

文章编号: 1000-7032(2012)11-1204-05

煅烧温度对 Cu 掺杂 ZnO 纳米粉体的制备及发光性能的影响

单民瑜*, 陈卫星, 王丽玲, 刘秀兰

(西安工业大学 材料与化工学院, 陕西 西安 710032)

摘要: 在 PVA 溶液中制备 ZnO: Cu 纳米粉体的前驱体, 经过煅烧获得 ZnO: Cu 纳米粉体, 考察煅烧温度对制备过程及发光性能的影响。利用 XRD、TEM 分析了产物的结构和形貌, XRD 分析结果表明, 当煅烧温度高于 500 °C 时, 可以使 PVA 完全分解, 制备出具有六角纤锌矿结构的 ZnO: Cu 粉体。TEM 结果表明, 粉体呈球形, 大小均匀, 分散性好, 平均粒径为 20 ~ 25 nm。在 342 nm 波长光的激发下, 在 ZnO: Cu 的室温 PL 光谱中可以观察到两个中心波长位于 458 nm 和 486 nm 的较强的蓝光发射峰, 经 400 °C 煅烧处理的 ZnO: Cu 纳米粉体的蓝光发射最强。煅烧后的 ZnO: Cu 只有微弱的绿光发射 (510 ~ 530 nm), Cu 的掺杂使 ZnO 的绿光发射变为蓝光发射。蓝紫光的发射波长随煅烧温度的升高产生明显的红移, 由 300 °C 时的 404 nm 红移至 600 °C 时的 422 nm, 发射强度随温度升高先增大后减小。

关键词: 氧化锌; 掺杂; 聚乙烯醇; 煅烧温度; 光致发光

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

DOI: 10.3788/fjxb20123311.1204

Effect of Calcination Temperature on Preparation and Luminescent Properties of Cu Doped ZnO Nano-powder

SHAN Min-yu*, CHEN Wei-xing, WANG Li-ling, LIU Xiu-lan

(School of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032, China)

* Corresponding Author, E-mail: shanminyu@sina.com

Abstract: The precursors of ZnO: Cu nano-powder were prepared in PVA aqueous solution. Then the products were obtained by calcining with different temperature. The effect of calcination temperature on preparation and the photoluminescence of the ZnO: Cu nano-powder was investigated. The products dealt with different temperature were characterized by XRD, TEM and PL. The results of XRD indicated that when the calcination temperature was above 500 °C, the products had a crystal structure of hexagonal wurtzite, while the polymer PVA decomposed completely. The TEM result showed that the nano-powder was spherical with a uniform size of 20 ~ 25 nm and good dispersibility. Two blue emission peaks centered at 458 nm and 486 nm were observed in the room temperature PL spectra excited with 342 nm light. The product calcined in 400 °C had the most strongest blue emission, while the green emissions (510 ~ 530 nm) became weak and changed into blue emission. With the calcination temperature increasing, the violet-blue spectral had an obvious red shift from 404 nm to 422 nm. The emission intensity increased firstly and then decreased.

Key words: zinc oxide; doping; PVA; calcination temperature; photoluminescence

收稿日期: 2012-07-30; 修订日期: 2012-09-01

基金项目: 西安-应用材料创新基金(XA-AM-200912)资助项目

作者简介: 单民瑜(1968-), 女, 陕西西安人, 主要从事纳米发光材料的研究。

E-mail: shanminyu@sina.com

1 引 言

ZnO 是一种新型宽带隙的 II-VI 族半导体材料, 具有六角纤锌矿晶体结构, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV^[1-2], 它具有受激发射阈值低、光增益大的特点, 可以实现室温下的激子发射。作为新一代宽禁带半导体材料, ZnO 以其优异的光电性能在发光二极管、光探测器、电致荧光器件、透明导电薄膜、气敏传感器等领域有着广泛的应用^[3-4]。目前, 掺杂 ZnO 在 p 型 ZnO 的制备、改善 ZnO 的光学性质以及稀磁半导体的制备等方面的研究已经取得一定的进展, Al、Mg、Co、Cu 等多种元素都已经被掺杂到 ZnO 之中^[5-8], 通过过渡金属元素掺杂可以调节 ZnO 的发光性质。

