

ZnO 粉末的直流电致发光特性研究*

宁光辉 李 佳 张昌清 赵晓鹏**

(西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072)

摘 要 用溶胶凝胶法制备了几种 ZnO 粉末, 测量了它们的直流电致发光. 在样品中观察到了较强的绿带(556 nm)发射; 对十二胺处理的样品, 绿带发光强度最高可提高 8 倍, 十八胺处理的样品, 绿带发光强度最高可提高 12 倍. 在同电压下, 十八胺处理的 ZnO 的发光强度也较十二胺处理的 ZnO 的发光强度大 1.5~2 倍; 并在十二胺处理的样品中, 还观察到了强度较小的蓝光谱带(406 nm). 在一定电压范围内, ZnO 电致发光强度随直流电压增强而线性增强. 所得 ZnO 样品在 2V/ μm 场强下起亮, 在测量的近 1 h 内, 发光强度稳定, 重复性好. 分析认为: 406 nm 处的蓝光谱带是由于 V_{Zn} 空位在禁带中(距离价带 0.3 eV) 形成缺陷能级, 从导带到价带跃迁的结果, 而 556 nm 处的绿色发射带是由 ZnO 中氧空位所导致.

关键词 ZnO; 电致发光; 十二胺; 十八胺

中图分类号 O472.3 **文献标识码** A

0 引言

目前, 由于氧化锌在紫外光电二极管和激光二极管方面的广泛应用而引起研究者的极大兴趣^[1,2]. Bagnall 等人报道了 ZnO 薄膜的光抽运发光^[3]. Yang 等实现了光抽运纳米 ZnO 光抽运受激发射^[4]. 对于 ZnO 来说, 如何实现它的电抽运发光, 甚至电抽运发光, 这一直是研究者们所感兴趣的课题.

ZnO/RE³⁺ 的电抽运发光^[5]、ZnO:Zn 膜的电抽运发光^[6]、n-ZnO/p-GaN 的电抽运发光^[7] 都有文献报道, 然而, 很少有文献报道有关 ZnO 粉末的电抽运发光, 特别是直流驱动 ZnO 粉末电抽运发光更未见报道.

本文的重点在于探索 ZnO 的电抽运发光, 特别是直流驱动的电抽运粉末发光研究. 实验中利用溶胶凝胶法制备了 ZnO 粉体, 观察了不同 ZnO 粉体在直流场下的发光行为, 得到了一些有意义的结果.

1 实验

1.1 材料的制备

参照文献[8], 采用 Sol-gel 法在乙醇溶剂中制备 ZnO 粉体. 有十二胺和十八胺处理的 ZnO 的制备方法与纯 ZnO 的制备法相似, 以 10% Zn(Ac)₂·2H₂O 的量加入. 分析纯 ZnO、ZnAc₂·2H₂O、以及制备的 ZnO 在进行电致发光测试前都经过 500℃ 热处理.

1.2 器件的组装

以金属铝为负极, ITO 导电玻璃为正极, 以粉末 ZnO 为发光层(0.3 mm 厚) 组装了一个粉末直流驱动的 EL 发光器件, 如图 1.

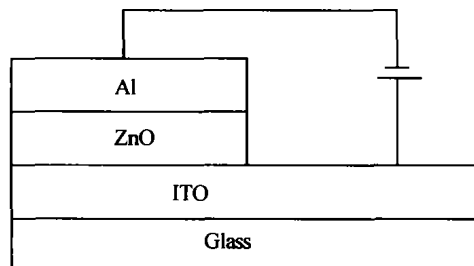


图 1 电致发光器件示意图
Fig. 1 Configuration of the EL device

1.3 表征

XRD 分析在日本理学 D/max-3CX 射线衍射仪上进行; 红外光谱分析仪为 EQUINOX55; 发光稳定性测试在 IFM-D 型流动注射化学发光仪上得到; 电致发光测试在 USB2000 光谱仪上获得. 测量时, 光探测头距离发光面 2 mm 并垂直于发光面. 所用高压直流电源自制. 所有测试都在室温下进行.

