

# 火焰喷雾法合成 $ZnO$ 和 $Mg_xZn_{1-x}O$ 纳米颗粒 的光学性能研究\*

李 晖 谢二庆† 张洪亮 潘孝军 张永哲

(兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2006 年 6 月 27 日收到, 2007 年 1 月 29 日收到修改稿)

利用火焰喷雾法成功制备了纳米级的  $ZnO$  和  $Mg_xZn_{1-x}O$  颗粒. 通过对样品的 X 射线衍射谱和场发射扫描电子显微镜照片分析, 发现制备的颗粒大小较为均匀, 直径在 20 nm 左右, 镁元素的掺入引起晶格常数变小. 通过透射光谱和光致发光谱的测量, 发现  $Mg_xZn_{1-x}O$  颗粒的禁带宽度远大于  $ZnO$  颗粒的禁带宽度, 同时对两组样品的紫外发光和可见发光的强度变化和发光机理进行了探讨.

关键词: 火焰喷雾,  $ZnO$ , 禁带宽度, 纳米颗粒

PACC: 8240P, 8160C, 7820P, 6146

## 1. 引 言

$ZnO$  作为一种直接带隙的宽禁带半导体材料, 已被广泛用到表面声波谐振器件、压电器件、太阳能电池和光发射等领域. 与其他半导体材料相比,  $ZnO$  有许多显著的特点: 激子束缚能高达 60 meV; 熔点温度高达 1975°C, 具有很高的热稳定性和化学稳定性; 制备单晶薄膜有较低的生长温度. 这些特点使  $ZnO$  材料作为一种理想的紫外发光材料受到了广泛的关注.

与  $ZnO$  块体材料相比, 纳米尺寸的  $ZnO$  材料在光学性质、电学性质以及化学性质方面表现出了许多令人感兴趣的特性. 近年来, 许多不同结构的纳米  $ZnO$  材料被成功制备与合成, 其中研究较多的有  $ZnO$  纳米管、 $ZnO$  纳米线和  $ZnO$  纳米颗粒<sup>[1-4]</sup>, 它们在电学和光学方面的性质已被广泛研究. 在这些不同的  $ZnO$  纳米结构中,  $ZnO$  纳米颗粒由于其制备工艺简单, 产生的缺陷类型单一且数目少, 紫外发光强度高等特点, 在应用方面有着广阔的前景, 已逐渐开始被应用于光催化领域. 同时,  $Mg$ ,  $Cd$  等二价金属掺杂  $ZnO$  材料可以很好的调节其禁带宽度的大小, 并增强其在紫外波段的发光强度<sup>[5-7]</sup>. 因此,

制备带隙可变的  $Mg$  掺杂  $ZnO$  纳米颗粒对于探索  $ZnO$  材料的紫外发光有着重要的意义.

常规制备  $ZnO$  纳米颗粒的方法已被研究工作者熟练掌握, 如溶胶凝胶法(sol-gel method)、激光刻蚀法(laser ablation method)、机械研磨法(mechanical milling)等<sup>[8-11]</sup>. 除以上方法外, 瑞士的 Kammler 等人设计了一种新型制备高熔点氧化物纳米颗粒的方法——火焰喷雾法(flame spray synthesis), 并对其实验参数和工艺过程进行了研究<sup>[12, 13]</sup>. 其制备过程概括如下: 把具有吸热性的盐类(如硝酸盐、醋酸盐等)溶于水或有机溶剂中, 利用雾化器对溶液进行雾化, 产生的雾化气体喷射到燃烧的高温火焰中(一般用氢气或甲烷等作为燃烧气体), 前驱物在高温火焰中氧化分解, 得到成分均匀的氧化物纳米粒子.

本文介绍了利用火焰喷雾法成功的制备了纳米级的  $ZnO$  和  $Mg$  掺杂的  $Mg_xZn_{1-x}O$  颗粒, 对其颗粒的大小进行观察, 并探讨了未掺杂的  $ZnO$  纳米颗粒和  $Mg$  掺杂  $ZnO$  纳米颗粒的禁带宽度和发光强度变化.

