

纳米晶 ZnO 可见发射机制的研究*

宋国利 梁红 孙凯霞

(哈尔滨学院 物理与电子工程系, 哈尔滨 150086)

摘要 利用化学沉淀法制备了纳米 ZnO 粉体, 室温下测量了样品的光致发光谱(PL)、X 射线衍射谱(XRD), 给出了样品的透射电子显微照片(TEM). X 射线衍射(XRD)的结果表明: 纳米晶 ZnO 具有六角纤锌矿晶体结构, 颗粒呈球形或椭球形. 观察到二个荧光发射带, 中心波长分别位于398nm 的紫带和 510 nm 的绿光带. 发现随退火温度升高, 粒径增大, 紫带的峰值减弱、绿带的峰值增强. 证实了纳米晶 ZnO 绿光可见发射带来自氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合.

关键词 纳米晶 ZnO; 可见发射; 量子限域效应; 发光

中图分类号 O472.3; TN383 **文献标识码** A

0 引言

ZnO、ZnSe、CaN 和 SiC 等宽带隙半导体纳米材料, 由于量子限域效应 (quantum confinement effect)、尺寸效应 (quantum size effect)、表面效应 (surface effect), 表现出优异的光学性质. 纳米晶半导体的发光性质不同于大块体材料, 因为随着颗粒粒径的减小, 带隙增加, 因而导致光吸收谱和发射谱的频移. 关于纳米尺寸半导体材料的光学性质的研究已成为活跃的研究领域.

ZnO 为纤锌矿六方结构的直接带 II-VI 族半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37eV, 具有比 ZnS (40meV)、ZnSe (22meV) 大的激子束缚能 (60meV), 生长温度低, 高的化学稳定性, 是一种适合于室温或更高温度下的可见和紫外发射材料, 可以成为制备短波长激光、发光半导体重要的候选材料, 是很有潜在价值的发光材料.

关于 ZnO 可见发射机制的讨论目前尚无定论, 原因在于“ZnO:Zn 磷光的发光机制和发光中心的起因很难理解”^[1], 有关 ZnO 可见发射机制的探讨仍然是目前国际上半导体材料研究的热点^[2-5]. 2002 年度国家自然科学基金物理科学评审已确定的 18 项重点项目和第八届全国发光二极管(LED) 学术会议提出的三个值得密切关注的前沿课题均将 ZnO 发光材料列入其中.

本文利用化学沉淀法制备了前驱体 Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, 煅烧后得到了纳米 ZnO 粉体. 测量了样品的光致发光谱 (Photoluminescence spectra, PL)、X 射线衍射谱 (X-ray Diffraction, XRD), 给出了样品的透射电子显微照片 (Transmission Electron Microscope,

TEM), 对其结构与可见发射机制进行了研究.

1 实验和测量

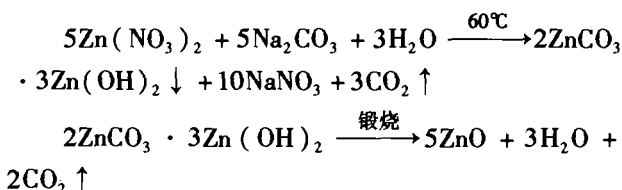
实际上, 在实验能够达到的尺寸范围内, 能够充分体现量子限域效应的材料主要限于硫化物和硒化物, 但是它们的制备涉及到较复杂、尖端的实验技术. 对于氧化物, 只有几个能够在实验上观测到量子限域效应, 幸运的是 ZnO 就是其中的一个^[2,4,5,6].

利用化学沉淀法制备前驱体碱式碳酸锌 ZnCO₃·Zn(OH)₂, 样品制备的试剂均为分析纯. 按表 1 准确称取 Zn(NO₃)₂ 和 Na₂CO₃, 分别溶解于蒸馏水中, 二者的浓度均为 0.5 M. 保持一定温度, 二者缓慢混合, 在磁力搅拌器剧烈作用下充分反应, 反应时间为 1 h. 室温冷却后, 经过抽滤、洗涤 (先后用蒸馏水和无水乙醇), 得到前驱体 ZnCO₃·Zn(OH)₂ 沉淀. 经 100℃ 左右红外干燥 1 h, 再置于 muffle 炉中, 分别在 350℃、650℃ 和 850℃ 等不同温度下煅烧 1h, 然后冷却至室温, 得到白色或略呈淡黄的白色纳米 ZnO 粉体. 用压片机分别制成约 1 mm 厚的样品, 抛光后进行光学测量.