纳米 ZnO 具有丰富的形态结构, 可以制备出纳米线、纳米棒、纳米带、纳米粉体等。ZnO 的性能很大程度上取决于产品的化学组成、形状、颗粒大小、内外表面积等。球形纳米粉体具有大的比表面积, 最容易吸收外来的激发光, 同时可以获得较高的堆积密度, 对自身发出的光在各个方向的发射作用也最强, 从而减少了荧光粉的光散射, 有利于发光强度的提高。由于纳米粉体具有极高的表面能, 容易发生团聚, 这使得制备球形形貌的 ZnO 比较困难。高分子网络凝胶法是一种可供参考的方法^[9], 但目前采用不同于高分子网络凝胶法的高分子网络离子置换法, 并通过煅烧处理来制备掺杂 ZnO 纳米粉体的报道还不多见。本文在 PVA 大分子溶液中, 利用 PVA 网链空间位阻作用, 通过离子置换法, 制备了具有稳定分散性的 ZnO: Cu 前驱体, 再经过煅烧处理得到了 ZnO: Cu 纳米粉体, 考察了煅烧温度对制备过程及产物发光性能的影响。

2 实 验

2.1 原材料

聚乙烯醇 (PVA, 醇解度 97%, 平均聚合度 $1\ 750 \pm 50$, 化学纯)、乙酸锌 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、氨水 (含量 25% ~ 28%)、无水乙醇 (分析纯)、去离子水。

2.2 Cu 掺杂 ZnO 纳米粉体的制备

于 90 °C 下配制质量分数为 2.5% 的 PVA 溶

液。将乙酸锌和硫酸铜 ($n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{Cu}^{2+}) = 100:3$) 加入到 PVA 溶液中, 搅拌, 直到完全溶解。待溶液冷却至 40 °C 后, 按 $n(\text{Zn}^{2+}):n(\text{NH}_3) = 1:3$ 的量比向溶液中滴加氨水, 并搅拌 1 h。将所得的溶胶在室温下陈化 24 h 后进行离心分离, 将得到的粉体用去离子水、无水乙醇洗涤, 然后放入真空干燥箱中于 80 °C 下干燥 12 h 即得到 ZnO: Cu 前驱体。然后将前驱体放入恒温电阻炉中, 按 5 °C/min 的升温速度分别升温至 300, 400, 500, 600 °C 下煅烧 3 h, 最后随炉冷却至室温取出样品。

2.3 结构表征及性能测试

用日本岛津 6000X 型衍射仪对样品进行物相分析, 工作电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 辐射源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\ 056$ nm), 扫描速度为 4°/min, 扫描角度为 10° ~ 80°。用 JEM-2010 高分辨率透射电子显微镜观察样品的尺寸和形貌, 将微量粉体加入到无水乙醇中, 超声分散 20 min, 将碳膜放在白色滤纸上, 用毛细玻璃管将分散好的样液滴 1 ~ 2 滴在碳膜上, 在红外灯下干燥待测, 加速电压为 200 kV。用美国 Perkin Elmer 公司 LS-55 型荧光分光光度计, 采用固态粉体夹具, 在室温下测试固态粉体样品的发射光谱, 入射光狭缝宽度为 5 nm, 激发波长为 342 nm, 扫描波长为 350 ~ 600 nm。

3 结果与讨论

3.1 煅烧温度对产物结构的影响

在不同煅烧温度下处理 Cu 掺杂 ZnO 粉体 3 h, 其 XRD 谱如图 1 所示。

从图 1(a) 中可以看出, 样品经 600 °C 和 500 °C 煅烧后, 在 2θ 角为 31.55°, 34.34°, 36.18° 出现的衍射峰为六方纤锌矿晶体的特征衍射峰, 衍射峰比较尖锐, 分别对应 ZnO 的 (100)、(002)、(101) 晶面。图谱中没有其他杂质峰出现, 表明少量的铜掺杂不影响 ZnO 粉体的晶体结构。500 °C 以上的温度煅烧可使 PVA 分解完全, 随着温度的升高, 衍射峰强度趋于增大, 说明晶体的结晶性越来越好。在图 1(b) 中可以看出, 经 400 °C 煅烧的样品, 除了出现 ZnO 六方纤锌矿晶体结构的特征衍射峰外, 在 20° ~ 30° 附近还出现了微弱的 PVA 分解产物的杂质峰, 说明 400 °C 下 PVA 仍有残余。样品经 300 °C 烧结后, 在上述特征位虽然

