

## 摘要

近年来, 宽禁带半导体在实现短波长光学器件和短波长激光发射上受到人们的普遍关注。作为候选材料之一的ZnO为纤锌矿六方结构直接带隙半导体, 室温下禁带宽度为3.37eV, 激子结合能为60meV, 室温下不易被热激发, 具备了室温下发射短波长光的必要条件。不仅如此, ZnO还具有较高的导电性能, 且化学稳定性好, 材料来源丰富, 价格低廉。这些特点使得ZnO成为一种优良的制备光电子器件的材料。

目前对ZnO电致发光的研究也取得了一些突破性的成果, 但是这些研究大多是基于掺杂技术获得ZnO的p-n结来实现ZnO薄膜材料的电致发光。而对于制备方法较简单的ZnO纳米粉末材料的电致发光行为研究却鲜见报导。本文在前期工作的基础上, 对原材料配比和工艺路线进行了改进, 系统研究了直流电场下ZnO粉末的电致发光特性以及前驱体材料的介孔结构对于ZnO粉末电致发光强度的影响, 获得了一些有意义的结果。

在多孔ZnO粉末的制备及其电致发光性能研究中, 主要对sol-gel法制备ZnO纳米粉末的工艺作了改进, 并将ODA和F-127作为模板剂引入到多孔材料的制备中, 最后研究了材料的电致发光性能。结论如下:

1. 通过正交实验对原有工艺进行改进, 得到了 ZnO 粉末前驱体最佳制备条件: 即在锌离子与氢氧化锂摩尔比为 1: 1.4; 氢氧化锂控制在 2-3 小时滴加完毕, 体系继续在冰浴搅拌下 (小于 4℃) 反应 4-6 小时, 使其充分反应; 再经真空干燥处理。

2. 讨论不同模板剂和用量制备得到的 ZnO 对电致发光强度的影响; 与未经模板剂处理得的纯 ZnO 晶体粉末的发光性质相比, 在各模板剂的最佳用量 (ODA0.516mmol 和 F-1270.15mmol)下, F-127 作用的样品的绿光的发光强度提高较大, 发光峰值提高了 5.6 倍、总发光能量提高 5.8 倍; ODA 的作用较小, 使峰值提高了 2.8 倍、发光能量提高了 2.6 倍。

3. 通过对 ZnO 的前驱体的煅烧, 发现烧结工艺是影响纳米 ZnO 粉末的电致发光性能重要的原因之一, 并得出以下几点结论: ① 以 ODA 为模板剂的 ZnO 凝胶经过烧结过程, 发现不同烧结条件下 ZnO 样品的电致发光谱中呈现绿光辐射峰和红光辐射峰; 并且随着烧结条件的变化, 红光和绿光峰值分别显著增大。② 对 F-127 为模板剂的 ZnO 制备工艺进行改进, 对所的样品进行电致发光性能测试, 在不同反应条件下所得 ZnO 粉末呈现出绿光和橙光不同的辐射, 并且峰值随电压增加而明显增高。

4. 绿光、红光及橙光的发光机理都与样品中的氧缺陷的数量密不可分的。通过不同方式的退火及相应粉末的电致发光测试，证实了 ZnO 绿色光辐射来自与氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合；而 ZnO 的红色与橙色光辐射则是由富氧缺陷引起的。

由上可见，利用材料微观结构设计的物理指导思想，制备孔状结构的纳米半导体材料，可为粉末电致发光性能的提高，甚至是电泵浦激光发射的实现，提供一条非常有效的途径。

**关键词：**氧化锌，电致发光，模板剂，煅烧，退火

## ABSTRACT

Recently, wide band-gap compound semiconductors have been paid extensive attention due to their potentials for realizing short-wavelength optoelectronic devices and short-wavelength lasing emission. As one of the candidate materials, ZnO with the hexagonal wurtzite structure is hardly hot excited and possesses the necessary condition for short-wavelength emission at room temperature due to its large band gap (3.37 eV) and large exciton binding energy (60 meV). In addition, ZnO has many advantages, such as high electric capability, good chemistry stability, abundance resources, low expense, which make ZnO an excellent material for optoelectronic applications.

Up to now, although there are some results about the EL properties of ZnO, most of the researches in this field have been focused on the EL properties of ZnO thin film based on the doping method. While about ZnO nanometer powders, which are much simpler in preparation, few papers are reported on their EL properties. Base on the previous research, we hugely improved the luminescence intensity by ameliorating the preparation technics, the luminescence property of ZnO and the influence of the precursor with porous structure on the on the EL properties of ZnO were investigated, some significative results were gained.

In the research of the preparation of mesoporous ZnO and its EL properties, we mainly improved the sol-gel method and choose ODA and PI Pluronic F-127 as the template agents respectively; finally we tested their EL properties. The conclusions are followings:

1. The best prepare condition for the precursor were obtained :  $Zn^{2+}$ :LiOH in molar was 1: 1.4; LiOH was added drop by drop in 2-3 hours, and then kept stirring in ice environment(below 4°C) for 4-6 hours, finally dried in vacuum.

2. The electroluminescence of the samples dealt with different template reagents showed great diversity in emission intensity. The intensity was also influenced by the dosage of the template reagents. By comparing the EL spectra of the samples prepared with the same method, the emission intensity of all the samples dealt with template reagents was much higher than that of the samples dealt without surfactant. In detail, at the optimal dosages of each template reagent, for the samples dealt with ODA and F-127, the enhanced degrees of intensity are 2.8 and 5.6 times, and the enhanced degrees of energy are 2.6 and 5.8 times respectively.

3. The calcining technics is an important factor to the EL properties of ZnO: ① ZnO precursor dealt with ODA was calcined at different temperatures. The

electroluminescence spectrum of ZnO annealed in a muffle furnace showed green and red emission, and the peak values of green light and red light obviously largened with increasing calcining temperature respectively; ② Preparation technics of ZnO using F-127 as template reagent was improved, and then the EL property was tested. The electroluminescence spectra of the obtained samples showed green emission and orange emission when the reaction conditions were changed, and the peak value largened with increasing the voltage.

4. The luminescence mechanism of green、red and orange emission is tightly associated with the quantity of oxygen. By researching on the electroluminescence of ZnO samples annealed in different atmosphere, it can be concluded that the green emission is related to the singly ionized oxygen vacancy, while the red and orange emission is related to the concentration of oxygen interstitials on the surface.

Therefore, the idea of well-designed microstructure and the preparation of porous materials is an effective way for the EL properties research of ZnO nanometer powders and even for the realization of laser emission under electrical pump.

**Keywords:** ZnO, electroluminescence, template reagent, calcine, anneal

## 西北工业大学硕士

### 学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北工业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北工业大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：陈政

指导教师签名：王世军

2007年3月22日

07年3月24日

---

## 西北工业大学

### 学位论文原创性声明

秉承学校严谨的学风和优良的科学道德，本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，不包含本人或其他已申请学位或其他用途使用过的成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

学位论文作者签名：陈政

2007年3月22日

## 第一章 绪论

ZnO作为直接带隙型半导体材料，在室温下带隙宽度为3.37eV，与GaN相近，生长温度低，高的化学稳定性，而且具有更高的激子束缚能(60meV)和熔点，其机电耦合性能也十分的优异，是目前国际上具有战略地位和巨大经济价值的第三代半导体材料。它是一种新型的II-VI族半导体化合物，具有优异的光学和电学特性，具备了发射蓝光或近紫外光的优越条件<sup>[1]</sup>。一般而言，ZnO的发光有四个区域<sup>[2-8]</sup>，分别是位于~380nm的近UV发射、~510nm附近的绿光发射、~640nm的红光发射和~730nm的红外发射。有望开发紫外、绿光、蓝光、红光等多种发光器件，如，紫外探测器、发光二极管(LED)和半导体激光器(LD)等。这些光电器件将广泛用于光通信网络、光电显示、光电储存、光电转化和光电探测等领域。因此，自上世纪九十年代ZnO薄膜材料在室温下观测到微晶薄膜(具有纳米结构)的光泵激光发射以来，掀起了对于ZnO光物理和光化学性质的研究热潮，使ZnO迅速成为宽禁带半导体光电材料研究的国际热点。

### 1.1 纳米 ZnO 的特性

纳米 ZnO 材料由于具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应，因而表现出奇异的机械、物理和化学等特性，如显著的量子限域效应、低阈值高效光电特性、紫外激光发射及强烈的紫外吸收、压电、光催化及载流子传输等方面性质。纳米晶半导体的发光性质不同于大块体材料，因为随着颗粒粒径的减小，带隙增加，因而导致光吸收谱和发射谱的频移。关于纳米尺寸半导体材料的光学性质的研究已成为活跃的研究领域。

#### 1.1.1 光学性质

纳米 ZnO 的光学性能的改变主要表现在:量子限域引起载流子空间局域化及通过特殊表面处理后，其发射光谱结构及发射强度的改善和产生紫外激光发射等。

##### 1.1.1.1 ZnO 的光发射增强效应

在制备时常添加一些有效物质，通过不同制备方法和条件处理使ZnO表面吸附或包裹上一层“外衣”，以改善其无规则的表面层，钝化表面以减少缺陷，从而可有效提高其可见光或紫外发射强度(达一个量级以上)<sup>[9-11]</sup>。这是因为，ZnO表面有吸附物质(如反应副产品，溶剂分子，溶解的气体等)，使其表面产生大量缺陷态，

猝灭光发射，影响ZnO的光学、电学等方面的性质<sup>[12]</sup>。另外，通过适当的介质媒体（如二氧化硅气凝胶，氧化铝膜及氮化硼阵列等）的特殊构型（多孔洞或束管结构），使纳米ZnO被束缚在特定的体系结构中，增强粒子间的相互作用，可有效增强ZnO发射强度<sup>[13]</sup>。图1-1是纳米ZnO在BN纳米阵列中的可见光发射谱与纯纳米ZnO的比较，发现其绿光发射强度高出2个量级，这是有序束缚结构使ZnO发射光相干相涨的结果。

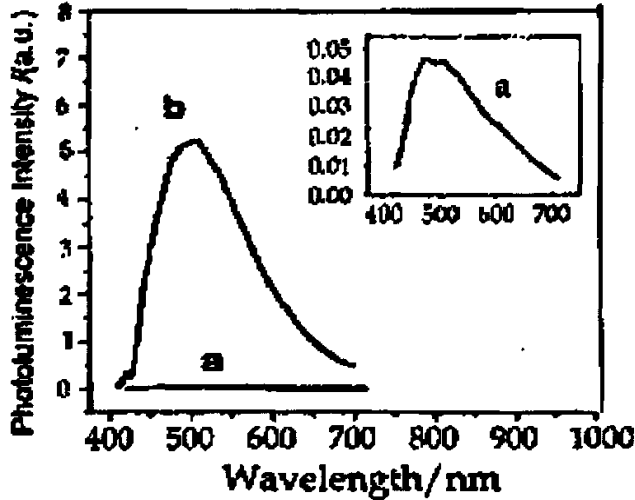


图 1-1 (a)纳米 ZnO 和(b)BN 阵列中纳米 ZnO 的可见光发射谱

#### 1.1.1.2 电学性质—晶界电子对电导的贡献

在纳米半导体材料中，由于量子空间局域作用使得大量粒子被束缚在晶界处，这些粒子对材料传输性能有重要作用，如纳米 ZnO 表现出比体材料更高的导电性和透明性等<sup>[13]</sup>。同时，纳米尺度的界面效应和掺杂，杂质及位错引起这些束缚电子产生势垒，直接影响半导体光电器件的集成和微型化。被广泛用于光电器件，图像记录和太阳能电池等领域的 ZnO 是重要的半导体氧化物材料，因此，有必要研究纳米 ZnO 的晶界电子行为。通过阻抗谱的研究可了解纳米 ZnO 晶界处束缚电子对材料电导率的贡献；而通过电子显微镜的直接观测可以了解材料的形貌。

此外，处于 ZnO 晶界处的其他原子或分子也会影响其电导，如 ZnO-Ag 复合体系，在晶界处发现有新相 AgO<sub>2</sub> 的三重点结构<sup>[14]</sup>。而且，纳米尺度下，ZnO 中被俘获在晶界处的电子比在其他半导体材料（如 TiO<sub>2</sub>）有更长的寿命和更小的电子损失率。通过对纳米 ZnO 的非共振三阶非线性磁化率的测量，发现其三阶非线性光响应系数比体材料提高了两个数量级<sup>[9]</sup>。这些优良性能使纳米 ZnO 有着更广阔的应用前景。

## 1.1.1.3 纳米 ZnO 的紫外激光发射

ZnO 薄膜在紫外波段存在着受激发射是其显著优点。虽然在多年前已报道了低温下电致泵浦 ZnO 体材料的紫外受激发射，但随着温度的升高发射强度迅速淬灭。近期，ZnO 光泵浦紫外激光的获得和自形成谐振腔的出现，才掀起了人们对其研究的热情。1997 年，D. M.Bagnall 和 P. Zu 等人分别用分子束外延的方法，在蓝宝石基片上生长出具有蜂窝状微结构的氧化锌薄膜，如图1-2所示，并观察到在室温下用光脉冲激发时产生 390 nm 附近的近紫外激光发射，比 GaN 的受激发射波长更短。

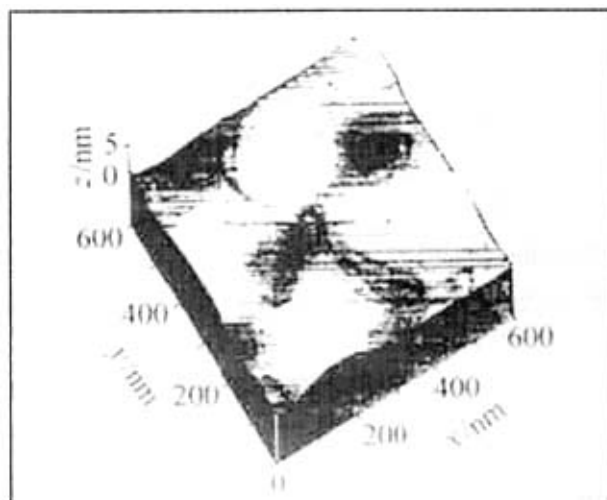


图1-2 蜂窝状微结构 ZnO 薄膜的三维 AFM 形貌图

谐振腔是产生增益放大的重要条件，无论是利用高散射效率的纳米微晶界面（无序体系）或是高反射效率的‘光亮’截面作为腔面（有序体系），一定波长的光束，其强度只有在发生位相相干振荡才能得到加强。图1-3表明了无序系统中，光束在颗粒晶界间经多次散射后得到增强，而对于有序结构，光在腔体反射面间多次振荡后增强输出。前者的相干增强是靠‘自然选择’形成闭合光增益回路，无法人为控制。而后者可控，有望得到稳定的 UV 激光器件，具有商业应用价值。

目前的 ZnO 的紫外激光发射要求高强度的激发源，常用激光器泵浦，尚未达到商用阶段，因此如何降低其激发阈值是今后的努力方向。



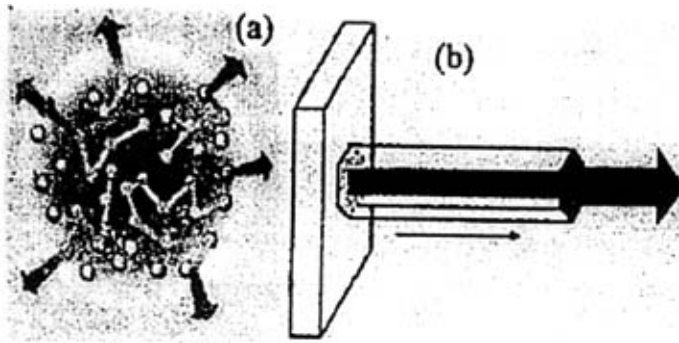


图1-3 两种不同的光增益放大的模式 (a) 无序系统随机激光发射; (b) 有序结构定向激光发射

### 1.1.1 纳米 ZnO 的量子限域效应

随着 ZnO 颗粒尺寸的减小, 电荷载流子等被束缚在很小的空间区域, 其密度和能态发生变化, 即 Anderson 局域, 使其能级结构、光电性质等发生改变<sup>[15]</sup>, 并发现许多相关的新特征(如声子束缚, 光子局域化等<sup>[16,17]</sup>)。纳米 ZnO 的量子限域效应主要表现在:

- (1) 随着颗粒变小, 能隙增大, 光谱峰位发生蓝移
- (2) 当颗粒尺度变小时, 出现载流子局域化, 光子和声子等束缚现象。
- (3) 小尺度颗粒体系中, 由于电负性不同, 粒子间电荷发生迁移效应。

大量理论和实验研究表明, 与其块材料相比, 纳米 ZnO 存在明显的光谱蓝移现象。可用公式(1)很好表达其第一激发能级  $E$ , 与颗粒半径  $R$  的关系:

$$E^* = E_g + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_\infty R} \quad (1)$$

(其中  $E_g$  为体 ZnO 的带隙,  $\mu$  为激子有效质量 ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ),  $\epsilon_\infty$  为高频介电常数,  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $h$  为普朗克常数)

在纳米 ZnO 的光电性质研究中观察到电荷载流子 Anderson<sup>[15]</sup>局域现象。纳米尺度下, ZnO 颗粒中电荷载流子受到空间限制, 相互作用变强, 再加上缺陷态的影响, 导致载流子被约束在有限区域内(一般在晶界位置), 从而使其局域密度增大, 即载流子局域化。这是纳米颗粒体系的重要特征, 影响了 ZnO 中电导率、载流子传输等许多方面性质。

ZnO量子点的电子注入现象, 与其本身性质相关, 并非所有纳米尺度材料所共有的。通常, ZnO易吸附电子形成施主态, 得到n型半导体材料。电子来源主要有:

外界激励后的光生电子和制备溶液中其他还原性自由基产生的电子。若通过掺杂或替换等方式实现转型(由 $n \rightarrow p$ 的转变),将扩展ZnO在半导体结型器件领域的应用。

纳米ZnO在许多领域有重要意义和诱人前景:首先,由于单晶材料不易获得,纳米材料制备相对简单,而且纳米尺度下,ZnO表现出与体相材料不同的特殊性质而倍受关注。其次,ZnO以其优异性能在半导体氧化物中独占鳌头。纳米ZnO以纳米材料和重要半导体氧化物两方面的完美结合吸引了广大科研工作者,国际上涌现出许多以纳米结构ZnO为重点的研究小组,开展了许多有关ZnO纳米材料很有意义的研究工作。在纳米体系中,由于量子限域效应,光电载流子被束缚而形成很高的局域密度,使其低压、短波特性和更明显,并且更易实现短波长光发射,紫外激光发射。同时,纳米结构ZnO表现出很强的界面效应,使其比体相材料及其他金属氧化物材料更高的导电率、透明性和传输率等等,因而在半导体光电器件的集成与微型化领域占有重要地位。此外,纳米ZnO能有效的置入一定介质体系或经特殊条件处理,改变其光谱发射结构并增强可见光和紫外发射强度。

纳米晶半导体粒子存在着显著的量子尺寸效应。当半导体粒子尺寸与其激子玻尔半径相近时,随着颗粒粒径的减小,带隙增加,因而导致光吸收谱和发射谱的频移。关于纳米 ZnO 尺寸半导体材料的光学性质的研究已成为活跃的研究领域。

## 1.2 纳米 ZnO 的制备

制备纳米ZnO的方法主要有物理方法和化学方法<sup>[18-22]</sup>。

### 1.2.1 化学方法

目前制备纳米ZnO的化学方法很多主要有:共沉淀法和水热法、乳胶法、溶胶—凝胶法、电化学沉积、电泳法等。其中最简便的化学方法有溶胶—凝胶(Sol-Gel)法及共沉淀等,基本原理为:

用金属锌盐与碱在有机醇溶液中反应得到原生ZnO胶体或沉淀,然后脱水、干燥处理得到纳米颗粒,或直接淀积到衬底材料上得到纳米颗粒膜。这类方法可在短时间内获得高浓度、小颗粒(<5nm)的单一分散体系的ZnO。

电化学沉积和电泳法也是制备良好纳米ZnO颗粒和膜的重要方法。电解反应池以金属为阳极,不锈钢为阴极,非水反应介质及稳定剂添加在电解池中,下管道可通入一定气体,胶体颗粒淀积在池底部的衬底基片上。

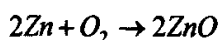
化学合成工艺在材料制备中有无可比拟的优越性:生产成本低,而且生长条件要求低,装置简单,操作便易,颗粒尺度小等诸多优点,但有机溶剂的介入使

