分别为 ZnO 在模板去除前、溶剂浸提除去模板后及经煅烧得到 ZnO 粉末这三个阶段的 FTIR 曲线. 曲线 I 中在 3000~2850、1300~1000 和 3650~3600 cm⁻¹ 处分别出现 C-H、C-O 和 O-H 强的振动吸收峰, 说明该阶段模板剂 ODA 的含量很高. 而曲线 II 中这些峰的强度明显减弱, 说明经溶剂浸提后, 模板剂 ODA 的含量明显减小, 但仍有部分残余; 经高温煅烧后, 曲线 III 中几乎看不到有机物的上述吸收峰, 说明在空气中 600 °C 下煅烧 10 h 后有机物已基本去除.

图 4 是以 ODA 为模板剂, 经溶剂浸提后得到的多孔样品的 TEM 照片, 图 5 为煅烧后所得样品的 SEM 照片. 如图所示, 前驱体 ZnO 颗粒的平均

尺寸为 10 nm, 煅烧后得到的 ZnO 晶体颗粒呈球形或椭球形, 尺寸 < 100 nm.

3.2 X射线衍射分析

以 ODA 为模板剂制备的前驱体, 经过不同温度烧结后得到的样品 XRD 谱图如图 6 所示. 对照

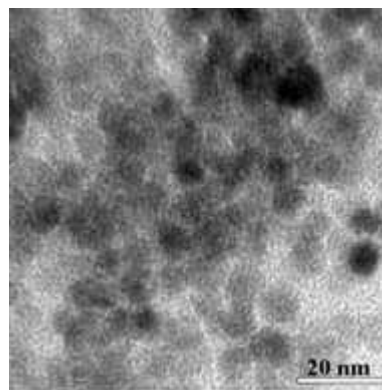


图 4 经溶剂抽提后样品的 TEM 照片

Fig. 4 TEM image of samples after extracting reagent

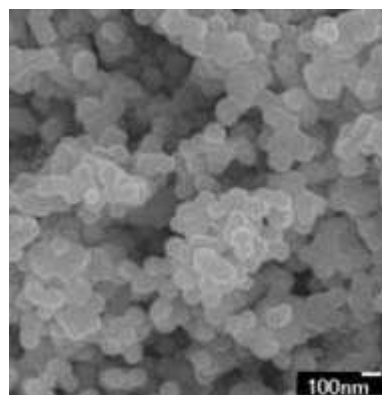


图 5 以 ODA 为模板煅烧后样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM image of sample with ODA as template reagent after calcination

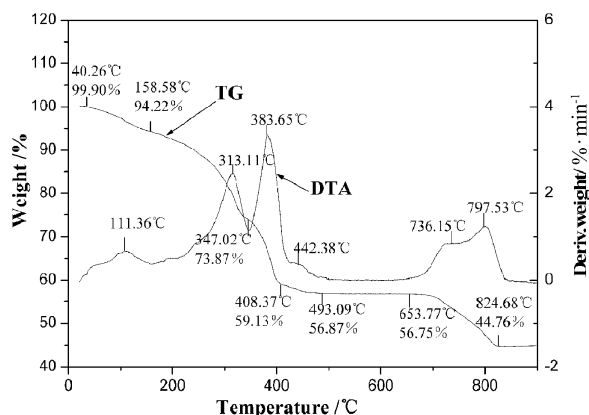


图 2 前驱体的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curve of the precursor

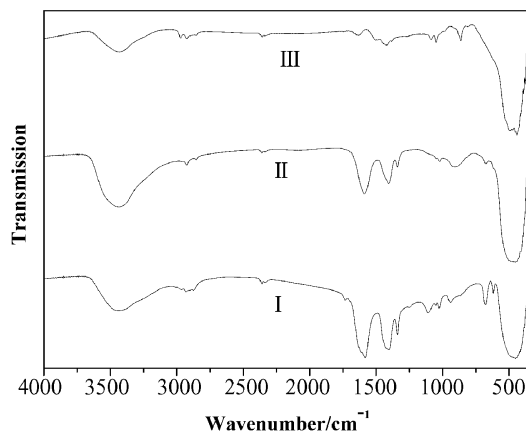


图 3 样品制备各阶段的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR patterns of samples at three preparative process