2 结果和讨论

图 2 是未经过热处理的纯 ZnO 粉体 a 和 500℃ 热处理的 ZnO 样品 b 的 XRD 图. 图谱表明, 当样品在空气中经高温退火后, 峰强度明显增加, 半峰全宽减小, 峰变的更尖锐, 说明 ZnO 经退火后 ZnO 晶粒变大, 晶粒间界减小, 其晶化质量提高. 氧化锌(100), (002) 等面的谱线产生表明由溶胶凝胶法制得的 ZnO 属于六方多晶; 根据 Scherrer 方程计算出, a 样品的晶粒大小约为 2 nm, b 样品的晶粒大小约为 40 nm.

*国家自然科学基金(50272054)、国家杰出青年基金(50025207)和西北工业大学博士创新基金(200241)资助

**Tel: 029-88495950 Email: xpzhao@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2004-04-20

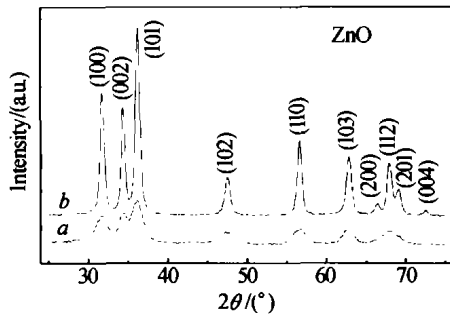


图2 十八胺和十二胺处理前 (a) 后 (b) ZnO 的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD pattern of ZnO powder prepared without surfactant (a) DDA or ODA (b)

图3 是未经热处理样品, 即: ZnO (a)、十二胺处理的 ZnO (b)、十八胺处理 ZnO (c) 以及纯十八胺 (d) 的红外光谱, a, b, c 由四个强的吸收带所组成. 对于样品 b 和 c, 它们的红外光谱相似, 通过与 d 对比后发现, b 和 c 中都含有 d 中 1467.74 cm^{-1} 的吸收峰, 由于胺的存在, 相对于 a 而言, b 和 c 中的 1500 cm^{-1} 左右的双峰向大波数方向移动. X 射线衍射 (图 2 中 a) 中没有 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ 的衍射峰, 而在红外光谱 (图 4) 中有 $-\text{CH}_3\text{COO}^-$ 出现, 说明 CH_3COO^- 来自 ZnO 的表面而不是来自反应物 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$.

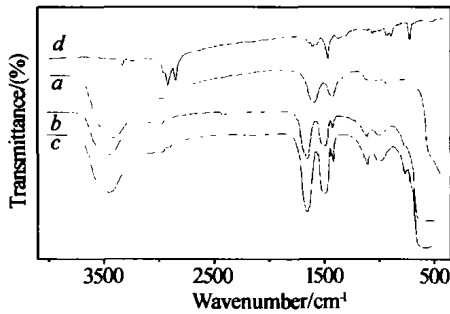


图3 纯 ZnO (a), 十二胺处理的 ZnO (b), 十八胺处理的 ZnO (c) 和纯十八胺 (d) 的红外光谱

Fig.3 FT-IR spectra of ZnO, pure (a), dealt with DDA (b) ODA (c) and pure ODA (d)

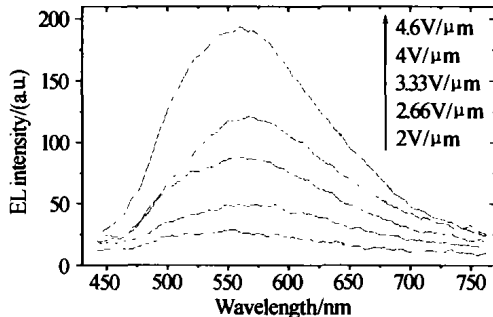


图4 十八胺处理的 ZnO 的电致发光比较

Fig.4 El of the ZnO dealt with ODA

在 EL 测量中, 图 4 显示了十八胺处理的 ZnO 在不同正向偏压下的 EL 谱图. 从图中可以看出, 当样品所接的正向偏压达到一定时, 在暗室中用肉眼可以看到有均匀的光从 ITO 玻璃电极下发出, 并且随着正向偏压的升高, 发光强度不断增强, 峰形状

基本不变, 峰位有微小红移 (约 2 nm), 具体原因有待研究. 对于十二胺处理的 ZnO, 它的起亮电压为 $2.66\text{ V}/\mu\text{m}$, 而对于十八胺处理的 ZnO, 它的起亮电压降到为 $2\text{ V}/\mu\text{m}$; 在同一电压下, 十八胺处理的 ZnO 的发光强度也较十二胺处理的 ZnO 的发光强度大 1.5 ~ 2 倍.

