

# 甘氨酸燃烧法合成纳米 ZnO-MgO 及其紫外光发射\*

董伟伟, 杨磊芳\*\*, 傅正平, 王震, 杨应岭

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

左健

(中国科学院结构分析开放实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 利用甘氨酸燃烧法制备了 ZnO-MgO 纳米复合材料,并在不同温度进行热处理.通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和傅里叶变换红外吸收谱,对其升温过程中的结构变化进行了表征,研究了热处理温度对样品室温光致发光行为的影响.结果表明,复合材料的发光性能与纯 ZnO 相比有很大改善,经 900 °C 热处理的纳米复合材料,其发射谱由一个强紫外发射带(峰值 385 nm)构成;当热处理温度低于 900 °C 时,发光强度随热处理温度的升高而增强,进一步将热处理温度升至 1000 °C 时光强度又明显降低.发光强度主要受 ZnO、MgO 纳米晶的粒子尺寸、结晶完善程度,尤其是受两相纳米粒子之间相互作用的影响.同时发现选择合适的甘氨酸与硝酸根离子的摩尔比,对改善样品紫外发光特性也很重要.

**关键词:** ZnO; MgO; 纳米复合; 甘氨酸燃烧法; 紫外光发射

中图分类号: O482 文献标识码: A

## Preparation and Ultraviolet Emission of ZnO-MgO Nanocomposite by Glycine-Nitrate Combustion Process\*

Dong Weiwei, Yang Beifang\*\*, Fu Zhengping, Wang Zhen, Yang Yingling

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

Zuo Jian

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

**Abstract** ZnO-MgO nanocomposite was prepared by glycine-nitrate combustion method. Its photoluminescence property, the structure and annealing temperature dependence was studied by XRD, FTIR and SEM. The results show that the photoluminescence property of ZnO-MgO nanocomposite is greatly improved compared with that of pure ZnO. Under 325 nm laser excitation, the emission spectra of the 900 °C treated composite sample had an obviously enhanced ultraviolet (UV) band centered at 385 nm at room temperature. The luminescence intensity of the UV band became stronger with the increase of annealing temperatures and reached a maximum at 900 °C but decreased at 1000 °C. The photoluminescence intensity was mainly affected by the grain size, the crystallization and the action between ZnO and MgO nanoparticles. In addition, an appropriate G/N value was favorable for improving the UV-PL properties of the nanocomposite samples.

**Key words** ZnO, MgO, Nanocomposite, Glycine-nitrate combustion, UV emission

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Young Scientists Foundation of USTC.

\*\* Corresponding author, Email: bfyang@ustc.edu.cn Received 8 March 2004; in final form 16 June 2004.

## 1 引言

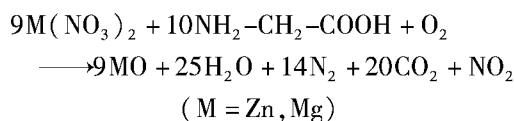
宽带隙半导体 ZnO (室温下禁带宽度为 3.34 eV) 的激子束缚能高达 60 meV, 已成为继 GaN 之后室温紫外发光与激光材料研究的新热点. 然而由于 ZnO 常规体材料和单相纳米材料的体缺陷和表面缺陷都不易控制, 其发光效率和发光稳定性往往难以满足实际器件的需要, 所以探索合适的材料与 ZnO 复合形成纳米复合材料, 使其既能发挥纳米相的独特性能, 又能综合发挥纳米复合材料各相间的协同效应, 以改善其发光性质, 已成为当前低维 ZnO 半导体研究领域的热点课题<sup>[1]</sup>. 目前, 国内外已研究了多种与纳米 ZnO 复合的材料, 如 SiO<sub>2</sub>、多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BN、MgF<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、PbO 等<sup>[2-8]</sup>, 其中在与 SiO<sub>2</sub>、PVP 等复合的材料中观察到增强的紫外光发射<sup>[8, 9]</sup>.