ZnO的纯度不太高。

### 1.2.1.1 气相法

#### ① 化学气相氧化法<sup>[23]</sup>

化学气相氧化法是以锌粉为原料，氧气为氧源，在 550℃ 的高温下，以氮气为载体进行氧化反应。反应式如下：



该法制备的 ZnO 粒度细(粒径介于 10~20nm 之间)，原料易得，产品粒度细，分散性好。但产品纯度低，其中含有未反应的原料。

#### ② 激光诱导化学气相沉淀法(LICVD 法)<sup>[24]</sup>

该法利用反应气体分子对特定波长激光束的吸收，引起气体分子激光光解、热解、光敏化和激光诱导化学合成反应，在一定条件下制备纳米氧化锌粒子。此法具有能量转换效率高、粒子均一、不团聚、粒径小、可精确控制等优点，但这种方法需用专用设备且存在激光器效率低、电能消耗大、投资大等缺点，其成本高、产率低，而使其难以实现规模化生产。

### 1.2.1.2 液相法

液相法是目前实验室及工业上最为广泛采用的合成超细粒子的方法，其优点是：可以精确控制化学组成；纳米粒子表面活性好；颗粒的粒度和形状容易控制；工业化成本较低。

#### ① 化学沉淀法

沉淀法又分直接沉淀法和均匀沉淀法。直接沉淀法其实质是在锌的可溶性盐溶液(如 ZnSO<sub>4</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等)中加入合适的沉淀剂(如 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等)，首先制成另一种不溶于水的锌盐或锌的碱式盐、氢氧化锌等，然后再通过加热分解的方式制得氧化锌粉体。直接沉淀法过程如下：  
 $Zn^{2+} + \text{沉淀剂} \rightarrow \text{沉淀(锌盐、锌的碱式盐、氢氧化锌)}$  过滤、洗涤、烧结最终得到纳米氧化锌。反应机理不同，得到的沉淀产物不同，热解温度也不同。采用这种方法制备氧化锌时，沉淀剂的过滤、洗涤及溶液的 pH 值、浓度、水解速度、干燥方式、热处理等均会影响氧化锌的尺寸大小。

直接沉淀法操作简单易行，对设备技术要求不高，产物纯度高，不易引入其它杂质成本较低，但所得前驱体含有一定量的酸根或共存的碱式盐杂质，反复洗涤也难充分除去。而这些杂质对纳米氧化锌粉体的质量和性能会有很大影响。且

生成的产品粒子粒径分布较宽。因此工业上不常用。

均匀沉淀法是利用某一化学反应使溶液中的构晶微粒从溶液中缓慢地、均匀地释放出来<sup>[25]</sup>。所加入的沉淀剂并不直接与沉淀组分发生反应，而是通过化学反应使其在整个溶液中均匀缓慢地析出。常用的均匀沉淀剂有尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) 和六亚甲基四胺 ( $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ )。所得粉末粒径一般为8—60nm。其中卫志贤<sup>[52]</sup>等人以尿素和硝酸锌为原料制备氧化锌。他们得出的结论是：温度是影响产品粒径的最敏感因素。温度低，尿素水解慢，溶液中氢氧化锌的过饱和比低，粒径大；温度过高，尿素产生缩合反应生成缩二脲等，氢氧化锌过饱和比低，溶液粘稠，不易干燥，最终产品颗粒较大。另外，反应物的浓度及尿素与硝酸锌的配比也影响溶液中氢氧化锌的过饱和比。浓度越高，在相同的温度下，氢氧化锌的过饱和比越大。但是过高的浓度和尿素与硝酸锌的比值，使产品的洗涤、干燥变得困难，反应时间过长，也将造成后期溶液过饱和比降低，粒径变大。因此他们得到的最佳工艺条件为：反应温度 $<130^\circ\text{C}$ 、反应时间150min、尿素与硝酸锌的配比2.5—4.0:1(摩尔比)。

均匀沉淀法可避免杂质的共沉淀。因 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的两性，必须将pH值维持在狭小的范围内。因此，不能用控制铵离子和氨的比值来减少共沉淀。均匀沉淀法得到的微粒粒径分布较窄，分散性好，工业化前景好。

### ②微乳液法

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂(通常为醇类)、油(通常为碳氢化合物)和水(或电解质水溶液)组成的透明的、各向同性的热力学稳定体系。微乳液中，微小的“水池”(water pool)被表面活性剂和助表面活性剂所组成的单分子层界面所包围而形成微乳颗粒，其大小可控制在几个至几十纳米之间。微小的“水池”尺度小且彼此分离，因而不构成水相，这种特殊的微环境已被证明是多种化学反应的理想介质<sup>[26]</sup>。徐甲强<sup>[27]</sup>等人在硝酸锌溶液中加入环己烷、正丁醇、ABS搅拌，再加入双氧水，并用氨水作为沉淀剂，最终合成了颗粒小(19nm)、气体灵敏度高和工作温度低的氧化锌。微乳液法制备的纳米氧化锌，粒径分布均匀，但是团聚现象严重<sup>[28-29]</sup>。这是由于微乳液法制得的纳米材料粒径太小，比表面大表面效应较严重所致。

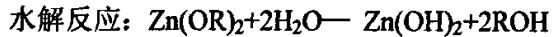
### ③喷雾热解法

Yun C K等利用喷雾热解技术，以 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体合成纳米 $\text{ZnO}$ 粒子<sup>[30]</sup>。 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 水溶液经雾器雾化气溶胶微液滴，液滴在反应器中经蒸发、干燥、热解、烧结等过程而制得氧化锌粉末，粒子由袋式过滤器收集。其粒径为10~100nm。该方法产物纯度高，粒度和组成均匀，过程简单连续，具有工业化潜力。

## ④溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)

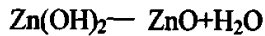
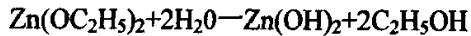
溶胶-凝胶法制备纳米粉体的工作开始于20世纪60年代<sup>[31-36]</sup>。近年来,国内外均开展了这方面的研究,并取得了很大的进展溶胶-凝胶法是化学和材料领域中的重要制备过程,是基于粒径为1~100nm范围内的固体颗粒,能稳定地分散在溶液中,形成溶胶的规律。通常以金属醇盐 $Zn(OR)_2$ 为原料,在有机介质中进行水解、缩聚反应,使溶液经溶胶-凝胶化过程得到凝胶,进而干燥、煅烧。

该法的优点是:可在较低的温度下制得所需产品,操作工艺简单、不需要昂贵的设备;可制得单组分和多组分的、颗粒分布均匀、团聚少、纯度高、介电性能较好、超细粉末、反应过程易控制;可制得一些用传统的方法难以得到或根本得不到的产品。但成本昂贵,排放物对环境有污染,售价较高,不适合工业化生产。



## ⑤醇盐水解法

醇盐水解法<sup>[37]</sup>是利用金属醇盐在水中快速水解,形成氢氧化物沉淀,沉淀再经水洗、干燥、煅烧而得到纳米粉体。该法突出的优点是反应条件温和,操作简单。缺点是反应中易形成不均匀成核,且原料成本高。例如以 $Zn(OC_2H_5)_2$ 为原料,发生以下反应:



## ⑥水热法

水热法<sup>[38]</sup>是利用水热反应制备粉体的一种方法。水热反应是高温高压下在水溶液或蒸气等流体中进行有关的化学反应。主要有:水热氧化、水热沉淀、水热合成、水热还原、水热分解、水热结晶等类型。水热法为各种前驱物的反应和结晶提供了一个在常压条件下无法得到的、特殊的物理和化学环境。粉体的形成经历了溶解、在烧结过程中活性高、结晶过程,相对于其他制备方法具有晶粒发育完整、粒度小、分布匀、颗粒团聚较轻、可使用较为便宜的原料、易得到合适的化学计量物和晶形等优点<sup>[39]</sup>。近年来,发展的新技术主要有:(1)微波水热法;(2)超临界水热合成;(3)反应电极埋弧(RESA)法,此法是水热法中制备纳米粒子的最新技术。

### 1.2.2 物理法

常用物理方法来获得大面积 ZnO 纳米膜及特殊结构的 ZnO，因其拥有较为稳定的生长环境，且生长条件可控，易实现定向、定型生长，获得优良光电性能的应用材料。这类方法能将反应物质离解成自由离子，然后在一定的低温环境下重新发生键合，形成完整有序、成分均匀、性能稳定 ZnO 纳米颗粒或纳米膜。物理方法往往设备昂贵，不易大批量生产。常用物理方法：脉冲激光沉积 (PLD)，分子束外延 (MBE)，磁控溅射，喷雾热解，球磨合成，等离子体合成，气相反应，热蒸镀和金属氧化<sup>[40-48]</sup>等。上述方法大部分是用高能粒子束轰击或直接加热高纯 ZnO 靶材，使其离化后淀积到低温衬底上（如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，Si 等）而得，所以，ZnO 纳米膜的质量与离化速率（取决于轰击粒子束能量），温差控制，环境气氛等因素有关。金属 Zn 直接氧化获得纳米 ZnO 是一种非常简易的新方法，但同时存在氧化不完全的问题，使获得的纳米 ZnO 常伴有氧空位存在<sup>[49-52]</sup>。

总的说来，物理法制备纳米氧化锌存在着对生产设备的要求高，耗能大，产品粒度不均匀，甚至达不到纳米级，产品纯度不高等缺点，工业上不常采用，发展前景也不大<sup>[53]</sup>。但物理方法通常拥有较为稳定的生长环境，且生长条件可控，易实现定向、定型生长，获得优良光电性能的应用材料。且这类方法能将反应物质离解成自由离子，然后在一定的低温环境下重新发生键合，形成完整有序、成分均匀、性能稳定 ZnO 纳米颗粒或纳米膜，常用来获得大面积 ZnO 纳米膜及特殊结构的 ZnO。

### 1.3 介孔 ZnO 纳米材料

介孔结构 (mesoporous structures) 材料的孔径大小在 2~50nm 之间，从应用的角度出发，由于介孔材料特殊的结构特征，如比表面积大、空隙率高、孔径分布窄，且在结构上具有短程即原子水平无序，长程即介观水平有序的特点，同时其孔径容易控制，因此，在电子、光学、催化、太阳能转化等领域的应用潜力极其巨大<sup>[54-56]</sup>。自 1992 年美孚公司首次报道了有序介孔分子筛材料 M41S 以来<sup>[57]</sup>，硅基 (silica based) 或非硅基 (non-silicated based) 的介孔材料的制备方法和形成机理引起了各领域的高度重视，并得到迅猛发展。非硅基介孔材料主要包括过渡金属氧化物、磷酸盐和硫化物等，由于它们一般存在着可变价态，有可能为介孔材料开辟新的应用领域，展示硅基介孔材料所不能及的应用前景。但相对于硅基介孔材料<sup>[58-61]</sup>，非硅组成的介孔材料由于热稳定性较差，经过煅烧，孔结构容易坍塌，且比表面、孔径均较小、合成机制还不完善，更多时候只能获得介结构材料而不是

介孔结构材料，因此该类研究不及硅基介孔材料活跃。直到1995年，才利用十四烷基磷酸酯为模板剂首次合成了六角形相纯 $\text{TiO}_2$ 介孔分子筛<sup>[62]</sup>。这以后，利用低分子量的表面活性剂还合成了另外一些氧化物介孔材料<sup>[63-69]</sup>。但是如何获得高孔隙率、高比表面积、单晶的非硅基介孔材料仍然是一个难度较大的挑战。

宽禁带半导体材料由于在实现短波长光电装置上的潜力受到人们的极大关注，而介孔材料由于其特殊的纳米结构和界面效应导致了与体相材料显著不同的物理、化学性质，因此将此类半导体材料优异的光电特性与特殊的介孔结构结合起来，有可能实现介观和纳米光电器件的组装和应用。但是此类材料介孔结构的合成方法相对于光电性能研究较少，因此，如何实现宽禁带半导体材料的介孔结构成为了问题的关键。

而 $\text{ZnO}$ 作为一种典型的II-VI族宽禁带直接带隙化合物半导体材料，室温下禁带宽度为 $3.7\text{eV}$ ，理论上具备了从紫外光到可见光稳定发射的本领。但是很少有相关的文章报道介孔结构对纳米 $\text{ZnO}$ 粉末发光性能的影响。因此，本文中第二章将研究介孔 $\text{ZnS}$ 前驱体经氧化后制得 $\text{ZnO}$ 纳米晶电致发光材料直流电致发光特性。

## 1.4 电致发光的物理原理

电致发光(Electroluminescence)是一种直接将电能转化为光能的发光现象，是在直流或交流电场作用下，通过加载两电极的电压产生电场，被电场激发的电子碰击发光中心，而导致电子能级的跃迁、变化，导致复合发光的一种物理现象，又称场致发光。其实质是发光材料直接将电场能转换为光能。电致发光具有很多优越性，发光柔和；功耗低；寿命高、可连续使用可达1万小时以上；是一种冷光源，耗电少；结构简单，成本较低；颜色稳定；等。它可应用于夜间室内各种低亮度照明、夜间楼天发光指示牌、仪器和仪表表盘的显示照明及各类显示器。因此，具有广阔的市场前景。

### 1.4.1 电致发光的发展状况

电致发光的历史最早可以追溯到1923年。当时，Lossew在研究 $\text{SiC}$ 检波器时发现处在正向偏压状态下的 $\text{SiC}$ 有光发射现象<sup>[70]</sup>，这是由于在 $p-n$ 结上流过正向电流时载流子相复合而产生微弱的发光。以后人们又观察到其他二极管（如硅光二极管）同样有这种 $p-n$ 结的发光现象。但由于当时它们的发光效率实在是太低，故并没有引起人们的普遍注意。到1936年，法国巴黎大学的G·Destriau教授又

发现，悬浮在介质中的粉末状的用铜激活（即掺微量铜杂质）的硫化锌材料（即 ZnS: Cu），在交流电场作用下能发出可见光<sup>[71]</sup>。为了纪念 G·Destriau，人们将这种发光现象称为 Destriau 效应，通常所说的电致发光大多数指的是这一种。当时它的发光效率不高，又很难做成器件，因此也没有引起更多人的重视。

作为一种物理现象被发现以来，由于相应的硬件和技术尚不成熟，故工业化的生产和应用发展一直比较缓慢。直到 1974 年，美国人 McMaster 发明了 ITO（掺锡氧化锡，即  $\text{InSnO}_2$ ）导电玻璃后，电致发光（EL）的应用才向前迈进了一大步。人们开始把电致发光（EL）应用于显示领域，称之为电致发光显示器件（ELD）。英文名称为“Lumocen”，即分子中心发光的新型 ELD 器件。它是以 ZnS 为母体材料，稀土卤素化合物分子（ $\text{TbF}_3$ ）为发光中心，用蒸发技术制作而成。它的发光亮度比较高。同样是在 1974 年，日本 T·Inoguchi 等人研制出三层结构薄膜的新型 EL 器件，实现了 EL 器件的高亮度、高可靠性、长寿命。1987 年，美国柯达（Kodak）公司 C·W·Tang 等人采用超薄膜技术和新型空穴传输材料制成了低电压、高效率的有机 EL 器件。1990 年，英国剑桥大学的 J·H·Burroughes 等人发现导电高分子材料“聚对苯乙炔”具有良好的电致发光性能，并用共轭高分子制成了有机聚合物 EL 器件。随着现代科学技术的进步，同 EL 相关的新材料、新工艺、驱动器等方面得到了长足发展。将 PEL 等有机塑料薄膜经特殊处理加工成 ITO 导电薄膜，使之不仅具有导电玻璃的透光导电性，而且厚度薄，重量轻，可扭曲，从而实现柔软显示。韩国三星生产了一种透明导电物，是一种含铟化合物，由多羧酸和锡化合物作为固体组分，乙二醇和松油醇作为主要溶剂，以及乙醇、正丁基醇和乙基溶纤剂作为稀释剂，用在诸如玻璃和陶瓷的基体上，它具有较好的透光性、耐磨性和对基体的粘合性。在 1992 年，第一张柔软的有机电致发光器件（OELD）在美国柯达公司研制成功。

#### 1.4.2 电致发光的分类

电致发光材料是一种能将电场能直接转换为光辐射的材料。我们将电致发光材料按其物理性质及存在形式进行分类。一般分为以下几种，如图（1-4）所示<sup>[72-75]</sup>。



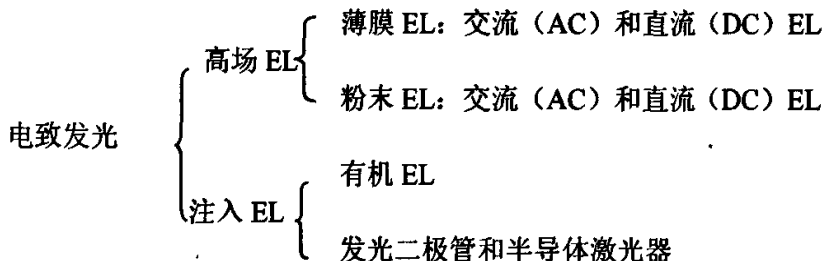


图 1-4 电致发光材料的分类

由上图所示可见，从物理本质分有两类电致发光：一类是注入式电致发光，又称发光二极管。它是靠注入载流子，引起正负载流子的复合而发光的，大多数发光二极管的发光属于这一类型，它的发光来源于电子-空穴对在 P-N 结附近的复合。注入式 EL 又分为有机 EL 和发光二极管，有机 EL 相对与无机 EL 而言，激发电压较低，易于实现大屏幕平板化。另一类则为高场电致发光，分为分散型电致发光和薄膜电致发光。它是通过高电场 (MV/cm 量级) 中加速的电子碰撞激发发光中心来实现发光的，当外加电场时，来自电极的电子进入发光材料的高场区，被加速并成为过热电子，它碰撞发光中心，使之被激发或离化，再通过一系列的能量输运过程，电子从激发态回到基态而发光。

本文所研究的 ZnO 的电致发光即是属于粉末型直流 (高场) 电致发光。

### 1.4.3 ZnO 的电致发光

#### 1.4.3.1 ZnO 材料的发光特性

发光物质亦称为荧光体或磷光体，它在将某种形式的能量转化为电磁辐射时，仅伴随极少量的热辐射。发光物质发出的电磁辐射通常在可见光区，不过也可以在其他光区，例如紫外光区或红外光区。

发光物质可以被多种形式的能量激发。阴极射线发光(cathodoluminescence)是由高能电子束激发；光致发光(photoluminescence)是由电磁辐射(通常为紫外光)激发；电致发光(electroluminescence)是由电场激发。

#### 1.4.3.2 ZnO 发光机理

实现 ZnO 基光电器件的关键是制备出优质的 p 型 ZnO 薄膜，由制备条件对 ZnO 薄膜发光特性的影响可知，ZnO 薄膜的发光特性归根结底与其结晶状况、化学配比以及本征缺陷密切相关，然而对于其具体的发光中心的解释尚未达成共识。以往人们认为 ZnO 薄膜的发光中心是薄膜中的 Li 或 Cu 等杂质形成的局域能级，

而根据目前的文献报道,未掺杂的 ZnO 同样具有发光特性,并且发光的谱线范围十分丰富,包括红、橙、黄、绿、蓝、紫、紫外等多种谱带。

### (1) 紫外光的发光机制

自室温下激光激发 ZnO 纳米微晶膜观测到紫外激光发射行为以来, ZnO 的紫外光的发射是人们关注的焦点。然而不同于蓝-绿光的是紫外光的发光机理得到了人们的共识,即:紫外发光归于带边激子的复合<sup>[79-82]</sup>,其发光强度取决于结晶质量,结晶质量好则发射紫外光的强度高。

### (2) 可见光的发光机制

对于 ZnO 可见光的发光机制,不同于紫外光的发光机理得到了人们的共识<sup>[74-80]</sup>。近年来,氧空位被认为是最有可能的可见光发射的复合中心。VanDijken 将由表面俘获的光生空穴与深层峪复合形成的不含多余电子的  $V_p$  假定为发光中心,通过研究紫外发射和可见光发射峰值能量的关系,认为可见光发射是电子从导带到带隙中深缺陷俘获的空穴的跃迁引起的,杂质或缺陷大量存在于 ZnO 纳米晶的表面,造成较强的可见光发射。L.Guo 等人发现聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl Pyrrolidone)包覆的 ZnO 纳米晶绿光发射被大大抑制,表明 PVP 钝化了颗粒表面,使得表面的杂质或缺陷态减少,载流子俘获途径减少。

#### (a) 绿光的发光机制

绿光发射峰在 510nm(2.43eV)附近,通常认为绿光发射是来自氧空位( $V_o$ )。Vanheusden 等<sup>[74-75]</sup>人进一步提出氧化锌的绿光发射是由于一价氧空位中电子( $Vo^{\bullet}$ )和价带中光生空穴的复合。近来,Zhang 等人根据第一原理进行了理论计算,其结果表明氧缺陷( $V_o$ )具有较低的热形成能,极易形成氧空位。氧空位俘获光生电子后与价带空穴复合。另外 Van Dijken 等人提出绿光发射是源于浅陷阱的电子和深陷阱的空穴复合。EPR 研究已经证实顺磁共振信号主要来自于带一个电子的氧空位。在体单晶中,这种氧空位缺陷被认为是处于导带边的下方大约 2eV。一般认为它们是可见光发射的复合中心,即绿光发射是源于导带电子和氧空位  $Vo^{\bullet}$  的复合。而刘益春等人提出了以下的绿色发光机制。

