

# 纳米 ZnO 颗粒在阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板中的强光致发光研究\*

石 刚, 牟季美\*\*, 蔡维理

(中国科技大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

张立德

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

**摘 要:** 用金属醇盐水解法在阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板的有序孔洞中生长了纳米量级的 ZnO 颗粒, 并用扫描电子显微镜(SEM)和高分辨电子显微镜(HRTEM)对其形貌进行观察。对纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体的光致发光谱进行测量, 将组装体中纳米 ZnO 颗粒的发光强度与常规方法制备的纳米 ZnO 颗粒发光强度做了比较, 就发光强度提高的原因进行了讨论。

**关键词:** 纳米颗粒; 光致发光; 单离子氧空位

中国分类号: O641 文献标识码: A

## 1 引 言

ZnO 在兰绿波段的发光现象在本世纪初就已经被观察到。随着近年来各种光学器件的普及应用和平面显示器工业的迅猛发展, 作为一种很有前途的荧光材料(激发电压相对较低), ZnO 受到了各国研究人员的广泛重视。但常规方法制备的 ZnO 发光强度较低, 不能满足实际应用的需要。为了提高 ZnO 的发光强度, 近年来已经有一些有益的尝试, 如 Mo 等报道了纳米 ZnO/SiO<sub>2</sub> 气凝胶复合体的光增强效应<sup>[1]</sup>。另外对 ZnO 的发光机制也已建立多种模型, 1996 年 Vanheusden 等人指出 ZnO 在兰绿波段的发光是由单离子氧空位(F<sup>+</sup>心)引起的<sup>[2]</sup>。

阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板(AAO)具有独特的多孔结构, 其孔径为纳米量级, 孔洞排列有序而且其纵横比可以做到很大。本文正是利用阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板这种独特的孔洞结构, 在孔内生长纳米 ZnO 颗粒, 并用 Vanheusden 等提出的理论成功地解释了该环境下生长的纳米 ZnO 颗粒的光致发光增强效应。

## 2 实 验

### 2.1 样品制备

多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板的制备如文献[3], 在自行研制的电解槽中制备了厚度约 70 μm 的阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板(试样 A)。所用电解液为 0.3 mol/L 草酸溶液, 电解电压为 40 V, 两次电解时间均为 10 h, 温度控制在 1~5℃。将模板在 10% NaOH 溶液中通孔, 然后浸入正丁醇锌与水

\* 国家自然科学基金资助项目(19974041)。

\*\* 通讯联系人, Email: mjmm@ustc.edu.cn

收稿日期: 2000-03-10; 修回日期: 2000-05-25。

的混和溶液(混和溶液是由 Zn 粉与正丁醇共沸后加乙酰乙酸乙酯螯合并与水混和而成)。在 60℃ 下水解,清洗模板表面并于 200℃ 处理 4 h(试样 B)。试样 A 经 200℃ 处理 4 h 后得到试样 C。另如文献[1]制备纳米 ZnO 块体,同样经 200℃ 处理 4 h 后得到试样 D。

## 2.2 测量

分别用 HITACHI X-650 型扫描电子显微镜(SEM)和 JEOL 2010 型高分辨电子显微镜(HRTEM)观察试样 A 和试样 B 的形貌,并用高分辨电子显微镜上的 EDX 装置分析试样 B 的截面成分。在 HITACHI 850 型可见-紫外分光光度计上测量了试样 B、试样 C 和试样 D 的光致发光谱,所用激发光波长为 415 nm,滤波片为 430 nm。

## 3 结果和讨论

### 3.1 多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板及孔洞中纳米 ZnO 颗粒的表征

扫描电子显微镜观察多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板(试样 A)如图 1 所示。由图 1 可见,阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板表面上孔洞分布呈规则的六角形,其内部孔洞单向性非常好,孔径均匀,约 35 nm,孔与孔间距约 80 nm。

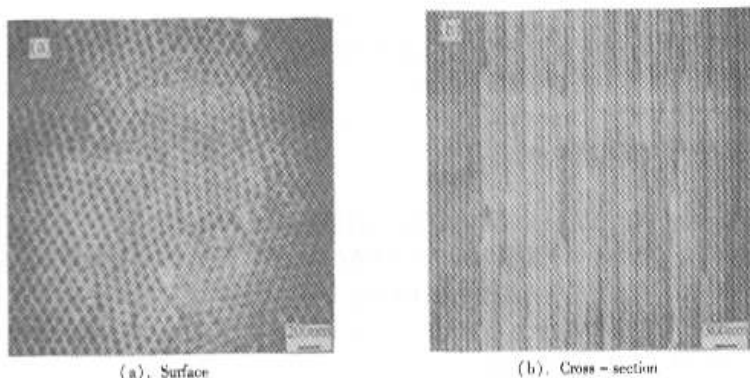


图 1 多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板扫描电子显微镜照片  
黑色部分为孔洞,白色部分为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

Fig. 1 SEM photograph of the porous alumina membrane

The black parallel cylindrical stripes are the pores and the white stripes are alumina matrix.