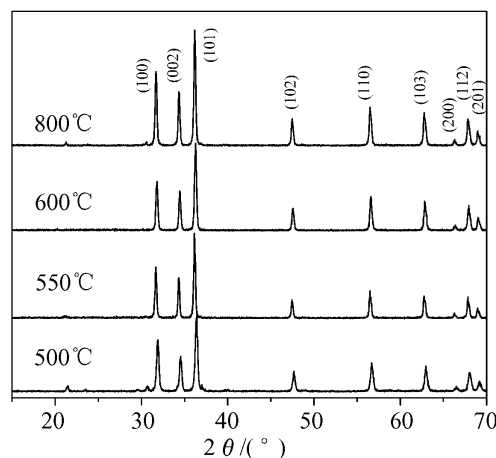


图 6 不同温度下烧结得到 ZnO 的 XRD 图谱

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of ZnO calcined at different temperatures

JCPDS(75-0576) 卡, 可知产物为具有六方纤锌矿晶体结构的 ZnO 纳米晶. 同时由图 6 可知, 烧结温度升高时, 样品的衍射峰强度增大, 半高宽变小, 说明颗粒晶化程度随着烧结温度的升高而增强, 粒径也随之增大.

3.3 N₂ 吸附与孔径分布及样品的发光特性

经相同时间的溶剂浸提后, 所得两种介孔前驱体的 N₂ 吸附 - 脱附等温曲线如图 7(a) 所示, I、II 分别为 ODA 和 F-127 处理的介孔 ZnO 前驱体的等温曲线. 如图所示, 两样品的等温线都表现为典型的 Langmuir IV 形曲线. 根据 BET 分析可得两样品的比表面积分别为 100.78 和 103.57 m²/g. 图 7(b) 为根据 BJH 获得的两种介孔材料的 BJH 孔径分布曲线. I、II 分别为模板剂 ODA 和 F-127 处理得到的介孔材料样品的孔径分布曲线. 两种材料的孔径分布峰的范围都较窄, 孔径的平均尺寸分别为 5.64 和 5.70 nm. 由上述结果可看出, 样品 I 的孔径较小, 这是由于样品 I 的模板 ODA 分子较小, 导致形成孔的尺寸也较小; 而用嵌段共聚物 F-127

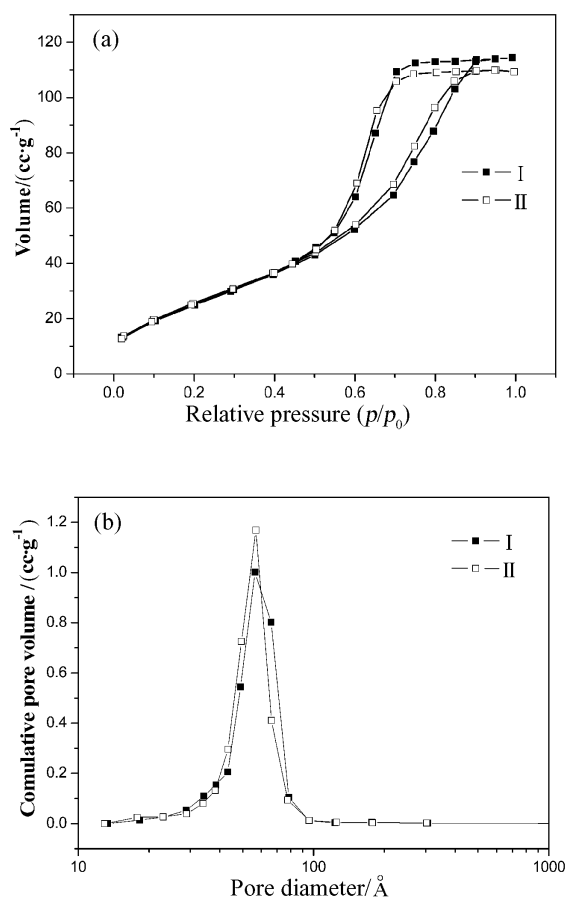


图 7 (a) N₂ 吸附 - 脱附等温曲线; (b) 孔径分布曲线
Fig. 7 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms and (b) the corresponding pore size distribution curves

得到样品孔径较大.

