

Synthesis of Porous ZnO Nanosheets and Study of Its Photoluminescence Properties

Zu-liang Li, Jian Mao

College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China

Email: lz11725@yahoo.com.cn, maojian@scu.edu.cn

Abstract: porous ZnO nanosheets with wurtzite structure is produced by the thermal treatment of $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ (en = ethylenediamine) complex precursor, which is combined through solvothermal method with the materials of ZnCl_2 , $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, and ethylenediamine, to 600°C in air. The PL spectra shows that the emission peak at 545 nm is obtained by the excitation wavelength of 270 nm, without the emission peaks (380~390 nm) of excitons. The emission peak is high and can be attributed to V_{O}^+ and $\text{Zn}^{(1-2)+}$.

Keywords: porous ZnO nanosheets; crystal structure; morphology; photoluminescence

纳米片状多孔氧化锌的制备及其光致发光性能研究

李祖亮, 毛健

四川大学材料科学与工程学院, 四川, 成都, 中国, 610064

Email: lz11725@yahoo.com.cn, maojian@scu.edu.cn

摘要: 以 ZnCl_2 、硫脲 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 和乙二胺为原料, 溶剂热法制备 $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ 前驱体, 在空气中加热前驱体至 600°C 得到具有六方纤锌矿结构的纳米片状多孔 ZnO。测定了该工艺条件下制备得到的片状多孔 ZnO 样品的激发光谱和发射光谱。结果表明, 在 270nm 波长光激发下, 得到 545nm 的绿光发射峰, 无 380~390nm 的激子发射峰。该发射峰归因于氧空位和还原态锌添隙的存在, 发光强度较高。

关键词: 纳米片状多孔; 氧化锌; 晶体结构; 形貌; 光致发光

1 引言

多孔材料具有非常高的比表面积, 因其在催化工业^[1]、电子工业等领域^[2]具有宽阔的应用前景, 受到广泛的关注。ZnO 为宽禁带直接带隙半导体(室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子约束能为 60 meV), 其多孔结构更是在半导体材料、催化剂、气敏陶瓷等领域拥有固体材料, 薄膜材料难以比拟的优势。在先前的研究中, Shu-Hong Yu^[4]等采用溶剂热法制备 $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ 前驱体、空气中 600°C 热氧化前驱体的工艺, 成功制备出了纳米片状多孔 ZnO。ZnO 具有非常好的电致、光致发光性能, 是紫光二极管路线管、LED 二极管和高效绿光材料的优良选择^[3], 但是针对多孔 ZnO 光致发光性能的研究鲜有报道。本实验拟采用 Shu-Hong Yu^[4]等的工艺路线制备纳米片状多孔 ZnO, 在此基础上测试并分析其光致发光性能。

2 实验

2.1 试样制备

1 mol ZnCl_2 和 2 mol 硫脲 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 混合后注入到 15 ml 的乙二胺中, 常规搅拌与超声波分散交替进行 10 min。随后将混合物转移进容量为 100 ml 的聚四氟乙烯不锈钢高压反应釜中, 置于电烘箱以 180°C 保温 16 h。取出反应釜冷却至室温, 离心分离出白色固体, 用蒸馏水和酒精交替清洗数遍后, 60°C 烘干得到 $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ 前驱体待用。将合成得到的 $\text{ZnS}(\text{en})_{0.5}$ 放入电炉中 2.5 h 加热至 600°C 后, 立即取出和保温 30 min、1 h 后取出空冷, 得到三种样品。

2.2 结构表征及性能测试

样品 XRD 测试采用日本理学 Rigaku DMAX2000 X 射线衍射仪进行, 测试参数: $\text{Cu K}\alpha_1 = 1.54056\text{\AA}$, 工作电压 40 kV, 工作电流 250mA, 扫描速度 $0.02^\circ/\text{s}$; 采用 JSM-5900LV 扫描电子显微镜对试样进行表面形貌观察; 激发光谱和发射光谱用日立 F4600 荧光光谱仪进行分析, 测试参数为: 发射狭缝 $\text{Em}=2.5\text{ nm}$, 激