图 2 是纳米 ZnO 颗粒生长于经 NaOH 溶液通孔处理的多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板中(试样 B)的高分辨电子显微镜照片,图中既有表面也有截面形貌像。由图 2 可以看出经过 NaOH 溶液的

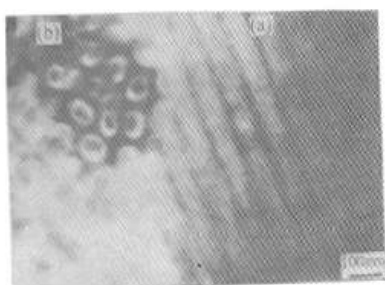


图 2 纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体  
高分辨电子显微镜照片

(a) 截面形貌,黑色条带为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,白色条带为柱状孔洞,其间生长了纳米 ZnO 颗粒;(b) 表面形貌。

Fig. 2 HRTEM photograph of the assembly of nano-ZnO particles/porous alumina membrane

(a): cross-section image, black stripes; alumina matrix; white stripes; cylindrical pores with nano-ZnO particles.  
(b): aerial view of the assembly.

通孔处理, 多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板的表面孔洞分布仍能保持六角形分布, 孔孔间距也不变, 但孔径已扩张到约 50 nm。从图 2 和对截面进行的 EDX 成分分析结果 (图 3) 可见, 生长的纳米 ZnO 颗粒已部分地填充了这些孔洞。

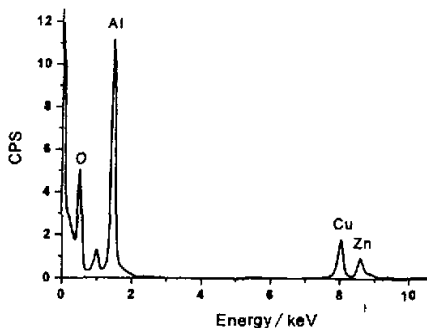


图 3 纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体截面进行的 EDX 成分分析 (表明孔洞中有 Zn 元素存在)

Fig. 3 EDX spectra of the cross-section of the assembly Element of Zn was detected

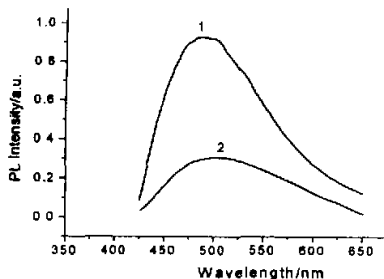


图 4 (1) 纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体和 (2) 多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板的光致发光谱

Fig. 4 The PL spectra of the assembly (1) and the porous alumina membrane (2)

### 3.2 光致发光谱测量结果

经 200℃ 4 h 热处理后的纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体 (试样 B) 和多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板 (试样 C) 的光致发光谱在图 4 中分别表示为曲线 1 和曲线 2。

### 3.3 在多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板孔洞中生长的纳米 ZnO 颗粒发光增强效应

由于光致发光强度与物质被照射区域大小成正比, 故对纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体中由纳米 ZnO 颗粒引起的发光强度做以下分析。纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体

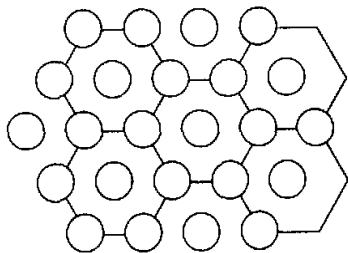


图 5 纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体的表面示意图  
孔径为 50 nm, 孔间距为 80 nm。

Fig. 5 Schematic illustration of the surface of the assembly The pore diameters and the distances between the ordered pores are about 50nm and about 80nm, respectively.