图 5 分析纯 ZnO、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以及十二胺和十八胺处理的 ZnO 经过 500°C 热处理后样品在同一电压下的电致发光谱. 从图中可以发现: 市售分析纯的 ZnO 样品在电压无论为多少也不发光; 由 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 热分解所得样品, 其电致发光很弱, 而未经过十二胺和十八胺处理的 ZnO 样品, 在可见光区也没有观测到发光; 有十二胺和十八胺处理的 ZnO 样品, 其发光明显增强, 而且十八胺比十二胺对其发光的增强作用更大. 图 6 中的插图是这些光谱图中 556 nm 处的绿光峰强度与 406 nm 处的蓝光峰强度的比值 (I_{556}/I_{406}), 可以发现: 随着样品中的含碳量的降低, I_{556}/I_{406} 的值降低, 这似乎与文献 [9] 中所报道的在高氧气含量气氛中退火的 ZnO 样品其可见光峰强度与 UV 光峰强度的比值降低的变化规律一致. 基于参考文献 [10], 我们认为: 406 nm 处的蓝光谱带是由于 V_{Zn} 空位在禁带中 (距离价带 0.3 eV) 形成缺陷能级, 从导带到价带跃迁的结果, 而 556 nm 处的绿色发射带是由 ZnO 中氧空位所导致.

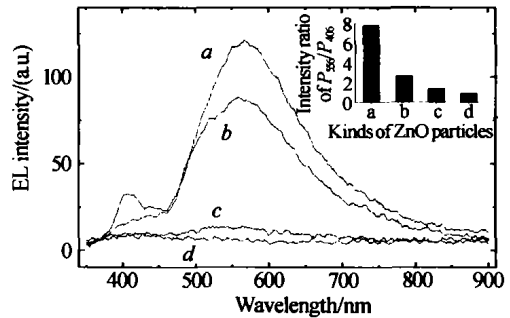


图5 同电压下 EL 比较, (a) 分析纯 ZnO, (b) $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 热分解得 ZnO, (c) 十二胺处理 ZnO 和 (d) 十八胺处理 ZnO, 插图是 556 nm 处光强和 406 nm 处光强比

Fig.5 EL spectra of ZnO-ODA (a), ZnO-DDA (b), ZnO decomposed from ZnAc_2 (c) reagent ZnO (d). The inset is the intensity ratio of 556 nm to 406 nm

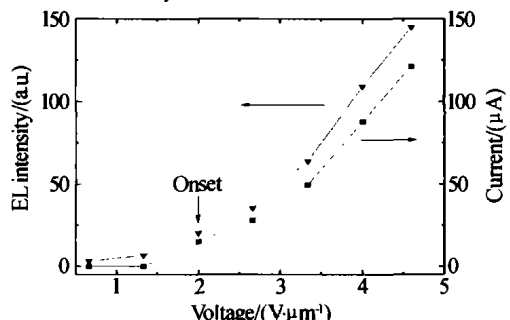


图6 电致发光强度与电压和电流关系

Fig.6 Static I-V curves

对十二胺 (或十八胺) 处理的 ZnO 样品在

3. $33 \text{ V}/\mu\text{m}$ 电压下的老化性质研究表明:在电压加上的瞬间,器件的发光即达到最大并稳定下来,在测定的1h里发光强度只降低了开始时发光强度的5.5%,这说明:ZnO 样品在所应用的电压下、在较长的时间内发光稳定. 另外,ZnO 样品在正向偏压下(ITO 侧为阳极)均可发光,但在反向偏压没有观察到发光.

对 ZnO 的发光强度随阳极电压和激发电流强度的变化进行的研究(图6)发现,在一定的电流密度下,随着阳极电压增加,发光有随电流增加而升高的趋势. 样品所发出的光很稳定,而且可以重复得到. 图6表明:在正向电压驱动下,器件具有明显的整流特征,当所加的电压低于 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,通过器件的电流很小,可以认为通过的电流主要为漏电流;而当电压超过 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 后,通过器件的电流快速增加. 但在器件上加反向电压,即使电压超过 $15 \text{ V}/\mu\text{m}$,也没有电流流过器件,继续增加电压,器件被破坏. 这与单向导通二极管的电压-电流特点一致. 另外,从图中也可以看出:器件的发光强度对电压具有明显的依赖关系. 在电压低于 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时器件基本上没有发光现象,而当电压超过 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 时,器件开始发光.