## 2. 实 验

我们分别配制了两组溶液: 0.05 mol/L 的醋酸

\* 国家自然科学基金(批准号: 60176002)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

锌  $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$  ( $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ ) 水溶液,按物质的量比为 9:1 的 0.05 mol/L 的  $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$  和硝酸镁  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  混合水溶液,两组溶液均在室温下搅拌 3 h. 分别经多次把配备好的溶液装入医用雾化器中,产生的雾化气体通过石英管后在氢氧焰中进行充分燃烧 ( $H_2$  与  $O_2$  的流量比为 1:1,提供过量的氧气用于氧化反应),得到了颗粒均匀的  $ZnO$  和  $Mg_xZn_{1-x}O$  纳米颗粒.

利用 X 射线衍射仪(XRD)(Rigaku D/Max-IIIIC (Cu  $K\alpha$ ))和场发射扫描电子显微镜(FESEM X S-4800)对样品结构、成分及形貌进行了表征. 采用 X 射线能谱分析(EDS)对  $Mg_xZn_{1-x}O$  样品中的各种元素含量进行了测试. 观察了样品的紫外可见透射光谱,并计算了两组样品的禁带宽度大小. 在室温下测试了两组样品的光致发光谱,激发光源采用波长为 325 nm 的 He-Cd 激光器,功率为 15 mW.

### 3. 结果与讨论

我们首先测试了两组样品的 XRD 图,测试结果如图 1 所示.

由图 1 可知, $ZnO$  样品的三个最强取向峰(100)(002)和(101)分别出现在  $2\theta = 31.64^\circ$ ,  $34.36^\circ$  和  $36.22^\circ$ ,此外在  $47.44^\circ$ ,  $56.52^\circ$ ,  $62.78^\circ$ ,  $66.28^\circ$ ,  $67.86^\circ$ ,  $69.02^\circ$ ,  $72.51^\circ$ ,  $76.86^\circ$  出现的 X 射线衍射峰分别对应于  $ZnO$  的(102)(110)(103)(200)(112)(201)(004)(202)取向,与标准的  $ZnO$  XRD 数据卡片符合较好.

在相同制备条件下,用 0.045 mol/L 的  $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$  和 0.005 mol/L 的  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  混合水溶液制备的  $Mg_xZn_{1-x}O$  样品的 XRD 图也位于图 1

中. 与纯的  $ZnO$  样品相比,没有新的相出现,说明一定量 Mg 的掺杂并没有改变  $ZnO$  的铅锌矿结构. 三个最强取向峰(100)(002)和(101)的位置相应的移至  $2\theta = 31.79^\circ$ ,  $34.48^\circ$ ,  $36.28^\circ$ .

通过布拉格定律  $2d\sin\theta = n\lambda$ ,样品的晶格常数  $a$  和  $c$  可以由下式求得:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2}.$$

对于一级近似,  $n = 1$ , 分别取  $ZnO$  的(100)和(002)

取向( $\lambda = 0.15405$  nm),  $a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\sin\theta}$  ( $2\theta = 31.64^\circ$ ) 和

$c = \frac{\lambda}{\sin\theta}$  ( $2\theta = 34.36^\circ$ ).  $ZnO$  样品的晶格常数为  $a =$

0.3262 nm 和  $c = 0.5215$  nm,  $Mg_xZn_{1-x}O$  的晶格常数为  $a = 0.3247$  nm 和  $c = 0.5179$  nm. 可以看出,  $Mg_xZn_{1-x}O$  颗粒的晶格常数较  $ZnO$  有所减小,我们认为这是由于  $Mg^{2+}$  取代部分  $Zn^{2+}$  而占据  $Zn^{2+}$  位置,  $Mg^{2+}$  半径要略小于  $Zn^{2+}$  半径( $Mg^{2+}$  半径为 0.066 nm,  $Zn^{2+}$  半径为 0.074 nm),导致晶胞的晶格参数减小.