表 1 反应试剂用量

反应试剂	Zn(NO ₃) ₂	Na ₂ CO ₃	H ₂ O
用量	18.94g	10.58g	2 × 200ml

样品合成的化学反应原理为:



样品的光谱测量均在室温下进行. X 射线衍射谱(XRD)是用 Shimadzu-6000X 射线衍射仪测试的, 实验参数为 Cu 靶、K α 、35kV、35 mA. 发射谱(PL)是用 Hitachi-F-4500 荧光光谱仪测试的, 颗粒形貌

*黑龙江省教育厅科学技术研究项目(9553031)
Tel:0451-86655834 Email:s. gl@263.net
收稿日期:2003-07-16

和大小由 Hitachi-H-600 透射电子显微镜给出. 样品的光致发光谱是在 Xe 灯激发下测试的, 激发波长为 365 nm.

2 结果和讨论

图 1 给出了纳米晶 ZnO 的 X 射线衍射谱. 其中标号 A、B、C 的衍射谱分别为在 350°C、650°C 和 850°C 下煅烧的样品的 XRD 曲线. 利用 X 射线衍射谱, 由 Debye-Scherrer 公式:

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

给出样品的粒径大小. 其中 $K = 0.89$, $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$, β 为衍射峰的半高宽 (FWHM), θ 为 Bragg 衍射角, D 为晶粒的平均粒径.

图 1 给出了纳米晶 ZnO 的 X 射线衍射谱, 在衍射角 $2\theta = 31.90^\circ, 34.39^\circ, 36.29^\circ, 47.60^\circ, 56.70^\circ, 62.89^\circ$ 处出现了 ZnO 的衍射峰, 对应 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 晶面. 样品的峰位与 JCPDS 卡标准值基本符合, 表明纳米晶 ZnO 具有六角纤锌矿晶体结构. 三个样品的 X 射线衍射峰都较尖锐, 表明样品的结晶度较高. 根据 XRD 数据, 计算了退火温度为 350°C 的样品的平均粒径约为 10 nm. 样品的 TEM 给出的结果 (图 2) 显示出纳米晶 ZnO 颗粒呈球形或椭圆形.

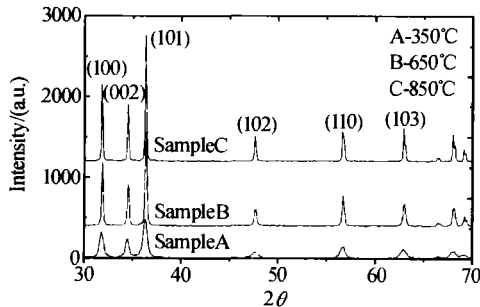


图 1 在 350°C、650°C 和 850°C 热处理温度下纳米晶 ZnO 的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of nanocrystalline ZnO for annealing temperature at 350°C, 650°C and 850°C



图 2 纳米晶 ZnO 的透射电子显微照片

Fig. 2 TEM pictures of nanocrystalline ZnO for annealing temperature at 350°C

从 XRD 结果可以看出, 退火温度升高时, 样品的衍射峰强度增大, 衍射峰更加尖锐, 衍射峰的半高宽变小, 说明随着退火温度升高, 颗粒晶化程度加

强, 粒径增大.

图 3 是纳米晶 ZnO 的光致发光谱 (PL), 激发波长为 365 nm (3.39 eV), 发射谱的特征数据见表 2 所示.

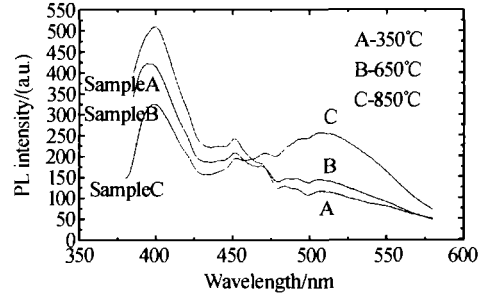


图 3 在 365 nm 激发下纳米晶 ZnO 的光致发光谱

Fig. 3 Photoluminescence spectra of nanocrystalline ZnO with excitation wavelength 365 nm

表 2 纳米晶 ZnO 发射谱的特征数据

样品标号	A	B	C
Violet	509.4	422.6	325.5
Blue	243.7	208.8	195.5
Green	116.9	145.3	256.7

测量发现了不同退火温度的纳米晶 ZnO 样品的荧光发射谱都存在二个发射带, 分别是中心波长位于 398 nm 附近、相对强而窄的紫带和 510 nm 附近、弱而宽的绿带, 在 450 nm 附近也观察到了微弱的蓝光发射. 随热处理温度升高, 发射带的峰值强度发生明显变化, 紫光波段发射随煅烧温度的升高而减弱, 而绿光可见波段却增强. 按照纳米晶 ZnO 发射谱的特征数据 (表 2), 图 4 给出了不同煅烧温度样品的光致发光强度实验结果与煅烧温度关系, 表明了纳米晶 ZnO 不同波段的发射强度变化趋势.