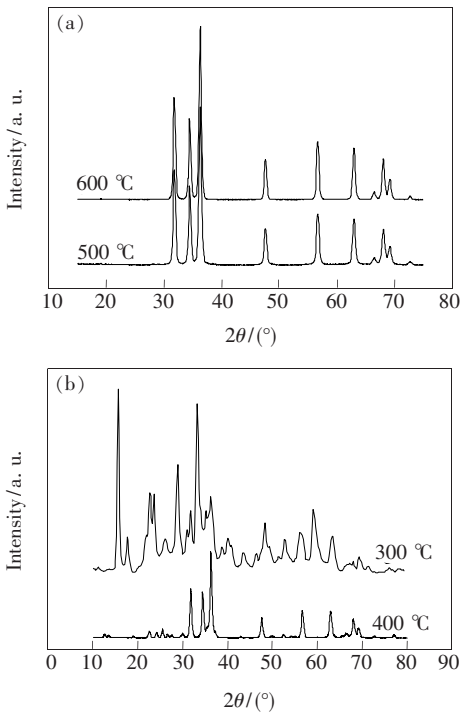


图 1 不同温度煅烧后产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of Cu doped ZnO calcined with different temperature

也出现了(100)、(002)、(101)晶面的衍射峰,但图谱中还出现了很尖锐的未分解完全的有机物 PVA 及其分解产物的混合衍射峰,说明在 300 °C 条件下 PVA 的分解还很不完全。实验结果表明,煅烧温度必须高于 500 °C 才能得到结晶性较好的具有纤锌矿晶体结构的铜掺杂 ZnO。

由谢乐公式可计算出晶粒平均尺寸:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

其中 λ 为 X 射线衍射波长 0.154 056 nm, β 为半峰宽, θ 为衍射角, d 为晶粒平均尺寸。计算结果表明,经 500 °C 和 600 °C 煅烧的产物的平均粒径分别为 18.7 nm 和 20.1 nm。

3.2 产物的形貌分析

图 2 为经 500 °C 和 600 °C 煅烧后的 ZnO: Cu 粉体的 TEM 图,可以看出产物的形貌为圆球颗粒,颗粒大小均匀,分散性良好。其中 600 °C 煅烧后的粉体的颗粒尺寸略有增大,这与谢乐公式计算的结果一致,同时颗粒大小更均匀,分散性也更好,几乎没有出现团聚现象。在较低浓度的 PVA 溶液(2.5%)中, PVA 大分子链伸展较为充分, Zn^{2+} 通过和 PVA 大分子上的羟基进行配位络合,均匀地将 Zn^{2+} 限制在大分子网络中。加入氨水

后, OH^- 离子从大分子链上把络合的 Zn^{2+} 离子置换出来,形成的 $Zn(OH)_2$ 晶核在 PVA 亚浓溶液提供的尺度为纳米至微米级的交联网络内生长。由于受到高分子网链的控制,晶核具有一定的大小和稳定性。PVA 在纳米微粒的形成过程中起到稳定和分散的作用,伸展开的有机长链所产生的空间位阻有效阻止了 $Zn(OH)_2$ 粒子因互相碰撞而产生的聚合。在煅烧脱水过程中,聚合物网络骨架可以进一步阻止纳米粒子团聚的发生。

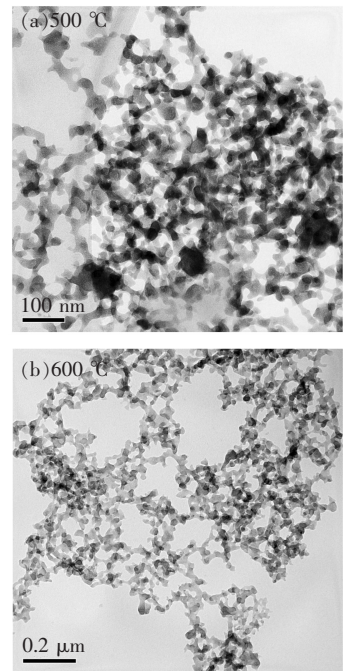


图 2 不同煅烧温度下制备产物的 TEM 图

Fig. 2 TEM images of Cu doped ZnO calcined with different temperature

3.3 煅烧温度对产物的荧光光谱的影响

图 3 所示为经不同温度煅烧 3 h 所得的 ZnO: 3% Cu 纳米粉体在室温下的发射光谱,激发波长为 342 nm。

由图 3 可以看出,经过煅烧后,所有掺杂样品在 458 nm 和 586 nm 处都出现了较强的蓝光发射峰,其中 458 nm 处是主发射峰。煅烧温度由 300 °C 升高到 400 °C 时,蓝光发射显著增强,在 400 °C 达到最大值,之后发射强度随温度的升高而降低。样品在 404 ~ 422 nm 范围内出现了不同强度的蓝紫光发射,经 300 °C 煅烧的样品在 404 nm 处出现第一个弱的紫光发射;随着煅烧温度升高到 400 ~ 500 °C,发射峰位红移至 412 nm 附近,且发射强度明显增强;进一步升高煅烧温度至 600 °C,发射

