

文章编号: 1007-2780(2012)02-0158-05

热处理温度对片状 ZnO 晶体结构和光学性质的影响

庞海霞^{1,2}, 刘长珍^{2*}, 谢 安³, 马 丽¹, 汤化伟², 胡爱红¹

(1. 湖北工业大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430068, E-mail: phx2001253@163.com;

2. 中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 湖北 武汉 430074;

3. 厦门理工学院 材料科学与工程系, 福建 厦门 361024)

摘 要: 采用均匀沉淀法, 在无任何催化剂的条件下, 两步合成片状 ZnO 晶体。105 ℃干燥得到 ZnO 晶体前驱物, 400 ℃煅烧得到纯 ZnO 晶体。通过 XRD、SEM、TEM、UV-vis 和 PL 光谱等测试手段对 ZnO 晶体在两个不同热处理温度下的结构和光学性质进行表征。结果显示: ZnO 晶体为六方纤锌矿结构, (0001) 面形貌为规则的片状正六边形。热处理温度由 105 ℃升至 400 ℃, 样品直径增加, 透射率降低, 禁带宽度减小, 光致发光近带边发射峰强度减弱, 位置红移。实验结果表明, 热处理温度对均匀沉淀法合成 ZnO 晶体的光学性质存在一定影响。

关 键 词: 氧化锌; 片状; 热处理; 温度; 光学性质

中图分类号: O571.22

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20122702.0158

Effect of Annealing Temperature on Structure and Optical Properties of Sheet-like ZnO Crystals

PANG Hai-xia^{1,2}, LIU Chang-zhen^{2*}, XIE An³, MA Li¹, TANG Hua-wei², HU Ai-hong¹

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology,

Wuhan 430068, China, E-mail: phx2001253@163.com, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of

Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China)

Abstract: Sheet-like ZnO crystal was prepared by homogeneous precipitation two steps method without any metal catalyst. Drying at 105 ℃, then annealing at 400 ℃, we can get the two samples with the two different heat treatment temperature. In order to investigate the influence of heat treatment temperature on sheet-like ZnO crystals, we used X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, transmission electron microscope, ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer and fluorescence spectroscope to characterize the structure and optical properties of the two samples. The results reveal that the product is highly crystalline with hexagonal wurtzite phase and has the appearance of regular hexagon shape at (0001) plane. The crystallinity of sheet-like ZnO crystals was enhanced and the energy band gap was decreased with the annealing temperature increasing from 105 ℃ to 400 ℃. What's more, the near band gap peaks were red shift in the photoluminescence spectrum with the increasing of the annealing temperature.

Key words: zinc oxide; sheet-like; temperature; optical properties

收稿日期: 2011-08-15; 修订日期: 2011-12-21

基金项目: 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心开放研究基金(2010-07)

作者简介: 庞海霞(1974—), 女, 山东博兴人, 博士研究生, 研究方向: 无机非金属材料。

* 通讯联系人, E-mail: liuchangzhen94@163.com

1 引言

ZnO 是一种宽禁带半导体材料,室温下,其禁带宽度为 3.37 eV,激子束缚能高达 60 meV^[1]。ZnO 具有优越的光学性质和电学性质,在电子学^[2]、光电子学^[3]、紫外激光器^[4]等方面具有广泛的应用前景。制备 ZnO 的方法有很多,包括水热法^[5]、化学气相沉积法(CVD)^[6]、溶胶凝胶法^[7]和脉冲激光沉积法^[8]等。得到 ZnO 晶体的形貌也多种多样,有花状^[9]、球状^[10]、线状^[11]、片状^[12]等。不同方法制备得到的 ZnO 往往具有不同的形貌、结构和性质,而影响 ZnO 各方面性质的因素还包括热处理温度、掺杂元素,等等。关于 ZnO 掺杂的研究报道很多,比如过渡金属元素(Fe、Co、Ni,等)掺杂制备 ZnO 基稀磁半导体^[13-14],贵金属元素(Ag,等)掺杂制备 ZnO 光催化材料^[15],等。国内外一些专家对有关热处理温度对 ZnO 结构和光学性质影响的研究有所报导,本文对均匀沉淀法合成的 ZnO 结晶物热处理光学性质等方面的变化做了研究。

本文沿用刘长珍等^[16]的均匀沉淀法,改变实验原料,用两步法合成具有正六边形形貌的片状 ZnO 晶体及其前驱物,并对不同温度下热处理的 ZnO 的结构和光学性质进行了对比研究。该方法得到的晶体结晶性能好,无明显团聚现象,前驱物中的杂质容易分解去除而得到纯的 ZnO 晶体。整个合成过程无催化剂添加,无对环境有毒副作用的排放物,成本低廉,适合大规模生产。热处理对 ZnO 结晶物的光学性质有一定影响。