① 绿色发光源于纳米氧化锌材料的体内能级间的跃迁,复合中心或发光中心是  $Vo^{**}$  缺陷和  $[Vo^{\bullet}, \text{electron}]$  复合体或  $[Vo^{**}, \text{two elec-trons}]$  复合体。

② 光生空穴被表面态或缺陷( $O^2/O$ )俘获,如图 1-5(a)所示;表面俘获的光生空穴可以隧穿回纳米晶,如图 1-5(b)所示;与氧空位( $Vo^{\bullet}$ )的一个电子复合,产生  $Vo^{**}$  中心,也就是绿色发光的复合中心如图 1-5(c);另一种途径就是光生电子被表面态或缺陷所俘获,如图 1-5(d)所示;然后隧穿回晶体内部,如图 1-5(e)所示;与氧空位  $Vo^{\bullet}$  复合形成  $[Vo^{\bullet}, \text{electron}]$  复合体或  $[Vo^{**}, \text{two electrons}]$  复合体,  $[Vo^{\bullet}, \text{electron}]$

或 $[Vo^{**}, \text{two electrons}]$ 复合体同样是绿色发光的复合中心，其能级在  $Vo^*$  上，但是低于  $Vo$  能级，如图 1-5(f)所示。

③ 绿色发光被认为是浅能级俘获的电子和  $Vo^{**}$  中心的深能级俘获的空穴的复合，如图 1-5(c)所示。 $[Vo^*, \text{electron}]$ 或 $[Vo^{**}, \text{two electrons}]$ 复合体的深能级俘获的电子和价带上的空穴的复合也可能是发射绿光的一种主要复合途径，如图 1-5(f)所示。

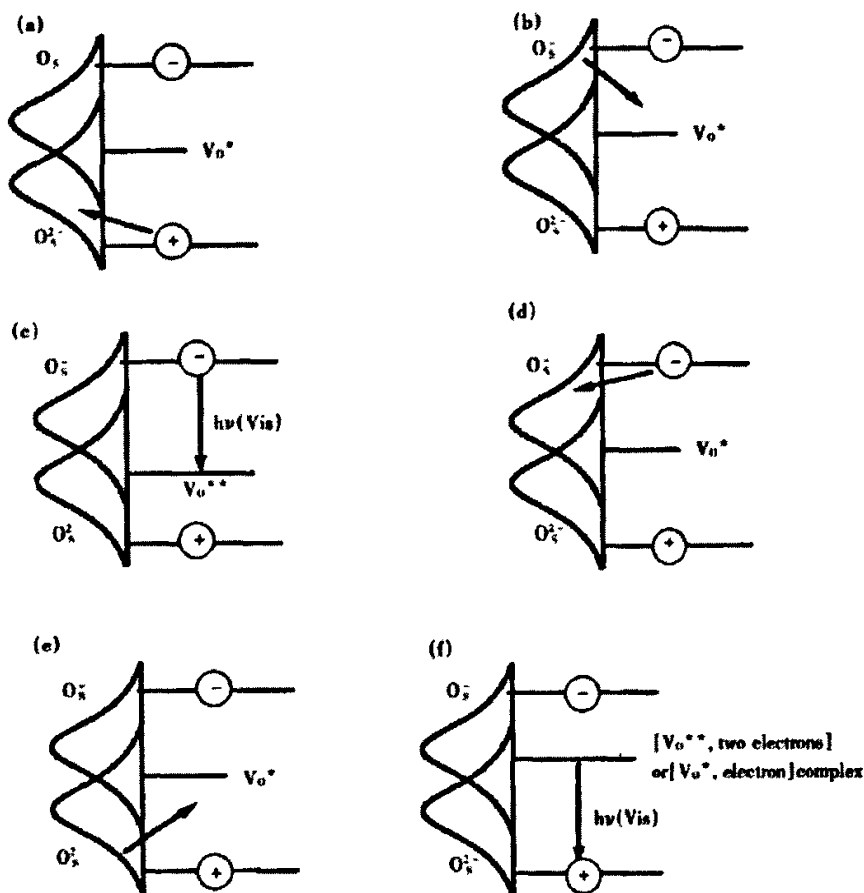


图 1-5 光生载流子在氧化锌纳米粒子界面的陷域，传递及与深中心的复合过程

此外最近几年有些人提出与上述解释相反的观点。所以究竟哪种点缺陷在 ZnO 薄膜的绿光发射中占据主导地位，值得人们进一步的探索。

#### (b) 红光、橙光、黄光和紫光发光机理

在研究 ZnO 薄膜发光的过程中人们发现 ZnO 还可发射红光、橙光、黄光和紫光。对于这些谱带的解释为：ZnO 受激励发出的红光和橙光与富氧的 ZnO 结构<sup>[82]</sup>、或与沉积过程中形成的自然缺陷<sup>[78]</sup>相关。黄光的发射与过剩的氧形成的氧填隙<sup>[83]</sup>、

或者与一种  $\text{ZnO}_2$  的配比结构<sup>[77]</sup>有关。紫光来自于晶界产生的辐射缺陷能级与价带之间的跃迁<sup>[75]</sup>。

#### 1.4.3.3 ZnO 电致发光研究进展

$\text{ZnO}$  作为一种性能超群的半导体材料,被认为是一种很有希望用于构造“新型短波长纳米激光器”的半导体发光材料<sup>[94]</sup>,并已经成为国际前沿领域的热点课题。

自1996年香港科学家首次报道了  $\text{ZnO}$  薄膜室温下的近紫外光泵浦受激光发射<sup>[84]</sup>以来,引起学术界的广泛关注,从此人们认识到了  $\text{ZnO}$  薄膜材料在制备短波长器件中的潜力,开始了对  $\text{ZnO}$  材料的研究。为此美国 *Science* 杂志专门发表了评论文章<sup>[85]</sup>,评论说“ $\text{ZnO}$  薄膜结构的紫外激光发射是一项十分重要而且有意义的工作,它为提高光盘存储密度从而缩短读出和写入激光波长开辟了新的方向”<sup>[86]</sup>。同年, D.C.Reynolds<sup>[87]</sup>等人采用波长为 325nm 的 He-Cd 激光器作为泵浦源,输出功率为 40mW,获得了  $\text{ZnO}$  微晶薄膜的紫外激光输出,于是  $\text{ZnO}$  这种材料引起了人们的广泛注意,并迅速成为半导体激光器件研究的国际新热点。1997年 YSegama 等人<sup>[88-89]</sup>报道了当激发光波波矢与  $\text{ZnO}$  纳米晶粒的  $c$  轴取向的夹角为 $45^\circ$ 时,产生  $\text{ZnO}$  激射所需的阈值最低,使得生长(002)择优取向的  $\text{ZnO}$  纳米晶体显得十分重要。溶胶-凝胶法制备  $\text{ZnO}$  薄膜的工艺优化及其发光性能研究要。2000年日本的 T. Sekiguchi 等<sup>[90]</sup>采用水热合成法生长出直径约为 10nm 的  $\text{ZnO}$  单晶。阴极射线发光光谱结果表明在  $\text{ZnO}$  晶体的棱柱面观察到了最强的紫外发射。T.Makino 等人<sup>[91]</sup>设计制备了  $\text{MgZnO}/\text{ZnO}$  量子阱结构并观察到了激子发射。2001年,美国军方研究实验室的 S. Liang 等<sup>[92]</sup>制作了以 R-平面蓝宝石为衬底和 MOCVD 方法生长的  $\text{ZnO}$  外延膜为基底的肖特基型紫外探测器。2003年,日本东北大学 Fukuda 教授领导的研究小组和俄罗斯的科学家分别公布了研制成功 2-3 英寸的  $\text{ZnO}$  导电衬底的消息,这为器件级 ii-vi 族异质结构材料生长和电注入短波长发光器件的研制打下了基础<sup>[93]</sup>。美国西北大学曹慧等人<sup>[94]</sup>在  $\text{ZnO}$  多晶粉末薄膜上观测到了室温下自形成谐振腔随机紫外激光, *Nature* 将此评述为激光技术的重要发展。2004年,日本的研究组在铝镁酸钪衬底上获得了氧化锌同质 pn 结的电致发光。据 2005 年 3 月 18 日日本产经新闻的报道,日本 Rohm 公司计划在 2007 年实现基于  $\text{ZnO}$  蓝色发光器件的产业化,性能和价格都比目前的 GaN 更具竞争力<sup>[42]</sup>。目前,  $\text{ZnO}$  材料的研究已经成为国际前沿课题中的热点。

目前,我国把  $\text{ZnO}$  单晶材料的研究作为十五期间重要的研究项目,2001年在海南召开的第一届  $\text{ZnO}$  全国会议标志着国内对  $\text{ZnO}$  晶体材料的重视<sup>[95]</sup>。山东大学在 1994 年用射频偏压溅射法制备出了具有快速紫外光响应的六角密排结构的  $\text{ZnO}$

薄膜<sup>[96]</sup>。浙江大学国家重点实验室于 19% 年用磁控溅射法首次制备出 ZnO 单晶薄膜<sup>[97]</sup>。中国科技大学的傅竹西等人<sup>[98]</sup>于 1997 年采用直流反应溅射法, 通过 ZnO 外延层衬底指尖生长 Zn 缓冲层, 在 Si 衬底上获得了 XRD 半高宽为 0.2 “的 c 轴取向的 ZnO 薄膜, 并在室温下观察到了 392nm 的紫外光发射。天津大学也与香港科技大学合作研究了 ZnO 紫外发射的时间响应<sup>[99]</sup>。浙江大学硅材料国家重点实验室的季振国等人采用溶胶-凝胶法旋转涂覆工艺在石英玻璃衬底上生长了 ZnO 薄膜, 获得了半高宽小于 0.29 “的 c 轴择优取向的 ZnO 薄膜<sup>[100]</sup>。在器件制备方面, 矫淑杰等<sup>[101]</sup>已经制备了低温的(80K) ZnO 同质结发光 LED。2003 年和 2004 年, 浙江大学叶志镇等分别制作出以单晶硅和 Al/Si (100)为衬底生长的 ZnO 薄膜光电导型和肖特基型 ZnO 基紫外探测器。2005 年, 电子科技大学的高晖等以 P-Si (111) 为衬底, 用水热法首次制得六棱微管 ZnO<sup>[102]</sup>。2006 年 1 月, 由中国科学院长春光机所、厦门大学共同承担的重点项目“氧化锌基单晶薄膜材料、物性及器件研究”, 在国内率先获得了 ZnO 同质结的电致发光, 并且在国际上首次实现了蓝宝石衬底生长的 ZnO 二极管室温电致发光, 为今后氧化锌蓝紫外发光和激光二极管的发展奠定了实验基础。此外, 项目组采用分子束方法, 通过优化生长工艺, 制备出了高质量氧化锌单晶薄膜, 并观测到了强的自由激子发光。在此基础上, 采用不同的气源, 通过原位调节反应粒子种类, 在蓝宝石衬底上成功制备出了氮掺杂的 p 型 ZnO 薄膜, 进而获得氧化锌同质 pn 结。最近, 硅酸盐研究所在 p 型 ZnO 薄膜及氧化锌 p-n 结研究中取得突破性进展。该所采用常压超声喷雾热解法、通过氮和铟共掺杂, 成功地制备出 p 型 ZnO 薄膜, 其电学性能远远超过国外目前报道的最好水平 (电阻率降低了 2 个数量级, 霍尔迁移率提高了 2-3 个数量级)。这些研究成果对于试制新型氧化锌短波长发光器件、深入研究 ZnO 薄膜晶体生长和掺杂机理、拓宽氧化锌薄膜应用领域等方面具有重要意义。目前在国内, ZnO 的研究也已经成为一个非常活跃的研究课题。

ZnO 的研究虽然取得了一些进展, 但是本征 ZnO 是一种 n 型半导体, 存在较多本征施主缺陷, 对受主掺杂产生高度自补偿作用, 并且受主杂质固溶度很低, 难以实现 p 型转变, 导致无法制得半导体器件的核心-ZnOp-n 结构, 从而极大地限制了 ZnO 基光电器件的开发应用。

## 1.5 本研究的目及工作安排

由于 ZnO 基半导体光电器件广阔的应用前景, 尤其是 ZnO 在半导体纳米激光器上的潜在应用, 纳米 ZnO 的电致发光性能研究已引起了越来越多人的关注。但是, 目前对于 ZnO 发光行为的研究多局限于 p 型掺杂 ZnO 薄膜的电光性研究, 而

对于无规排列的 ZnO 纳米粉体材料的电致发光性能研究报道不多。本论文的主要目的是研究纳米 ZnO 粉体材料的电光响应行为。

全文的工作安排如下：第一章，对纳米 ZnO 的特性、纳米 ZnO 材料的制备、电致发光原理以及国内外对于 ZnO 半导体材料的电致发光研究历史和现状进行了综述；第二章，通过正交实验对 sol-gel 法制备 ZnO 粉末的制备工艺及烧结条件进行了改进，对在不同模板剂和模板剂的用量下得到纳米 ZnO 样品的电致发光性能进行对比，研究其对样品发光性能的影响；第三章，通过改变烧结工艺，分别以 ODA 和 F-127 作为模板剂，期待发光特性的改变，从而对其发光机理进行研究。

## 第二章 纳米 ZnO 粉末模板法制备及绿色电致发光性能研究

### 2.1 引言

ZnO、CaN、ZnSe和ZnS等宽带隙半导体纳米材料，由于量子限域效应(quantumcon finementeffect)、尺寸效应(quantumsize effect)、表面效应(surface effect)，表现出优异的光学性质<sup>[103-105]</sup>。纳米晶半导体的发光性质不同于大块体材料，因为随着颗粒粒径的减小，带隙增加，导致光吸收谱和发射谱的频移，关于纳米尺寸半导体材料的光学性质的研究已成为活跃的研究领域。作为候选材料的ZnO为纤锌矿六方结构的直接带隙宽禁带II-IV族半导体材料，室温下禁带宽度为3.37eV，激子结合能为60meV<sup>[106-111]</sup>，受激发射阈值低，具有比ZnSe(22meV)，ZnS(40meV)大的激子束缚能(60meV)，生长温度低，化学稳定性高，是一种适合室温或更高温度的可见和紫外发射材料，成为继GaN之后宽禁带半导体领域的又一研究热点<sup>[112-113]</sup>。

介孔材料的孔径大小在2~50nm之间<sup>[114-115]</sup>，其特殊的纳米结构和界面效应导致了与体相材料显著不同的物理、化学性质。近年来，随着人们对ZnO发光的深入研究，逐步发现了ZnO多种不同的发光机制，但很少有研究涉及介孔结构对氧化锌发光性能的影响。事实上，介孔结构特殊的纳米效应可能有利于实现对于半导体发光性能和发光效率的调节，进而实现介观和纳米光电器件的组装和应用。

本课题组在前期的工作中分别报道通过在sol-gel法<sup>[117]</sup>和ZnS<sup>[118]</sup>前驱体法中以表面活性剂为模板制备了ZnO纳米介孔材料，并对所得材料进行了电致发光性能研究，发现所得纳米介孔材料与分别用这两种方法制备的纯ZnO纳米材料相比，发光强度有非常显著的提高；且不同模板剂使材料发光强度提高的程度差异很大。

因此：

(1) 前文已指出 ZnO 材料发光特性与材料的制备工艺密切相关，因此本部分通过正交实验对 sol-gel 法制备 ZnO 粉末的制备工艺进行改进，并讨论对发光结果产生的影响。

(2) ZnO 前驱体需要进行烧结工艺后才能得到有很好的电致发光性能的纳米 ZnO 粉末，研究烧结温度及烧结时间对 ZnO 粉末的电致发光结果的影响。

(3) 除了表面活性剂类型外，模板剂的类型及用量是否也会影响 ZnO 纳米晶的发光性质呢？

本文将针对以上几个问题进行研究说明。

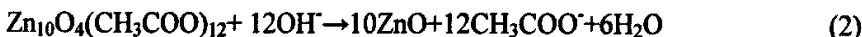
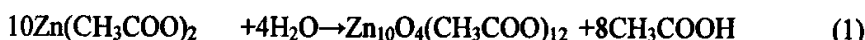
## 2.2 实验

### 2.2.1 试剂

乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Zinc acetate, Mn=219.5), AR, 天津市化学试剂六厂; 氢氧化锂( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Lithium hydroxide monohydrate, Mn=41.96), AR, 天津市巴斯夫化工有限公司; 十八胺(Octadecylamine, Mn=269.51), CR, 常州市新华活性材料研究所; 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ethanol, Mn=46), AR, 天津市化学试剂六厂; Pluronic F-127 (n=106, p=69, q=106; Mn=11500)由 Aldrich 公司生产。

### 2.2.2 实验原理

用溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法) 制备氧化锌纳米微粒大致可分为如下四个步骤: 反应前驱体的制备、前驱体水解、颗粒陈化生长及颗粒纯化<sup>[119]</sup>。乙酸锌在醇介质中首先预水解生成前体  $\text{Zn}_{10}\text{O}_4(\text{CH}_3\text{COO})_{12}$ ; 加入 LiOH 后, 前体发生进一步的水解反应, 生成氧化锌颗粒。反应过程概述如下:



文中实验条件下, 氢氧化锂与乙酸锌的摩尔比为 1.4: 1。Spanhel 的研究表明, 这一条件可生成稳定的氧化锌溶胶<sup>[120]</sup>。但这个比值对于氢氧化锂是略为欠量的。因此, 在该条件下, 还有另一反应发生, 生成碱式乙酸锌:



金属氧化物具有较复杂的相图, 当颗粒尺寸减小到纳米尺度, 为克服体系极大的表面能, 颗粒表面往往重构, 采取具有更小表面能的结构。按照成核理论, 异相成核速率大大高于均相成核, 其它物相, 如碱式乙酸锌相将优先在氧化锌颗粒表面产生。即使有其它物相颗粒存在, 亦将在纯化过程中基本除去。因为沉淀过程中较大粒径颗粒沉淀出来, 而较小粒径颗粒和乙酸锂等副产物继续留在液相中。此外, 反应物的浓度反应原料  $\text{Zn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{H}_2\text{O}$  为 1:2 (mol), 这恰好与  $\text{Zn}^{2+}$  进行水解反应时的化学计量系数相同。理论上这部分水即可满足  $\text{Zn}^{2+}$  水解时水的用量, D.J.认为, 质点的生长速度与介质的粘度有关系, 它控制着物质扩散到质点表面的速度。溶剂乙醇的加入, 提高了溶液的粘度, 使结晶生长速度放慢, 而有充分的时间生成较多的晶核, 结果得到特别多细小的质点; 同时乙醇还可以缩短成胶时间, 提高胶体稳定性。另外, 虽然反应过程中有大量副产物乙酸锂生



成，但通过对所得溶胶进行纯化处理，就保证了得到的 ZnO 粉体中不含其他杂质质量成分。

## 2.2.3 制备过程

### 2.2.3.1 纯纳米 ZnO 粉体的制备

纯 ZnO 纳米粉体在乙醇体系中由 sol-gel 法获得<sup>[121-122]</sup>，再经过后处理，具体制备过程如下：

先将 3.296g  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (15mmol) 溶于 100mL 沸乙醇中，快速冷却至 0℃；在室温、快速搅拌条件下，将 80mL  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (0.881g) 乙醇溶液滴加到上述溶液中；继续搅拌反应 4-6h；将所得淡蓝色溶胶置于真空干燥箱中在 60℃ 下干燥，得透明的 ZnO 凝胶；最后在马弗炉中在 100℃/h 升温至一定温度，保温，便得到纯 ZnO 纳米晶体粉末。

### 2.2.3.2 纳米 ZnO 粉末的模板法制备

经模板剂 ODA、F-127 和 P-123 处理的样品。其制备过程与纯 ZnO 样品的制备类似，只是在加入  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液前需分别加入一定量的 ODA、F-127 和 P-123 的乙醇溶液。

## 2.2.4 材料电致发光性能测试

如图 2-1 所示，器件以金属铝为负极，ITO 导电玻璃为正极，以 ZnO 粉末为发光层(厚度 0.3 mm，直径 5mm) 组装成粉末直流驱动的电致发光器件。当接通外加直流电源，且电压达到一定值时，粉末便会受激发光；测量时，光探测头垂直距离样品 2 mm。所用高压直流电源自制。所有测试都在室温下进行，同时由光谱仪将该光信号传输至计算机。