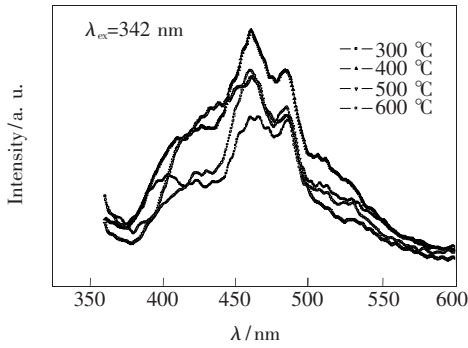


图 3 不同煅烧温度的 ZnO: 3% Cu 纳米粉的室温 PL 谱
Fig. 3 PL spectra of ZnO: 3% Cu nanopowders calcined at different temperature

峰位红移至 422 nm 处,但发射强度迅速减小。而在 510(2.41 eV) ~ 530 nm(2.34 eV)处,各样品的绿光发射均变得很微弱,Cu 掺杂 ZnO 使 ZnO 的绿光发射变成了蓝光发射,这与一些文献的报道相一致^[10-11]。

Lin 等^[12]和徐彭寿等^[13]利用全势线性 Muffin-tin 轨道 (FP-LMTO) 理论方法,对 ZnO 及其几种本征点缺陷的电子结构进行了深入的研究,计算结果如图 4 所示,Cu 掺杂纳米 ZnO 禁带中的相关的缺陷能级也在图 4 中给出^[14-15]。

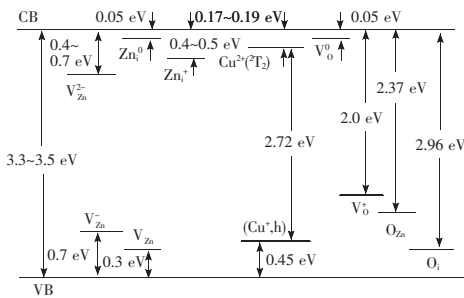


图 4 Cu 掺杂 ZnO 电子能级图

Fig. 4 Electron energy level diagram of the defects in ZnO: Cu

由图4可知,Zn 空位 (V_{Zn}) 缺陷能级与导带底间的能量差为 3.06 eV,这与我们观察到的 404 nm 峰(3.07 eV)一致;而 412 nm 峰(3.01 eV)和 422 nm 峰(2.94 eV) 则与 Zn 填隙(Zn_i^+) 缺陷能级与价带顶间的能量差(2.96 eV)相近。故可以认为,观察到的 404 nm 发光峰来源于 Zn 空位 (V_{Zn}) 缺陷,412 nm 和 422 nm 发光峰来源于 Zn 填隙(Zn_i^+) 缺陷。绿光发射可以认为是电子从导带到 O_{Zn} 能级的跃迁,Cu 的掺入使得 O_{Zn} 浓度减小,因此导致 520 nm(2.38 eV)附近的绿光发射

大大减弱,绿光发射峰变成了蓝光发射峰。我们通过对比图 4 的分析,认为 458 nm(2.71 eV)处的蓝光发射是电子从 $Cu^{2+} (^2T_2)$ 能级到 (Cu^+, h) 能级跃迁产生的,而 486 nm(2.55 eV)处的蓝光发射是电子从 Zn_i^+ 能级到 V_{Zn} 能级跃迁产生的,这两个能级的能级差约为 2.56 eV;也不排除此蓝光发射是由于 Zn_i^+ 和 (Cu^+, h) 能级之间的施主受主对复合产生的。Dingle^[15]和 Garces 等^[16]发现,在退火前,掺杂的 Cu 以 $Cu^+ (3d^{10})$ 状态存在;经高温退火后,样品中的 Cu 大多以 $Cu^{2+} (3d^9)$ 状态存在,Dingle 等认为取代 Zn 格点的替位 Cu^{2+} 形成导带底以下 0.17 eV 的深受主能级,但是它附近的氧原子受到激发可以失去一个电子,并且这个电子占据 Cu^{2+} 的 d 壳层,形成 Cu^+ 带负电的格点。这个格点又可以俘获非平衡态空穴形成类似激子的中性受主束缚激子,这个受主能级处于价带顶以上 0.45 eV,而 Cu^{2+} 到 Cu^+ 的转变可以产生蓝光发射峰。据此,我们认为煅烧是将前驱体变为产物的一种热处理方式,退火是对产物直接进行的一种热处理方式,因此对于铜离子的变化,煅烧和退火结果应该是相似的。系统在低温时处于低能量状态,是稳定态, Cu^+ 应该是主要的杂质。低温煅烧时,样品中的 Cu^+ 占主导地位,由于 Cu^{2+} 的浓度低,处于 $Cu^{2+} (^2T_2)$ 能级的电子少,更多的电子处于能位低的 (Cu^+, h) 能级,因此 458 nm 的发射强度低;随着煅烧温度的升高,样品中 Cu^+ 逐渐减少,而 Cu^{2+} 逐渐增多,有更多电子转移到能量相对较高的 $Cu^{2+} (^2T_2)$ 能级,使蓝光发光强度增大;当煅烧温度为 400 °C 时,两种离子的浓度趋于平衡,因而发射强度达到最大值;继续升高煅烧温度,样品中主要为 Cu^{2+} ,而 (Cu^+, h) 态所产生的能级出现概率减少,使得蓝光的发射强度降低。