3 结论

采用溶胶凝胶法制备了几种纳米 ZnO 粉末样品,研究 ZnO 样品在直流电压下的电致发光行为,得到以下新的结果:

1) 观察到了位于 556 nm 的绿带电致发射;对十二胺处理的样品,绿带电致发光强度最高可提高8倍,十八胺处理的样品,绿带电致发光强度最高可提高12倍;

2) 同电压下,十八胺处理的 ZnO 样品,其电致发光强度较十二胺处理的 ZnO 大 $1.5 \sim 2$ 倍,在十二胺处理的样品中,还观察到了较小的蓝光谱带(406 nm);

3) 一定电压范围内,ZnO 电致发光强度随直流电压增强而线性增强. 所得 ZnO 样品最低在

$2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 场强下起亮,在测量的近1h内,发光强度稳定;

4) 我们认为: 406 nm 处的蓝光谱带是由于 V_{Zn} 空位在禁带中(距离价带 0.3 eV) 形成缺陷能级,从导带到价带跃迁的结果,而 556 nm 处的绿色发射带是由 ZnO 中氧空位所导致.

参考文献

- 1 Service R F. Materials Science: Will UV Lasers Beat the Blues. *Science*, 1997, **276**(5314):895
- 2 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 ~ 1219
Yang X D, Zhang J W, Zou W, et al. *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(10):1216 ~ 1219
- 3 Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Appl Phys Lett*, 1997, **70**(17):2230 ~ 2232
- 4 Huang M H, Mao S, Yang P D, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nano-lasers. *Science*, 2001, **292**:1897 ~ 1899
- 5 Ronfard-Haret J C. Electric and luminescent properties of ZnO-based ceramics containing small amounts of Er and Mn oxide. *J Luminescence*, 2003, **104**(1-2):1 ~ 12
- 6 Yi L X, Hou Y B, Zhao H, et al. The photo- and electroluminescence properties of ZnO: Zn thin film. *Displays*, 2000, **21**(4):147 ~ 149
- 7 Park W I, Yi G C. Electroluminescence in n-ZnO Nanorod Arrays Vertically Grown on p-GaN. *Adv Mater*, 2004, **16**(1):87 ~ 90
- 8 Meulenkamp E A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(29):5566 ~ 5572
- 9 Jeong S H, Kim J K, Lee B E. Effects of growth conditions on the emission properties of ZnO films prepared on Si(100) by rf magnetron sputtering. *J Phys D: Appl Phys*, 2003, **36**(16):2017 ~ 2020
- 10 宋国利,梁红,孙凯霞. 纳米晶 ZnO 可见发光机制的研究. *光子学报*, 2004, **33**(4):485 ~ 488
Song G L, Liang H, Sun K X. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(4):485 ~ 488

Electroluminescence Characteristic of ZnO Nanoparticles

Ning Guanghui, Li Jia, Zhang Changqing, Zhao Xiaopeng

Institute of ER Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Received date: 2004-04-20

Abstract Electroluminescences of ZnO nano-particles are observed under volts d. c. The contrast of EL spectra from some powders that dealt with different surfactant had been studied. The EL intensity of the ZnO powders can be enhanced in the sample deal with ODA and DDA by 8 times and 12 times respectively. The EL intensity of the ZnO sample dealt with ODA is stronger than that of the ZnO sample dealt with DDA under the same volts d. c. The peak at 406 nm should be most probably related to the defect levels of V_{Zn} and the peak at 556 nm is attributed to the V_O .

Keywords ZnO; Zinc oxide; Electroluminescence; Surfactant



Ning Guanghui was born in October 1967. He studied as a student in Analytical Chemistry Department in Shaanxi Normal University and received his M. S. degree in 2001. Now he is a Ph. D. candidate on Material Physics and Chemistry in Northwestern Polytechnic University. He is working in the field of opt-electronic and luminescence materials.