目前对 ZnO-MgO 体系的研究大多集中在 MgZnO 单相固溶体, 发现高 Mg 含量时往往出现成分不均匀, 但关于高 Mg 含量时 ZnO-MgO 两相纳米复合样品的室温光致发光行为尚未见报道, 而对复合体系发光行为的研究将有利于深入理解 ZnO 的发光机理和 ZnO-MgO 体系的发光特性<sup>[10]</sup>. 本工作采用简单、廉价、快速的合成方法—甘氨酸燃烧法制备 ZnO-MgO 纳米复合材料, 并着重研究 Mg 含量较多时复合样品的发光性质, 发现复合样品具有室温强紫外光发射. 研究了不同制备条件对复合体系发光行为的影响, 初步分析了纳米 MgO 对纳米 ZnO 发光行为的作用.

## 2 样品制备与测试

### 2.1 样品制备

采用溶胶-凝胶技术制备不同 Mg<sup>2+</sup> 含量的 ZnO-MgO 纳米复合前驱体溶液, 所用的化学试剂为蒸馏水、分析纯的硝酸锌、硝酸镁和甘氨酸. 其中以甘氨酸为还原剂, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为氧化剂, 进行放热氧化-还原反应. 燃烧过程的反应机理可能是:



将甘氨酸的水溶液和 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的水溶液以一定摩尔比混合加入烧杯中. 将烧杯放入 80 °C 的烘箱中使液体挥发, 然后将烧杯置于电炉上加热, 当水分基本挥发完毕后, 液体开始沸腾燃烧,

并放出大量气体, 燃烧持续的时间很短. 燃烧过程结束后, 将烧杯中蓬松产物收集研磨, 并在空气中于不同温度 (500 ~ 1000 °C) 热处理 1 h 后, 得到最终样品. 按照上述方法, 我们采用甘氨酸与硝酸根离子的摩尔比 (*G/N*) 分别为 1 和 3, 初始原料 (按照 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O) 配比中 Mg<sup>2+</sup> 的含量 *x* 分别为 0.1、0.2、0.3 和 0.4, 制得复合材料, 样品名称记为 M<sub>x</sub> (*G/N*)-*T* (见表 1), *T* 为热处理温度 (不特别注明的表示未进行热处理). 作为对比, 还制备了纯 ZnO 和纯 MgO 纳米材料.

表 1 复合样品的平均晶粒尺寸

Table 1 The average crystalline particle size of different samples

Sample	Size of ZnO/nm	Size of MgO/nm
M <sub>0.3</sub> (1)	13.78	no
M <sub>0.4</sub> (1)	15.90	no
M <sub>0.4</sub> (3)	3.10	no
M <sub>0.4</sub> (3)-500	15.03	8.42
M <sub>0.4</sub> (3)-600	21.75	13.17
M <sub>0.4</sub> (3)-700	27.56	21.09
M <sub>0.4</sub> (3)-800	33.07	23.50
M <sub>0.4</sub> (3)-900	39.02	25.83
M <sub>0.4</sub> (3)-1000	28.11	24.10

### 2.2 样品测试

样品的物相和晶粒度由转靶 X 射线衍射仪 (XRD) (D/Max-γA (CuKα)) 测试. 红外光谱由瑞士 Bruker 生产的 EQUINOX55 型付里叶变换红外光谱仪测定, 测量范围 400 ~ 4000 cm<sup>-1</sup>, 样品由 KBr 压片获得. 样品的颗粒形貌由扫描电子显微镜 (SEM) (Hitachi X-650) 测定. 光致发光谱 (PL) 测量所用的激发光源为 He-Cd 激光器, 激发波长为 325 nm. 以上所有测试均在室温下完成.

## 3 结果和讨论

### 3.1 样品的 XRD

图 1 给出燃烧后未进行热处理的不同 *G/N* 和 Mg<sup>2+</sup> 含量产物的 XRD 谱, 标明的衍射指数为 ZnO 的衍射峰指数. 从图 1 a 和 b 中可以看出, 对于 *G/N* = 1 的样品, 当 *x* = 0.4 时 MgO 的衍射峰开始出现, 但强度很弱 (以 ↓ 表示), 同时由于燃烧和反应的不完全, 有一些杂峰存在 (以 + 表示). 当 *x* = 0.4, 增加