2 实验

准确称取 3.00 g $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 5.00 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于锥形瓶中,加入 100 mL 蒸馏水溶解。将锥形瓶置于恒温水浴锅中,80 °C 恒温搅拌,生长 12 h,取出,减压抽滤,沉淀用蒸馏水洗涤多次。滤饼置于 105 °C 干燥箱中烘干。取部分样品在 400 °C 的马弗炉中煅烧 2 h,分别得到两个不同温度下热处理的片状 ZnO 晶体。

利用新加坡思百吉公司出产的 X'Pert PRO MPD X-射线粉晶衍射仪(XRD)对片状 ZnO 晶体及其前驱物的结构进行分析;采用 JEOL JSM-5610LV 型扫描电镜(SEM)对样品的表面形貌进行测试;选用 Tecnai G20 (FEI Corporation of

Holland) 型透射电镜表征晶体的形貌及微观结构;通过 U-V3150 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-vis-NIR)及 F-4500 型荧光光谱仪(PL)测试了晶体的光学性能,并计算了样品的禁带宽度。

3 结果与讨论

3.1 XRD 结构分析

图 1 为片状 ZnO 晶体分别经 105 °C 干燥和 400 °C 煅烧后的 XRD 图谱。图中显示,经 400 °C 煅烧 2 h 的 ZnO 样品,其 XRD 图谱与 ZnO 标准图谱 JCPDS 卡片 No. 36-1451 对应一致,为六方纤锌矿结构,其谱峰强度高,说明结晶性能好。而 105 °C 干燥 2 h 的 ZnO 样品,其 XRD 谱图中除 ZnO 的特征谱峰外,还出现了其他杂质物相的特征峰,且 ZnO 特征峰强度较 400 °C 热处理的样品低,说明结晶质量相对较差。根据反应原理,制备 ZnO 晶体过程中,可能生成的杂质是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,这 3 种物质在 400 °C 下热处理均可分解完全变为 ZnO。

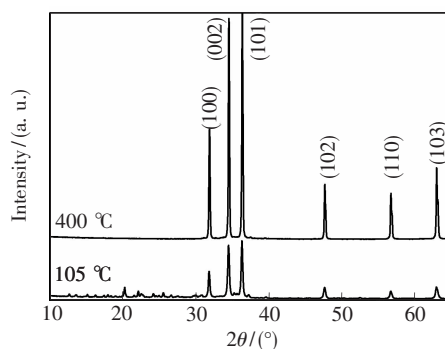


图 1 105 °C 和 400 °C 下热处理的片状 ZnO 晶体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of sheet-like ZnO crystals with heat-treated at 105 °C and 400 °C

3.2 SEM 表征

图 2 为片状 ZnO 晶体的扫描电镜形貌图。其中,图 2(a)为 ZnO 前驱物的形貌图,图中显示,ZnO 晶体为规则的片状六边形形貌,分散均匀,无团聚现象,片表面光滑,直径大小约为 20~50 μm 。图 2(b)为经 400 °C 煅烧后的 ZnO 样品,图中可见,ZnO 样品晶片表面平整度下降,变得粗糙,这与文献中随着煅烧温度的升高,晶粒表面形貌变得粗糙^[17]的结果相同。热处理温度升高,

ZnO 样品直径增大至 $100\ \mu\text{m}$ 左右。同样的现象在其他文献中^[18]也被发现,即随着煅烧温度的升高,ZnO 晶粒尺寸增大。

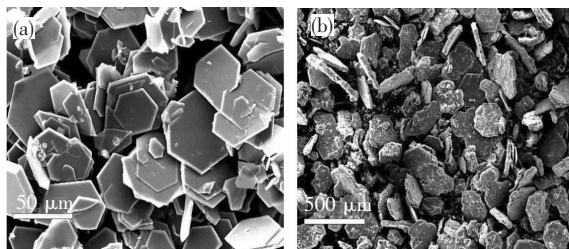


图 2 (a) 105 °C 和 (b) 400 °C 下热处理的片状 ZnO 晶体扫描电镜形貌图

Fig. 2 SEM images of sheet-like ZnO with heat treatment at (a) 105 °C and (b) 400 °C