(试样 B) 的表面可由图 5 示意。图 5 可见, 孔径为 50 nm, 孔间距为 80 nm, 则在样品表面上孔所占的面积约为 35%。也就是说, 如果孔洞完全被纳米 ZnO 颗粒占据, 占据表面区域 35% 的纳米 ZnO 颗粒受到激发光照射, 其它 65% 的激发光将照射到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板上。即纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体中完全由纳米 ZnO 颗粒引起的发光强度可由图 4 中曲线 1 扣除曲线 2 得到, 这一结果在图 6 中表示为曲线 3。常规方法制备的 ZnO 颗粒组成的块体 (试样 D) 的光致发光谱在图 6 中如曲线 4 所示。由图 6 可以看到曲线 3 和曲线 4 的最大光强分别为 0.69 和 0.09。如果组装体中纳米 ZnO 受到激发光照的粒子体积与纳米 ZnO 块体中受到激发光照

的粒子体积相同, 那么前者的光强将会达到  $0.69/0.35 = 1.97$ 。也就是说, 纳米 ZnO/多孔阳极 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 模板组装体中的纳米 ZnO 颗粒较常规方法制备的纳米 ZnO 颗粒发光强度增加  $1.97/0.09 = 22$  倍。这一估计是在假设样品表面孔洞完全被纳米 ZnO 颗粒填充的情况下作出的, 实

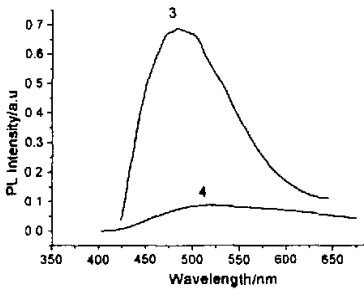


图6 纳米 ZnO/多孔阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板组装体中的纳米 ZnO 颗粒(曲线3)和纳米 ZnO 块体(曲线4)的光致发光谱

Fig. 6 The PL spectra induced by the nano-ZnO particles in the assembly (curve 3) and that of the nanostructured ZnO bulk (curve 4)

际由图2可看到纳米 ZnO 颗粒只是部分填充,也就是说,实际发光强度的增加倍数还要大。

### 3.4 发光强度增加的原因分析

Vanheusden 等人在 1996 年指出, ZnO 在兰绿波段的发光是由单离子氧空位( $F^+$ 心)引起的<sup>[2]</sup>,发光强度与 ZnO 中单离子氧空位数直接相关,  $F^+$ 心越多,发光越强。多孔阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板中生长的纳米 ZnO 颗粒具有比常规方法制备的纳米 ZnO 颗粒高得多的发光强度,正是由于这种纳米 ZnO 颗粒在生长过程中获得了更多的单离子氧空位。

常规方法制备纳米 ZnO 块体的过程是先在空气中灼烧  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  得到纳米 ZnO 粉,然后再压制成型。在灼烧过程中,空气中大量氧的存在将导致纳米 ZnO 颗粒中氧空位相对较少。而在本文中纳米 ZnO 颗粒的生长是在多孔阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板孔洞中进行的。Du 等报道了在加热过程中多孔阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板孔洞内处于氧缺乏状态<sup>[4]</sup>,这就导致了为什么在多孔阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板孔洞中生长的纳米 ZnO 颗粒较常规方法制备的纳米 ZnO 颗粒具有更多的氧空位,结果具有更高的光致发光强度。

4 结论

## 4 结论

在阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板的有序孔洞中成功地生长了纳米量级的 ZnO 颗粒。光致发光测量结果表明阳极  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模板有序孔洞中生长的纳米 ZnO 颗粒较常规方法制备的纳米 ZnO 颗粒有至少 22 倍的光致发光增强,这一发光强度增加来源于孔洞中生长的纳米 ZnO 颗粒中存在更多的单离子态氧空位( $F^+$ 心)。

## 参 考 文 献

- [1] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, Zhang Y, Zhang L D. *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 4389
- [2] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D K, Voigt J A, Gnade B E. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 7983
- [3] Masuda H, Satoh M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**: 126
- [4] Du Y, Cai W L, Mo C M, Chen J, Zhang L D, Zhu X G. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 2951

## Studies on Intense Photoluminescence of Nano - ZnO Particles in Anodic Aluminum Oxide Membrane \*

Shi Gang, Mou Jimei \*\*, Cai Weili

(*Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

Zhang Lide

(*Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

**Abstract** Nano - ZnO particles were prepared in the ordered pores of anodic aluminum oxide membranes through hydrolyzation routes of metal alkoxide. Scanning Electron Microscope (SEM) and High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM) were used to observe the morphology. Photoluminescence spectra of the assembly of nano - ZnO/anodic aluminum oxide membrane were measured. The photoluminescence intensity of the nano - ZnO particles in the assembly was compared with that of nano - ZnO particles which was prepared by conventional process. The reason of the enhancement of the photoluminescence intensity was discussed.

**Key words** Nanoparticles, Photoluminescence, Singly ionized oxygen vacancies

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (19974041).

\*\* To whom correspondence should be addressed, Email address: mjnm@ustc.edu.cn