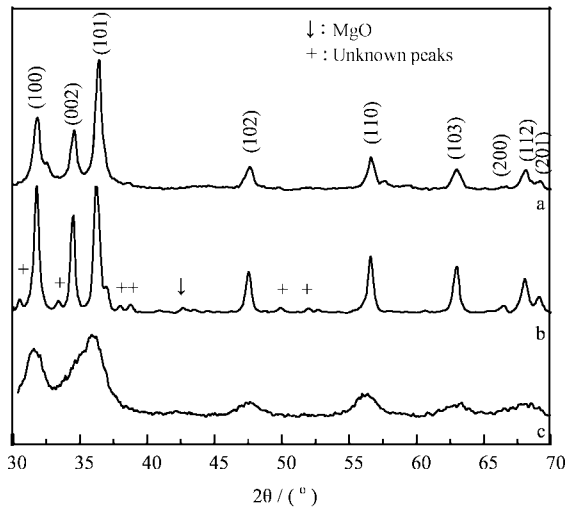


图 1 未经热处理的  $G/N$  和  $x$  的复合样品的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of different  $x$  and  $G/N$  composite samples  
a.  $M_{0.3}(1)$ , b.  $M_{0.4}(1)$ , c.  $M_{0.4}(3)$ .

甘氨酸的用量使  $G/N = 3$  时,发现 ZnO 的衍射峰明显宽化, MgO 的衍射峰很弱(图 1c),说明适当提高甘氨酸的用量有助于燃烧反应的充分进行和晶粒尺寸的减小. 由于  $G/N$  的比值可以控制燃烧火焰的温度,因此,调整溶液中的  $G/N$  值,可以得到不同温度的火焰,从而制备出不同粒径的纳米材料<sup>[11]</sup>.

为了考察热处理对产物结构和性能的影响,将样品  $M_{0.4}(3)$  在  $500 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  进行了热处理(图 2). 发现热处理后所有样品的衍射图中均明显呈现立方相 MgO 的衍射峰和六方相 ZnO 的衍射峰,没有其它杂质峰存在,表明热处理后的样品不是固溶体,而是 ZnO-MgO 两相复合材料. 从图 2 中可以看出,当热处理温度低于  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时, ZnO 和 MgO 的衍射峰随热处理温度的升高而变锐,表明复合样品中两相的晶粒尺寸均随热处理温度的升高而增大. 当热处理温度升至  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  时, MgO 和 ZnO 的衍射峰又明显变弱变宽,表明两者的晶粒结晶性变差,尺寸可能减小. 根据 Debye-Scherrer 公式,我们计算了图 1 和图 2 中样品的平均晶粒尺寸,发现所得的晶粒尺寸均小于  $40\text{ nm}$ ,其中未热处理的  $M_{0.4}(3)$  样品的晶粒粒径只有  $3.10\text{ nm}$ ,且  $500\text{ }^\circ\text{C}$  热处理  $1\text{ h}$  后的晶粒尺寸比未热处理样品  $M_{0.4}(1)$  的晶粒尺寸还要小,这也充分说明了适当提高甘氨酸用量对减小晶粒尺寸的作用,具体结果见表 1.