3.3 TEM 表征

图 3(a) 是 400 °C 下热处理的经过研磨的片状 ZnO 晶体低倍透射电镜形貌图。从图中可以看出研磨后的 ZnO 晶体为近似六边形的片状,其片直径分布范围在 $20\sim 50\ \text{nm}$,晶体分散比较均匀,基本无团聚现象。图 3(b) 是该 ZnO 样品的高倍透射电镜晶格条纹图。图中标明的晶格条纹间距为 $0.26\ \text{nm}$,对应于纤锌矿结构 ZnO(002) 面

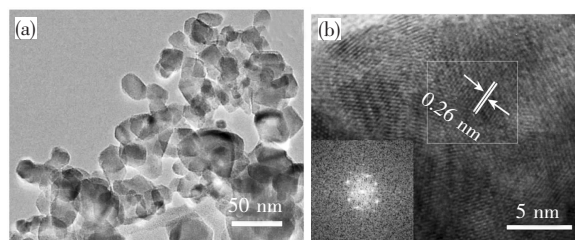


图 3 (a) 400 °C 下热处理的片状 ZnO 晶体低倍透射电镜形貌图, (b) 高倍透射电镜晶格条纹图, 插图为方框区域的 FFT 图。

Fig. 3 Low resolution (a) and High resolution (b) TEM images of sheet-like ZnO with heat treatment at 400 °C. The inset of (b) shows the FFT pattern of the selected region of (b).

的条纹间距,这与 XRD 给出的结果对应一致。图 3(b) 插图是方框区域内的快速变化傅里叶 (FFT) 图样,该图样显示 ZnO 晶体为单晶。

3.4 UV-Vis 吸收光谱

图 4(a) 和 4(b) 分别是 ZnO 晶体在 105 °C 和 400 °C 下热处理 2 h 的紫外-可见透射图。两个样品在 $450\sim 800\ \text{nm}$ 的区域都有很高的透射率 ($>70\%$),但是两样品的透射率在 $400\ \text{nm}$ 左右都急剧下降。两条曲线对比可知,热处理温度升高,样

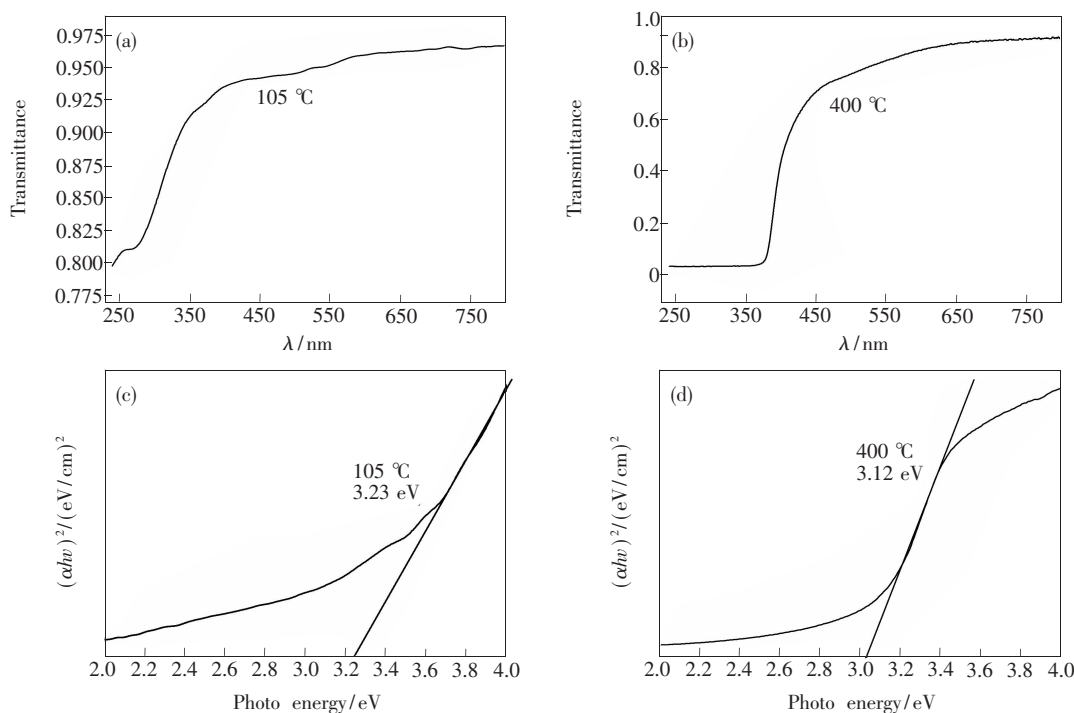


图 4 (a) 105 °C 和 (b) 400 °C 下热处理的片状 ZnO 晶体的紫外-可见透射光谱图, (c) 105 °C 和 (d) 400 °C 下热处理的片状 ZnO 晶体的禁带宽度计算图。

Fig. 4 (a) Transmittance spectra and (c) energy band gap of sheet-like ZnO crystals heat treated at 105 °C. (b) Transmittance spectra and (d) energy band gap of sheet-like ZnO crystals heat treated at 400 °C.

