文章编号：1000-5773(2009)04-0299-06

高压对纳米 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料的结构和发光性能的影响*

孙振亚[1,3]，王 烁[2]，邓允棣[3]，黎明发[3]

(1. 武汉理工大学材料研究与测试中心，湖北武汉 430070；
2. 武汉理工大学资源与环境工程学院，湖北武汉 430070；
3. 武汉理工大学高温高压物理研究所，湖北武汉 430070)

摘要：利用溶胶-凝胶法制备出了纳米晶 ZnO 与含有 3%摩尔分数 SnO_2 的 ZnO/SnO_2 复合材料，在六面顶压机上对制备出的两种样品进行了室温下、6 GPa 的高压处理。采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和光致荧光谱(PL)等方法，对高压处理前后样品的结构和发光性质进行了表征。结果表明：高压处理后回收到的纳米晶 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料的平均粒径分别减小 5.9%和 26.3%；高压处理后 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料光致发光谱的发光带强度都有所降低，但 ZnO/SnO_2 复合材料发光带强度降低幅度比纯 ZnO 小，对产生这些现象的原因进行了讨论。

关键词：纳米 ZnO；纳米 ZnO/SnO_2 复合材料；高压；光致发光
中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

ZnO 具有优异的晶格、光学和电学性质，是一种具有很大应用潜力的短波光电子材料[1-2]，作为光催化材料在环境有机污染物处理方面也备受重视。研究发现，通过对 ZnO 进行适量掺杂或复合，可以使外来粒子在 ZnO 中形成新的晶相、次晶相或者引起晶体中自由载流子的变化[3]，从而影响其结构和光电学性质。

压力是独立于温度、化学组分的第三个物理学参量，与原子间相互作用力相关的晶体晶格结构、电子结构都随着压力的变化而变化，即变化压力就可以改变晶体的晶体结构和电子结构，从而改变由它们决定的材料的各种物理性质[4]。最早对 ZnO 进行高压研究的是 Bates，他研究了 ZnO 从纤锌矿到岩盐矿的相转变，发现在室温下的转变压力大约是 9 GPa，同时伴有 17%的体积损失[5]。由此对 ZnO 的高压研究日益受到关注。目前主要工作集中在对其电学性能[6-7]和相变化等方面的研究，而对其光学性质的研究相对较少。

本工作采用溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 和纳米 ZnO/SnO_2 复合材料，并在六面顶压机上对制得的样品进行 6 GPa 高压处理。用 X 射线衍射(XRD)和光致荧光谱(PL)等方法，研究高压处理前后纳米 ZnO 与纳米 ZnO/SnO_2 复合材料的结构和光学特性。

* **收稿日期**：2008-09-05；**修回日期**：2009-02-20
基金项目：国家自然科学基金(40672028)；湖北省环保科学基金(20071g0116)
作者简介：孙振亚(1964—)，男，博士，教授，主要从事高温高压合成和纳米环境材料与矿物学研究.
E-mail：sunzyunisa0121@sina.com

2 实 验

2.1 纳米 ZnO 与纳米 ZnO/SnO_2 复合材料的制备

采用溶胶-凝胶法制备纳米 ZnO 的方法如下：在室温下，将草酸溶于适量无水乙醇中，浓度选取为 0.3 mol/L。在机械搅拌下缓慢滴入一定量的醋酸锌水溶液，醋酸锌的浓度为 0.2 mol/L，草酸与醋酸锌的摩尔比为 3∶1。充分反应后继续搅拌，得到白色凝胶，再将其置于加热器中加热至 80 ℃，保温适当时间并且经过两天的干燥，使之形成白色干凝胶，接着研磨成白色粉末后经过 2 h 高温 500 ℃退火，最后得到 ZnO 微粉，X 射线衍射(XRD)物相分析表明，其为结晶良好的纤锌矿纳米晶。

制备纳米 ZnO/SnO_2 复合材料的方法与制备纳米 ZnO 的类似，只是先将溶于无水乙醇中的氯化亚锡在机械搅拌下缓慢滴入到一定量的草酸无水乙醇溶液中，再缓慢地加入一定量的醋酸锌溶液。余下步骤与上述制备纳米 ZnO 的方法一致。经 XRD 和高分辨透射电镜分析表明：两者均为结晶良好的晶体，ZnO 晶粒约 20 nm，SnO_2 晶粒较小，仅有 3～6 nm，分散在较大的 ZnO 颗粒中间，SnO_2 的摩尔分数约为 3%。