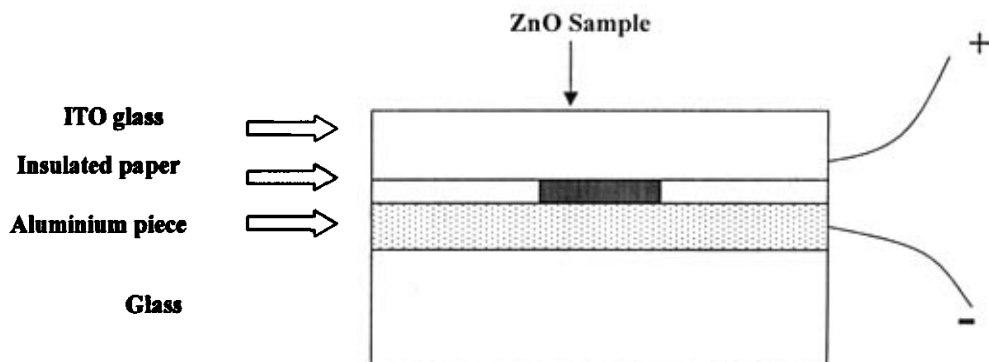


图2-1 直流驱动的ZnO粉末电致发光器件

## 2.2.5 正交实验法制备 ZnO 纳米粉体的参数设计

### 2.2.5.1 选取因素及相应水平

从制备 ZnO 纳米粉体的整个实验过程中,我们发现模板剂用量、LiOH 的滴加速度、反应时间以及煅烧时间、沉降时间、煅烧温度及退火温度等都对实验结果起着相当重要的影响。本实验的目的就是在大量实验的基础上,利用正交设计的思想,综合考虑上述因素在给定  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的用量下来筛选制备具有高度发光强度 ZnO 纳米粉的最佳实验方案。

表2-1 各因素水平表

因素 水平	模板剂用量 (mmol) (ODA / F-127)	反应时间 (h)	沉降时间 (h)	煅烧温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	煅烧时间 (h)
1	0.25 / 0.075	2	6	500	4
2	0.516 / 0.150	3	12	550	6
3	0.75 / 0.225	4	24	600	8
4	1.00 / 0.300	6	48	800	10

### 2.2.5.2 确定正交实验表

本实验考虑五个因素、四个水平,因此我们选用正交表 $L_{16}(4^5)$ 。本文设计的正交实验如表2-2所示。

表2-2 不同模板剂在不同反应条件的正交实验表

样品	模板剂用量 (mmol) (ODA / F-127)	反应时间 (h)	沉降时间 (h)	煅烧温度 (°C)	煅烧时间 (h)
A1	0.25 / 0.075	2	6	500	4
A2	0.25 / 0.075	3	12	550	6
A3	0.25 / 0.075	4	24	600	8
A4	0.25 / 0.075	6	48	800	10
B1	0.516 / 0.150	2	12	600	10
B2	0.516 / 0.150	3	6	800	8
B3	0.516 / 0.150	4	48	500	6
B4	0.516 / 0.150	6	24	550	4
C1	0.75 / 0.225	2	24	800	6
C2	0.75 / 0.225	3	48	600	4
C3	0.75 / 0.225	4	6	550	10
C4	0.75 / 0.225	6	12	500	8
D1	1.00 / 0.300	2	48	550	8
D2	1.00 / 0.300	3	24	500	10
D3	1.00 / 0.300	4	12	800	4
D4	1.00 / 0.300	6	6	600	6

## 2.2.6 材料的表征

热失重分析 (DTA-TG) 通过美国TA公司2950型Hi-Res TGA; 红外谱图由德国Bruker公司EQUINOX55型红外光谱分析仪, 经KBr压片法测得; 采用日本电子公司的JEM-2010型透射电子显微镜对样品进行TEM分析; XRD分析在日本理学Rigaku D/MAX-III C自动X射线衍射仪上进行, 所用波长为Cu靶 $K_{\alpha}$ 线( $\lambda=1.54056$  nm), 管压35kV, 管流40mA, 扫描速度为2/min, 衍射束石墨晶体单色器, 狭缝DS ( $1^{\circ}$ ), RS (0.3 mm), SS ( $1^{\circ}$ ); 晶粒大小根据Scherr公式:  $L=k\lambda/(\beta\cos\theta)$  计算得出, 其中 $L$ 是晶粒尺寸,  $K$ 是Scherr常数取0.89,  $\lambda$ 是波长,  $\beta$ 是半峰全宽(弧度),  $\theta$ 是半衍射角; 比表面和孔径大小是由NOVA-2000e比表面积和孔径分析仪测得, 吸附质为氮气, 吸附温度为液氮温度77K, 比表面积用BET (Brunauer-Emmett-Teller) 方法计算, 孔径分布采用BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 方法计算; 电致发光谱图由美国海洋光学公司 (Ocean Optics, Inc.) USB2000型光谱仪测得, 样品的光谱测量均在室温下进行。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 分析表征结果

由溶胶-凝胶过程中得到的 ZnO 凝胶,经 60 °C 真空干燥后进行 DTA-TG 分析,其结果如图 2-2 所示。在图 2-2 中 DTA 曲线中 111.36 °C 处有一较大放热峰,为胶体中吸附水和乙醇的挥发;在 313.11 °C 和 383.65 °C 出现两个放热峰,这是有机物以及有机原子团被烧失产生的放热;在 442.38 °C 处出现一个放热峰,为前驱物的分解;在 736.5 °C 和 797.53 °C 两处放热峰,经计算可知该部分损失是由碳酸锂分解所造成(而碳酸锂的存在并不影响 ZnO 的发光<sup>[123]</sup>)。在 250 °C 左右没有出现吸热峰,说明凝胶中不存在  $Zn(Ac)_2$  和  $LiAc$ ,且曲线中 493.09 °C 到 653.77 °C 左右和 824.68 °C 以后没有出现重量损失,相应 TG 和 DTA 曲线趋于平缓,此时 ZnO 晶体已经完全形成,由此可以确定前驱物的煅烧温度为 500~800 °C

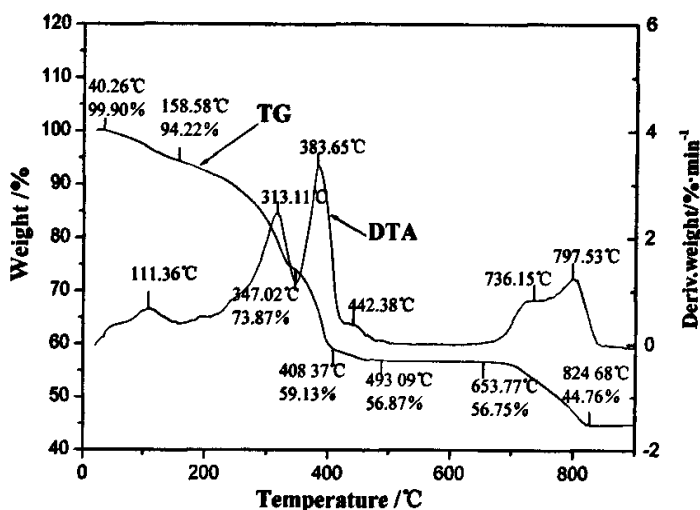


图 2-2 前驱体的热失重分析

由图 2-3 左中可看出,前驱体 ZnO 颗粒的平均尺寸为 10nm;且由图 2-3 右中可知煅烧后得到 ZnO 晶体颗粒的尺寸为 100nm。

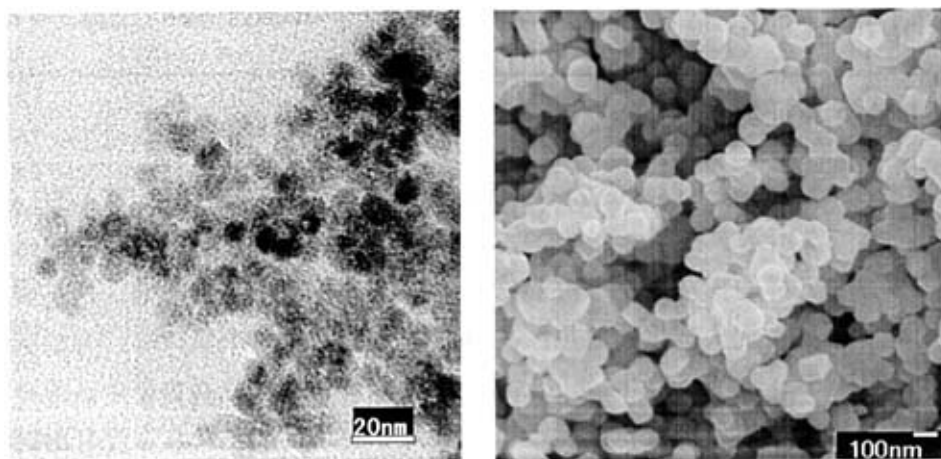


图 2-3 左为经溶剂抽提去除模板剂后得到的多孔样品的 TEM 照片；右是以 ODA 为模板煅烧后样品的 SEM 照片

图 2-4 为经 F-127 处理的样品在制备各阶段的 FTIR 图。图中，曲线 I、II 和 III 分别为模板去除前、溶剂抽提去除模板后及经高温煅烧得到 ZnO 晶体粉末三个阶段的 FTIR 曲线。曲线 I 中  $3000\sim 2850\text{cm}^{-1}$  处 C-H、 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$  处 C-O 键和  $3650\sim 3600\text{cm}^{-1}$  处 O-H 强的振动吸收峰，说明该阶段模板剂 F-127 的含量很高。在曲线 II 中这些峰的强度明显减弱，说明经溶剂抽提后，模板剂 F-127 的含量明显减小，但仍有部分残余；但是经高温煅烧后，曲线 III 中已几乎看不到有机物的上述吸收峰，说明在炉中  $600^\circ\text{C}$  下煅烧 5 小时有机物已基本去除。

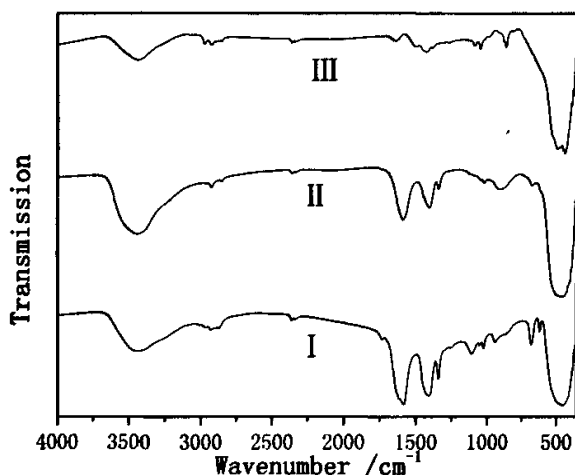


图 2-4 样品制备各阶段的 FTIR 图谱。

阶段 I，即模板去除前，样品主要为 ZnO 和有机模板的混合物。阶段 II，经溶剂抽提后，样品的主要成分为 ZnO，同时还含有少量的有机模板，说明溶剂抽

提时,模板未完全除去,与 $N_2$ 吸附试验的结果一致;同时,这部分剩余的模板分子可通过在纳米颗粒间形成的薄层、连接和加固整个介孔结构的框架,从而可起到支撑孔结构、抑制孔塌缩的作用<sup>[20]</sup>。阶段III,通过高温煅烧,得到了纯的无机物 ZnO 晶体。

图 2-5 为 600℃退火 5h 的纯 ZnO 粉末和分别经 ODA、P123 和 F-127 处理的 ZnO 晶体的 X 射线粉末衍射图谱。由图可见,纯 ZnO 及经 ODA、P123 与 F-127 分别改性后得到的多孔 ZnO 粉末四个样品的衍射峰的位置相同,物相分析结果表明,样品中晶相的成分及含量均相同,主要为 ZnO 六方晶体(占总量的 89%);同时,也含有少量的杂质  $Li_2CO_3$  结晶相(约占总量的 11%)。另外,从四个样品尖锐的衍射峰可看出,纯粉末和经模板剂处理后的粉末的结晶程度都很高;但从样品 a 到 d,衍射峰的强度又出现明显差异,依次呈增加趋势,这说明经相同热处理后,由 F-127 处理的 ZnO 粉末的结晶度最高,其次是 P123 和 ODA 处理的样品,结晶度最低的是纯 ZnO 粉末。根据 Scherr 公式计算出样品 a、b、c 和 d 的晶粒尺寸分别为 3.6nm、6.0nm、4.5nm 和 6.0nm。

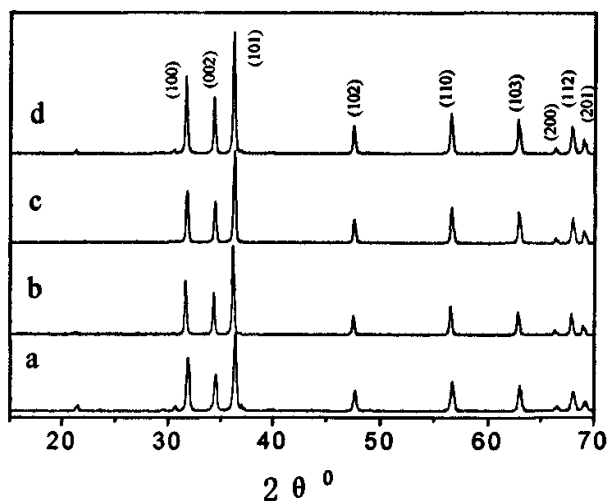


图 2-5 粉末样品的 XRD 图。(a)为纯 ZnO 粉末;(b)、(c)和(d)分别为经 ODA、P123 和 F-127 处理的 ZnO 粉末样品

图 2-6(a)为经溶剂抽提相同时间后所得的二种介孔前驱体在 77K 下的  $N_2$  吸附-脱附等温曲线, I 和 II 分别为 ODA(样品 b)、和 F-127 (样品 d)处理的介孔 ZnO 前驱体的等温曲线。从图中可以看到,二种材料的等温线都表现为典型的 Langmuir IV 形曲线。对于这二条等温曲线,当  $N_2$  分压  $P/P_0 < 0.45$  时,吸附量均随  $P/P_0$  的升高而缓慢增加,此时  $N_2$  分子以单层或多层吸附在孔的内表面;当  $P/P_0 = 0.50 \sim 0.95$  时,均有一明显的滞后环(hysteresis loop),这是由于  $N_2$  在孔道中的毛细凝结作用所致,说明

吸附和脱附不可逆过程十分显著。根据Brunauer-Emmett-Teller (BET)分析,可以得出二个介孔样品的比表面积分别为 $100.78$ 和 $103.57 \text{ m}^2/\text{g}$ 。实验中还测量了未脱去模板时材料的BET表面积,为 $17 \text{ m}^2/\text{g}$ 。比表面积上的显著差异可以解释为前驱体材料中的有机模板剂被脱去后得到了ZnO的介孔结构,使样品具有了介孔结构的特征之一即具有较大的比表面积。

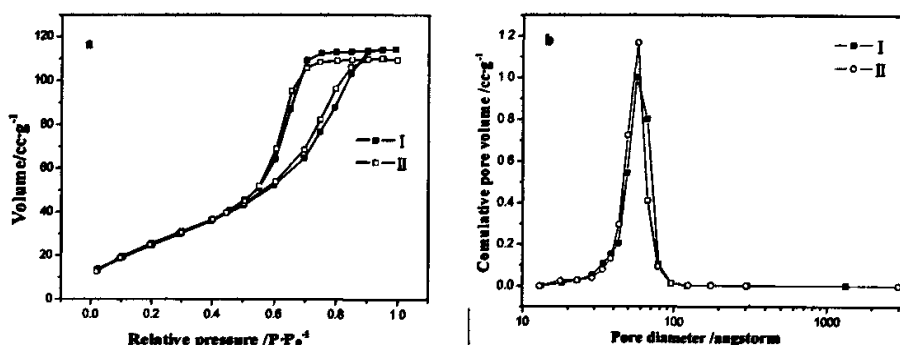


图 2-6 (a)  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温曲线; (b) 孔径分布曲线

图 2-6 (b) 为根据 Barrett-Joyner-Helenda (BJH) 法获得的两种介孔材料的 BJH 孔径分布曲线。I 代表模板剂 ODA 处理所得的介孔材料样品, II 为 F-127 为模板剂所获样品的孔径分布曲线。由图中看出, 两种材料的孔径分布峰的范围都较窄, 孔径的平均尺寸分别为  $5.64 \text{ nm}$  和  $5.70 \text{ nm}$ 。根据 IUPAC 关于孔径尺寸为  $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$  的多孔材料是介孔材料的定义可得出, 通过向 sol-gel 法制备 ZnO 的过程中引入模板剂 ODA 和 F-127, 然后在反应完毕通过溶剂抽提除去模板后, 确能得到介孔 ZnO 无定形颗粒。

由上述结果可看出, 两个样品中, I 样品的孔径较小, 这是由于 I 样品的模板 ODA 的分子最小, 导致形成的孔的尺寸也较小; 而用嵌段共聚物获得到样品孔径较大。

### 2.3.2 影响因素分析

结合表 2-2 正交设计实验方案、EL 测试结果, 考虑实验过程中的不同水平的五个因素模板剂用量、反应时间、沉降时间、煅烧温度、煅烧时间, 作出如下分析:

#### 2.3.2.1 ODA 在不同用量下得到的样品的 EL 测试结果

图 2-7、图 2-8、图 2-9 和图 2-10 分别为 ODA 在用量  $0.25 \text{ mmol}$ 、 $0.516 \text{ mmol}$ 、 $0.75 \text{ mmol}$  和  $1.36 \text{ mmol}$  时所得 ZnO 样品的 EL 光谱图。

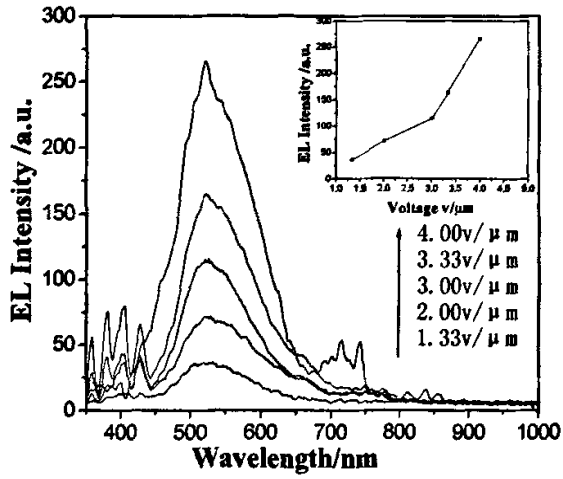


图 2-7 ODA 用量 0.25mmol 时, ZnO 粉末在不同电压下的 EL 光谱图

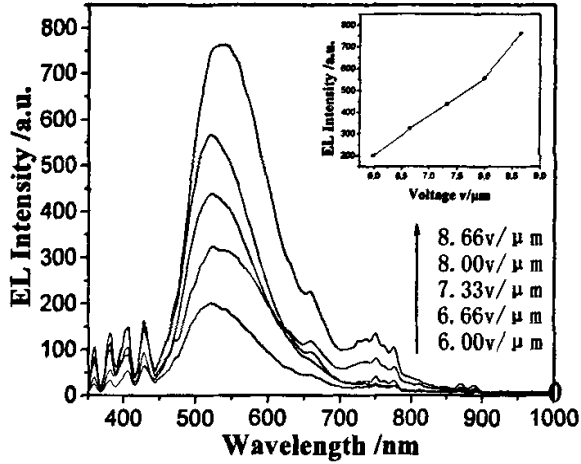


图 2-8 ODA 用量为 0.516mmol 时, ZnO 粉末在不同电压下的 EL 光谱图

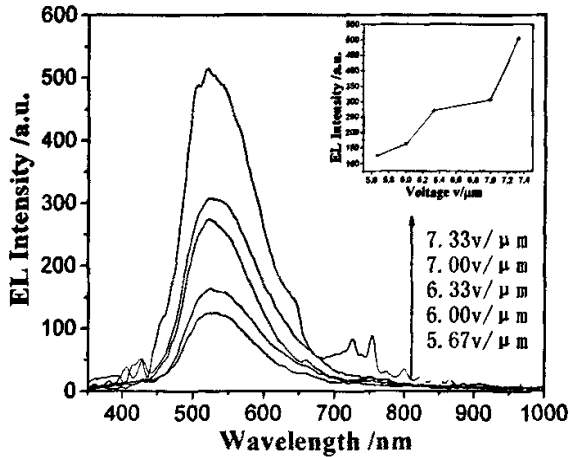


图 2-9 ODA 为 0.75mmol 时, 所得 ZnO 粉末在不同电压下的 EL 光谱图



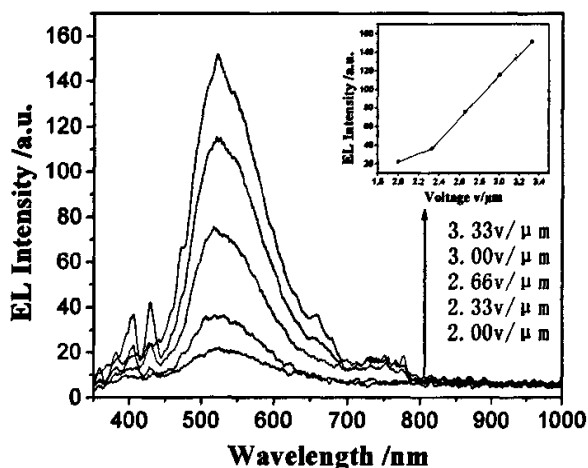


图 2-10 ODA 用量为 1mmol ZnO 粉末的 EL 光谱图

图 2-11 为在 ODA 的不同用量下, 所得各 ZnO 粉末样品具有最大发光峰值的发光谱线的叠加图。由图可见, 尽管各样品中, 模板剂 ODA 的用量不同, 但是样品发光峰的位置并没有发生改变; 所不同的是, 各样品的最大发光强度出现了很大差异。图 2-11 (a) 为 ODA 不同用量下, 各 ZnO 样品发光峰值、与 ODA 用量的关系图。由图(a)可见, 经 ODA 处理的 ZnO 粉末的发光强度并不会随 ODA 的用量增加而一直线性增强, 而是有一最大值。即, 当 ODA 用量 0.516mmol 时, 样品的发光强度达到最大。因此, 模板剂 ODA 的引入确能提高 ZnO 的发光强度, 且其影响程度的大小随 ODA 用量的变化而变化。当 ODA 用量为 0.516mmol 时, 粉末的发光峰值达到最大, 为 764a.u., 较纯 ZnO 样品(271a.u.)提高了 2.8 倍; 发光能量提高了 2.6 倍。