### 3.2 样品的红外特性

经  $800\text{ }^\circ\text{C}$  热处理  $1\text{ h}$  后纯 ZnO 粉末、纯 MgO 粉

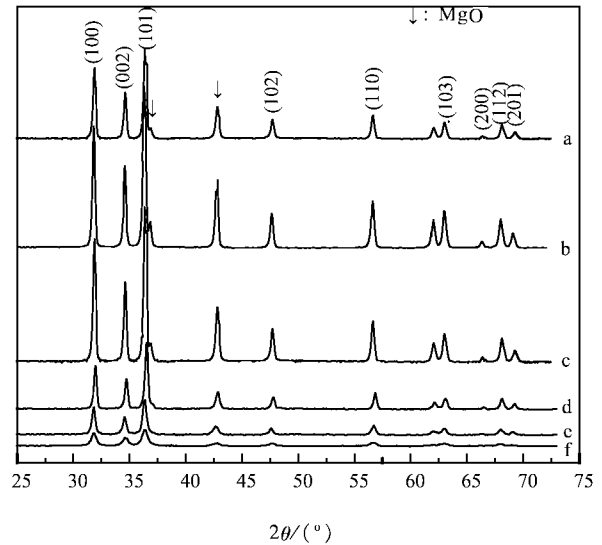


图 2 样品  $M_{0.4}(3)$  在不同温度热处理后的 XRD 谱  
Fig.2 XRD patterns of the sample  $M_{0.4}(3)$  post- heated at different temperatures  
a.  $M_{0.4}(3)-1000$ , b.  $M_{0.4}(3)-900$ , c.  $M_{0.4}(3)-800$ ,  
d.  $M_{0.4}(3)-700$ , e.  $M_{0.4}(3)-600$ , f.  $M_{0.4}(3)-500$ .

末和  $M_{0.4}(3)-800$  粉末在室温下的红外吸收光谱见图 3. 从图 3 中可以看出,所有样品均没有残留的  $\text{NO}_3^-$  存在. 纯 ZnO 的吸收峰出现在  $486.04$  和  $442.88\text{ cm}^{-1}$ ; 纯 MgO 的吸收峰在  $430.76\text{ cm}^{-1}$ ;  $M_{0.4}(3)-800$  的吸收峰出现在  $520.88$  和  $438.49\text{ cm}^{-1}$ ,复合样品中 Zn-O 的吸收峰与纯 ZnO 相比出现明显的改变,表明加入的 MgO 影响了 ZnO 原有的状态,两者之间产生了某种相互作用<sup>[12]</sup>. 图 3 中  $3400\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰归于样品在压片时吸

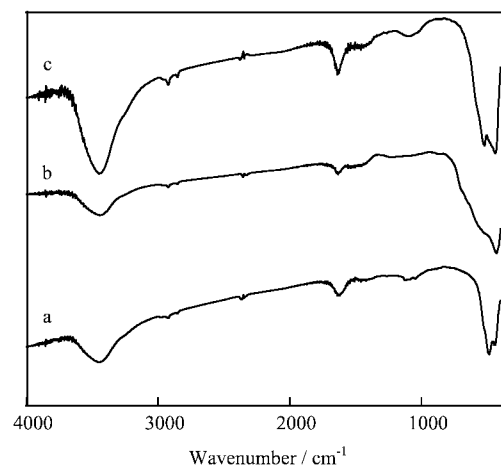


图 3 粉末样品的红外吸收光谱  
Fig.3 Infrared absorption spectra of different samples  
a. Pure ZnO, b. Pure MgO, c.  $M_{0.4}(3)-800$

附的湿气导致的 O-H 基团伸缩振动;  $1600\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰与 H-O-H 弯曲振动有关;  $1120\text{ cm}^{-1}$  附近的低频吸收带归于热处理或测试制样时吸附的  $\text{CO}_2$ .

### 3.3 样品形貌

图4为样品  $\text{M}_{0.4}(3)$ -800 的 SEM 照片,从图中可以看出热处理后样品的最明显特征是多孔. 甘氨酸燃烧法反应剧烈,燃烧过程持续的时间很短,并伴随大量气体放出,所制备的初始粒子表面粗糙,粒径很小,活性很高,所以经过热处理后团聚成微米级的颗粒,并没有形成致密的块状结构. 由于粉末样品是在炉温到达设定温度后放入炉内进行快速升温处理的,这导致粉末中残留的有机物快速燃烧,使产物仍具有较多的孔洞.

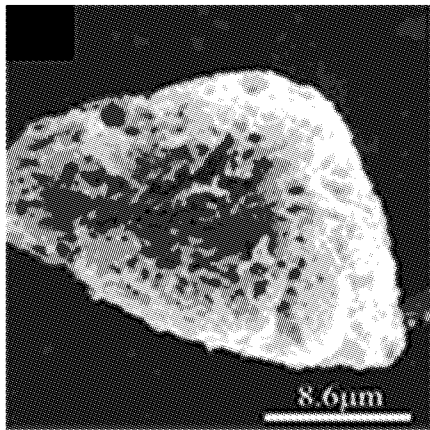


图4  $\text{M}_{0.4}(3)$ -800 的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of  $\text{M}_{0.4}(3)$ -800