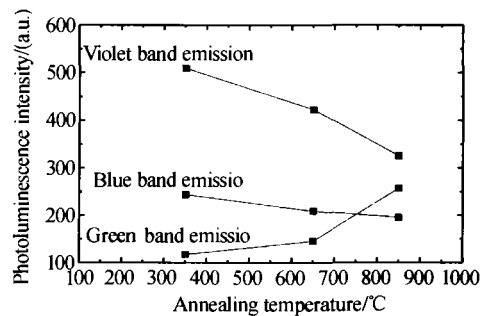


图 4 纳米晶 ZnO 光致发光强度与退火温度关系

Fig. 4 Relationship between photoluminescence intensity of nanocrystalline ZnO and annealing temperature

对于较窄的紫带, 已被认为是纳米晶 ZnO 的激子发射^[2,3,5,7-11,13]. ZnO 的激子束缚能高达 60 meV, 远大于室温的热离化能 (26 meV), 室温下可以观察到激子发光. 我们从图 3 观察到, 随退火温度升高, 紫带发射减弱. 这可能是由于样品的退火温度升高, 造成束缚激子热离化, 进而引起的激子发光减弱. 或者由于纳米晶 ZnO 的量子限域效应, 颗粒粒径增大后, 激子的基态到第一激发态之间的能量间距变

大,跃迁概率减小,引起的激子发光减弱。

由于氧原子的共价半径(0.971)小于锌原子的共价半径(1.755),形成氧空位的能量小于形成锌空位的能量。因此,氧空位出现的概率远大于锌空位出现的概率。

ZnO 中的锌空位是一个负电中心,其价带能级向高能移动,在离价带顶 0.3 eV 处形成一个浅受主能级。氧空位是一个正电中心,有两个缺陷施主能级,其导带能级向低能移动,一个是位于禁带中导带下 1.3 eV ~ 1.6 eV 处的深施主能级;另一个是位于禁带中导带下 0.3 eV 处的浅施主能级^[14,15]。绿带来自氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合^[15-19]。电子从氧空位形成浅施主能级跃迁到价带,或电子从导带跃迁到锌空位形成浅受主能级。

一部分 Zn^{2+} 还原形成单离子氧空位 V_o^* , 同时有锌空位形成。单离子氧空位 V_o^* 为施主能级,距价带顶 3.288 eV, 锌空位为受主能级,距价带顶约为 0.84 eV^[6]。绿带发射来自单离子氧空位 V_o^* 的施主能级到锌空位的受主能级复合跃迁,发射中心波长为 510 nm(2.448 eV)的宽绿带。

从浅施主能级到价带顶的能隙宽度约为 2.8 eV^[14]。蓝带来自施主到价带顶或导带底到受主的复合,发射中心波长为 400 nm(3.0 eV)的弱的蓝光发射。

深能级对于载流子是一个有效的复合中心,可见发射是源于导带中的电子到价带的复合结果。然而,半导体中深能级的俘获过程伴随着无辐射复合,这种跃迁伴随着声子发射,是影响发光强度的重要因素。由于缺陷起着无辐射复合中心的作用,随着退火温度升高,颗粒晶化程度加强,晶格结构得到改善,引起无辐射复合的缺陷减少,深能级引起的绿光可见波段发射增强。与此同时,与缺陷有关的紫带发射随退火温度的升高而减弱。因此,我们认为纳米晶 ZnO 绿光可见发射与氧空位引起的深能级缺陷有关。

3 结论

利用化学沉淀法制备了纳米 ZnO 粉体,室温下测量了样品的光致发光谱、X 射线衍射谱,给出了样品的透射电子显微照片。X 射线衍射结果表明纳米晶 ZnO 具有六角纤锌矿晶体结构,颗粒呈球形或椭圆形。在光致发光谱中发现了二个荧光发射带,中心波长分别位于 398 nm 附近相对强而窄的紫带和 510 nm 附近弱而宽的绿光带。观察到随退火温度升高,紫带的峰值减弱、绿带的峰值增强。说明纳米晶 ZnO 的荧光发射与颗粒尺寸有关,随颗粒尺寸减

小,紫带峰值增强,绿带的峰值减弱。证实了纳米晶 ZnO 绿光可见发射带来自氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合。