发狭峰 $\Delta x=2.5$ nm, 光电倍增管负电压 400 V, 扫描速度 1200 nm/min。

3 结果与讨论

3.1 样品的结构及形貌表征

将制备的样品进行 XRD 分析, 得到结果如图 1。从图上可见, 在 600°C 下加热, 无论是立即取出或保温 30 min、1 h 后取出空冷的试样, 其晶体结构均为六方纤锌矿结构 ZnO (PDF No. 36-1451), XRD 图谱中没有其它相的衍射峰出现。ZnS(en)_{0.5} 前驱体在加热至 $310\sim 460^{\circ}\text{C}$ 时, 其中的有机成分乙二醇受热分解, 生成立方结构的 ZnS; 继续加热至 600°C 左右时, ZnS 可以与氧气快速反应^[5], 同时由立方相结构转变为六方相结构。所以在本实验中加热至 600°C 过程中, O 容易替代 ZnS 中的 S 生成 ZnO, 其晶体结构也从 ZnS 的立方相结构转变为六方纤锌矿结构。

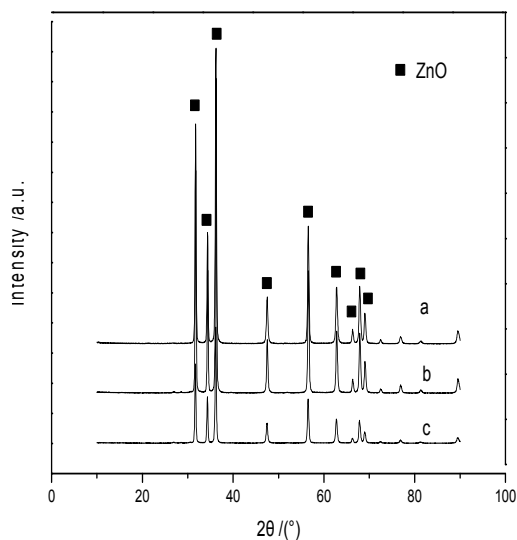


图 1 不同保温时间的样品 XRD 图: (a) 1h; (b) 30min; (c) no holding time

Fig.1 XRD pattern of ZnO prepared by different holding time: (a) 1h; (b) 30min; (c) no holding time

图 2 为样品的 SEM 图, 图 2a 表明溶剂热法制备得到的 ZnS(en)_{0.5} 前驱体呈薄片状, 图 2b、c 和 d 表明空气中加热至 600°C , 保温不同时间所获得的 ZnO 形貌有所不同。空气中加热至 600°C 过程中, 一方面, 氧原子替代了硫原子, 氧原子半径为 $0.74\text{ \AA}$, 小于硫原子半径 $1.04\text{ \AA}$, 因此 O 替代 S 进入晶格会导致晶格产生畸变, 同时晶体结构从立方相结构转变为六方纤

锌矿结构也会导致晶格畸变; 另一方面, 加热 ZnS(en)_{0.5} 前驱体过程中, $310\sim 460^{\circ}\text{C}$ 时有机成分乙二醇受热分解, 600°C 左右时 ZnS 中的 S 被 O 替换释放 SO_2 气体, 势必会导致样品中有孔隙出现。因此 ZnS(en)_{0.5} 前驱体在空气中热处理后, 获得了片状多孔 ZnO 结构。从图 2b 可见, 在加热至 600°C 后立即取出后空冷的试样, 其片状结构仍然保留, 片上有大量的孔隙, 孔隙尺寸在 $30\sim 50\text{ nm}$; 从图 2c 和 d 可见, 保温 600°C 保温 30 min 和 1h 得到的 ZnO 样品孔隙结构依然存在, 但原始的片状结构已经不完整, 图 2c 中还有部分的小片, 而图 2d 中几乎找不到片状结构, 完全破碎成小颗粒, 其原因可能是由于晶格畸变和 O 替代 S 使晶体内部应力增大, 晶体稳定性下降, 长时间加热致使晶格结构崩塌, 片状多孔结构被破坏。