品的透射率有所降低,可能是由于样品煅烧后表面变的粗糙不平,并且样品的尺寸有所增加而造成的。图 4(a)和 4(b)两图对比还可以发现,随着热处理温度的升高,样品吸收边向长波方向移动。

为了计算两个样品的禁带宽度,采用如下公式:

$$\alpha = K(h\nu - E_g)^{n/2} / h\nu$$

其中 α 为吸收系数, K 和 n 是常数^[19](在直接跃迁半导体材料中, $n=1$; 非直接跃迁半导体材料的 $n=4$ ^[20])。图 4(c)和 4(d)中计算结果显示,片状 ZnO 晶体在 105 °C 和 400 °C 下热处理 2 h 后的禁带宽度分别为 3.23 eV 和 3.12 eV。可见温度升高,样品的禁带宽度减小。

3.5 光致发光

图 5 为 105 °C 和 400 °C 热处理 2 h 的 ZnO 样品在激发波长为 325 nm 下的光致发光图。图中显示的紫外发光峰为 ZnO 样品的近带边发射峰,是由激子复合发光引起的^[21]。图 5(a)中,105 °C 热处理 2 h 的 ZnO 晶体的近带边发射峰出现在 381 nm。图 5(b)中,400 °C 下热处理 2 h 的 ZnO 样品的近带边发射峰较 105 °C 的 ZnO 晶体明显红移,出现在 397 nm。同样的现象也出现在其他文献中,例如 ZnO 纳米棒在合成温度依次为 60 °C、70 °C、90 °C 和 100 °C 时,紫外发射峰的位置分别为 375, 377, 379 nm 和 380 nm^[22]。紫外发光峰随着温度的升高发生红移,可能是温度变化使样品的形貌和粒径发生微弱变化而引起的^[23]。图 5 还显示, ZnO 样品的紫外发射峰强度随着温度的升高而降低。孙成伟^[24]等也发现,当退火温度达到 1 000 °C 时, ZnO 薄膜的紫外发射峰强度下降。ZnO 的紫外发光强度与晶粒尺度和缺陷状态有关,当热处理温度升高后,紫外发光强度下降可能与薄膜中氧含量的增加和离子离位的增加有关。氧含量和离子离位的增加以及样品晶粒尺

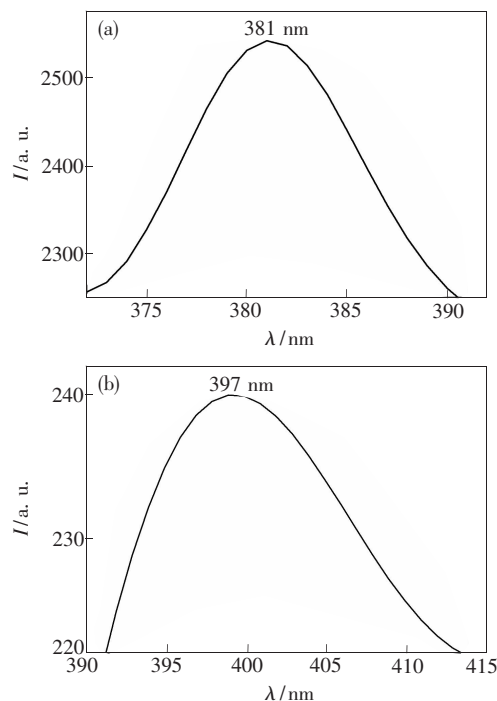


图 5 (a)105 °C 和 (b)400 °C 热处理的片状 ZnO 晶体 PL 光谱图

Fig. 5 PL spectra of sheet-like ZnO crystal with heat treatment at 105 °C and 400 °C

度的增加,使得激子密度降低,从而降低了紫外发光峰的强度。

4 结 论

采用均匀沉淀法在低温下合成片状 ZnO 晶体,并对 ZnO 晶体在 105 °C 和 400 °C 下热处理的结构和光学性质进行了对比。结果发现,温度升高, ZnO 晶体在可见光范围内的透射率降低,吸收边向长波方向移动,禁带宽度由 3.23 eV 减小至 3.12 eV; 400 °C 下热处理 2 h 的 ZnO 晶体在 PL 光谱中的近带边发射峰强度减弱,且位置由 105 °C 的 381 nm 红移至 397 nm。