### 3.4 样品的发光特性

由于样品的发光特性对表面和杂质都非常敏感,从图1看出没有进行热处理的样品中有部分杂质存在,因而可能影响其发光性能,故我们仅对热处理后的样品进行了发光性质研究. 为了比较掺入的 MgO 对 ZnO 发光特性的影响,图5中同时给出了热处理后纯样品的光致发光谱. 图5a为700℃热处理1h后所得纯 MgO 的光致发光谱,出现了350nm的弱紫外光发射. 图5A中b、c为用同样方法制备并分别在700和800℃热处理1h后所得纯 ZnO 的光致发光谱(发光强度已乘以3),其中700℃热处理的纯 ZnO 出现了峰位在430nm的蓝光发射,800℃热处理后红移至448nm且强度有所降低. 图5A中d、e、f分别为样品  $\text{M}_{0.4}(3)$  在600、700和800℃热处理后的室温光致发光谱(500℃发光谱与600℃类似,900℃发光谱峰形与800℃类似,未

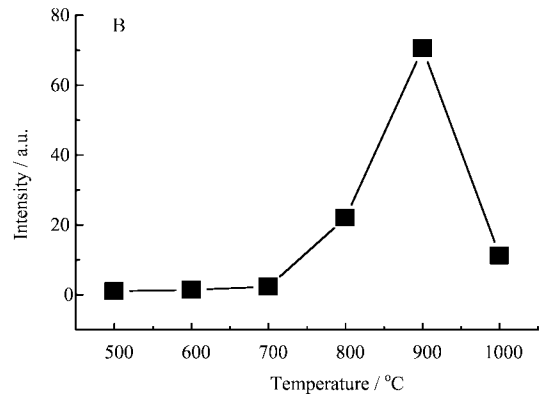
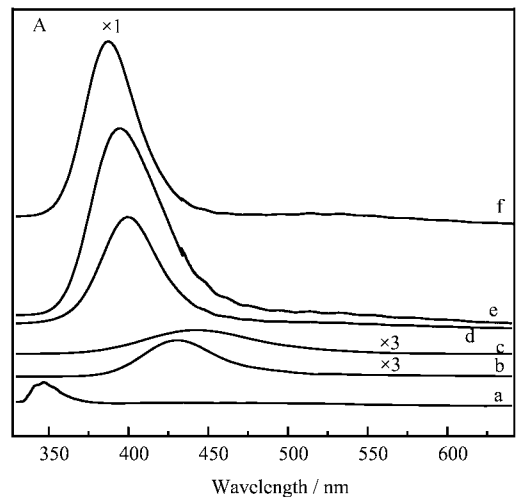


图5 A. 不同样品的光致发光谱,

B.  $\text{M}_{0.4}(3)$  热处理温度与发光强度的关系

Fig.5 A. Photoluminescence spectra of different sample,

B. The PL intensity of the sample  $\text{M}_{0.4}(3)$  and annealing temperature dependence

a. Pure MgO-700, b. Pure ZnO-700, c. Pure ZnO-800,

d.  $\text{M}_{0.4}(3)$ -600, e.  $\text{M}_{0.4}(3)$ -700, f.  $\text{M}_{0.4}(3)$ -800

给出),热处理温度为600和700℃时出现约400nm的紫光发射,800℃呈现强度提高约一个数量级的385nm紫外光发射. 比较800℃热处理的复合样品与纯 ZnO 样品(图5A中f和c),发现有很大不同,纯纳米 ZnO 的蓝光发射经800℃热处理后发生红移且强度下降,而复合样品的紫光发射经800℃热处理后从400nm附近蓝移至385nm,且强度有很大提高. 同时,从图5A中也可以看出,热处理后的复合样品与纯 ZnO 样品都没有明显的涉及氧空位缺陷的550nm发射带. 继续提高热处理温度至900℃时,复合样品仍保持紫外光发射,且发光强度较800℃热处理样品又提高了3倍左右. 但当热处

理温度升至 1000 °C 时, 发光强度明显降低. 关于样品  $M_{0.4}(3)$  热处理温度与发光强度的关系曲线见图 5B, 从图 5B 中可以看出, 发光强度随热处理温度的升高并不是简单的线性增强, 而是在 900 °C 出现最佳值. 另外, 为了考察  $G/N$  对样品发光性能的影响, 我们还采用同样方法制备了样品  $M_{0.4}(1)-800$ , 其光致发光谱中只有 395 nm 的发光峰存在, 但发光强度较样品  $M_{0.4}(3)-800$  降低了 2.5 倍.