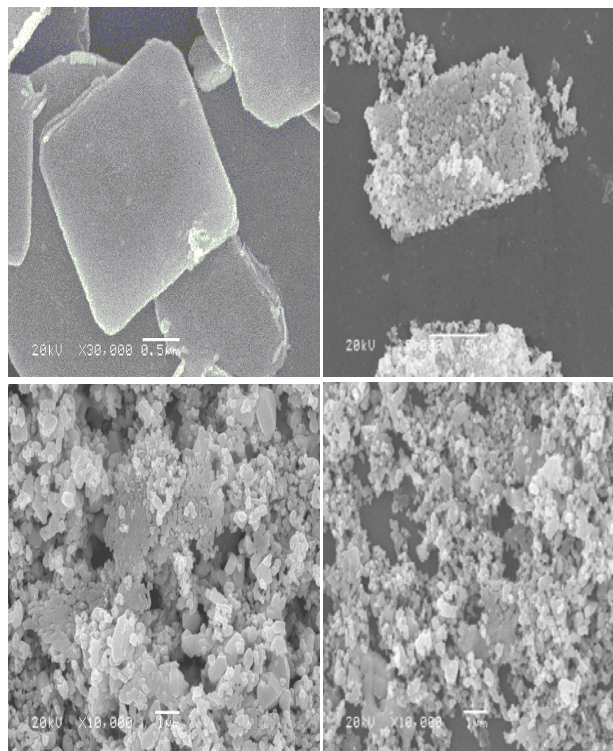


图 2 样品 SEM 图: (a) 溶剂热法制备的片状前驱体; 热处理后得到的 ZnO: (b) 加热至 600°C 立即取出; (c) 保温 30min; (d) 保温 1h

Fig 2 SEM images: (a) the lamellar precursor obtained by solvothermal

前驱体、空气中加热前驱体至保温 1 h 的工艺, 成功制备出了纳米片状多孔 ZnO。本实验在空气中加热前

驱体至 600℃后立即取出冷却至室温,得到了较为完整的纳米片状多孔 ZnO。

3.2 样品的荧光性能表征

图 3 为加热至 600℃后立即取出冷却至室温所得的片状多孔 ZnO 样品,以 545 nm 荧光为检测波长的激发光谱。可以看出,光谱曲线呈二次函数形,对称性良好,说明无其他杂质构成的发光中心。最强的激发波长在 270 nm,可归因于电子从价带到导带的跃迁(激子跃迁),低于或高于这一波长,荧光强度都快速下降。