由图 8 可知, 相同电压 (8.3 V/μm) 下, 不同模板剂制备的 ZnO 粉末的发光中心均为 520 nm; 但针对不同模板剂, 发光强度存在很大差异; 与未经模板剂处理所得纯 ZnO 晶体粉末的发光性质相比, F-127 作用的样品发光强度提高较大, 发光峰值提高了 5.6 倍、总发光能量提高 5.8 倍; ODA 的作用较小, 使峰值提高了 3.7 倍、发光能量提高了 3.5 倍. 这可能是模板剂 (ODA 和 F-127) 引入后, 得到了介孔结构的 ZnO 前驱体材料, 比表面积增大引起的. 另一方面, 由前面的 N₂ 吸附试验可知, 经不同模板剂处理得到的介孔前驱体, 其比表面积和平均孔径具有一定的差异, 因此煅烧后样品的状态也不同, 从而导致三个样品的发光强度依次增加. 因此, 不同模板剂处理得到的样品发光强度的差异可能来自于各模板剂的类型及相对分子量大小的不同.

图 9 表明在相同电压和烧结条件下, ODA 用量对 ZnO 发光强度的影响. 发光强度随着模板剂用量的变化而发生改变, 当 ODA 用量为 0.516 mmol, 即 ODA: Zn(Ac)₂ 摩尔比为 1:29 时, 样品的发光强度达到最大值.

同时由图 10 可知, 煅烧温度和时间是影响产物性能的重要因素之一, 煅烧温度过高、时间过长会使 ZnO 粒径增大而导致发光强度减弱; 煅烧温度过低、时间过短, 反应不完全, 有机物不能被完全除去, 发光强度减弱. 经实验可知前驱体在 600°C 恒温煅烧 10 h 为最佳烧结条件.

图 11 可看出, 随着电压增大, 发光强度有随电流增加而升高的趋势, 样品所发出的光很稳定, 而

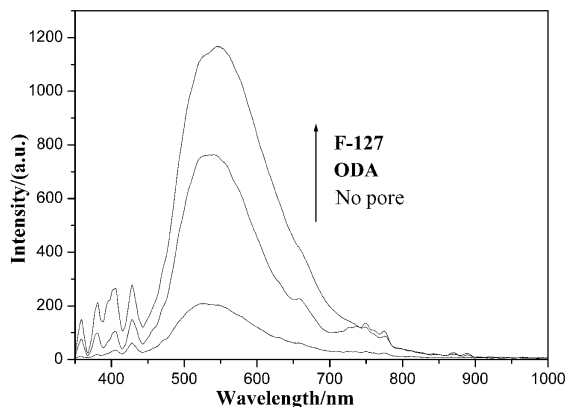


图 8 相同电压下不同模板剂对 ZnO 的电致发光强度的影响
Fig. 8 Influences of different template reagents on the electroluminescence intensity of ZnO

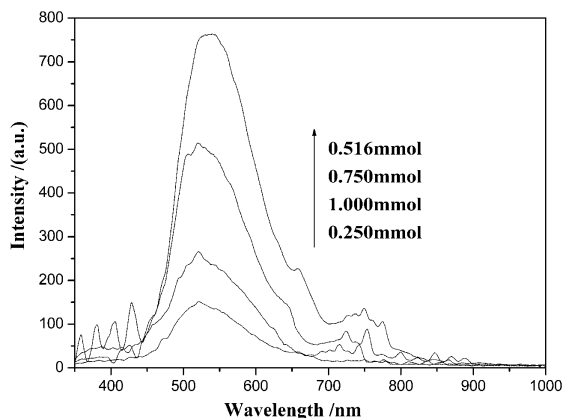


图 9 相同电压下经不同量 ODA 处理 ZnO 的 EL 光谱图

Fig. 9 Electroluminescence patterns of ZnO particles with different quantities of ODA as template reagent under the same direct current electric fields