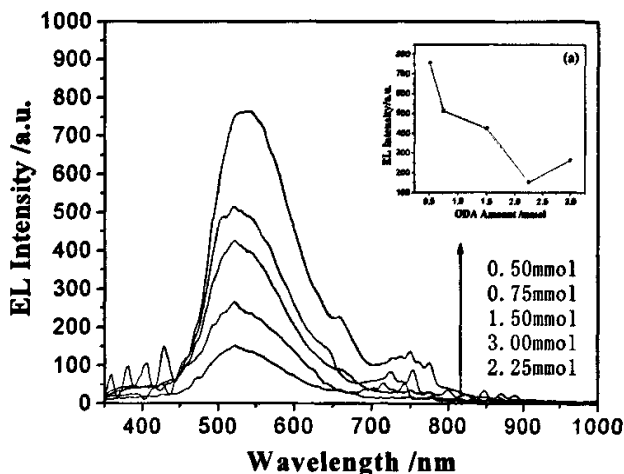


图 2-11 ODA 不同用量下所得各 ZnO 粉末的最大发光强度的光谱叠加图。(a)为最大发光强度随 ODA 用量的变化关系

## 2.3.2.2 模板剂 F-127 的作用及其用量的影响

本部分分别对 F-127 的用量为 0.015mmol、0.15mmol、0.225 mmol 和 0.3mmol 时所得的 ZnO 晶体粉末进行了电致发光性能研究。图 2-12、图 2-13、图 2-14 和图 2-15 分别是 F-127 在用量为 0.015mmol、0.15mmol、0.225 mmol 和 0.3mmol 时所得 ZnO 粉末的电致发光图谱。

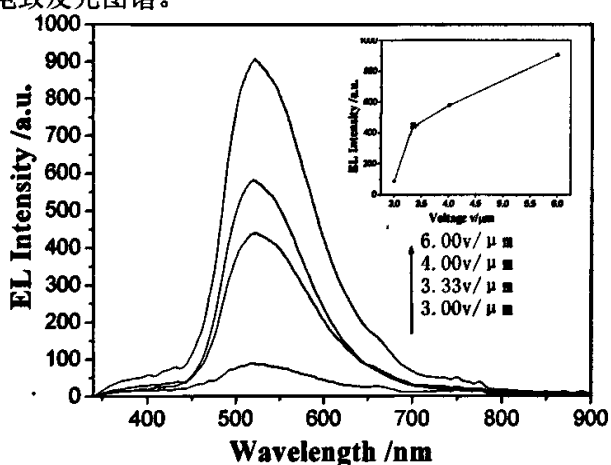


图 2-12 F-127 用量为 0.015mmol 时, ZnO 粉末的 EL 光谱图及发光峰值随外加电压的变化关系

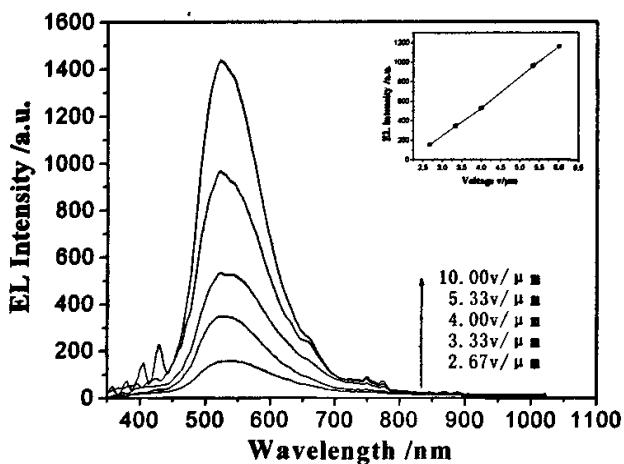


图 2-13 F-127 用量为 0.15mmol 时, ZnO 粉末的 EL 光谱图及发光峰值随外加电压的变化关系

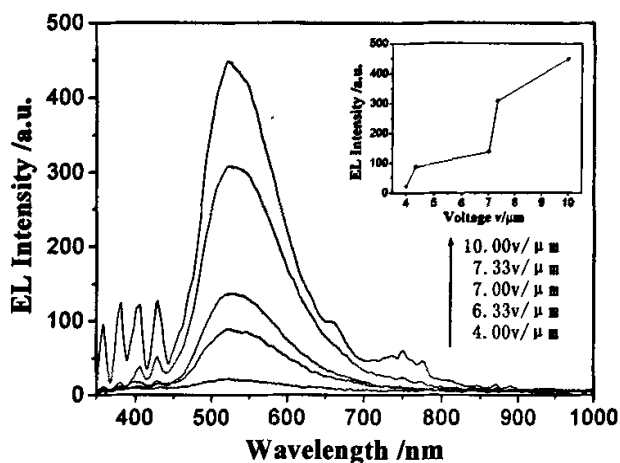


图 2-14 F-127 用量为 0.225mmol 时, ZnO 粉末的 EL 光谱图及发光峰值随外加电压的变化关系

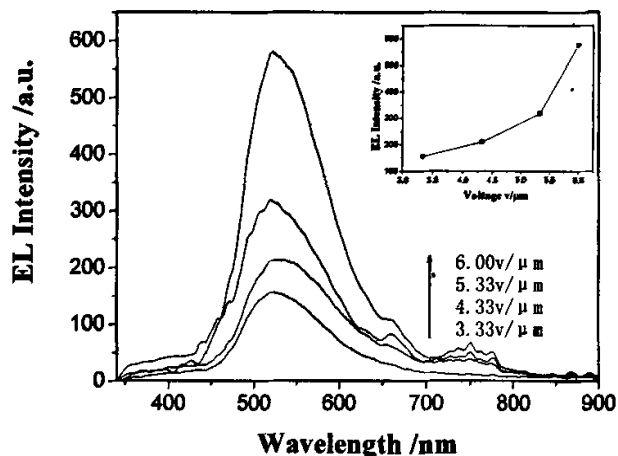


图 2-15 F-127 用量为 0.3mmol 时, ZnO 粉末的 EL 光谱图及发光峰值随外加电压的变化关系

可见,在上述四个用量下,所得各样品在不同电压下的 EL 光谱图都出现了很好的叠加效果,随外加电压增大,粉末的发光强度呈明显的上升趋势;且均在电压为  $6\text{v}/\mu\text{m}$  以上时,发光强度达到最大。

图 2-16 是 F-127 在上述四个用量下,所得各 ZnO 样品的具有最大发光强度的光谱曲线的叠加图。图 2-16(a)分别为 ZnO 样品发光峰值、发光主峰(450~700nm)的能量与 F-127 用量的关系图。由图(a)中可看出,与 ODA 一样,发光强度与模板剂 F-127 的用量之间同样不是线性关系,而是当 F-127 为 0.15mmol 时发光峰值和能量达到最大,较纯 ZnO 粉末(峰值 271a.u.; 能量 36904.2)分别提高了 5.6 倍和 5.8 倍。

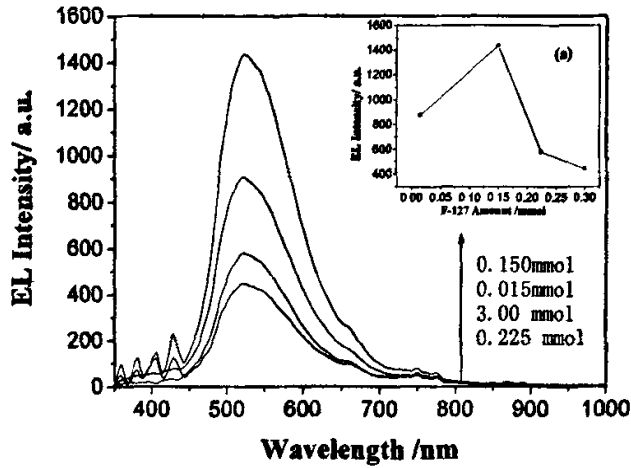


图 2-16 F-127 不同用量下, 具有最大发光强度的 EL 谱线叠加图, 其中(a)为最大发光强度随 F-127 用量的变化关系;

### 2.3.3 制备工艺对发光结果的影响

#### 2.3.3.1 LiOH·H<sub>2</sub>O 的乙醇溶液滴加速度对发光结果的影响

在原工艺中 LiOH 的乙醇溶液的加入方式是快速滴加(20min 完成), 所得混合体系会随着碱液的加入而由混浊→透明→混浊溶液。本文中控制 LiOH 的乙醇溶液的滴加速度(2-3h 完成), 随碱液的加入, 混合体系由浑浊→澄清→浑浊→蓝色透明溶胶态 (如图 2-17)。

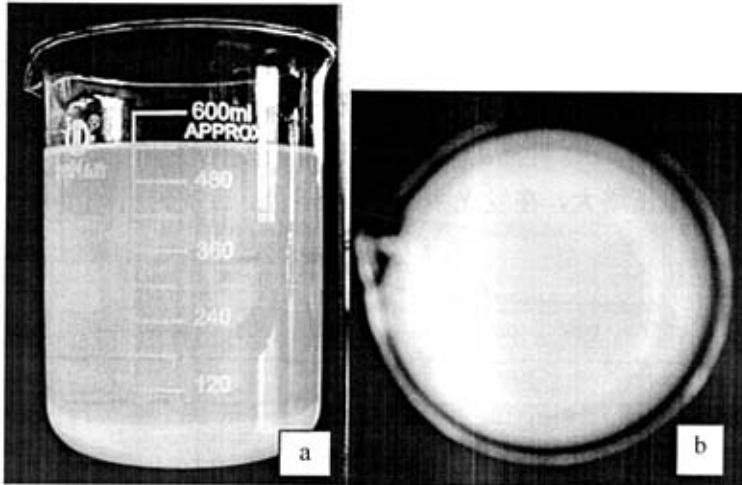


图 2-17 改进实验后制备的溶胶的(a)侧面图(b)俯视图

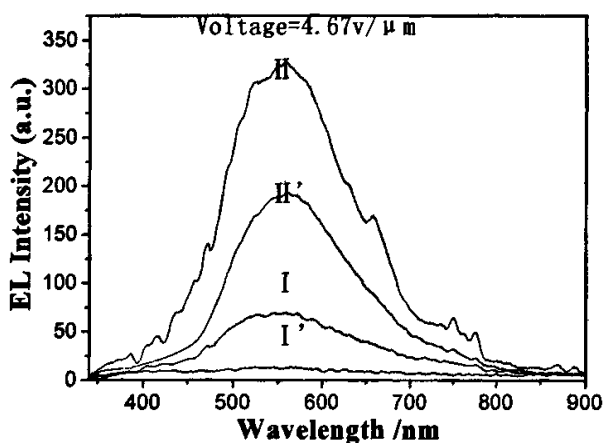


图 2-18 LiOH 乙醇溶液不同滴加速度下得到的纯 ZnO(改进前 I'; 改进后 I)和多孔 ZnO(改进前 II'; 改进后 II) 在相同外压下的 EL 光谱图

图 2-18 是改变碱液滴加速度前后, 得到的 ZnO 粉末样品和 ODA 处理的样品的电致发光图谱。由图可见, 控制碱液的滴加速度后, 不论是纯 ZnO 粉末还是 ODA 作用的多孔 ZnO 粉末的发光峰的位置并未因体系的混合速度快慢、或表面活性剂的加入而发生红移或蓝移, 仍为~550nm 的绿光, 但是发射峰的强度却因此得到了非常显著的提高。控制滴加速度后, 纯粉末样品 I 的发射峰强度较样品 I' 提高了 4.68 倍; 多孔粉末 II 较 II' 提高了 0.71 倍; 此外, 通过计算发现, 在发光主峰 450~700nm 范围内, 改进工艺后发射峰的能量分别增加了 3.7 和 0.786 倍。

### 2.3.3.2 不同凝胶方法对发光结果的影响

前文的研究中, 凝胶的沉淀方式是向体系中加入沉淀剂正己烷后, 静置沉淀<sup>[12]</sup>。图 2-19 为 ODA 用量为  $1/30M_{Zn^{2+}}$  (0.5mmol) 时, 控制碱液的滴加速度后但采用原沉淀方法所得的 ZnO 样品的 EL 发光谱图及发光峰值随外加电压的变化关系。可见, 随外加电压增大, 在发光中心~550nm 处, 发光峰的强度出现了很好的渐变增加趋势。

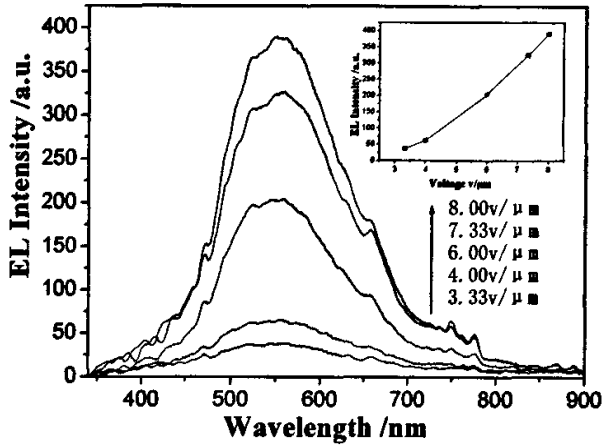


图 2-19 ODA 0.5mmol 时, 样品在不同电压下的 EL 谱图及峰值强度随外加电压的变化关系

现对凝胶沉淀方法进行改进, 采用真空  $70^{\circ}\text{C}$  加热法沉淀。图 2-20 为控制碱液的滴加速度后、两种凝胶方法下得到的纯 ZnO 和经 ODA 处理的多孔 ZnO 样品的 EL 光谱图。由图可见, 两种沉淀方法得到的样品的发光峰的位置具有明显差异。现工艺下, 所得的纯样品 I 和多孔样品 II 的发光峰位置不再为原先(纯 ZnO 样品 I' 和多孔 ZnO 样品 II')的  $\sim 550\text{nm}$ , 而是较原样品发生了明显的蓝移, 为  $\sim 520\text{nm}$ 。而且, 分别对两组纯 ZnO 样品(I 和 I')、多孔样品(II 和 II')进行比较可看出, 将沉淀工艺改进后, 样品的发光强度也得到了增大。

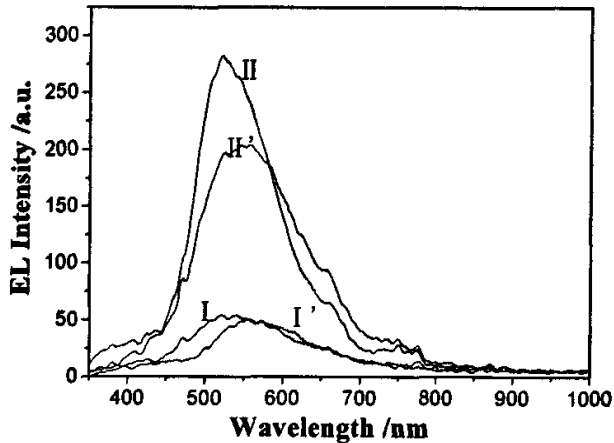


图 2-20 两种沉淀法得到的纯 ZnO 和多孔 ZnO (ODA) 的 EL 图谱。(外加电压: 纯 ZnO— $5.33\text{v}/\mu\text{m}$ ; 多孔 ZnO— $6\text{v}/\mu\text{m}$ )

因此, 在制备工艺改进后, 控制  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  乙醇溶液的滴加速度可使样品的发光强度得到大幅度提高, 但发光峰的位置不会发生偏移; 改用真空加热是凝胶沉淀的方法则主要是使发光峰的位置发生蓝移, 由原来的  $550\text{nm}$  移至  $520\text{nm}$ , 但

仍明显发出绿光；同时，改进沉淀工艺还能使样品的发光强度有一定程度的提高。因此，在随后的研究中，均采用将控制碱液的滴加速度和真空加热沉淀工艺相结合的方法，研究不同模板剂对 ZnO 粉末发光性能的影响。

### 2.3.3.3 烧结条件对纳米 ZnO 粉体发光强度的影响

#### (1) 烧结温度对纳米 ZnO 粉体发光强度的影响

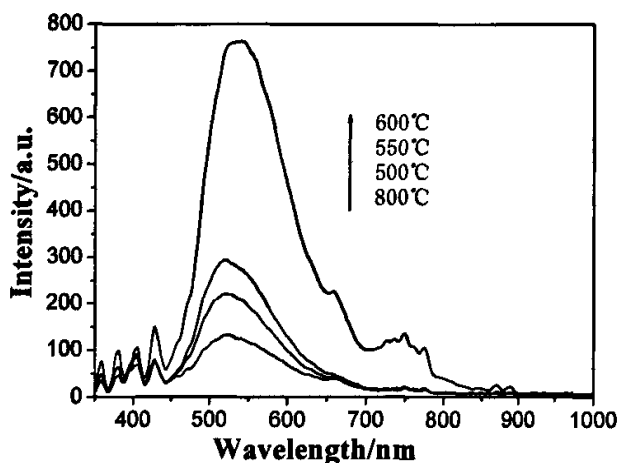


图 2-21 不同的烧结温度对粉体 ZnO 发光强度的影响

如图 2-21 所示煅烧温度是影响产物性能的重要因素之一。煅烧温度过高会使 ZnO 粒径增大使发光效率减弱；煅烧温度过低，反应不完全，有机物不能完全被烧除，粉体色泽发灰，发光效率减弱。经过反复实验可知粉末在 600°C 恒温煅烧为最佳烧结温度。随烧结温度提高，在马弗炉中退火因为缺氧而导致 ZnO 中氧空位浓度的增强，由 ZnO 中氧空位缺陷所引起的绿光辐射显著增强，因而纳米晶 ZnO 绿光可见发射与氧空位引起的深能级缺陷有关<sup>[20-23]</sup>，来自与氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合，且 ZnO 具有生长温度低，化学稳定性高的特点。

#### (2) 烧结时间对纳米 ZnO 粉体发光强度的影响

煅烧时间也是影响产物性能的重要因素之一。由图 2-22 可见煅烧时间过短，反应不完全，有机物不能完全被烧除，粉体色泽发灰，结晶不好，发光效率减弱影响发光效率；煅烧时间过长，颗粒变大，同样也影响发光效率。本文通过对相同的前驱体在相同的温度下（600°C）烧结不同的时间，发现随着烧结时间的提高，粉末的发光强度不是依次提高的，通常 600°C 烧结温度下恒温 10 小时为最佳条件。