参考文献

- 1 Shionoya S, Yen W M, Eds. Phosphor Handbook. Boca Raton: CRC Press LCC, 1999. 255
- 2 Yu Ping, Tang Z K, Wong G K L, et al. Room Temperature stimulated emission from ZnO quantum dot films. In 23rd Int Conf on the Physics of Semiconductor. *World Scientific Singapore*, 1996, 2: 1453 ~ 1456
- 3 Bagnall D M, Chen Y F. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(17): 2230 ~ 2232
- 4 Cho S, Ma J, Sun Y. Photoluminescence and ultraviolet lasing of polycrystalline ZnO thin Films prepared by the oxidation of the metallic Zn. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(18): 2761 ~ 2763
- 5 Van Dijken A, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation. *Phys Chem B*, 2000, 104(8): 1715 ~ 1723
- 6 Kohan A F, Ceder G, Morgan D, et al. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys Rev B*, 2000, 61(28): 15019 ~ 15027
- 7 Steigerwald M L, Brus L E. Semiconductor crystallites, a class of large molecules. *Accounts of Chemical Research*, 1990, 23(1): 183
- 8 Meulenkamp E A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *Phys Chem B*, 1998, 102(29): 5566 ~ 5572
- 9 Reynolds D C, Look D C, Jogai B, et al. Similarities in the bandedge and deep-centye photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN. *Solid Stat Commun*, 1997, 101(2): 643 ~ 646
- 10 Bagnall D M, Chen Y F, et al. Room temperature stimulated emission from zinc oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE. *J Cryst Growth*, 1998, 184(2): 605 ~ 609
- 11 Vanhensden K, Seager C H, Warren W L, et al. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(3): 403 ~ 405
- 12 徐彭寿, 孙玉明, 施朝淑, 等. ZnO 及其缺陷的电子结构. *中国科学 A*, 2001, 31(4): 358 ~ 365
Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. *Science in China (A)*, 2001, 31(4): 358 ~ 365
- 13 杨晓东, 张景文, 邹玮, 等. 紫外光电材料 ZnO 的反应溅射制备及研究. *光子学报*, 2002, 31(10): 1216 ~ 1220
Yang X D, Zhang J W, Zou W, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, 31(10): 1216 ~ 1220
- 14 Lin Bixia, Fu Zhuxi, Jia Yunbao. Green luminescence centres in zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(7): 943 ~ 945

- 15 Meulenkamp E A: Size dependence of the dissolution of ZnO Nanoparticles. *Phys Chem B*, 1998, **102**(15): 7764 ~ 7769
- 16 Wong E M, Bonevich J E, Searson P C. The Growth Kinetics of Nanocrystalline ZnO particles from Colloidal Suspensions. *Phys Chem B*, 1998, **102**(15): 7770 ~ 7775
- 17 Gao L, Yang S, Yang C, *et al.* Highly monodisperse pollymer-capped ZnO nanoparticles : Preparation and optical properties. *Appl Phys Lett*, 2000, **76**(20): 2901 ~ 2903
- 18 Vanhensden K, Warren W L, Seager C *Het al.* Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphors. *Appl Phys*, 1996, **79**(1): 7983 ~ 7990
- 19 Liu M, Kitai A H, Masher P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese. *J Lumin*, 1992, **54**(1): 35 ~ 42

Study on the Visible Emission Mechanism of Nanocrystalline ZnO powder

Song Guoli, Liang Hong, Sun Kaixia

Department of Physics and Electronic Engineering, Harbin University, Harbin 150086

Received date: 2003-07-16

Abstract Nanocrystalline ZnO powder are prepared by chemical precipitation method. Photoluminescence spectra of nanocrystalline ZnO with excitation wavelength 365nm are measured at room temperature. Two emission bands are observed, one being an violet band its central wavelength is 398nm and the other being green visible band its central wavelength is 510nm. Relationship between photoluminescence intensity of nanocrystalline ZnO and annealing temperature were given. Crystal structure of samples are examined by X-ray diffraction pattern (XRD) and tunnel electron microscope picture (TEM). the mean grain size of nanocrystalline ZnO are calculated by with Debye-Scherrer formula. The results indicate that well-crystallized nano-ZnO is obtained with annealing temperature at 350°C. grain of nanocrystalline ZnO are global or oval. The other purpose of the present paper is to study the luminescence properties of the obtained sample. In particular the mechanism behind the visible luminescence has also been discussed in this paper. it should be said that the mechanism behind the visible luminescence is still a question of debate. In this paper the visible emission processes of nanocrystalline ZnO attributed oxygen vacancies to the recombination centers.

Keywords Nanocrystalline ZnO Powder; Visible emission; Quantum confinement; Luminescence



Song Guoli associate professor, was born in Feb, 1964, graduated from the Dept of Physics of Harbin Normal University 1986. Vice-dean of Department of Physics and Electronic Engineering of Harbin University, and secondly level academic leader. Presently he is engaging in research on the visible emission mechanism of nanocrystal luminescence material.