4 结 论

采用高分子网络离子置换法,在 2.5% 的 PVA 溶液中制备了 $n(Zn^{2+}):n(Cu^{2+}) = 100:3$ 的 ZnO: Cu 先驱体,经 500 °C 以上的高温煅烧,得到了具有纤锌矿结构的 ZnO: Cu 纳米粉体,粉体大小均匀,分散性好,平均粒径为 20 ~ 25 nm。经煅烧的 ZnO: Cu 纳米粉体出现了两处蓝光(458 nm 和 486 nm)发射,随着煅烧温度的升高,蓝光发射显著增强,400 °C 时的蓝光发射强度达到最大,

进一步升高温度则发射强度降低。煅烧后的 ZnO: Cu 纳米粉体只有微弱的绿光发射 (510 ~ 530 nm), Cu 的掺杂使 ZnO 绿光发射转变为蓝光发

射。蓝紫光的发射随煅烧温度的升高产生明显的红移, 300 °C 时为 404 nm, 600 °C 时红移至 422 nm, 发射强度随温度升高先增大后减小。

参 考 文 献:

- [1] Ehretraut D, Sato H, Miyamoto M, *et al.* Fabrication of homoepitaxial ZnO films by low temperature liquid phase epitaxy [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 287(2):367-371.
- [2] Qiu D J, Wu H Z, Feng A M, *et al.* Annealing effects on the microstructure and photoluminescence properties of Ni doped ZnO films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, 222(1-4):263-268.
- [3] Choy J H, Jang E S, Won J H. Hydrothermal route to ZnO nanocoral reefs and nanofibers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84(2):287-289.
- [4] Aoki T, Hatanaka Y, Look D C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(22):3257-3258.
- [5] Liu B, Wu Y S, Zhang C Q. Preparation and photoluminescent properties of Al doped and Al-N codoped ZnO nanorods [J]. *J. Mater. Engin.* (材料工程), 2011, (3):65-69 (in Chinese).
- [6] Li J H, Zhang J Y, Zhao D X, *et al.* Effects of Mn content on structure and photoluminescence of ZnO nano films [J]. *Chin. J. Liquid Crystals and Displays* (液晶与显示), 2006, 21(6):615-619 (in Chinese).
- [7] Qu S W, Tang X, Lu H F, *et al.* Optical properties of Cu-doped thin ZnO films [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(2):204-208 (in Chinese).
- [8] Wan A H, Ji X X, Lu L X, *et al.* Structure and optical properties of co-doped ZnO films synthesized by wet chemical method [J]. *Chin. J. Low Temper. Phys.* (低温物理学报), 2012, 34(2):135-137 (in Chinese).
- [9] Li J Y, Li L, Li H Y, *et al.* Synthesis of spherical ZnO ultrafine powder by network gel method and photoluminescence spectrum characters [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, 29(1):133-137 (in Chinese).
- [10] Xu J P, Shi S B, Zhang X S, *et al.* Influence of Cu doping on photoluminescence properties of ZnO quantum dots [J]. *J. Optoelectronics · Laser* (光电子·激光), 2010, 21(11):1593-1596 (in Chinese).
- [11] Khomchenko V S, Kushnirenko V I, Papusha V P, *et al.* Fabrication and properties of ZnO-Cu and ZnO-Ag thin films [J]. *Superlatt. Microstruct.*, 2007, 42(16):94-98.
- [12] Lin B X, Fu Z X. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(7):943-946.
- [13] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, *et al.* Electronic structure of ZnO and its defects [J]. *Science of China* (中国科学 A), 2001, 31(4):358-364 (in Chinese).
- [14] Xu L, Liang H W, Liu Y D, *et al.* Cu-doped ZnO thin film prepared by metallorganic chemical vapor deposition [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(9):956-961 (in Chinese).
- [15] Dingle R. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1969, 23(11):579-581.
- [16] Garces N Y, Wang L, Bai L, *et al.* Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(4):622-624.