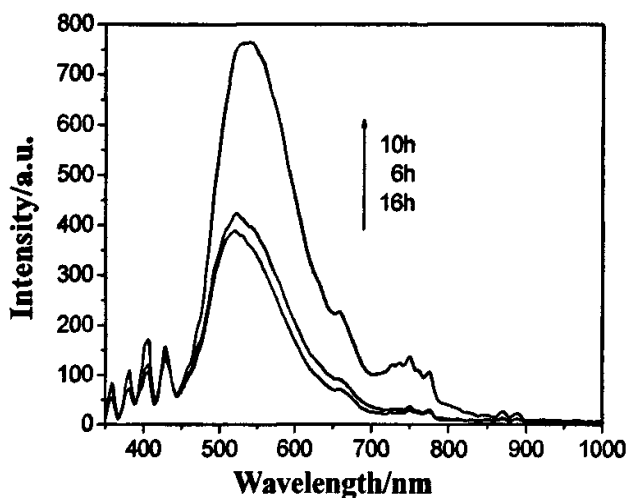


图 2-22 不同的烧结时间对粉体 ZnO 发光强度的影响

### 2.3.4 EL 发光结果的对比及讨论

由前面所得的各 EL 图谱中可发现, ODA 作用得到的 ZnO 粉末样品的 EL 谱图明显比 F-127 作用得到的粉末的 EL 发光强度低。这是因为, ODA 作用得到的 ZnO 粉末的起亮点低, 在较低外场时便能发光, 当外加电压稍高时, 样品便易因外场过大出现冒火花甚至击穿的现象, 从而影响了谱图的光滑性和强度。而对于 F-127 作用的 ZnO 样品的起亮点电压明显偏高, 因此对于该样品, 若想得到较高的发光强度, 必须有更高的外场激发。所以, 在其 EL 图中, 外加电压均较高, 甚至在电压达到  $10\text{V}/\mu\text{m}$  以上时仍未出现样品被击穿的现象, 反而在此时样品的发光强度达到最大。

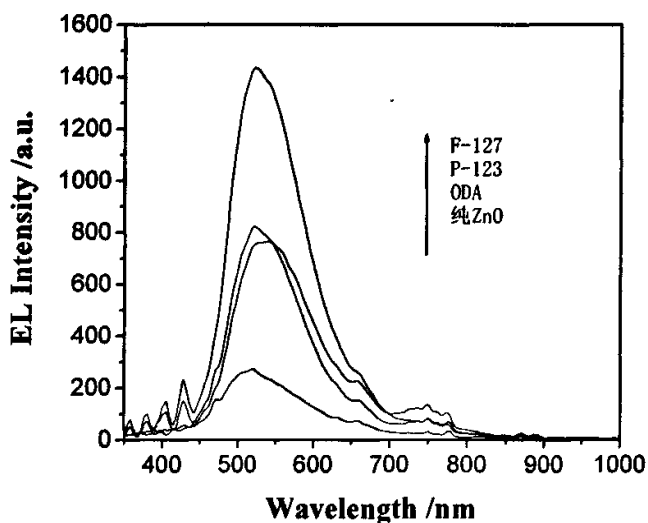




图 2-23 不同模板剂作用下的 ZnO 粉末的光谱叠加图

由 XRD 谱的样品晶相分析中四个样品含相同量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  相可见, 高温煅烧后, 无模板剂与经模板剂处理的样品的元素成分及含量均相同。因此, 模板剂处理后样品发光强度的提高是由于样品的微观结构及表面状态的差异。而在多孔样品的煅烧过程中, 尽管会出现介孔结构部分塌缩等现象, 但由这些介孔前驱体得到的 ZnO 晶体粉末的微观结构和表面状态仍会与未经模板剂处理得到的 ZnO 晶体显著不同。其剩余的介孔结构导致大的比表面积, 因此可以更快速有效地实现空穴与电子的复合, 使绿光的发射强度显著增强。

对于不同模板剂, 发光强度存在很大差异, 且各模板剂的用量也会显著影响样品的发光强度; 由图 2-23 可看出, 与未经模板剂处理所得的纯 ZnO 晶体粉末的发光性质相比, 最佳用量的 F-127 作用的样品的发光强度提高较大, 发光峰值提高了 5.6 倍、总发光能量提高 5.8 倍; ODA 的作用较小, 使峰值提高了 2.8 倍、发光能量提高了 2.6 倍。这可能是模板剂(ODA 和 F-127)的引入后, 得到了介孔结构的 ZnO 材料, 比表面积增大引起的。同时, 不同模板剂处理后样品发光强度的提高是由于样品的微观结构及表面状态的差异, 即主要来源于所选模板剂的分子量和单个分子所含的官能团个数的差异: F-127 的分子量较大且单个分子含-OH 的数目较多, ODA 较小。

另一方面, 由前面的  $\text{N}_2$  吸附试验可见, 不同模板剂处理得到的介孔前驱体的比表面积和平均孔径具有很大的差异, 因此煅烧后得到的样品状态也不同。无模板剂与经 ODA 和 F-127 分别处理煅烧得到的样品的结晶程度依次提高, 而从 EL 测试中, 发现三个样品的发光强度也呈依次增加趋势。因此, 不同模板剂处理得到的样品发光强度的差异可能来自于各模板剂的类型及相对分子量大小的不同。

### 2.3.5 激发电压-电流对纳米 ZnO 粉体的电致发光性能的影响

由以上纯 ZnO 和经 ODA、F-127 分别处理煅烧得到的样品 EL 图可看出, ZnO 的发光强度随着激发电压的增加而增加。纯 ZnO 粉末样品的起亮点低, 在较低外场时便能发光, 当外加电压稍高时, 样品便易因外场过大出现冒火花甚至击穿的现象, 从而影响了谱图的光滑性。而对于 ODA, F-127 作用的 ZnO 粉末样品的起亮点电压明显偏高, 因此对于该样品, 若想得到较高的发光强度, 必须有更高的外场激发。所以, 在其 EL 图中, 外加电压均较高, 甚至在电压达到 4500V 以上时仍未出现样品被击穿的现象。

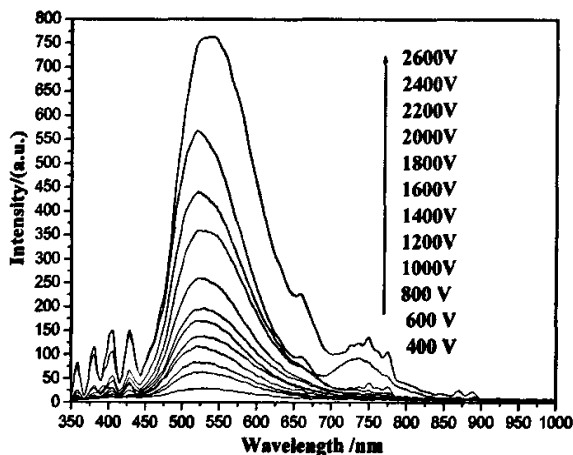


图 2-24 不同激发电压下以 ODA 为模板制备的 ZnOEL 光谱图

图 2-24 可看出，发光强度随着电压增和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 2-25 显示：样品的发光强度对电压具有明显的依赖关系，在电压低于  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  时样品基本上没有发光现象，而当电压超过  $2 \text{ V}/\mu\text{m}$  时，样品开始发光。

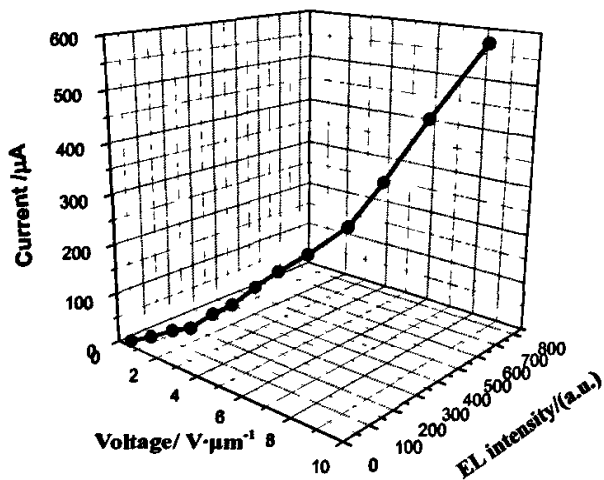


图 2-25 以 ODA 为模板制备的 ZnO 电致发光强度与电压和电流特性图

### 2.3.6 发光强度随时间的变化关系

图 2-26 显示了以 ODA 为模板在最佳制备条件下得到的 ZnO 在外加电压为  $6.0 \text{ V}/\mu\text{m}$  的电致发光照片。

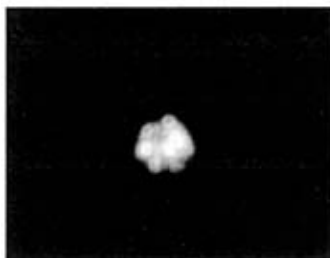


图 2-26 0.516mmolODA 作用下得到的 ZnO 粉末的电致发光照片

图 2-27 显示了在 ODA 用量为 0.516mmol、外加电压为 1800V 的情况下得到的 ZnO 粉末样品的电致发光强度随时间的变化关系。

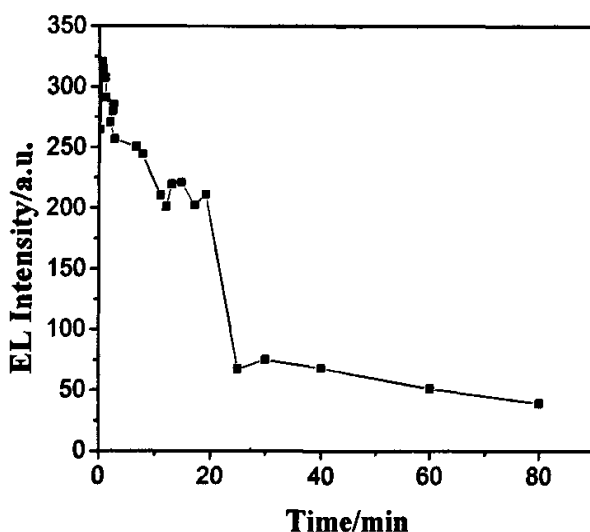


图 2-27 发光强度随时间的变化关系

由图可见，在加电场的瞬间，样品的发光强度瞬间增大，在短时间内达到最大，在头 1 分钟后发光强度衰减明显较快，而后衰减速度减慢；约在 50 分钟后光强趋于稳定，此后保持为起始光强的 22%。

## 2.4 小结

本章首先对 sol-gel 法 ZnO 纳米粉末的制备工艺进行了改进；然后将 ODA 和 F-127 分别作为模板剂用于多孔材料的制备中，并通过改变模板剂的用量，在相同的制备工艺下获得了一系列样品；最后，将上面所获样品在不同温度下煅烧不同时间后，进行电致发光性能的测试研究。得出了三点结论：

1. 通过对制备工艺改进前后分别获得的纯 ZnO 粉末和 ODA 处理的 ZnO 的发光性的对比发现，将 LiOH 乙醇溶液的滴加速度控制到 2-3h 后，可明显增大样品

的发光强度，其中纯粉末的发光峰值提高了 4.68 倍、ODA 改性粉末的发光峰值提高了 0.71 倍；利用真空 60℃干燥的方法可使所得粉末的发光中心位置由原来正己烷沉淀法的 550nm 蓝移至 520nm，同时发光强度也有一定程度的提高。

2. 在 sol-gel 法中，引入模板剂 F-127 和 ODA 一样可得到多孔 ZnO 前驱体。N<sub>2</sub> 吸附试验及 BET、BJH 的计算结果表明，ODA 和 F-127 处理所得前驱体的比表面积分别为 100.78m<sup>2</sup>/g 和 103.57 m<sup>2</sup>/g, 平均孔径分别为 5.64nm 和 5.70nm。
3. 对煅烧后所得的 ZnO 晶体粉末进行的 EL 性能测试发现，用改进后的工艺制备出的 ZnO 粉末的发光中心的位置均为 520nm；但针对不同模板剂，发光强度存在很大差异，且各模板剂的用量也会显著影响样品的发光强度；与未经模板剂处理所得的纯 ZnO 晶体粉末的发光性质相比，在各模板剂的最佳用量 (ODA0.516mmol 和 F-1270.15mmol) 下, F-127 作用的样品的发光强度提高较大，发光峰值提高了 5.6 倍、总发光能量提高 5.8 倍；ODA 的作用较小，使峰值提高了 2.8 倍、发光能量提高了 2.6 倍。这可能是模板剂(ODA 和 F-127)的引入后，得到的介孔结构的 ZnO 材料比表面积增大引起的。同时，不同模板剂得到的材料结构和表面状态的差异使得发光强度提高的程度不同。
4. 合成的 ZnO 的前驱体在 500℃与 800℃之间煅烧，具有六角纤锌矿晶体结构，颗粒呈球形或椭球形。烧结工艺是影响纳米 ZnO 粉末的电致发光性能重要的原因之一；在一定范围内，随烧结温度的升高和烧结时间的增长，ZnO 的绿光的峰值显著增强，并得出其最佳烧结温度为 600℃下恒温 10h。

## 第三章 纳米 ZnO 粉末红-橙光辐射及发光机理研究

### 3.1 引言

ZnO 是一种非常重要的宽带半导体材料,它在350 nm 以下的紫外光的吸收率在90%以上,是吸收紫外光以及辐射可见光的理想材料。早在30 年前,人们已发现ZnO 在低温下会产生受激辐射,但其辐射强度随温度的升高而迅速衰减,这限制了该材料的使用。而纳米晶半导体由于呈现出密切依赖于尺寸大小的光、电、磁及化学特性,在新型光电子器件的制备中表现出了很大的应用价值。当半导体颗粒尺寸减小至接近激子波尔半径时,能级由准连续变为分立的轨道,带隙能增大,表现出量子限域效应。这使得研究从体材料到准分子量级的过渡中材料光电特性的变化成为可能。控制合成纳米晶的尺寸和形貌,可以实现覆盖紫外或可见光范围的发光。在II-VI族半导体中,CdS,CdSe 等研究得较为详尽,而对于ZnO 纳米晶则相对不足。

一般而言,ZnO 的发光有四个区域<sup>[124-136]</sup>,分别是位于~380nm 的近UV 发射、~510nm 附近的绿光发射、~640nm 的橙光发射和~730nm 的红光发射。关于 ZnO 薄膜及有特定晶体结构 ZnO 的紫外及可见光发射的发光机制的研究的文章较多,对 ZnO 的紫外发光机制的看法较一致:源自带间跃迁和激子复合;对于可见光的发光机制至今尚无统一的认识,有人认为 ZnO 的发光中心是 Li 或 Cu 等杂质形成的局域能级<sup>[137-138]</sup>,而根据文献报道,未掺杂的 ZnO 同样具有发光特性,并且发光的谱线范围十分丰富,包括红、橙、黄、绿、蓝、紫、紫外等多种谱带。

目前利用 ZnO 掺杂稀土元素合成绿色和蓝色发光材料的制备工艺已逐渐趋向成熟,但是有关红、橙发光材料研究进展较慢。尤其是稀土元素掺杂的 ZnO 半导体材料很难实现有效掺杂,且稀土价格昂贵。由于 ZnO 的发光性跟材料的表面状态密切相关,而表面状态又取决于材料的具体制备工艺。因此,不同制备方法得到的 ZnO 材料的具体发光现象也存在明显差异。目前,在半导体纳米晶的合成方法中,溶胶凝胶法由于可以精确地控制反应物的比率以及合成样品的单分散性较好等优点而得到广泛应用<sup>[139]</sup>。

因此,为了进一步探索ZnO 的发光机理,以使其发出能满足实际需要的高强度的单色光是很有意义的。该阶段本文根据ZnO半导体材料的发光机理,利用Sol-Gel 法合成了ZnO纳米级红色光致发光材料。探讨利用改变制备工艺获得红、橙光

致发光材料，并研究了合成条件对发光强度的影响及其发光机理。从而更科学地研究 ZnO 的可见光发光机制。

## 3.2 实验

### 3.2.1 主要试剂

乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Zinc acetate, Mn=219.5, AR), 天津市化学试剂六厂; 氢氧化锂( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Lithium hydroxide monohydrate, Mn=41.96), AR, 天津市巴斯夫化工有限公司; 十八胺(Octadecylamine, Mn=269.51, CR), 常州市新华活性材料研究所; Pluronic F-127 (n=106, p=69, q=106; Mn=11500), Aldrich 公司生产; 无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , ethanol, Mn=46, AR), 天津市化学试剂六厂; 丙酮( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , acetone, Mn=58.08, AR), 西安三浦精细化工厂。

### 3.2.2 十八胺为模板剂的纳米 ZnO 粉末的制备

将 3.294g(0.015 mol)  $\text{Zn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶解在 150ml 沸腾的无水乙醇中, 冰浴冷却; 得到有白色析出沉淀的溶液; 室温下将 0.139 g(0.516mmol) 的 ODA 和 0.881 g(0.021 mol)  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  分别在超声浴中溶解在 80 ml 和 100ml 无水乙醇中; 在剧烈搅拌下分别将 80 ml 的 ODA 溶液和 100ml  $\text{LiOH}$  溶液依此缓慢滴加到  $\text{Zn}(\text{COOH})_2$  乙醇溶液中, 反应 4 小时后得到透明的 ZnO 溶胶(微弱有点蓝光), 然后将 ZnO 溶胶经真空干燥处理后, 再置于马弗炉中, 分别在 450℃、500℃、550℃、600℃和 800℃进行煅烧, 并对其在不同方式下退火, 在炉中退火及接近真空下得到的 ZnO 粉末为样品 a, 而在空气中退火得到的 ZnO 粉末为样品 b。

### 3.2.3 F-127 为模板剂的纳米 ZnO 粉末的制备及工艺改进

制备方法大体与原来的制备方法基本一样, 但针对提出的问题, 改进的方法如下:

1. 将 1.725gF-127 溶于 100ml 的乙醇中, 搅拌超声至清亮, 用恒压加料漏斗在二小时内滴加到  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  乙醇溶液中。LiOH 应匀速缓慢滴加, 等 LiOH 完全滴加进去后, 溶液仍很浑浊有絮状沉淀。这是因为 F-127 的分子量很大, 实验中所需剂量也相对较多, 加上 F-127 的结构较复杂, 致使 LiOH 滴加完后很难与  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  乙醇溶液反应完全。所以应该继续剧烈搅拌 5-6 小时, 溶液变成淡

蓝色透明清亮溶胶。

2. 用丙酮进行浸提，F-127 在丙酮中的溶解度比乙醇中大，故更容易将模板剂除去。同时应该加长浸提时间，这样浸提效果更佳，一般浸提一周左右。

### 3.2.4 材料的表征

XRD分析在日本理学Rigaku D/MAX-IIIIC自动X射线衍射仪上进行，所用波长为Cu靶 $K_{\alpha}$ 线( $\lambda=1.54056$  nm)，管压48kV，管流120mA，扫描速度为2/min；红外谱图的记录是通过德国Bruker公司EQUINOX55型红外光谱分析仪，经过KBr压片法测得；电致发光谱图由美国海洋光学公司（Ocean Optics, Inc.）USB2000型光谱仪测得。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 分析表征结果

图 3-1 给出了 ZnO 纳米晶的 X 射线衍射谱，其中标号 a 为以 ODA 为模板剂的 ZnO 前驱体 600℃煅烧在空气中退火的 XRD 曲线；b 则是 800℃煅烧在炉中退火所得样品的 XRD 曲线。曲线 a, b 在衍射角  $2\theta=31.90^\circ$ 、 $34.39^\circ$ 、 $36.29^\circ$ 、 $47.60^\circ$ 、 $56.70^\circ$ 、 $62.89^\circ$ 处出现了 ZnO 的衍射峰，对应(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)晶面，样品的峰位与 JCPDS 卡标准值完全符合，表明纳米晶 ZnO 具有六方纤锌矿晶体结构，并且没有其它晶态物质的衍射峰。退火温度升高时，(b) 样品的衍射峰强度增大，峰更加尖锐，半高宽变小，说明颗粒晶化程度随着退火温度的升高而增强。同时对应(100)、(002)的衍射峰的相对强弱发生变化，这意味着在两种退火方式下晶体生长取向发生变化。

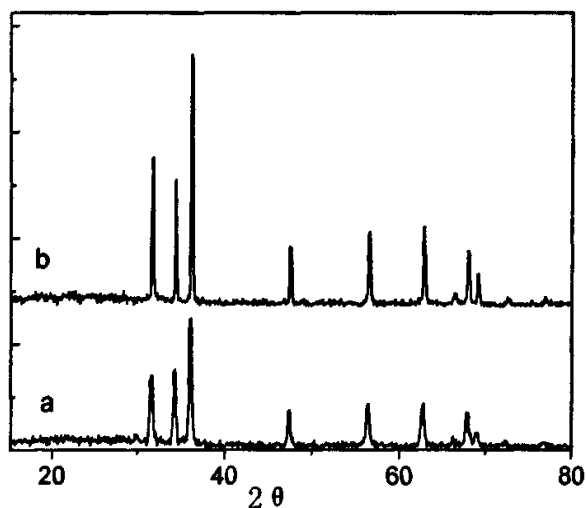


图 3-1 ZnO 前驱体分别在(a)600℃及(b)800℃煅烧在空气中退火所得样品的 XRD 图

图 3-2 为经 F-127 处理的样品在制备各阶段的 FTIR 图。图中，曲线 I、II 和 III 分别为模板去除前、溶剂抽提去除模板后及经高温煅烧得到 ZnO 晶体粉末三个阶段的 FTIR 曲线。曲线 I 中  $3000\sim 2850\text{cm}^{-1}$  处 C-H、 $1300\sim 1000\text{cm}^{-1}$  处 C-O 键和  $3650\sim 3600\text{cm}^{-1}$  处 O-H 强的振动吸收峰，说明该阶段模板剂 F-127 的含量很高。在曲线 II 中这些峰的强度明显减弱，说明经溶剂抽提后，模板剂 F-127 的含量明显减小；但是经高温煅烧后，曲线 III 中已几乎看不到上述有机物的吸收峰，说明在  $600^\circ\text{C}$  下煅烧 5 小时有机物已基本去除。