据我们所知, 至今还没有关于 ZnO-MgO 纳米复合材料紫外发光的报道, 一般报道的纳米 ZnO 的发光光谱在 380 和 510 nm 附近出现两个荧光带. 文献<sup>[13,14]</sup> 计算了 ZnO 中的几种本征缺陷: 氧空位 ( $V_o$ )、锌空位 ( $V_{zn}$ )、填隙氧 ( $O_i$ )、填隙锌 ( $Zn_i$ ) 和氧错位 ( $O_{zn}$ ) 等的能级, 其中填隙锌缺陷能级到价带顶能级的能量差为 2.9 eV, 这与我们实验中观测到的纯 ZnO 热处理后出现的蓝峰的位置 430 nm (2.89 eV) 一致. 考虑到甘氨酸燃烧法所得的颗粒粒径小、比表面积大, 粒子表面会产生许多缺陷态和表面态, 从而使纯 ZnO 颗粒产生可能来源于填隙锌缺陷的蓝光发射.

由于热处理后所有样品的 XRD 谱中均同时出现较强的 ZnO 和 MgO 的衍射峰, 说明样品为两相复合材料. 同时, 通过比较不同 Mg 含量样品的发光谱, 并没有出现随 Mg 含量的增加发光峰位的蓝移, 所以我们认为复合样品的室温紫外光发射主要来源于 ZnO, 但不排除部分 MgZnO 固溶体对样品的紫外光发射有一定的贡献作用.

复合样品  $M_{0.4}(3)$  在 500 ~ 900 °C 热处理后其发光强度随处理温度的升高而增强的原因, 可能是由三个方面原因引起的, 一是表面效应. 由于散射系数与粒径有关, 热处理温度越高, 粒子粒径越大, 对紫外光的散射越弱, 对激发光的吸收增强而导致发射光强度的增强<sup>[15]</sup>; 二是粒径的增大使纳米材料中原子排列混乱的界面大量减少, 在表面形成的无辐射弛豫中心减少, 无辐射跃迁减弱, 使发光强度增强<sup>[11]</sup>; 三是根据 MgO-ZnO 相图得知 MgO 在 ZnO 中的平衡固溶度的摩尔分数只有 4%, 我们掺入的 MgO 量远大于其平衡固溶度, 且甘氨酸燃烧法反应的时间很短, 瞬间的燃烧温度很高, 可以认为反应是在非平衡条件下完成的, 这将导致掺入的 MgO 可能主要分布在 ZnO 的表面或晶界上<sup>[7,10,16,17]</sup>. 随着热处理温度的提高, MgO 结晶逐渐完善, 与 ZnO 纳米晶粒之间产生较强的相互作用, 这可由图 3 所示的

红外吸收光谱中复合样品的吸收峰较纯 ZnO 有较大改变的事实说明, 这种作用影响了 ZnO 的发光. 掺入的 MgO 可能有效地改善了纳米 ZnO 的表面态<sup>[18]</sup>, 钝化了缺陷发光中心, 从而抑制了绿光发射, 有效提高了紫外光发射强度<sup>[1,9]</sup>. 这与表 1 中列出的晶粒尺寸随热处理温度升高而长大的结果一致. 当热处理温度升至 1000 °C 时, 从图 2f 中明显看出, ZnO 和 MgO 的衍射峰均变弱变宽, 表明复合样品的结晶性变差, 从而导致了发光强度的降低, Zhi 等在热处理纯 ZnO 时也发现了类似的现象<sup>[19]</sup>.