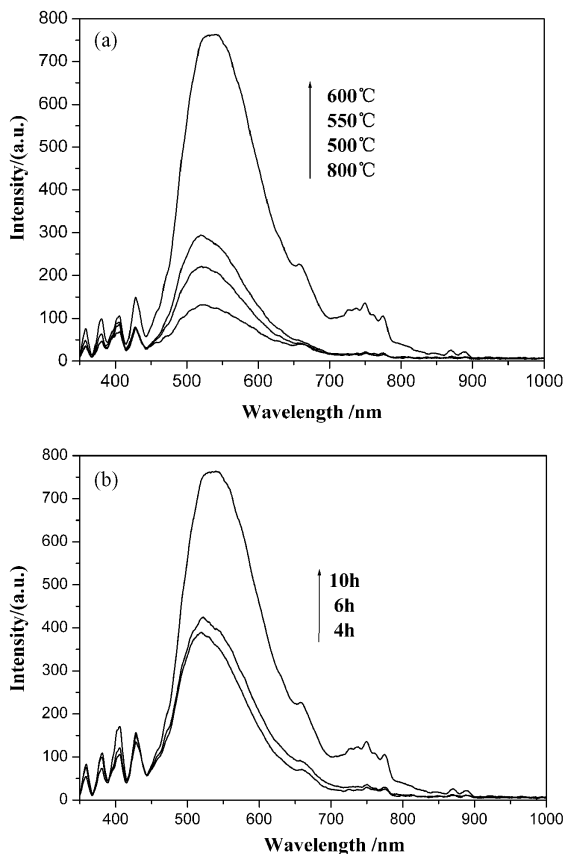


图 10 相同电压下不同烧结温度 (a) 与时间 (b) 对 ZnO 电致发光强度的影响

Fig. 10 Influences of calcining temperature (a) and time (b) on electroluminescence intensity of the particles under the same direct current electric fields

且可以重复得到; 图 12 显示, 样品的发光强度对电压具有明显的依赖关系, 在电压低于 $2\text{V}/\mu\text{m}$ 时样品基本上没有发光现象, 而当电压超过 $2\text{V}/\mu\text{m}$ 时, 样品开始发光。

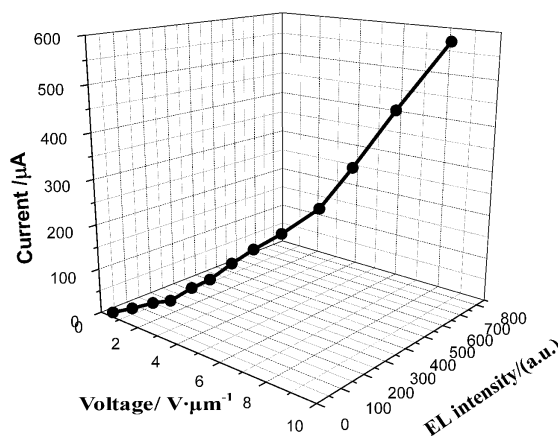


图 11 以 ODA 为模板制备的 ZnO 电致发光强度与电压和电流特性图

Fig. 11 Static $I - V$ curve of samples with ODA as template reagent after calcination