通过谢乐公式  $D = \frac{k\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$ , 其中,  $\lambda =$

0.15405 nm,  $\Delta(2\theta)$  为样品取向峰的半高宽,可求出样品不同取向的晶粒大小  $D$ . 我们对两组样品的三个最强取向峰(100)(002)和(101)分别进行了  $D$  值的计算,并对其取平均后,  $ZnO$  的平均晶粒大小约为 20.0 nm,  $Mg_xZn_{1-x}O$  的平均晶粒大小为 17.9 nm. 这表明,用火焰喷雾法可以制备晶粒大小均匀的氧化物纳米粒子,一定量的 Mg 掺杂使得  $ZnO$  晶粒的平均大小发生较小的变化.

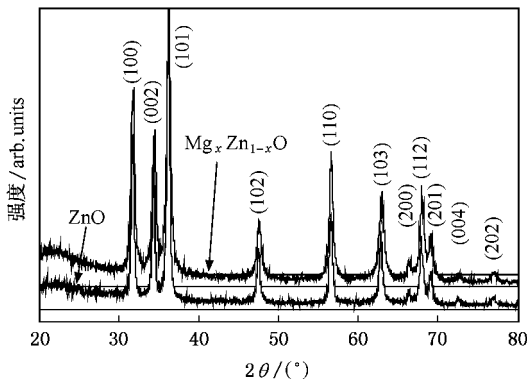


图1 火焰喷雾法制备的  $ZnO$  和  $Mg_xZn_{1-x}O$  颗粒的 XRD 图

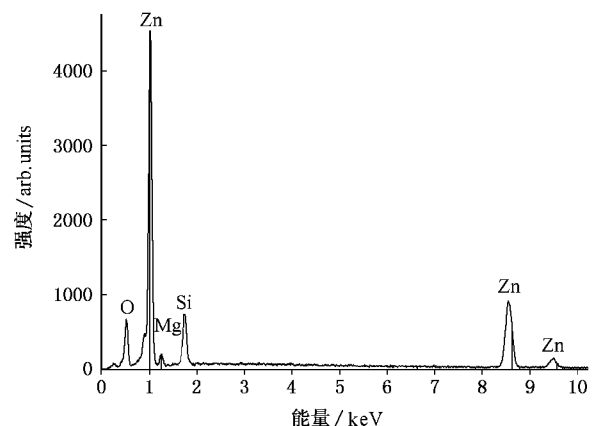


图2  $Mg_xZn_{1-x}O$  样品的 EDS 测试图

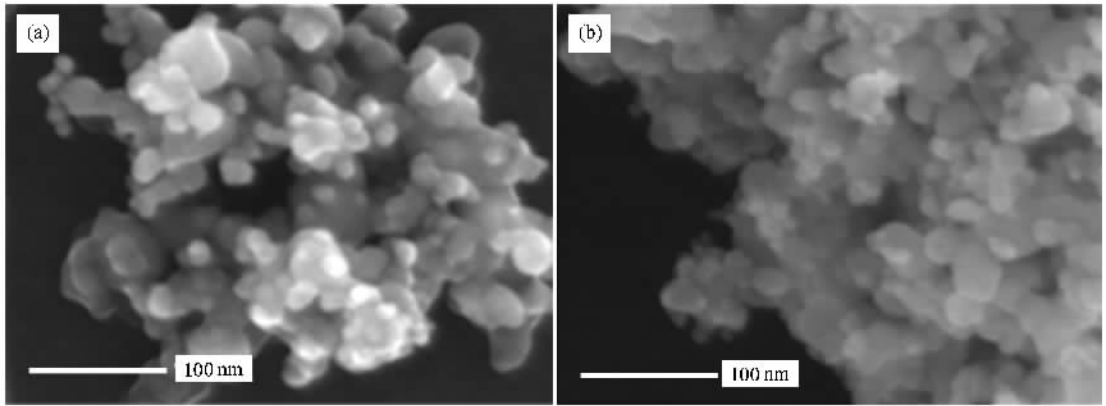


图3 在相同溶液浓度下制备的两组样品的 FESEM 照片 (a)  $\text{ZnO}$ ; (b)  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

为了确定 Mg 元素在  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  样品中的含量,我们对其进行了 EDS 测试,测试结果如图 2. 可以看出样品由 Mg, Zn 和 O 三种元素组成,其图中的 Si 元素来源于测试用的 Si 衬底. 经过简单计算,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  样品中的 Mg 浓度为 0.14, 即  $\text{Mg}/(\text{Mg} + \text{Zn}) = 0.14$  (样品可以表示为  $\text{Mg}_{0.14}\text{Zn}_{0.86}\text{O}$ ).