Park Sungbong 等认为在燃烧过程中燃烧火焰的温度对于产物的结晶性和物理性能有很大的影响<sup>[20]</sup>, 而选择不同的  $G/N$  会影响燃烧火焰的温度从而制备出不同粒径的复合材料. 由 XRD 谱计算得出的样品  $M_{0.4}(1)-800$  平均晶粒尺寸比样品  $M_{0.4}(3)-800$  大, 但样品  $M_{0.4}(1)-800$  发光强度却比样品  $M_{0.4}(3)-800$  低, 说明复合样品的发光强度除了和粒径有关外, 还受其它因素的影响, 具体原因有待进一步研究.

另外, 用同样方法制备了  $x$  分别为 0.1、0.2 和 0.3,  $G/N=1$  的样品, 并在 800 °C 进行了热处理. 在它们的室温光致发光谱中发现所有经 800 °C 热处理后的复合样品均呈现 400 ~ 375 nm 的紫-紫外光发射, 无其它光发射带. 特别需要指出的是, 样品  $M_{0.2}(1)-800$  出现了强 375 nm 紫外光发射, 发光强度与样品  $M_{0.4}(3)-800$  接近. 说明对于不同的  $x$ , 在选择合适的热处理温度和  $G/N$  下, 复合样品都可能呈现出强的室温紫外光发射.

## 4 结 论

采用甘氨酸燃烧法, 制备了不同 Mg 含量及不同甘氨酸与硝酸根离子摩尔比 ( $G/N$ ) 的 ZnO-MgO 纳米复合材料, 研究了热处理温度对复合样品室温发光行为的影响. 相对于纯 ZnO 样品, 复合样品  $M_{0.4}(3)-800$  呈现强紫外光发射, 其最佳热处理温度为 900 °C; 同时发现  $G/N$  对复合样品的发光强度也有很大的影响, 对发光机理作了初步的讨论. 用甘氨酸燃烧法制备的 ZnO-MgO 纳米复合紫外发光材料, 可望对发展短波长光电子器件有较大的应用前景.

## 参 考 文 献

- [1] Yang X J (杨秀健), Shi C S (施朝淑), Xu X L (许小亮). *Chin. J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2003, **18**:

- 1
- [2] Shi G (石刚), Mou J M (牟季美), Cai W L (蔡维理). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2001, **14**: 95
- [3] Mo C M, Li Y H, Liu Y S, *et al. J. Appl. Phys.*, 1998, **83**: 4389
- [4] Fujihara S, Naito H, Kimura T. *Thin. Solid. Films.*, 2001, **389**: 227
- [5] Yao L (姚礼), Yang B F (杨磊芳). *Chin. J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 2003, **18**: 367
- [6] Li J F (李剑锋), Yao L Z (姚连增), Cai W L (蔡维理), *et al. Acta. Phys. Sinica* (物理学报), 2001, **50**: 1623
- [7] Vanheusden K, Warren W L, Voigt J A, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**: 1280
- [8] Fu Z P, Yang B F, Li L, *et al. J. Phys.: Condens. Matter.*, 2003, **15**: 2867
- [9] Guo L, Yang S H, Yang C L, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**: 2901
- [10] Zhang J Y, Zhang Z T, Wang T M. *Chem. Mater.*, 2004, **16**: 768
- [11] Xie P B (谢平波), Zhang W P (张慰萍), Yin M (尹民), *et al. Chin. J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), 1998, **13**: 53
- [12] Liu H C, Park S, Jang K, *et al. Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82**: 84
- [13] Lin B X, Fu Z X, Jia Y B. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 943
- [14] Zhang D H, Xue Z Y, Wang Q P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, **35**: 2837
- [15] Fei Z H (斐秩慧), Liu X R (刘行仁). *Chin. J. Lumin* (发光学报), 1996, **17**: 52
- [16] Bol A A, Van Beek R, Meijerink A. *Chem. Mater.*, 2002, **14**: 1121
- [17] Carlsson J M, Hellsing B, Domingos H S, *et al. Surf. Sci.*, 2003, **532**: 351
- [18] Yang C L, Wang J N, Ge W K. *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**: 4489
- [19] Zhi Z Z, Liu Y C, Li B S, *et al. J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2003, **36**: 719
- [20] Park Sungbong, Kang Shinhoo. *J. Mater. Sci. Mater. El.*, 2003, **14**: 223