2.2 高压实验

实验在室温下利用铋(Bi)、钡(Ba)的相变点来进行压力标定。将用 2.3 g 溶胶-凝胶法制得的样品预压成∅15.4 mm×4 mm 的块状体，成型后装进碳管中央，上下各垫有 NaCl 片，将其塞满。接着将装好的碳管放入叶蜡石块的中央，用叶蜡石片封装好，放入压机内。具体组装见图 1。

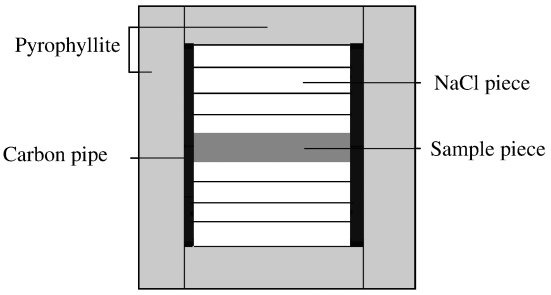


图 1 高压样品组装示意图

Fig. 1 Sketch diagram of assembled cube block

组装好的样品放入六面顶压机，在室温下进行高压处理，加压时间为 2 min，压力达到 6 GPa 后保压30 min，再降压，降压时间为 380 s。高压处理结束后取出样品，用砂纸磨去边缘被碳管污染的部分，再放入去离子水中用超声波清洗，以去除表面残留的盐粉。

高压处理前后样品的结构分析和光谱测量均在室温下进行。X 射线衍射谱采用 D/MAX-YB X 射线衍射分析仪(日本理学株式会社(Rigaku Corporation)生产)测得；光致荧光谱(PL)用 RF-5301PC 荧光分光光度计(日本岛津制作所(Shimadzu)生产)测量。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图 2 为高压处理前及处理后 ZnO、ZnO/SnO_2 复合材料的 XRD 谱。从图 2 中可以看到，高压处理前 ZnO、ZnO/SnO_2 的特征衍射峰都非常尖锐，且位置基本一致，与标准卡片(PDF Card No. 79-0207)符合很好，证明两种材料都是纤锌矿结构。而在 ZnO/SnO_2 复合材料的 XRD 谱中并没有出现 SnO_2 的衍射峰，应该是由于加入 SnO_2 的量比较小(摩尔分数只有 3%)所致。

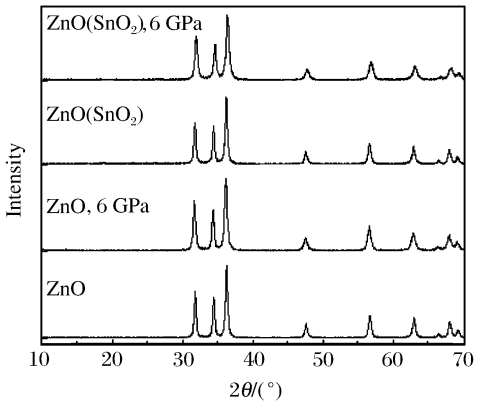


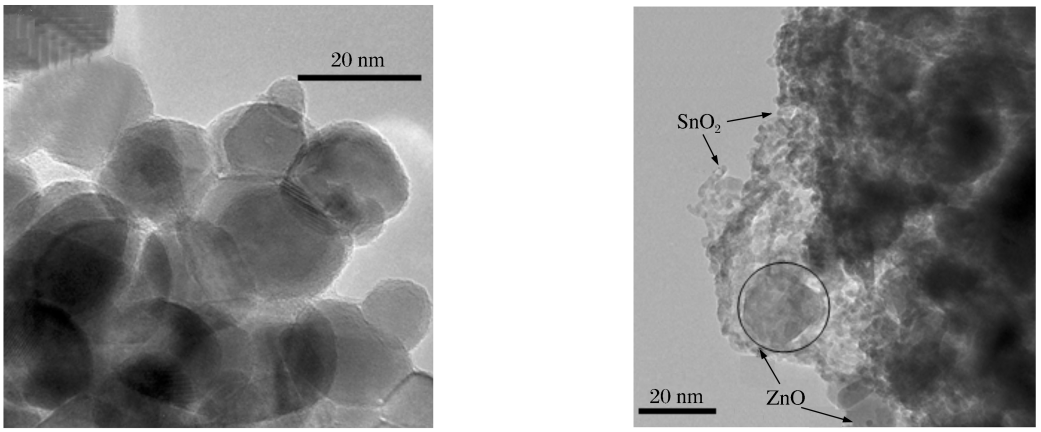
图 2 高压处理前后 ZnO 和 ZnO/SnO2 的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectra of pure ZnO and composite ZnO/SnO_2 before and after high pressure procedure