图 3 给出了两组样品的 FESEM 照片. 从图中可以看出两组样品的颗粒大小较为均匀,颗粒尺寸分布在 10 至 20 nm 之间. 与其他的制备方法,如激光刻蚀法和机械研磨法相比,火焰喷雾法制备的  $\text{ZnO}$  纳米颗粒大小较为均匀,而且大量颗粒紧密的团聚在一起. 这是因为火焰喷雾法的制备温度非常高(合适流量比例的氢气和氧气燃烧的火焰温度最高可达 3000 K)喷雾器雾化后的溶液小液滴在遇到高温的氢氧焰后,迅速氧化分解生成氧化物颗粒,并紧紧的团聚在一起. 这种紧密的团聚性对于纳米粒子的性质有一定影响. 与纯的  $\text{ZnO}$  纳米粒子相比, Mg 的掺杂并没有十分明显的改变颗粒的大小和形貌. 其他文献中关于火焰喷雾法制备的氧化物颗粒大小与形貌与本文基本相同<sup>[12,14]</sup>.

由于  $\text{ZnO}$  材料的激子束缚能高达 60 meV,故作为一种理想的紫外发光材料  $\text{ZnO}$  受到了大量的关注.  $\text{ZnO}$  薄膜的各种性质已经得到了大量的研究<sup>[15-18]</sup>. 在制备  $\text{ZnO}$  薄膜的过程中,薄膜与衬底之间晶格常数不匹配会使生长的薄膜中存在一定的压应力或张应力,同时许多缺陷(氧空位、锌间隙等)也极易在  $\text{ZnO}$  薄膜中形成,其作为发光中心对应的光致发光波长一般位于可见光部分<sup>[16,17]</sup>. 这些因素对于  $\text{ZnO}$  薄膜的紫外发光是有害的,一般会抑制其室温激子的紫外发光.  $\text{ZnO}$  纳米颗粒则不受衬底因素

的影响,缺陷的产生量与薄膜相比也较少,故其在紫外的发光强度一般比  $\text{ZnO}$  薄膜较强. 为此我们测试了  $\text{ZnO}$  和  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  纳米颗粒的紫外可见透射光谱和室温下的光致发光光谱.

图 4 是经由透射光谱计算的  $\text{ZnO}$  和  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  纳米颗粒禁带宽度大小的变化. 对于直接带隙半导体材料,其吸收系数  $\alpha(h\nu)$  和材料的禁带能隙  $E_g$  存在有以下的相应关系:  $\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^2$ , 其中  $A$  是常数,  $h\nu$  是入射光子的能量. 通过  $\alpha(h\nu)$  和  $E_g$  的线性关系,可以计算出材料的禁带宽度值. 从图中可以看出,我们制备的  $\text{ZnO}$  纳米颗粒的禁带宽度大小约为 3.30 eV, 比报道的  $\text{ZnO}$  体材料的禁带宽度要小一些 (3.37 eV). 这是由于在  $\text{ZnO}$  颗粒的制备过程中,表面态形成于相应能带的禁带中,致使测得的禁带宽度值要略小于  $\text{ZnO}$  体材料和  $\text{ZnO}$  薄膜的. 随着 Mg 掺入  $\text{ZnO}$  纳米颗粒中,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  颗粒的带隙改变为 3.57 eV, 远高于 3.37 eV. 结合图 2 中 EDS 测试结果,表明一定量的 Mg 替代其中的 Zn, 增

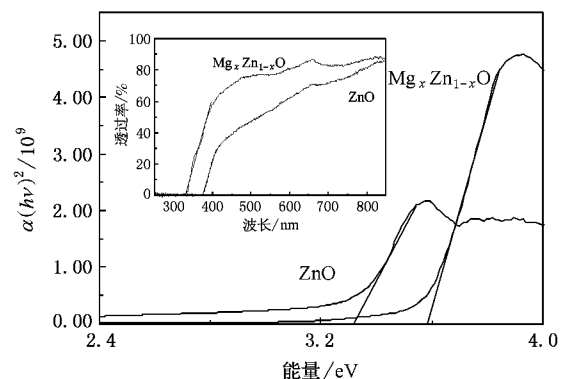


图4  $\text{ZnO}$  和  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  两组样品的禁带宽度变化,插图为样品的紫外可见透射光谱

大了纳米颗粒的禁带宽度值. 在相同浓度下, 此与其他文献报道的  $Mg_xZn_{1-x}O$  薄膜的能隙值是基本一致的<sup>[7,18,19]</sup>.