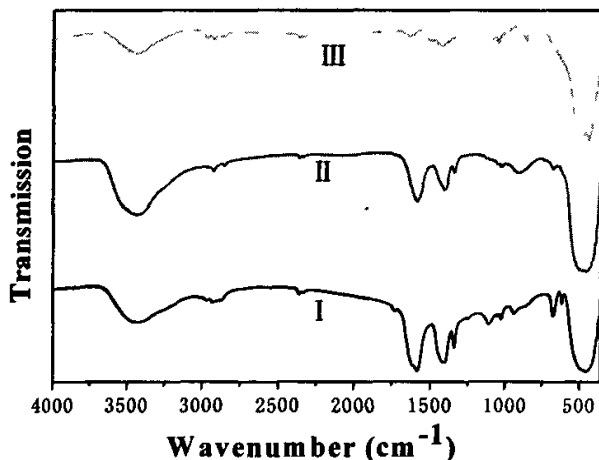


图 3-2 样品在制备各阶段的 FTIR 图谱。I 模板去除前；II 溶剂抽提去除模板后；III 高温煅烧后得到的 ZnO 晶体粉末



### 3.3.2 十八胺为模板剂的 ZnO 的红绿两种可见光及特点

#### 3.3.2.1 退火气氛对 ZnO 的可见光性质的影响

图 3-3 是以 ODA 为模板剂 ZnO 前驱体在马弗炉中 450℃ 煅烧后, 在空气中退火后的电致发光图谱。

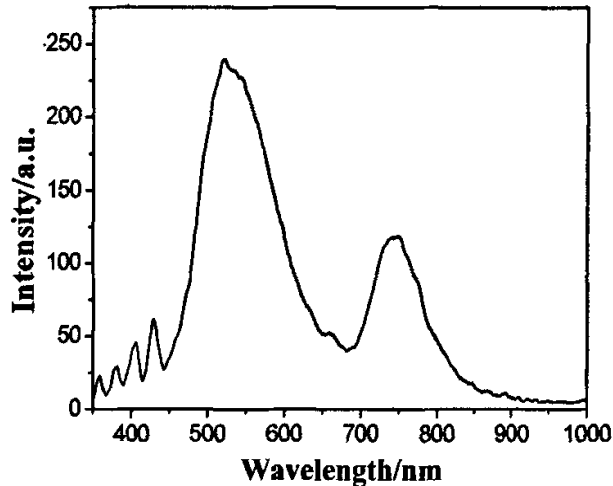


图 3-3 450℃ 煅烧的 ZnO 在空气中退火的粉末的电致发光光谱

由图谱可以看出存在着两个辐射峰: 中心位于 520nm 左右的绿色辐射带以及位于 740nm 左右的红色辐射带。早期的报道 ZnO 的光致发光谱有位于 390, 510, 640nm 的三个辐射峰, 分别处于近紫外, 绿光, 橙光的辐射区域<sup>[140-142]</sup>; 并且曾有报道在近红外在 730nm 存在一个辐射峰<sup>[143]</sup>。实验所制备没有掺杂的 ZnO 粉末可能也有位于紫外的辐射峰, 但分光光度计无法测量到。

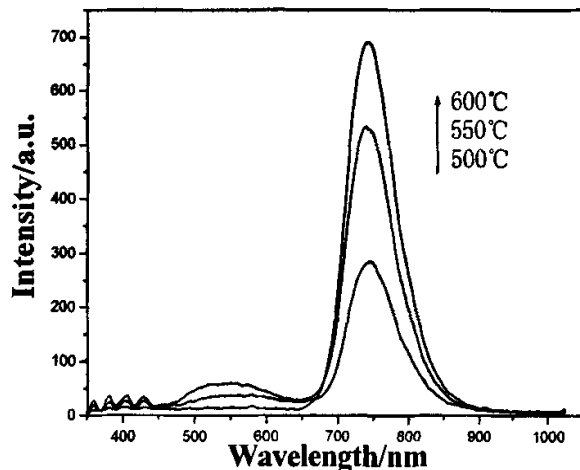


图 3-4 在空气中退火的纳米 ZnO 粉末的电致发光图谱

由上图 3-4 可以观察到随着烧结温度的提高, 在 500℃或高于 500℃煅烧在空气中退火的 ZnO 粉末电致发光谱中仅仅观察到红色光的辐射峰, 而绿色光的辐射峰变得很微弱或者完全消失。

而相同的前驱体煅烧后在马弗炉中退火, 这种情况下封闭的炉子由于与空气隔绝粉末近似于在真空中退火, 这时我们在所得的 ZnO 粉末的电致发光谱中观察到较强的绿色光辐射带, 红光的辐射带则较弱, 如图 3-5 所示。

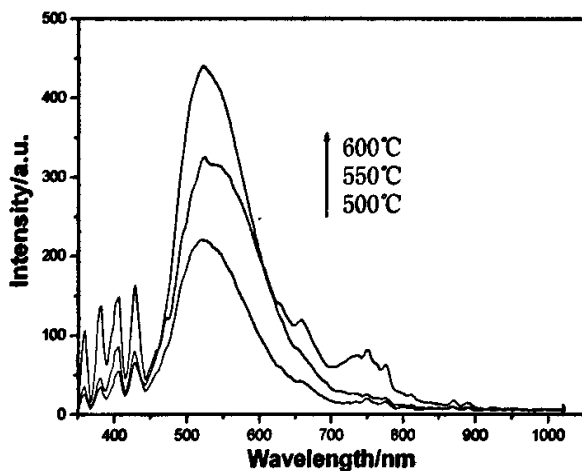


图 3-5 随炉温退火的纳米 ZnO 粉末的电致发光图谱

### 3.3.2.2 煅烧温度对 ZnO 的可见光的强度影响

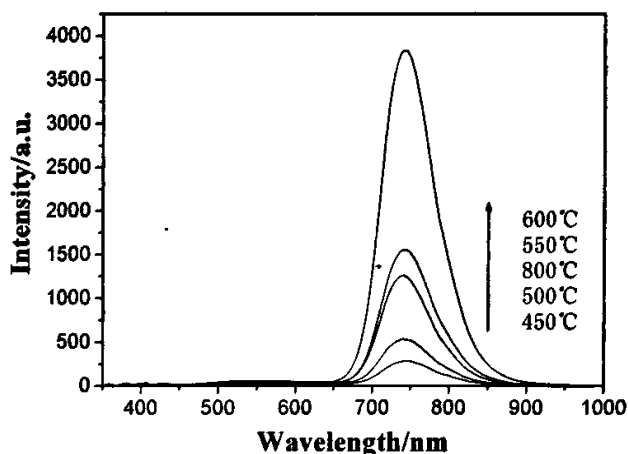


图 3-6 在空气中退火的 ZnO 粉末的电致发光图谱

由热失重分析可知, ZnO 前驱体烧结温度在 500℃到 800℃范围内能得到有较好电致发光性能的粉末。对 ZnO 前驱体经不同温度的烧结并在空气中退火, 如图 3-6 所示, ZnO 的电致发光谱中有强烈的红光的辐射峰, 并且辐射峰的强度在一定

范围内随着烧结温度的提高而提高。600℃烧结的 ZnO 红光的辐射峰峰值最高，相对强度可达 3830a.u.左右，能量积分面积可达 353618，半峰宽为 80nm 左右。但 800℃时峰值及能量有所降低，相对强度为 1260a.u.，能量积分面积为 120048。

而对于 ZnO 前驱体在不同温度煅烧的随炉温退火而得的纳米粉末，如图 3-7 所示在一定范围内在其电致发光谱中就呈现随烧结温度提高而辐射强度相应提高的绿光。同样在 600℃煅烧的样品中绿光强度达到最高，可达 756a.u.，能量积分面积可达 124651，半峰宽为 124nm 左右。在 800℃时峰值及能量降低很快，相对强度为 202a.u.，能量积分面积为 34270。

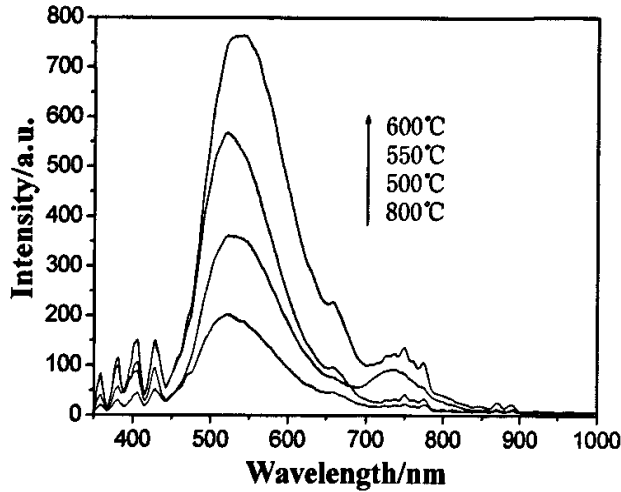


图 3-7 不同温度煅烧在炉中退火的 ZnO 的电致发光图谱

### 3.3.2.3 激发电压对 ZnO 的红光的强度影响

如前文所述，在一定范围内 ZnO 的绿光强度随着激发电压的增加而增加。对于红光，它的强度在一定范围内也是随激发电压的增大而增大的，在各个温度煅烧所得 ZnO 样品中均有此种规律的出现。如图 3-8 所示为 600℃煅烧 ZnO 红光的强度—电压图。

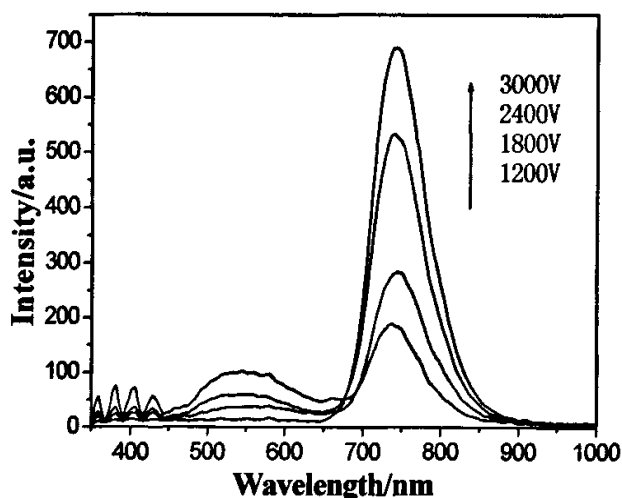


图 3-8 600℃煅烧 ZnO 红光的强度—电压图

### 3.3.3 F-127 为模板剂的 ZnO 的橙绿两种可见光及特点

图 3-9 是以前工艺制备的 ZnO 前驱体在马弗炉中 600℃煅烧后在炉中退火所得粉末的电致发光图谱。由图所示存在着两个辐射峰：中心位于 520nm 左右的较强绿色辐射带以及位于 740nm 左右的较弱红色辐射带。且绿光的峰值随电压的增大而增大。

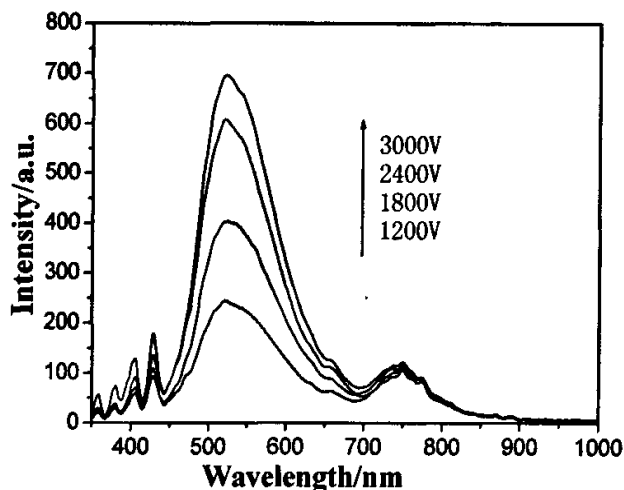


图 3-9 工艺改进前制备的 ZnO 粉末的电致发光图

改进工艺后，对浸提后的 ZnO 前驱体进行煅烧。由前章所述，增加了 ZnO 的烧结时间，在 600℃烧结 10 小时左右，然后在空气中退火，所得的 ZnO 粉末仍较细。测其在直流电压下的电致发光特性，发现在一般在 1000V 下粉末发微弱的绿光，而当电压增高时粉末发中心位于 590nm 左右强烈的橙光，并且峰值随电压增

加而明显增高,如图 3-10 所示,橙光的峰值可达 3330a.u., 对应能量积分面积为 658340。

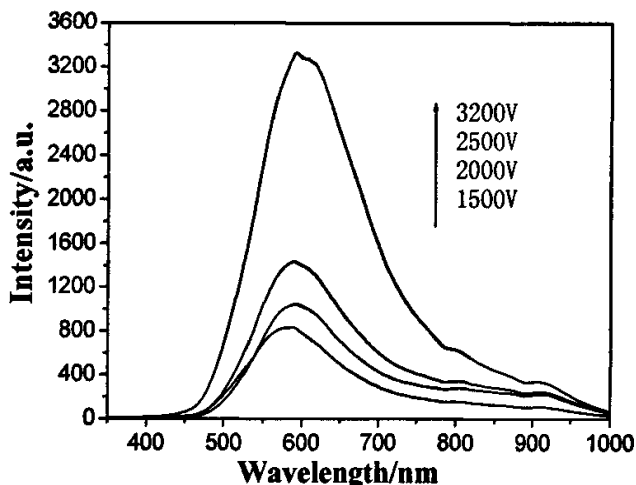


图 3-10 工艺改进后制备的 ZnO 粉末的电致发光图

### 3.3.4 红光发光机理的研究

关于 ZnO 橙光与红光的发光机理的推断很多,大部分推论都认为都是由氧填隙所引起的<sup>[144-145]</sup>, 也有其他一些观点如与错位有关的发光中心<sup>[146]</sup>以及认为是锂的掺杂所引起的<sup>[147]</sup>。我们实验使用 ODA 做模板剂在没有掺杂的 ZnO 纳米颗粒中观察到显著的红光的辐射峰, 如图 3-6。我们认为这种发光与杂质没有关系, 因为两种退火方式下得到的 ZnO 粉末都是由相同的前驱体烧结所得, 否则在图 3-7 中同样也可以观察到红光的辐射峰, 而不会减弱甚至消失。

绿光和红光的发光机理都是与样品中的氧缺陷的数量密不可分的。在马弗炉中退火的样品是缺氧的, 电致发光谱中绿光辐射为主; 而在空气中退火的样品是富氧的, 电致发光谱中以红光辐射为主, 这种情况下样品有吸收氧气的 ability 而形成表面的富氧缺陷, 并且随烧结温度提高富氧缺陷浓度增多。在 450℃ 时烧结下两种缺陷辐射峰都存在, 在 500℃ 或高于 500℃ 绿色光变得微弱或完全消失, 再次证实了 ZnO 的红色光辐射是由富氧缺陷引起的。

### 3.3.5 橙光发光机理的研究

对于橙光机理的推断与红光大体一样, 同样我们实验使用 F-127 做模板剂在没有掺杂的 ZnO 纳米颗粒中观察到显著的橙光的辐射峰, 如图 3-10, 实验推断橙光

的发光机理与红光是一样的，主要有富氧缺陷引起的。以 F-127 为模板剂 ZnO 前躯体煅烧后在空气中退火主要以富氧缺陷为主，同时有少量氧空位的存在。在电致发光性能测试过程中，当电压较小时，粉末发很弱的绿光，而橙光的激发电压比较高，当电压增大到一定程度时，则以橙光辐射为主。

使用不同的模板剂，ZnO 前躯体在空气中退火有着不同的电致发光性能，对模板剂的作用的研究这部分工作有待进一步考证。同时 F-127 的改进实验中引入了试剂丙酮，该试剂对 ZnO 的发光特性的改变的影响也有待进一步研究。

### 3.4 本章小节

本章首先以 ODA 为模板剂利用溶胶-凝胶法合成了纳米 ZnO 溶胶，对其经过真空干燥，所得凝胶经不同烧结方式处理，并对所得 ZnO 纳米粉末电致发光性能进行研究；而后我们对 F-127 作为模板剂的 ZnO 的制备工艺进行了改进，并且通过退火气氛的改变，并其电致发光性能进行研究，得出了以下三点结论：

1. 以 ODA 为模板剂的 ZnO 凝胶经过不同温度的煅烧后，随马弗炉退火的 ZnO 样品的电致发光谱中呈现强烈的绿光的辐射峰和微弱的红光辐射峰，并且绿光的峰值随煅烧条件的变化而改变；而 450℃煅烧在空气中退火的 ZnO 样品谱图中存在绿光与红光两种辐射峰，控制煅烧温度和退火速率，红光的峰值显著增大，绿光则减弱或完全消失。

2. 对 F-127 为模板剂的 ZnO 制备工艺进行改进，再对 ZnO 前躯体进行煅烧并在空气中退火。对所的样品进行电致发光性能测试，发现在较低电压时粉末发微弱的绿光，而当电压增高时粉末发强烈的橙光，并且峰值随电压增加而明显增高。

3. 绿光、红光及橙光的发光机理都是与样品中的氧缺陷的数量密不可分的。在马弗炉中退火的样品是缺氧的，电致发光谱中绿光辐射为主；而在空气中退火的样品是富氧的，电致发光谱中以红光（ODA 为模板剂）或橙光（F-127 为模板剂）辐射为主。从而证实了 ZnO 绿色光辐射来自与氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合；而 ZnO 的红色与橙色光辐射则是由富氧缺陷引起的。

## 第四章 全文总结

不同纳米结构的 ZnO 基材料在电场激励下的光电行为是纳米半导体研究领域里非常重要的课题。针对当前纳米氧化锌研究对粉体材料的电泵浦发光行为研究的不足,本文基于对材料进行分子设计的物理指导思想,采用湿化学制备材料的手段,制备了介孔结构前驱体材料。以此介孔结构前驱体材料为基础进行煅烧,并且通过在各种不同温度和不同气氛的退火制备了纳米氧化锌电致发光材料,对它们的电致发光特性进行了深入研究,获得了一些有意义的结果。现将本论文的内容概括如下:

1. 在介孔 ZnO 纳米材料的制备及其电致发光性能的研究中,首先对 sol-gel 法 ZnO 纳米粉末的制备工艺进行了改进;同时通过正交化实验寻找最佳制备条件;然后在最佳用量下分别将 ODA 和 F-127 作为模板剂得到了介孔 ZnO 前驱体,并通过改变模板剂的用量,在相同的制备工艺下获得了一系列样品;最后,对一系列样品进行电致发光性能的测试对比研究。得出结论:

(1)在制备纳米 ZnO 粉末前驱体时,得到了最佳制备条件:即在锌离子浓度为 0.05 mol/L,其与氢氧化锂(LiOH·H<sub>2</sub>O)的摩尔比为 1: 1.4;氢氧化锂控制在 2 小时左右滴加完毕,而后使体系继续在冰浴搅拌下反应 4 小时以使其充分反应;再经临界条件下干燥处理。

(2)合成的 ZnO 前驱体在 500℃与 800℃之间煅烧,具有六方纤锌矿晶体结构,颗粒呈球形或椭球形。烧结工艺是影响纳米 ZnO 粉末的电致发光性能重要的原因之一:在一定范围内,随烧结温度的升高和烧结时间的增长,ZnO 的绿光发光带的峰值显著增强,并得出其最佳烧结温度为 600℃下恒温 10h。这表明了纳米晶 ZnO 的可见光发射与颗粒尺寸有关,绿带的峰值随颗粒尺寸增大而增强。证实了纳米晶 ZnO 绿光可见发射带来自氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合。

(3)对煅烧后所得的 ZnO 晶体粉末进行的 EL 性能测试发现,用改进后的工艺制备出的 ZnO 粉末的发光中心的位置均为 520nm;但针对不同模板剂,发光强度存在很大差异,且各模板剂的用量也会显著影响样品的发光强度;与未经模板剂处理所得的纯 ZnO 晶体粉末的发光性质相比,在各模板剂的最佳用量(ODA0.516mmol 和 F-1270.15mmol)下,F-127 作用的样品的发光强度提高较大,发光峰值提高了 5.6 倍、总发光能量提高 5.8 倍;ODA 的作用较小,使峰值提高 2.8 倍、发光能量提高了 2.6 倍。这可能是由于模板剂的引入得到介孔 ZnO 前驱体,由这些前驱体煅烧得到的 ZnO 晶体粉末的微观结构较未经模板剂处理得到的 ZnO 晶体不同,且不同模板剂使得这些材料的结构出现差异导致的。