高分辨电镜分析结果表明：两种材料为结晶形态良好的纳米晶体，图 3(a)显示 ZnO 颗粒的形状大部分为球形，粒径范围为 15～20 nm。图 3(b)所示

样品中的颗粒大小不均匀,根据图 3(a)中 ZnO 的尺寸,可以推断图 3(b)中大的颗粒为 ZnO,而 X 射线能谱(图 4)分析表明,分散在 ZnO 颗粒中的少量小晶粒为 SnO_2,ZnO 的粒径约 20 nm,SnO_2 的粒径为 3～6 nm。

从高压处理后的 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料的 XRD 谱中可以看到,两种材料的特征衍射峰与高压处理前的一样尖锐,仍为纤锌矿结构的 ZnO,但衍射峰的位置较高压处理前都向高角度区有一定位移,而且衍射峰的下部均有展宽。由(100)和(002)的晶面间距可计算高压处理后的晶胞体积变化,ZnO 和 ZnO/SnO_2 两种材料经过高压处理后,晶胞体积分别减小了 0.61% 和 0.13%。这说明高压的作用使得两种样品的晶格原子排列更加紧密,原子间距稍有缩短。而高压处理后掺有 SnO_2 的 ZnO 的晶胞体积减小比例仅为纯 ZnO 的 1/5,说明可能有部分 Sn 离子替代 Zn 离子进入了纤锌矿晶格,因 Sn^{4+} 离子半径(0.071 nm)大于 Zn^{2+} 离子半径(0.06 nm),其进入晶格后会使晶胞扩大,从而减少由高压作用造成的晶胞体积减小比。



(a) ZnO morphology image　　(b) ZnO/SnO_2 morphology image

图 3　ZnO 与 ZnO/SnO_2 复合材料的高分辨透射电镜图

Fig. 3　HRTEM images of ZnO and ZnO/SnO_2

利用谢乐公式计算出 4 种样品的平均粒径,未经高压处理的 ZnO、ZnO/SnO_2 复合材料、高压处理后的 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料的平均粒径依次为 17.2、19.7、16.2 和 14.5 nm,高压处理后的粒径尺寸分别减小 5.9% 和 26.3%。对于 ZnO 来说,粒径变小可能是大部分晶体外部(晶界处)松弛的原子在高压的作用下发生了非弹性变化,变得紧凑所致。从尺寸减小的百分数可以看出,ZnO/SnO_2 复合材料的粒径减小得更为明显,结合此前对高压处理样品电镜观察结果的分析[9],这是因为 SnO_2 的晶粒较小,硬度比纤锌矿结构的 ZnO 晶体大,因此本身不易发生碎化,在冷(常温)高压下它掺杂在较大颗粒的 ZnO 中,类似点接触,导致两相界面处局部高应力集中,使得较大的 ZnO 晶体更容易被挤压形变乃至碎化,因此复合材料粒径的大幅减小除了压缩作用外,还来自部分 ZnO 的破碎。

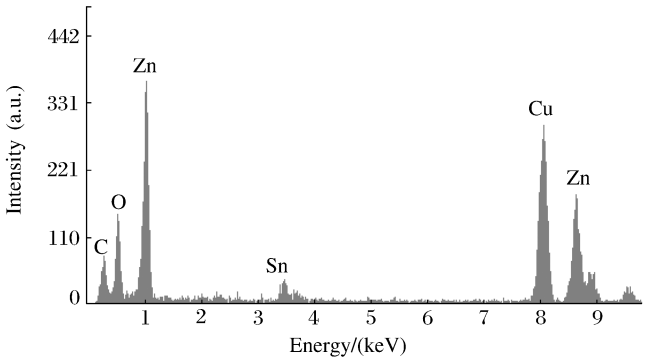


图 4　图 3(b)的微区 X 射线能谱分析图谱

Fig. 4　EDS spectrum of ZnO/SnO_2 corresponding to Fig. 3(b)

