

反胶束法合成氧化锌微晶及其荧光特性

赵慧玲 张兴堂 郭书霞 李蕴才 黄亚彬 杜祖亮*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

关键词: 反胶束法; 氧化锌; 壳层结构; 强荧光

中图分类号: O614.24

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-1065-04

Zinc Oxide Micro-crystals: Preparation by Reverse Micelle Method and Photoluminescence Characterization

ZHAO Hui-Ling ZHANG Xing-Tang GUO Shu-Xia LI Yun-Cai HUANG Ya-Bin and DU Zu-Liang*

(Key Laboratory for Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001)

Abstract: Zinc oxide micro-crystals with special cystiform morphology were fabricated via an improved reverse micelle method. The as-obtained sample was characterized by powder X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that these micro-crystals with unique structure have very strong and stable fluorescence emission in red-orange region. The possible growth mechanism and reason for special fluorescence property of the product were also discussed in detail.

Key words: reverse micelle; zinc oxide; shell structure; strong fluorescence

0 引言

材料的结构(微结构)、尺寸和形貌等因素对其特性及其实际应用具有重要的影响。对无机材料特别是氧化物半导体进行结构控制的研究近年来引起了人们极大的关注。氧化锌作为一种宽带隙(3.2 eV)半导体材料,可广泛应用于压电材料、气体传感器、橡胶添加剂和光学器件等领域,而且还因其在室温下可产生激射现象使其成为纳米光学材料研究领域中的一大热点^[1-6]。目前,除了传统的固相-气相(VS)反应外,用于氧化锌微晶的制备方法主要有共沉淀法^[7]、多羟基化合物水解法^[8]、有机金属气相沉积法^[9-12]和水热法^[13]等。通过选择不同的制备方法和结构操控手段,已成功制备出棒状、针尖状、螺旋浆

状、刺球状、棱柱状等不同形貌的氧化锌微晶^[14]。

本文采用一种改进的反胶束法,将含结晶水的锌盐研磨后溶解于含表面活性剂的油中,形成分散于油溶剂中的微“反应池”,然后在马弗炉中进行热处理,从而在微“反应池”中脱水得到囊泡状的氧化锌微晶。结果表明这种具有独特结构的氧化锌微晶在可见光区具有很强的发射峰。通过对其结构的分析,对氧化锌微晶可能的生长机理进行了初步探讨。

1 实验部分

1.1 试剂

醋酸锌($\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为金山县兴塔化工厂(上海)生产;乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)为郑州德众化学试剂厂生产;包覆剂采用十六烷基三甲基溴化铵

收稿日期:2004-11-15。收修改稿日期:2005-02-18。

国家自然科学基金资助项目(No.90306010, 20371015)和“973”前期专项(No.2000CC02700)资助课题。

*通讯联系人。E-mail: zld@henu.edu.cn

第一作者:赵慧玲,女,24岁,硕士研究生;研究方向:纳米结构材料。

($C_{19}H_{42}BrN$, 简称 CTAB) 购于中国医药集团上海化学试剂公司, 以上试剂均为分析纯。

1.2 样品制备

将 2.0 g $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ 放入玛瑙研钵中研磨 5 min, 溶于 5 mL 的乙二醇溶剂。分散均匀后加入 0.5 g CTAB 继续研磨, 将研磨所得的均匀粘稠状液体倒入坩埚中在马弗炉里进行热处理。设定起始温度为 100 $^{\circ}C$, 然后进行阶梯式升温, 升温速度为 373 $K \cdot h^{-1}$; 达到 1073 K 后保持 2 h, 然后将其自然冷却至室温即得最终样品。

1.3 样品的表征

采用荷兰飞利浦公司生产的 X'Pert Pro 型全自动 XRD 衍射仪进行物相分析, $Cu K\alpha$ 辐射, 功率为 40 kV $\times$ 40 mA, 扫描波长为 0.154 06 nm; 样品的形貌是在 JSM-5600LV 型, 日本电子株式会社制造扫描电子显微镜上进行表征, 加速电压 30 kV; 样品的荧光特性测试是在 SPEX F212 紫外-可见荧光光谱仪(美国 SPEX 公司生产)上完成, 狭缝宽度为 4.0 mm, 扫描步长 2.0 nm, 积分时间 0.1 s。