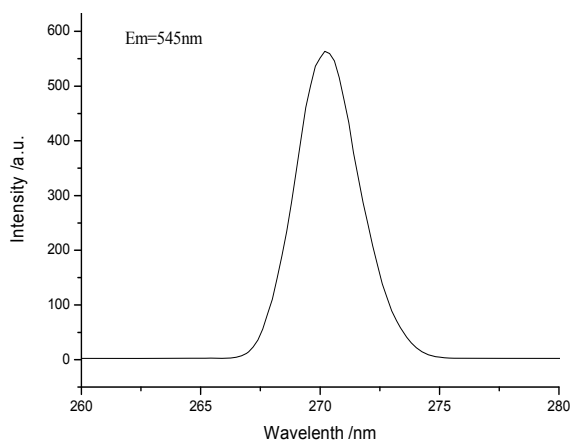


图 3 制备得到的纳米片状多孔 ZnO 的激发光谱
Fig.3 Excitation spectra of porous ZnO nanosheets

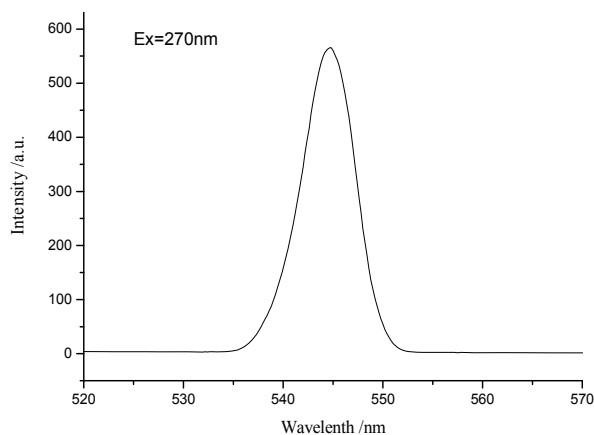


图 4 制备得到的纳米片状多孔 ZnO 的发射光谱
Fig.4 Emission spectra of porous ZnO nanosheets

图 4 给出所制备样品在 270 nm 处荧光激发下的室温发射光谱,发射光谱只有 545 nm 的绿色荧光峰。ZnO 一般有 2 个发射峰^[3]:紫外发射峰(380~390nm)和可见光区的强绿色发射峰。前者对应于激子发射,后者对应于 ZnO 晶体的本征缺陷(氧空位 V_O^+ 或锌间隙)。图 4 中未发现 380~390 nm 的激子发射,即无

直接的导带——价带跃迁发射。说明该制备工艺得到的 ZnO 以缺陷导致的发射占主导地位,或者说缺陷俘获电子的速率远大于激子复合的速率。

氧缺陷的种类主要分为 V_O 、 V_O^+ 、 V_O^{2+} 三种,其中 V_O^+ 具有较低的热形成能,在加热 $ZnS(en)_{0.5}$ 得到 ZnO 的过程中极易产生 V_O^+ , 并且 S^{2-} 具有很强的还原性,在加热过程中能够促进还原态锌的生成,从而产生锌添隙原子。ZnO 在 490~550 nm 有宽的深能级发射,这种与缺陷有关的发射被认为是浅施主(氧空位 V_O^+ 和锌填隙原子)与深受主(锌空位)之间的辐射跃迁^[6]。根据 ZnO 发光的施—受体模型理论^[7],氧空位 V_O^+ 与还原态锌作为发光中心,共同参与构成了 ZnO 的发光。

4 结果与讨论

(1) 溶剂热法制备 $ZnS(en)_{0.5}$ 前驱体,在空气中加热至 600℃后取出冷却至室温,得到具有六方纤锌矿结构的片状多孔 ZnO;随着保温时间的增加,片状多孔结构逐渐发生崩塌,碎裂成小颗粒。

(2) 该工艺条件下得到的片状多孔 ZnO 样品在 270 nm 紫外光激发下,发射谱峰值为 545 nm,发射强度较高,无 380~390 nm 的激子发射峰。该绿光发射峰主来自于氧空位 VO^+ 和还原态锌添隙, S^{2-} 对还原态锌的形成起到促进作用。

References (参考文献)

- [1] Wen Z, Wang G, Lu W, Wang Q, Zhang Q and Li J. Cryst. Growth Des [J]. 2007 7 1722.
- [2] Zampieri A, Colombo P, Mabande G T P, Selvam T, Schwieger W and Scheffler F 2004 Adv. Mater. 16 819.
- [3] Pearton S J, Norton D P, Ip K, et al. Recent Progress in Processing and Properties of ZnO [J]. Prog. Mater. Sci., 2005, 50: 293-340.
- [4] Shu-Hong Yu and Masahiro Yoshimura. Shape and Phase Control of ZnS Nanocrystals: Template Fabrication of Wurtzite ZnS Single-Crystal Nanosheets and ZnO Flake-like Dendrites from a Lamellar Molecular Precursor $ZnS(NH_2CH_2CH_2NH_2)_{0.5}$ [J]. Adv. Mater. 2002, 14, No. 4, February 19.
- [5] Jinyun Liu, Zheng Guo, Fanli Meng, Tao Luo, Minqiang Li and Jinhui Liu. Novel porous single-crystalline ZnO nanosheets fabricated by annealing $ZnS(en)_{0.5}$ (en = ethylenediamine) precursor. Application in a gas sensor for indoor air contaminant detection. [J] Nanotechnology 20 (2009) 125501.
- [6] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders [J]. J. Appl. Phys., 1996, 79(10): 7983-7986.
- [7] Egelhaaf H J, Oelkrug D. Luminescence and Nonradiative Deactivation of Excited States Involving Oxygen Defect Centers in Polycrystalline ZnO [J]. J. Cryst. Growth, 1996, 161: 190-194.