最后, 我们观察了两组样品在室温下的光致发光光谱, 如图 5 所示. 首先, 对于 ZnO 纳米颗粒, 图中

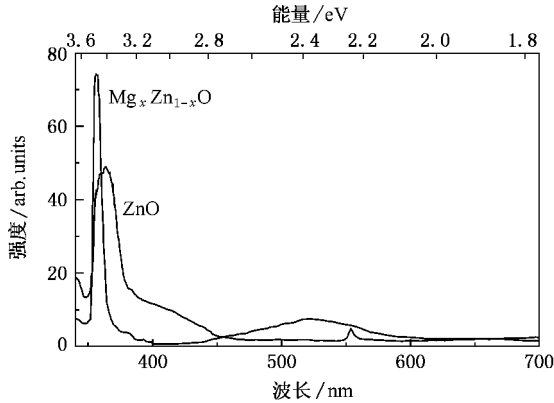


图 5 室温下测试的 ZnO 和  $Mg_xZn_{1-x}O$  两组样品的光致发光光谱

可以看出接近于 3.4 eV 处的紫外发光和位于 550 nm 处的黄绿光发射. 我们认为, 前者是由于 ZnO 的带边激子引起的发光, 后者则归结与样品中产生的作为发光中心的氧缺陷(通常方法制备的 ZnO 材料都是缺氧的). 与许多制备纳米颗粒的方法相比, 紫外光与可见光的强度比达到了 10:1, 550 nm 处由氧缺陷引起的可见发光强度很弱, 得到了很好的抑制. 我们认为这与火焰喷雾法过程中的高温有很大的关系. 在未掺杂的情况下, 氢氧焰高温导致锌的醋酸盐在瞬间完成分解, 并立即被气流中过量的氧气氧化, 此过程减少了氧缺陷的产生. 对于 Mg 掺入的  $Mg_xZn_{1-x}O$  纳米颗粒, 紫外处的发光变得十分尖锐, 发光峰的宽度也要小于 ZnO 纳米粒子紫外发光宽度, 发光峰位置发生了明显的蓝移(接近于 3.5 eV);

氧缺陷引起的可见光发射强度有一些增强, 紫外光的强度和可见光强度之比仍然约为 10:1. 对于后者现象, 我们解释为 Mg 离子的半径较小, 且与 Zn 相比更容易与氧发生反应, 使得  $Mg_xZn_{1-x}O$  样品中氧缺陷的数量有一定的增加, 引起了可见光强度在一定程度上增强. 而对于紫外处发光的变化, 可以从以下两方面来解释: 首先, Mg 的引入引起了伯斯坦-莫斯漂移(B-M 效应),  $Mg_xZn_{1-x}O$  中的带边吸收向着能量高的方向移动, 费米能级进入导带中, 似乎导致了禁带宽度的增大(其计算的禁带宽度为 3.57 eV, 大于 ZnO 的禁带宽度值). 此现象在 Mg 掺杂的 ZnO 薄膜中也同时被发现<sup>[7,19]</sup>, 费米能级到价带的跃迁能量变大致使带边发光峰向着高能量方向蓝移. 另一方面, 室温下激子效应在  $Mg_xZn_{1-x}O$  材料中要比 ZnO 材料中明显, 这一性质会增强其在室温下引起的紫外处的发光强度, 致使  $Mg_xZn_{1-x}O$  纳米颗粒在紫外处的发光强度要大于 ZnO 纳米颗粒, 发光峰也更加尖锐. 与 Mg 掺杂的 ZnO 薄膜相比<sup>[18,19]</sup>, 纳米颗粒在室温下的紫外发光强度明显增强.