2 结果与讨论

2.1 样品的形貌与结构分析

本实验中制得的 ZnO 样品呈乳黄色, 与其它制备方法所得的粉体呈灰色或者白色有所不同^[15]。图 1 为所得 ZnO 粉体的 X-射线粉末衍射(XRD)图。由图 1 可见样品为高结晶度六方相 ZnO, 所有衍射峰与标准六方相氧化锌(JCPDS, 75-0576)相吻合。

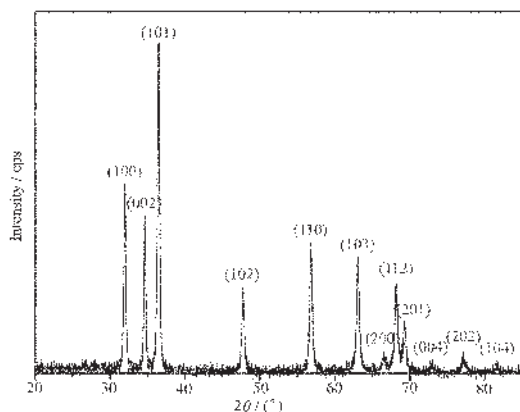


图 1 反胶束法制备的粉末样品的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of obtained specimen by reverse micelles method

用扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征, 图 2 为所得样品的 SEM 形貌图。从图 2A 中可

以看出, 所制得的 ZnO 样品为粘连囊泡状颗粒, 这种结构不同于以往文献报道的 ZnO 微晶形状^[14]。样品颗粒大小比较均匀, 大致分布在 2~3 μm 范围内, 颗粒表面比较光滑。但是从图 2B 可以清楚地看到也有少量颗粒表面存在柱状突出结构, 并且这些突起结构具有均一、规则的六棱柱状几何结构。图 2C 为图 2A 中典型的单个结构单元, 从图中所示的破裂形态可以清楚地看出其中空的壳状结构。

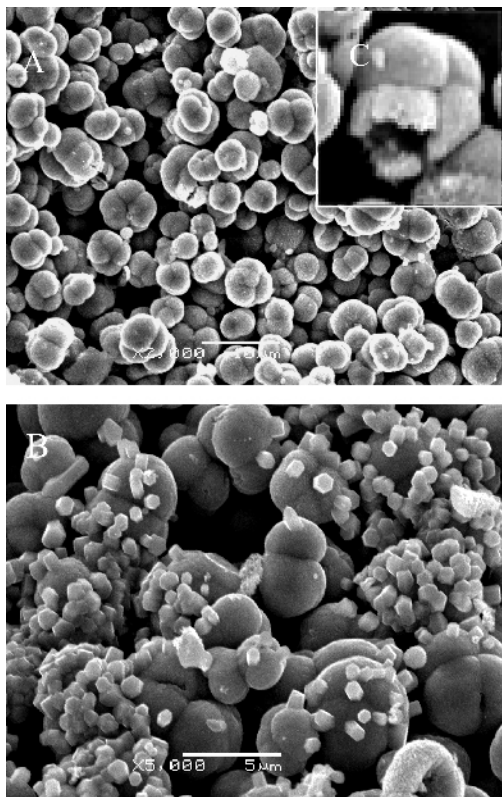


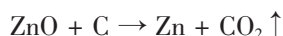
图 2 反胶束法制备的氧化锌微晶的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the as-prepared sample

(A) Low magnification image of grape-like micro-particles; (B) Large magnification image of particles with hexahedral tubers; (C) Typical image of an individual particle shows the lamellar structure of the sample

对于这种特殊的结构的形成过程可分析如下: 前期处理过程中, 由于十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)分子之间的强相互作用力而使锌盐颗粒呈胶着状, 阶梯升温过程使这一结构得到进一步强化。随着加热温度的逐渐升高, 锌盐分解生成 ZnO 同时释放出大量 CO_2 气体, CO_2 使 ZnO 颗粒膨大并最终形成囊泡状结构。高温过程使有机物碳化, 少量的 ZnO 被还原成 Zn, 而 Zn 又以其较低的沸点(1184 K)挥发后在壳状结构上重新氧化、结晶, 借助 ZnO 的自催化作用最终生成少量的柱状结构^[16,17]。以上反应过

程可表示如下:



这种囊泡状的独特结构也为进一步的研究提供了可能性,例如:利用其中空的结构,可以通过填充不同特性的材料,制备具有核壳结构的复合半导体和发光材料,也可以利用其特殊的结构将其用作微反应容器或作为药物载体实现缓释技术。

2.2 样品的荧光特性

作为一种宽带隙半导体,ZnO 光致发光性质的研究一直为人们所关注。图 3 给出了室温下采用氙灯的 380 nm 波长的光激发样品在可见光区所产生的发射光谱。根据图 3,可以观察到样品在可见光区有两个发射峰,分别位于 616 nm 和 700 nm 左右。通常情况下,从 ZnO 的荧光光谱可以得到两个区域的发射峰,分别位于紫外区和可见光区。紫外区发射峰的产生比较简单,通常认为与自由激子发光有密切关系。样品在紫外区的强发射一般都对应于较少的表面缺陷,是激子直接复合发光,为 ZnO 的本征发射峰。可见光区发光过程则要复杂得多,这类发光通常理解为表面态光发射。但由于在材料制备时表面存在着各种各样的表面缺陷或杂质,形成的表面态能级复杂多样,使其可见区发射表现为从黄绿光到红光直至近红外光的很宽的谱带。主峰位于 520 nm 的黄绿光,是最常见的可见区发射,一般认为是由于氧空位的存在所致^[18-20];而大于 600 nm 的长波发射则涉及深能级的施主到受主间电子跃迁(DA 机制)。但通常这类光发射强度很弱且不稳定^[22, 23]。对照这些文献,本工作中(图 3)观察到的发射峰位于红橙光区(616 nm)的强发射,应该来自于深能级

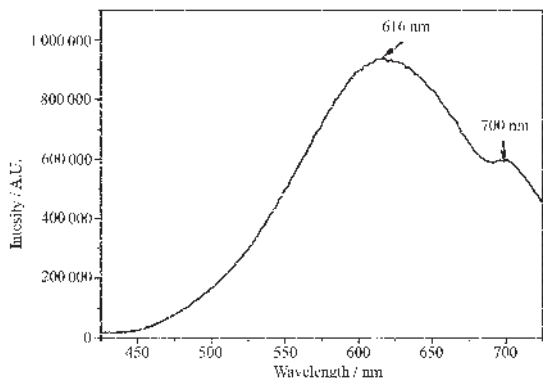


图 3 室温下氧化锌微晶的发射光谱

Fig.3 Photoluminescence (PL) spectrum of Zinc oxide microcrystal (excitation wavelength: 380 nm) at room temperature

复合发光。这些深能级主要是由 Zn 空位、O 空位或者氧填隙(错位 O)、锌填隙(错位 Zn)所导致的。通常氧缺陷(V_O^0 或 V_O^+)形成施主能级(donor),而锌缺陷(Zn_O^-)形成受主能级(acceptor)。

本工作中,样品制备的升温热处理过程中,没有通入氧气参与反应,致使产生大量的氧空位;同时也使锌氧比例增大,在高温处理烧结时,Zn 原子在 ZnO 微晶颗粒表面结晶,这一过程又可形成局部的锌缺位和锌填隙。实验中使用这种特殊方法而得到的葡萄状或囊泡状结构,对这些氧空位、Zn 填隙或 Zn 错位可能具有很好的稳定作用。这样便在 ZnO 禁带内形成大量且稳定的施主和受主深杂质能级,从而使所得到的特殊结构的 ZnO 微晶在光激发下,通过 DA 复合表现出强而稳定的长波(红橙光区)光发射。图 4 是 ZnO 微晶室温下设定发射波长为 616 nm 观察到的激发谱。从激发谱中可以看到样品的荧光光谱中产生的较强的激发峰位于 380 nm 处,对应于体相 ZnO 带边的吸收,也说明 ZnO 晶体颗粒尺寸较大,与 SEM 观察结果相一致。