2. 将 ODA 作为模板剂用溶胶-凝胶法合成了纳米 ZnO 溶胶, 对其经干燥所得凝胶以不同烧结温度和不同方式退火, 并对得到一系列 ZnO 纳米粉进行电致发光性能研究; 同时改进以 F-127 为模板剂的 ZnO 的制备工艺, 通过退火气氛的改变, 对其电致发光性能进行研究, 得出结论:

(1)以 ODA 为模板剂的 ZnO 凝胶经过不同温度的煅烧后, 随马弗炉退火的 ZnO 样品的电致发光谱中呈现强烈的绿光的辐射峰和微弱的红光辐射峰, 并且绿光的峰值随煅烧温度提高而增大; 而 450°C 煅烧在空气中退火的 ZnO 样品谱图中存在绿光与红光两种辐射峰, 但随着煅烧温度提高, 红光的峰值显著增大, 绿光则减弱或完全消失。

(2)对 F-127 为模板剂的 ZnO 制备工艺进行改进, 再对 ZnO 前驱体进行煅烧并在空气中退火。对所的样品进行电致发光性能测试, 发现在较低电压时粉末发微弱的绿光, 而当电压增高时粉末发强烈的橙光, 并且峰值随电压增加而明显增高。

(3)绿光、红光及橙光的发光机理都是与样品中的氧缺陷的数量密不可分的。通过不同方式的退火及相应粉末的电致发光测试, 证实了 ZnO 绿色光辐射来自与氧空位形成的施主和锌空位形成的受主之间的复合; 而 ZnO 的红色与橙色光辐射则是由富氧缺陷引起的。



## 第五章 展望

本文在以前研究工作的基础上,对纳米 ZnO 的电致发光特性做了更深一步的研究,尽管目前已使材料的发光性能得到了较大程度的提高,并且对 ZnO 发光机理有了更深的了解,但还还存在不足,需进一步研究:

1. 深入研究 sol-gel 法制备介孔纳米 ZnO 粉末中模板剂的具体作用机理,从而精确控制所得材料的颗粒内部孔的尺寸及孔隙率,并设法使得孔隙在煅烧后仍得到保留。从而了解 ZnO 的微观结构与其发光行为间的关系,为纳米 ZnO 的电泵激光做好理论基础。

2. 虽然 ZnO 的发光强度及能量有了很大的提高,但峰宽仍很大,因而应设法通过掺杂或者制备特定结构的 ZnO,使其峰宽变窄,从而使增加的能量能集中在较小的范围,较大的提高 ZnO 的发光强度,增加实现纳米 ZnO 的电泵激光可能性。

3. 还需要深入研究 ZnO 的发光机理,研究影响其各种颜色发光的因素,从而能有效的控制其发光,最终实现各种颜色的纳米 ZnO 的电泵激光。

## 参考文献

- [1] Cao H., Zhao Y G., Ho S. T., et al. Random Laser Action in Semiconductor Powder. *Phys Rev Lett*, 1999, 82:2278-2281.
- [2] Mahamuni Shailaja, Borgohain Kavita, Bendre B S, Leppert V J, Risbud Subhash H, J. *Appl. Phys.* 1999, 85, 2861
- [3] Koch U, Fojtik A, Weller H, Henglein A, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 122, 507
- [4] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A , Gnade B E, *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 7983
- [5] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, Zhang Y, Zhang L D, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 4389
- [6] Wong E M, Searson P C , *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 2939
- [7] Monticone S, Tufeu R, Kanaev A V, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 2854
- [8] Srikant V, Clarke D R, *J. Appl. Phys.*, 1998, 83, 5447
- [9] Guo Lin, Yang Shihe, Yang Chunlei, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76(20): 2901-2903.
- [10] Dijken A V, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. *J. Phys. Chem.*, 2000, 104: 4355-4360.
- [11] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, et al. *J. Appl. Phys*, 1998, 83:4389-4391.
- [12] Shi G, Mo C M, Cai W L, et al. *Solid State Comications*, 2000, 115: 253-256
- [13] Li J F, Yao L Z, Ye C H, et al. *J. Crys. Growth*, 2001, 223: 535-538.
- [14] Jose J, Khadar M Abdul. *Adv. Mater.*, 2001, 49:729-735.
- [15] Mahamuni S, Borgohain K, Bendre B S, et al. *J. Appl. Phys.*, 1999, 85(5): 2861-2865.
- [16] Cao H, Wu J Y, Ong H C, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82(11): 2278-2281
- [17] Y u P, Tang Z K, Wong G K L, et al. *World Scientific, Singapore*, 1996. 1453-1456.
- [18] Meng L J, Moreira C P, Santos M P D. [*J. Appl. Surf. Sci.*, 1994, 78:57-61.
- [19] Koch M H, Timbrell P Y and Lamb R N 1995, *Semicond. Sci. Technol.* , 10:1523
- [20] Cao H, Xu J Y, Zhang D Z, et al. *Phys. Rev .Lett.*, 2000, 84: 5584-5587.
- [21] Li Y, Meng G W, Zhang L D, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 76: 2011-2013.
- [22] Shi G, Mo C M, Cai W L, et al. *Solid State Communications*, 2000, 115: 253-256.
- [23] Li J F, Yao L Z, Ye C H, et al. *J. Crys. Growth*, 2001, 223: 535-538
- [24] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. *World Scientific, Singapore*, 1996. 1453-1456.
- [25] 许小亮, 施朝淑, *物理学进展*, 2000, 20(4): 356-369.
- [26] Huang Michael H, Mao Samuel, Feick Henning, et al., *Science*, 2001, 292: 1897-1899.

- [27] Jose Joshy, Khadar M. Abdol. *Mater. Sci. Eng.*, 2001, A304-306, 810-813.
- [28] Bryan D Huey, Dawn A, Bonnell. *Solid State Ionics*, 2000, 131: 51-56.
- [29] A.v. Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vamnaekelbergh, A. Meijerink, *J. Lumin.* 90, 123 (2000).
- [30] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68, 403 (1996).
- [31] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, *Appl. Phys. Lett.* 79, 7983 (1996).
- [32] B. J. Jin, S. IM, S. Y Lee, *Thin Solid Films* 36,107 (2000).
- [33] J T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Thin Solid Film* 109, 379 (1983).
- [34] B. Lin, Z. Fu; Yun. Jia, *Appl. Phys. Lett.* 79, 943 (2001).
- [35] Studenikin SA, Golego Nickolay, Cocivra Michael, *J. Appl. Phys.* 84, 2257(1998).
- [36] M. Liu, H. Kitaia, P. Mascher, *J. Luminescence* S4, 3S (1992).
- [37] C. K. Yun, S. B. Park, *J. Mater. Sci.* 31, 2409 (1996).
- [38] Vanheusden K., Seager CH., Warren WL., Tallant DR., Voigt J. A.[J]. *Appl. Phys.Lett.*, 1996, 68(3), 403-405.
- [39] Vanheusden K., Warren WL., Seager CH., et al. [J]. *Appl.Phys. Lett.*, 1996, 79(3), 7983-7990.
- [40] Jin B J, IM S, Lee S Y. [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 36, 107-110.
- [41] Minami T, Nanto H, Takata S. 1983, 109(4), 379~384.
- [42] 林碧霞, 傅竹西, 贾云波. [J]. *物理学报*, 2001, 50(11), 2208~2211.
- [43] Takta Shinzo, Minani Tadatsuge, Nanto Hidehito. [J], 1981, 20(9), 1759~1760.
- [44] Guo Chang-xin, Fuzhu-xi, ShiChaoshu. [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 1999, 16(2), 146~148.
- [45] Studenikin SA, Golego Nickolay, Cocivra Michael., [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, 84(4), 2287-2294.
- [46] Liu M, Kitaia H, Mascher P. [J]. *J. Luminescence*, 1992, 54, 35~42.
- [47] 齐凯, 杨振忠, 杨运信, 等. [J]. *高等学校化学学报*, 2002, 23(2), 339-341.
- [48] 蔡强, 张慧波, 林文勇, 等. [J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20(2), 675-679.
- [49] Antonelli D M, Ying J Y, [J]. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34(18), 2014-2017.
- [50] Bagshaw S A, Pinnavaia T J, [J]. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, 35(10), 1102-1105.
- [51] Tian Z, Tong W, Wang J, et al, [J].*Science*, 1997, 276(5314), 926-930.
- [52] Antonelli D M, Ying J Y, [J]. *Chem. Mater.*, 1996, 8(4), 874-881.
- [53] Knowles J A, Hudson M J, [J]. *Chem. Commun.*, 1995, (20), 2083-2084.

- [54] Severin K G., AbdelFattah T M, Pinnavaia T J, [J]. Chem. Commun., 1998, (14), 1471-1472.
- [55] Mahamuni S, Borgohain K, Bendre B S, et al. J. Appl. Phys., 1999, 85(5): 2861-2865.
- [56] Koch M H, Timbrell P Y and Lamb R N 1995, Semicond. Sci. Technol. , 10:1523
- [57] Cao H, Xu J Y, Zhang D Z, et al. Phys. Rev .Lett., 2000, 84: 5584-5587.
- [58] Guo Lin, Yang Shihe, Yang Chunlei, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 76(20): 2901-2903.
- [59] Dijken A V, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. J. Phys. Chem., 2000, 104: 4355-4360.
- [60] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, et al. J. Appl. Phys, 1998, 83:4389-4391.
- [61] Li Y, Meng G W, Zhang L D, et al., Appl. Phys. Lett., 2000, 76: 2011-2013.
- [62] Shi G, Mo C M, Cai W L, et al. Solid State Communications, 2000, 115: 253-256.
- [63] Li J F, Yao L Z, Ye C H, et al. J. Crys. Growth, 2001, 223: 535-538
- [64] MO C M, Li Y H, Liu Y S, Zhang Y, Zhang L D, J. Appl. Phys. 1998, 83, 4389
- [65] Huang Michael H, Mao Samuel, Feick Henning, et al., Science, 2001, 292: 1897-1899.
- [66] Jose Joshy, Khadar M. Abdul. Mater. Sci. Eng., 2001, A304-306, 810-813.
- [67] Bryan D Huey, Dawn A, Bonnell. Solid State Ionics. 2000, 131: 51-56.
- [68] Jose J, Khadar M Abdul. Adv. Mater., 2001, 49:729-735.
- [69] 邵金璐, 卢秀, 《浙江化工》, 2005, 36, (10), 21.
- [70] Sugama T, Lipford B [J]. J. Mater. Sci., 1997, 32: 3523-3534.
- [71] Okada K, Shimai A, Takei T, et al. [J]. Microporous Mesoporous Mater., 1998, 21, 89-296.
- [72] Sakanishi K, Hasuo H, Kishino M, et al. [J]. Energy Fuels, 1996, 10, 216-219.
- [73] Yin J L, Qian X F, Yin J, et al. [J]. Mater. Lett., 2003, 57, 3859-3863.
- [74] Vanheusden K., Seager CH., Warren WL., Tallant DR., Voigt J. A.. [J]. Appl. Phys.Lett., 1996, 68(3),403-405
- [75] Vanheusden K., Warren WL., Seager CH., et al.[J]. Appl.Phys. Lett., 1996, 79(3), 7983-7990.
- [76] Jin B J, IM S, Lee S Y. [J]. Thin Solid Films, 2000, 36, 107-110.
- [77] Minami T, Nanto H, Takata S.[J]. Thin Solid Film, 1983, 109(4), 379~384.
- [78] Mo C M, Li Y H, Lin Y S,et al. [J].J. Appl. Phys., 1998,83:4389-4391.
- [79] Takta Shinzo, Minani Tadatsuge, Nanto Hidehito. [J], 1981, 20(9), 1759~1760.
- [80] Guo Chang-xin, Fuzhu-xi, ShiChaoshu. [J]. Chin. Phys. Lett., 1999, 16(2), 146~148.
- [81] Studenikin SA, Golego Nickolay, Cocivra Michael., [J]. J. Appl. Phys., 1998, 84(4),

- 2287-2294.
- [82] Liu M, Kitaia H, Mascher P. [J]. *J. Luminescence*, 1992, 54, 35~42.
- [83] 吴锦雷.ZnO近紫外波长纳米激光器的研究.北京大学电子学系.2006-1-24
- [84] Yu P, Tang Z K, Wong G K L, et al. World Scientific, Singapore, 1996, 1453
- [85] Robert .Service. *Science*, 1997, 276(9):895
- [86] 王新胜, 杨天鹏, 刘维峰等.材料导报2006,20(1):104- 108
- [87] Reynolds D C, et al. *Solid State Commun*, 1996, 99:873
- [88] Segewa Y, et al. *Phys Status Solidi (b)*, 1997, 202:669
- [89] Sekiguchi T, et al. [J]. *J Cryst Growth.*, 2000 214/215: 72-76
- [90] M akino T, et al. *Applied Surface Science*, 2002, 189: 277-283
- [91] Liang S, Sheng H, Liu Y, et al. [J]. *J Crystal Growth*, 2001, 225:110
- [92] 中国材料学会, 会讯第四期, 2004-12-24
- [93] Cao H, et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 82: 2278
- [94] 重新发现ZnO——一种大有前途的多功能晶体材料.自然杂志, 2004 26 (6): 343-345
- [95] 张德恒, 半导体学报, 1995, 16(10): 779
- [96] 李建光, 叶志镇.第五届全国薄膜学术会议论文集, 1997 ,256
- [97] 贾桂林, 张海军, 谭伟.材料导报, 2003,17:207-209
- [98] Zhang W L, et al. *Chin.Phys.Lett.*1999, 6(10): 728
- [99] 季振国等.溶胶-凝胶法制备ZnO薄膜及表征.半导体学报, 2004, 25 (1): 52-54
- [100] 矫淑杰, 张振中, 申德振等.发光学报, 2005,26 (4) :542
- [101] 赵懿琨, 连洁, 张飒飒等.材料导报, 2006,20(1):109-11
- [102] Koch U, Fojtik A, Weller H, Henglein A, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 122, 507
- [103] Mahamuni Shailaja, Borgohain Kavita, Bendre B S, Leppert V J, Risbud Subhash H, J. *Appl. Phys.* 1999, 85, 2861
- [104] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A , Gnade B E, *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 7983
- [105] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, Zhang Y, Zhang L D, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 4389
- [106] Wong E M, Searson P C , *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 2939
- [107] Jia Li, Xiaopeng Zhao, Chunmei Yan, Guanghui Ning, *Optical Materials*, Submitted.
- [108] Monticone S, Tufeu R, Kanaev A V, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 2854
- [109] Srikant V, Clarke D R, *J. Appl. Phys.*, 1998, 83, 5447
- [110] Baodian Yao, Huazhong Shi, Huijuan Bi, Lide Zhang, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, 12, 6265-6270.

- [111] C T Kresge, M E Leonowicz, W J Roth et al., *Nature*, 1992, 359, 710.
- [112] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. -W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. Mccullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10834.
- [113] Galo J. de A. A. Soler-Illia, Clement Sanchez, Benedicte Lebeau, Joel Patarin, *Chem. Rev.* 2002, 102, 4093-4138
- [114] Guang-hui Ning, Xiao-peng Zhao, Jia Li, Chang-qing Zhang, *Optical Materials*, 2006, 28, 385
- [115] Jia Li, Xiaopeng Zhao, Chunmei Yan, Guanghui Ning, *Optical Materials*, Submitted.
- [116] Peidong Yang, Tao Deng, Dongyuan Zhao, Pingyun Feng, David Pine, Bradley F. Chmelka, George M. Whitesides, Galen D. Stucky, *Science*, 1998, 282, 2244-2246
- [117] Chia-Wen Wu, Tsuyoshi Aoki, Makoto Kuwabara, *Nanotechnology*, 2004, 15, 1886-1889
- [118] Spanhel L, Anderson M A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated zinc oxide colloids [J]. *J. Am. Chem Soc.*, 1991, 113(8), 2826-2833.
- [119] L. Pei, K.-L. Kurumada, M. Tanigaki, M. Hiro, K. Susa, *Journal of Materials Science*, 2004, 39, 4045-4047
- [120] Meulenkamp E. A., *Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles*, *J. Phys. Chem: B*, 1998, 102 (29), 5566-5572
- [121] Sing, K. S. W., Everett, D. H., W. Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, J., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.*, 1985, 57, 603.
- [122] A. Dijken, J. Makkinje, A. Meijerink, *J. Lumin.*, 2001, 92, 323.
- [123] K Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68, 403
- [124] Mahamuni Shailaja, Borgohain Kavita, Bendre B S, Leppert V J, Risbud Subhash H, *J. Appl. Phys.* 1999, 85, 2861
- [125] Koch U, Fojtik A, Weller H, Henglein A, *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 122, 507
- [126] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A, Gnade B E, *J. Appl. Phys.*, 1996, 79, 7983
- [127] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, Zhang Y, Zhang L D, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 4389
- [128] Wong E M, Searson P C, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 2939
- [129] Monticone S, Tufeu R, Kanaev A V, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 2854
- [130] Srikant V, Clarke D R, *J. Appl. Phys.*, 1998, 83, 5447

- [131] R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.* 23, 579 (1969).
- [132] R. Radoi, P. Fernandez, J. Piqueras, M. S. Wiggins, and J. Solis, *Nanotechnology* 14, 794 (2003).
- [133] Spanhel L, Anderson M A. Sem iconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal grow th in concentrated zinc oxide colloids [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113 (8): 2 826-2833.
- [134] J. Zhong, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Electrochem. Soc.* 140, 3644(1993).
- [135] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996).
- [136] R. B. Lauer, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 249 (1973)
- [137] N. Riehl and O. Ortman, *Z. Elektrochem.* 60, 149 (1952) ; P. H. Kasai, *Phys. Rev.* 130, 989 (1963).
- [138] F. A. Kroger and H. J. Vink, *J. Chem. Phys.* 22, 250 (1954).
- [139] I. Y. Prosanov and A. A. Politov, *Inorg. Mater.* 31, 663 (1995).
- [140] D. Hahn and R. Nink, *Physik Cond. Mater.* 3, 311 (1965).
- [141] M. Liu, A. H. Kitai, and P. Mascher, *J. Lumin.* 54, 35 (1992).
- [142] E. G. Bylander, *J. Appl. Phys.* 49, 1188 (1978).
- [143] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 403
- [144] W. M. Kwok, Y. H. Leung, A. B. Djuriscic, W. K. Chan, and D. L. Phillips, *Appl. Phys. Lett.* 87, 093108 (2005).
- [145] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 3031 (2003).
- [146] J. Saykally, and P. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed.* 42, 3031 (2003).
- [147] R. Radoi, P. Fernandez, J. Piqueras, M. S. Wiggins, and J. Solis, *Nanotechnology* 14, 794 (2003)

## 硕士学位期间完成的论文

- 1 陈政 王玲玲 姜万涛 严春美 赵晓鹏 .多孔纳米氧化锌的模板法优化制备与电致发光特性. 无机材料学报 ; 已录用;
- 2 Chunmei Yan, **Zheng Chen** and Xiaopeng Zhao Enhanced electroluminescence of ZnO nanocrystalline annealing from mesoporous precursors Solid State Communications, Volume 140, Issue 1, October 2006, Pages 18-22
- 3 姜万涛, 许战立, 陈政, 赵晓鹏。BSCCO 超导体中均匀排布 ZnO 缺陷的纳米复合制备, 功能材料, 2006, 已录用;



## 致 谢

本论文的研究工作是在导师赵晓鹏教授的悉心指导下完成的，整个研究过程中都凝聚着赵老师巨大的心血。我由衷地感谢赵老师三年来对我悉心的教导和精心培养。赵老师广阔的视野、渊博的知识、对前沿科学的高度敏感、严谨的治学态度、实事求是的工作作风使我终生受益，更重要的是，赵老师的言传身教让我对于工作和做人有了更加深刻的认识。值此论文完成之际，对赵老师三年来的无私教诲、辛勤指导和无微不至的关怀表示我诚挚的谢意。

感谢罗春荣教授对我的关心和帮助。感谢曹昌年老师、尹剑波老师和向礼琴老师在课程学习及研究过程中的帮助。

感谢已毕业的两位师姐严春美和赵艳给我的帮助和指导，及同组其他成员罗怡静和王玲玲对我工作的支持。

感谢我的同学姜万涛、宋娟、付全红和姚远在这三年中给我的帮助，谢谢大家的和睦相处与团结合作。

在论文期间，刘辉、刘宝琦、王登武、乔荫颇、周欣、刘亚红、赵伟诸位博士及周雅伟、许少辉等硕士对本人生活、学习以及论文的撰写都提供了很大的帮助和许多建议，在此向他们表示我衷心的感谢。

感谢我的父母和妻子，感谢他们在物质和精神上的不断支持和鼓励，

感谢国家杰出青年科学基金(No.50025207)、国家自然科学基金(No.50272054)的资助。

陈政

2007年3月，西北工业大学