## 4. 结 论

利用火焰喷雾法成功制备了大小均匀的 ZnO 和  $Mg_xZn_{1-x}O$  纳米颗粒. 两组样品的尺寸大小均在 20 nm 左右, 且团聚很紧密, Mg 的掺杂引起  $Mg_xZn_{1-x}O$  颗粒的晶格常数减小. 通过紫外可见透射光谱和室温光致发光光谱的测试, 发现  $Mg_xZn_{1-x}O$  纳米颗粒的禁带宽度要大于 ZnO 纳米颗粒, 达到 3.57 eV, 紫外处的发光强度明显增强, 发光位置发生了明显的蓝移.

- [1] Feng Y J, Ming L Y, Wei L H 2005 *J. Cryst. Growth* **280** 206  
 [2] Zhao Q X, Willander M, Morjan R E 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 165  
 [3] Meulenkamp E A 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 5566  
 [4] Roy V A L, Djurišić A B, Chan W K 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 141  
 [5] Ning G H, Zhao X P, Li J 2004 *Opt. Mat.* **27** 1  
 [6] Maemoto T, Ichiba N, Sasa S, Inoue M 2005 *Thin Solid Films* **486** 174  
 [7] Zhang X J, Ma H L, Li Y X, Q P, Ma J, Zong F J, Xiao H D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2385

- [8] Usui H, Shimizu Y, Sasaki T 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 120  
 [9] Ji Z, Zhao S, Wang C 2005 *Mat. Sci. Eng. B* **117** 63  
 [10] Ramakrishna G, Ghosh H N 2003 *Langmuir* **19** 3006  
 [11] Damonte L C, Zélica L A M, Soucase B M 2004 *Powder Technol.* **148** 15  
 [12] Kammler H K, Mädler L, Pratsinis S E 2001 *Chem. Eng. Technol.* **24** 583  
 [13] Bassi A L, Cattaneo D, Russo V 2004 *J. Appl. Phys.* **98** 074305  
 [14] Hinklin T, Toury B, Gervias C, Babonneau F 2004 *Chem. Mater.* **16** 21

- [ 15 ] Fang Z B , Gong H X , Liu X Q , Xu D Y , Huang C M , Wang Y Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1748 ( in Chinese ) [ 方泽波、龚恒翔、刘雪芹、徐大印、黄春明、王印月 2003 物理学报 **52** 1748 ]
- [ 16 ] Zhang D H , Wang Q P , Xue Z Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1484 ( in Chinese ) [ 张德恒、王卿璞、薛忠营 2003 物理学报 **52** 1484 ]
- [ 17 ] Li H Q , Ning Z Y , Cheng S H , Jiang M F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 0867 ( in Chinese ) [ 李伙全、宁兆元、程珊华、江美福 2004 物理学报 **53** 0867 ]
- [ 18 ] Ohtomo A , Kawasaki M , Koida T 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2466
- [ 19 ] Shan F K , Kim B I , Liu G X , Liu Z F 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4722

## Optical properties of ZnO and $Mg_xZn_{1-x}O$ nanoparticles prepared by flame spray synthesis<sup>\*</sup>

Li Hui Xie Er-Qing<sup>†</sup> Zhang Hong-Liang Pan Xiao-Jun Zhang Yong-Zhe

( School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China )

( Received 27 June 2006 ; revised manuscript received 29 January 2007 )

### Abstract

Zinc oxide ( ZnO ) and magnesium doped ZnO (  $Mg_xZn_{1-x}O$  ) nanoparticles were prepared by flame spray synthesis . X-ray diffraction and field emission scanning electron microscopy were used to investigate the composition and structure of the samples . The results indicated that the samples contained nanoparticles of uniform size ranging between 10—20 nm ; and after introducing Mg into ZnO the lattice constant decreased . According to the UV-VIS transmission spectra , the band gap of  $Mg_xZn_{1-x}O$  nanoparticles was wider than that of ZnO nanoparticles . The photoluminescence of the samples showed high intensity UV emission , and the mechanisms of emission were discussed .

**Keywords** : flame spray synthesis , ZnO , band gap , nanoparticles

**PACC** : 8240P , 8160C , 7820P , 6146

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60176002 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : xieeq@lzu.edu.cn