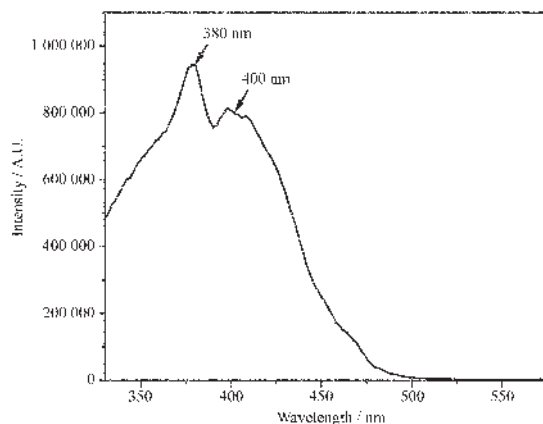


图 4 室温下氧化锌微晶的激发光谱

Fig.4 Excitation spectrum of Zinc oxide microcrystal (emission wavelength: 616 nm) at room temperature

3 结 论

本文采用反胶束方法由锌盐 $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体并加入 CTAB 合成了粘连囊泡状的氧化锌微晶;利用 SEM、XRD 等对样品进行了形貌和结构分析,结果表明有机修饰物高温缺氧条件下的直接分解是形成这种粘连囊泡状特殊结构的主要原因。荧光性能测试表明,所制备的 ZnO 微晶具有发射峰位于红橙光区(616 nm)很强且稳定的荧光发射,说明在 ZnO 禁带内具有大量且稳定的施主和受主深杂

质能级。实验中使用特殊方法而得到的葡萄状或囊泡状结构,是形成和稳定这些能级的根本原因。

同时,本工作所采用的制备方法,其反应条件简单,调控因素少,在实验过程中不必考虑锌盐水溶液浓度的影响等,希望也能为其它氧化物半导体微粒的制备和形貌控制提供一种新思路。

参考文献:

- [1] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. *J. Phys. Rev. B*, **2001**,**63**: 075205
- [2] Dijken A V, Meulenkaamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2000**,**104**:1715~1723
- [3] Kohan A F, Ceder G, Morgan D, et al. *J. Phys. Rev. B*, **2000**, **61**(2):150115027
- [4] Shi W S, Agyeman O, Xu C N. *J. Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**91** (9):5640~5644
- [5] Matsumoto T, Kato H, Miyamoto K, et al. *J. Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**(7):1231~1233
- [6] Abdullah M, Morimoto T, Okuyama K. *J. Adv. Funct. Mater.* **2003**,**13**(10):800~804
- [7] Iwaxaki M, Inubuxhi Y. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1997**,**16**:1503~1507
- [8] Jexequel D, Guenot J, Jouini N, et al. *J. Mater. Res.*, **1995**, **10**(1):77
- [9] Kong X Y, Yang R, Wang Z L, et al. *Sceince*, **2004**,**303**: 1348~1351
- [10] Wang X D, Summers C J, Wang Z L. *Nano. Lett.*, **2004**,**4** (3):423~426
- [11] Gao P X, Wang Z L. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84** (15):2883~2885
- [12] Bethke S, Pan H, Wesseis B W. *Appl. Phys. Lett.*, **1988**,**52** (2):138~140
- [13] Li W J, Shi E W, Zhong W Z, et al. *Sci. China(Series E)*, **1998**,**41**:449~453
- [14] ZHANG Jun(张 军), SUN Ling-Dong(孙聆东), LIAO Chun-Sheng(廖春生), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(1):72~74
- [15] ZHANG Yao-Hua(张耀华), ZHANG Shi-Cheng(张士诚), LI Xing-Guo(李星国). *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**,**19**(1):41~44
- [16] Dai Z R, Pan Z W, Wang Z L. *Adv. Funct. Mater.*, **2003**,**13** (1):9~24
- [17] Wang Z L. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2004**,**16**:82~8589
- [18] Simpson J C, Cordaro J F. *J. Appl. Phys. Lett.*, **1990**,**67**: 6760~6763
- [19] Sue K, Kimura K, Murata K J, et al. *Chem. Lett.*, **2004**,**33** (6):708~709
- [20] Yamamoto T, Wada Y, Miyamoto H, et al. *Chem. Lett.*, **2004**, **33**(3):246~247
- [21] Fu Z X, Lin B X, Zu J. *Thin Solid Films*, **2002**,**402**:302~306
- [22] Koyano M, Le H H, Le T T, et al. *Phys. Stat. Sol. (A)*, **2002**, **193**(1):125~131
- [23] Egelhaaf H J, Oelkrug D. *J. Cryst. Growth.*, **1996**, **161**:190~194