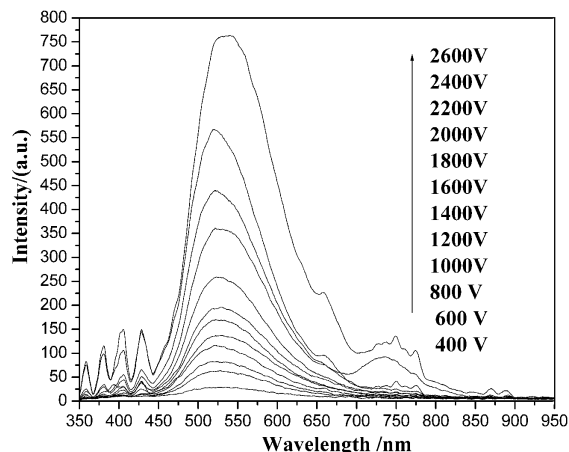


图 12 不同激发电压下以 ODA 为模板制备的 ZnO EL 光谱图

Fig. 12 Electroluminescence patterns of ZnO particles with ODA as template reagent under the different direct current electric fields



图 13 以 ODA 为模板制备的 ZnO 样品电致发光时的数码照片

Fig. 13 Photographs of the EL phenomenon of sample with ODA as template reagent after calcination, the D.C. excitation intensity was $6.0\text{V}/\mu\text{m}$

图 13 显示了以 ODA 为模板在最佳制备条件下得到的 ZnO 在外加电压为 $6.0\text{V}/\mu\text{m}$ 的电致发光照片.

4 结论

1. ZnO 纳米粉末最佳制备条件是 Zn^{2+} 浓度 0.05mol/L , ODA: $\text{Zn}(\text{Ac})_2\text{:LiOH}$ 的摩尔比为 1:29:40.6; 溶胶经真空干燥后在 600°C 下煅烧 10h.

2. 模板剂 ODA 及 F-127 的引入能显著提高 ZnO 粉末的电致发光强度, 在最佳用量下, 模板剂 ODA 和 F-127 分别使 ZnO 粉末的发光强度分别提高了 3.7 倍、5.6 倍, 总发光能量分别提高了 3.5 倍、5.8 倍. 这可能是模板剂引入后, 介孔结构 ZnO 材料比表面积增大, 多孔结构增加了局域场强, 激励有效发光单元造成的.

参考文献

- [1] Service R F. *Science*, 1997, **276**: 895–897.
- [2] Pan Z W, Dai Z R, Wang Z L. *Science*, 2001, **291** (9): 1947–1949.
- [3] 宁光辉, 李 佳, 赵晓鹏, 等. 光子学报, 2005, **34** (5): 769–772.
- [4] 傅竹西, 林碧霞, 郭常新, 等. 半导体学报, 1999, **20** (9): 827–830.
- [5] 徐 美, 张慰萍, 楼立人, 等 (XU Mei, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (4): 933–936.
- [6] Ning G H, Zhao X P, Li J, *et al.* *Opt. Mater.*, 2006, **28**: 385–390.
- [7] 刘秀兰, 李 佳, 赵晓鹏, 等. 功能材料, 2005, **36** (4): 636–638.
- [8] Kresge C T, Leonowice M E, Roth W J, *et al.* *Nature*, 1992, **359**: 710–713.
- [9] Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**: 10834–10843.
- [10] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70** (17): 2230–2232.
- [11] Cao H, Zhao Y G, Ho S T, *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82** (17): 2278–2281.
- [12] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* *Science*, 2001, **292**: 1897–1899.
- [13] Tang Z K, Wong G K, Yu P, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72** (25): 3270–3272.
- [14] 李 佳, 刘秀兰, 赵晓鹏, 等. 功能材料, 2004, **35** (z1): 1225–1228.
- [15] 李 佳, 宁光辉, 赵晓鹏. 功能材料, 2005, **36** (4): 606–609.
- [16] Vanheusden K, Seager H C, Warren W L, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (3): 403–405.
- [17] Liu M, Kitai A H, Mascher P. *J. Lumin.*, 1992, **54**: 35–42.
- [18] 高相东, 李效民, 于伟东 (GAO Xiang-Dong, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (4): 955–970.
- [19] Studenikin S A, Golego N, Cocivera M. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**: 2287–2294.