3.2 光致发光谱分析

激发波长为 300 nm 时样品的光致发光谱如图 5 所示。从图中可以看到，纯 ZnO 的光致发光谱是分别由 399、450、468、481 和 491 nm 处发光峰组成的发光带；而从激发波长为 375 nm 时的光致发光谱(图 6)中得到的纯 ZnO 的光谱则是由 399、426 和 450 nm 处发光峰组成的连续发光带。在不同的激发波长下，纯 ZnO 的光谱图变化很大，这可能是由于表面效应所致。

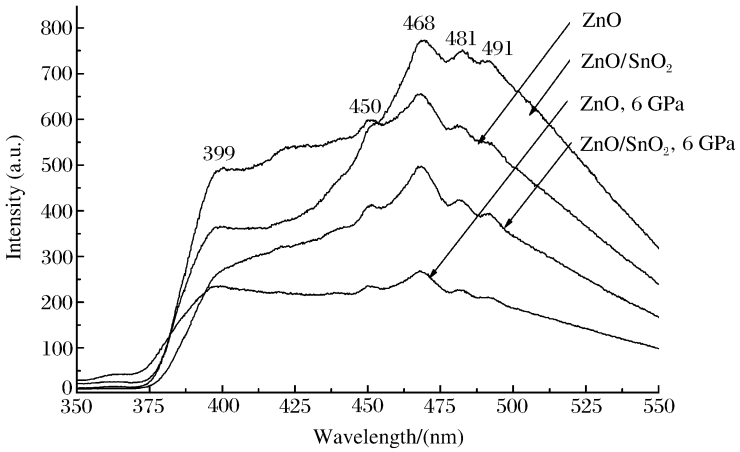


图 5 激发波长为 300 nm 时 ZnO 和 ZnO/SnO_2 高压处理前后的 PL 谱

Fig. 5 Photoluminescence spectra of ZnO and ZnO/SnO_2 before and after high pressure procedure ($\lambda_{EX}=300$ nm)

由于本实验用溶胶-凝胶法制得的 ZnO 的颗粒较小，缺陷明显增多，所以按照本征点缺陷的解释。两图中位于 399 nm 处(能量为 3.1 eV)和位于 450 nm 处的发射峰应该分别是由 Zn 空位和 O 空位引起的；图 6 中位于 426 nm 处(能量为 2.9 eV)的发射峰是由 Zn 填隙所致；经过计算，从浅施主能级(O 空位形成本征浅施主能级)到浅受主能级(Zn 空位形成浅受主能级)的跃迁能量为 2.57 eV(即 482 nm)，与图 5 中得到的 481 nm 处的发光峰位置相吻合；另外，图 5 中处于 468 nm 处的发光峰是由 Zn^{2+} 空位导致的；而位于 491 nm 处的发射峰，经过计算应该是由 O 填隙缺陷所导致。从以上分析可以看出，本实验制备的 ZnO 存在的主要缺陷是 Zn 空位和 O 空位，同时有一些 O 填隙存在。

从图 5 中可以看到，ZnO/SnO_2 复合材料的发光带与 ZnO 的发光带基本一致，但各个峰的强度却略有不同，这说明锡的加入使得 ZnO 内的缺陷能级发生了变化。在 468 nm 处 ZnO/SnO_2 复合材料的发射峰明显高于 ZnO 在此位置的发射峰。依据点缺陷理论，这说明 ZnO/SnO_2 复合材料 Zn 空位形成的浅受主缺陷减少，深受主缺陷增多，即 Zn^{2+} 空位增多，这意味着有可能部分 Sn 离子替代 Zn 离子进入了 ZnO 晶格。在图 6 中，ZnO/SnO_2 复合材料的光致发光谱在 399 nm 处出现了发射峰，而图 5 中没有出现，应该是由于当激发波长较短时发光带强度比较大而掩盖了此发射峰。