参 考 文 献:

- [1] Pearton S J, Norton D P, Ip K, *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO [J]. *Superlattice. Microsc.*, 2003, 34(1-2): 3-32.
- [2] Yan C L, Xue D F. Mild solution-based fabrication of high-quality device-dependent ZnO nanoarrays and ZnS nanotube arrays [J]. *Phys. Scripta*, 2007, T129: 288-292.
- [3] Kind H, Yan H Q, Messer B, *et al.* Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches [J]. *Adv. Mater.*, 2002, 14(2): 158-160.
- [4] Huang M H, Mao S, Feick H, *et al.* Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers [J]. *Science*, 2001, 292

- (5523);1897-1899.
- [5] Lupan O, Pauporte T. Hydrothermal treatment for the marked structural and optical quality improvement of ZnO nanowire arrays deposited on lightweight flexible substrates [J]. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(16-17):2454-2458.
- [6] Lautenschlaeger S, Eisermann S, Hofmann M N, *et al.* Morphological, structural and electrical investigations on non-polar a-plane ZnO epilayers [J]. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312(14): 2078-2082.
- [7] Zhang Y D, Fa W J, Yang F L, *et al.* Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. *Ionics*, 2010, 16(9):815-820.
- [8] Kawakami M, Hartanto A B, Nakata Y, *et al.* Synthesis of ZnO nanorods by nanoparticle assisted pulsed-laser deposition [J]. *Jpn. J. App. Phys.*, Part 2, 2003, 42(1A-B):L33-L35.
- [9] Gao X D, Li X M, Yu W D. Synthesis and characterization of flowerlike ZnO nanostructures via an ethylenediamine-mediated solution route [J]. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178(4):1139-1144.
- [10] Zhan Y, Yuan Y S, Xi L S, *et al.* The competition growth of ZnO microrods and nanorods in chemical bath deposition process [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2010, 45(4): 474-480.
- [11] Heoa Y W, Nortona D P, Tiena L C, *et al.* ZnO nanowire growth and devices [J]. *Mate. Sci. Eng. R*, 2004, 47(1-2):1-47.
- [12] Hong N H, Sakai J, Brize V. Observation of ferromagnetism at room temperature in ZnO thin films [J]. *J. Phys. : Condens. Matter.*, 2007, 19(3):036219(1-6).
- [13] Zheng B G, Ming H L, Jing W, *et al.* Structure, optical, and magnetic properties of sputtered manganese and nitrogen-codoped ZnO films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(8):082111.
- [14] Han S J, Song J W, Yang. C H, *et al.* A key to room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ZnO:Cu [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(22):4212-4214.
- [15] Karunakaran C, Rajeswari V, Gomathisankar P. Antibacterial and photocatalytic activities of sonochemically prepared ZnO and Ag-ZnO [J]. *J. Alloys Comp.*, 2011, 508: 587-591.
- [16] 刘长珍,安黛宗,萧劲东,等. 片状 ZnO 单晶的光电性能研究[J]. *人工晶体学报*, 2009, 38(4):821-830.
- [17] Zhang Y D, Fa W J, Yang F L, *et al.* Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel method [J]. *Ionics*, 2010, 16(9): 815-820.
- [18] Wang Y G, Lau S P, Lee H W, *et al.* Comprehensive study of ZnO films prepared by filtered cathodic vacuum arc at room temperature [J]. *J. Appl. Phys.*, 2003, 94(3):1597-1604.
- [19] Zhu J J, Wang H, Xu S, *et al.* Sonochemical method for the preparation of monodisperse spherical and rectangular lead selenide nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2002, 18(8): 3306-3310.
- [20] Zhang L L, Zhang W G, Zhua J W, *et al.* Rapid synthesis of ultrathin $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ($Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy$) series and its photoactivity [J]. *J. Solid State Chem.*, 2005, 178(3):761-768.
- [21] 邓文雅,赵宗彬,沈琳,等. 氧化锌空心球的制备及光致发光特征[J]. *功能材料*, 2007, 38(9):1559-1562.
- [22] Qin Z, Liao Q L, Huang Y H, *et al.* Effect of hydrothermal reaction temperature on growth, photoluminescence and photoelectrochemical properties of ZnO nanorod arrays [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, 12(2-3):811-815.
- [23] Huang Z B, Yan D H, Yang M, *et al.* Preparation and characterization of the biomineralized zinc oxide particles in spider silk peptides [J]. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 325(2):356-362.
- [24] 孙成伟,刘志文,张庆瑜. 退火温度对 ZnO 薄膜结构和发光特性的影响 [J]. *物理学报*, 2006, 55(1): 430-436.