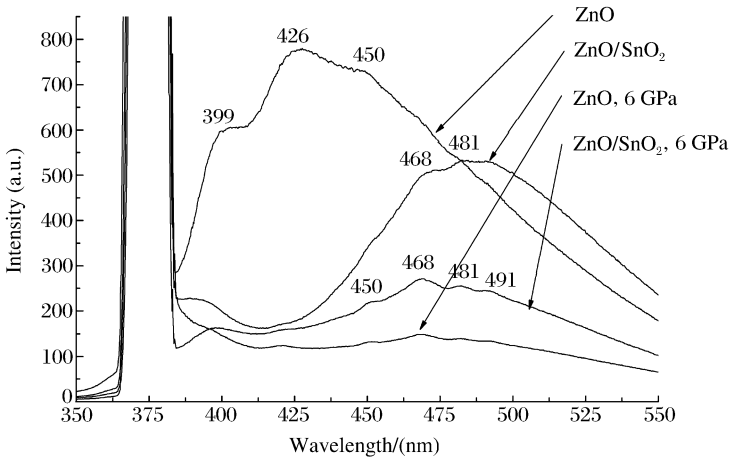


图 6 激发波长为 375 nm 时 ZnO 和 ZnO/SnO_2 高压处理前后的 PL 谱

Fig. 6 Photoluminescence spectra of ZnO and ZnO/SnO_2 before and after high pressure procedure ($\lambda_{EX}=375$ nm)

由图 5 可知，高压处理后的 ZnO 光致发光谱是分别由 450、468、481 和 491 nm 处发光峰组成的发光带，与未经高压处理的 ZnO 的发光带基本一致，但是发光带的强度明显降低，在图 6 中其降低趋势更为明显，这说明高压处理对 ZnO 的发光性能产生了明显影响。原因有两个方面：一是由于纳米晶体比表面积大，外部原子松弛，高压的作用使纳米晶体外围松弛的原子排列趋于紧密，从而使得纳米晶体粒径减小，同时纳米晶表层部分的晶格畸变和缺陷相对减少，使得由锌氧空位缺陷导致的发光带强度明显

降低;二是由于高压使得 ZnO 纳米粒子团聚得更紧密,降低了激子发射的概率。类似现象也在 ZnO/SnO_2 复合材料的光谱图中观察到。ZnO/SnO_2 复合材料经高压处理后,其发光带的强度也有所降低,但值得注意的是它降低的幅度并没有高压处理后的纯 ZnO 那么显著,这是由于高压在压缩 ZnO 晶体外部原子、提高有序度的同时,也使复合材料中掺杂的小粒径 SnO_2 导致了较大的 ZnO 晶体产生部分冷高压破碎(其粒径减小的幅度约是纯 ZnO 的 4 倍),而碎化又会形成新的晶格畸变,高压(主要体现为晶体表面原子层的塑性形变)和部分碎化(表现为整个晶粒的脆性断裂)这两种不同作用方式的综合结果,使得 ZnO/SnO_2 复合材料发光带强度降低的幅度比纯 ZnO 要小,而在纯纳米 ZnO 高压压缩处理样品中则主要体现为高压对界面松弛原子的压缩作用,并使表层原子排列有序度提高。对于高压处理影响材料发光性能的机理还需做更深入的研究。

4　结　论

用溶胶-凝胶法制备出了纳米级 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料,并在六面顶压机上对制备出的两种样品进行了高压处理。对高压处理前后的样品进行了 XRD 谱和 TEM 分析,表明样品均为纤锌矿结构,具有良好的结晶度,经过计算得出,高压处理后 ZnO 和 ZnO/SnO_2 样品的粒径分别减小了 5.9%和 26.3%。采用荧光发射光谱仪对高压处理前后的 ZnO 和 ZnO/SnO_2 复合材料的光学性质进行了研究,结果表明,制备出的 ZnO 存在的主要缺陷是 Zn 空位和 O 空位,同时有一些 O 填隙存在,经过高压处理后 ZnO 发光带的强度明显降低,可能是由于高压后纳米晶表层原子排列趋于紧密、缺陷相对减少所引起的;而对于 ZnO/SnO_2 复合材料,经高压处理后其发光带强度也有所降低,但是幅度小于纯 ZnO,这是因为高压在压缩 ZnO 晶体外部原子、提高有序度的同时,也使复合材料中掺杂的小粒径 SnO_2 导致了较大的 ZnO 晶体产生部分冷高压破碎和内部晶格畸变,高压压缩和部分碎化这两种作用的综合结果使得ZnO/SnO_2复合材料发光带强度降低幅度比纯 ZnO 要小。对高压处理后样品的半导体光催化性能变化将做进一步研究。

References:

[1] Bagnall D M, Chen Y F, Zhu Z, et al. Optically Pumped Lasing of ZnO at Room Temperature [J]. Appl Phys Lett, 1997, 70(17): 2230-2232.

[2] Li J F, Yao L Z, Mou J M, et al. Photoluminescence Study of ZnO Nanocrystallites with BN Capsules [J]. Acta Phys Sinica, 2001, 50(8): 1623-1626. (in Chinese)
李剑锋,姚连增,牟季美,等. 氮化硼包覆纳米氧化锌体系的光致发光特性研究 [J]. 物理学报, 2001, 50(8): 1623-1626.

[3] Bozlee B J, Exarhos G J. Preparation and Characterization of Gold and Ruthenium Colloids in Thin Zinc Oxide Films [J]. Thin Solid Films, 2000, 377-378(1-2): 1-7.

[4] Badding J V, Meng J F, Polvani D A. Pressure Tuning in the Search for New and Improved Solid State Material [J]. Chem Mater, 1998, 10(10): 2889-2894.

[5] Bates C H, White W B, Roy R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide [J]. Science, 1962, 137: 993.

[6] Wu Z Y, Bao Z X, Zou X P. Conductance and Phase Transition of Freestanding ZnO Nanocrystals under High Pressure [J]. Mate Sci Tech, 2003, 19(7): 981-984.

[7] Li J L, Wu Z Y, Bao Z X, et al. Electric Properties of ZnO Nanowires under High Pressure [J]. Chinese Journnal of High Pressure Physics, 2007, 21(2): 220-224. (in Chinese)
李金来,武振羽,鲍忠兴,等. ZnO 纳米线在压力下的电学性质 [J]. 高压物理学报, 2007, 21(2): 220-224.

[8] Cao J M. Study on Nanometer ZnO Prepared by Sol-Gel Method [J]. Chem Eng, 2005, 19(4): 5-8. (in Chinese)
曹建明. 溶胶-凝胶法制备 ZnO 微粉工艺研究 [J]. 化学工程师, 2005, 19(4): 5-8.

[9] Sun Z Y, Deng Y D, Zhang W Y. Structure and Property Investigation of Composite ZnO/SnO_2 Nanocrystalline Particles after High Pressure Treatment [J]. Journal of Nanomaterials, 2008, 5: 1-5.

[10] Wu L L, Lü W, Lun N, et al. Preparation of Crystal ZnO Nanopowders and Characteristics of Optical Property [J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2005, 35(2): 1-4. (in Chinese)
吴莉莉, 吕 伟, 伦 宁, 等. 纳米氧化锌的制备与光学性能表征 [J]. 山东大学学报(工学版), 2005, 35(2): 1-4.

[11] Fu Z X, Lin B X, Guo C X, et al. Luminescent Spectrum of ZnO Films Deposited on Si Substrates [J]. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(9): 827-830. (in Chinese)
傅竹西, 林碧霞, 郭常新, 等. 氧化锌半导体薄膜的发光光谱特性 [J]. 半导体学报, 1999, 20(9): 827-830.

[12] Sun P, Xiong B, Zhang G Q, et al. Spectral Analysis of ZnO Nanocrystals [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(1): 143-146. (in Chinese)
孙 萍, 熊 波, 张国青, 等. 氧化锌纳米晶体的光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(1): 143-146.

Effects of High Pressure Treatment on Structures and Luminescence Properties of Nano ZnO and Composite ZnO/SnO_2 Materials

SUN Zhen-Ya[1,3], WANG Shuo[2], DENG Yun-Di[3], LI Ming-Fa[3]

(1. *Center for Materials Research and Analysis, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
2. *School of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
3. *Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*)

Abstract: The nano ZnO and nano composite ZnO/SnO_2 materials were prepared by sol-gel method, then the prepared specimens were treated by high pressure method of which the pressure is up to 6 GPa. X-ray diffraction(XRD) and transmission electron microscopy(TEM) and photoluminescence spectrometer were employed to study structures and luminescence properties of the specimens. The results indicate that the particle sizes of ZnO and ZnO/SnO_2 decrease 5.9% and 26.3% respectively after high pressure treatment. And the photoluminescence spectra show that photoluminescence spectra intensity of nano ZnO and composite ZnO/SnO_2 materials both reduce after high pressure treatment, but the reduced intensity of composite ZnO/SnO_2 materials is less than the one of pure ZnO, and the possible reasons are discussed.

Key words: nano ZnO; composite ZnO/SnO_2 materials; high pressure; photoluminescence