

doi: 10.3969/j. issn. 0490-6756. 2019. 04. 023

邻苯二酚螯合生长氧化锌棒状结构光致发光增强

孙 杰¹, 房洪杰¹, 赵俊凤¹, 戴 茜¹, 吕正风², 汪洪波¹

(1. 烟台南山学院材料系, 烟台 265713; 2. 山东南山铝业股份有限公司, 烟台 265713)

摘要: 通过水热合成方法, 研究了邻苯二酚作为螯合剂对氧化锌(ZnO)一维棒状材料结构及其光致发光的作用。实验发现, 通过调节邻苯二酚的浓度, 可以显著改变 ZnO 一维棒状材料的形貌特征与长径比。结合 XRD 测试发现随着邻苯二酚的加入, ZnO 一维棒状材料的晶化程度显著提高。随着邻苯二酚加入量增大, ZnO 晶体沿(100)面方向呈现择优生长的趋势, 当邻苯二酚加入量为 1 g/L 时, ZnO 晶体晶化程度最高。另外, 光致发光光谱测试发现, ZnO 一维棒状材料在紫外以及可见光波段均存在显著的光致发光增强。结合 ZnO 一维棒状材料的形貌及物相分析, 揭示了螯合剂引入后造成的 ZnO 材料表面缺陷量与晶化程度对光致发光增强的影响。本工作不仅揭示了邻苯二酚在 ZnO 材料生长中的螯合作用, 同时通过邻苯二酚加入量的调控进一步提高了 ZnO 的光致发光性能。

关键词: ZnO 纳米晶; 光致发光; 水热合成; 邻苯二酚

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)04-0721-06

Enhancement of photoluminescence of ZnO rod structure by catechol chelation

SUN Jie¹, FANG Hong-Jie¹, ZHAO Jun-Feng¹, DAI Han¹, LU Zheng-Feng², WANG Hong-Bo¹

(1. Material Department, Yantai Nanshan University, Yantai 265713, China;

2. Shandong Nanshan Aluminum Limited by Share Ltd, Yantai 265713, China)

Abstract: The effect of catechol as chelating agent is used to study the structures and photoluminescence of ZnO one dimensional rod like materials by hydrothermal methods. We find that the morphologies and length to diameter ratio are depended on the concentration of catechol. The XRD test show that the crystallization degree of ZnO one dimensional rod like materials increases remarkably with the addition of catechol. By increasing the amount of catechol, the ZnO crystal exhibits preferential growth along (100) direction. When the amount of catechol reaches 1 g/L, the crystalline degree of ZnO crystal shows the highest degree of crystallization. In addition, the photoluminescence test shows that ZnO one dimensional rod like materials exhibits strong photoluminescence enhancement around UV-vis spectroscopy. In combination with morphology and phase analysis, the influences of the crystallization and surface defects of ZnO materials on the photoluminescence enhancement are revealed. This work reveals the chelating effect of catechol on the growth of ZnO materials and improves the photoluminescence properties of ZnO by modulating the quantity of catechol.

Keywords: Nanocrystalline ZnO; Photoluminescence; Hydrothermal synthesis; Catechol

收稿日期: 2018-03-05

基金项目: 山东省高等学校优势学科人才团队培育计划项目; 山东省高等学校科技计划项目(J17KB076); 山东省高等学校科技计划项目(J17KA043); 山东省自然科学基金(ZR2017PEM005)

作者简介: 孙杰(1986—), 男, 山东青岛莱西人, 硕士, 讲师, 研究方向为材料成分设计、制备加工及合成工艺研究。

E-mail: sunjie19860304@163.com

通讯作者: 房洪杰. E-mail: h.j.fang@163.com

1 引言

纤锌矿结构的 ZnO 是一种 n 型宽带隙 II~VI 族化合物半导体, 具有六方纤锌矿结构, 室温下带隙宽度 3.37 eV, 激子束缚能高达 60 meV。相比于块体 ZnO 材料, 一维纳米 ZnO 所展示出的超高的机械强度、高化学稳定性、小尺寸效应、库伦阻塞、量子隧道效应以及表面效应, 相较传统的 ZnO 体材料在很多物理和化学性质方面表现出更加优良的特性^[1-4]。因此, 一维纳米 ZnO, 在光电导、光波导、压电、气敏传感器、发光器件、透明导电膜、激光器等表面及体声波器件和声光器件等方面有广阔的应用前景^[5]。一般来说, 一维纳米 ZnO 的光致发光性质取决于材料微结构与表面氧空位与 Zn 填隙原子引起的缺陷相关的深能级发光^[6]。同时, 由于一维 ZnO 纳米棒的径向量子限制效应, 使得材料具有较高的带边态密度。因此该材料可以在室温条件下, 通过低能量激光激发产生紫外发光。目前, 基于一维纳米 ZnO 优秀的光致发光特性, 人们在紫外光到蓝光范围的激光二极管(LDs)、发光二极管(LEDs)以及紫外光探测器等研究领域开展了大量关于该材料的相关研究工作^[7]。

目前, 关于一维纳米 ZnO 以及相关复合结构的光致发光增强的研究, 其核心主要是对材料形貌结构的调控: 一方面, 从改变水热反应条件出发, 通过 ZnO 自身微纳结构的改变, 提高材料发光效率^[8]。另一方面, 通过与其他材料的复合, 如金属纳米颗粒复合 ZnO 结构, 利用材料复合带来的新机制提高 ZnO 材料的光致发光强度^[9]。然而, 如何更有效地提高 ZnO 的光致发光谱与发光强度依旧是相关光电器件研究中的热点问题。

邻苯二酚作为一种稳定的螯合剂, 在合成全硅方钠石分子筛大单晶^[10], 单分散 Fe₃O₄ 纳米晶体等金属氧化物中广泛应用^[11-16], 其作为一种分子筛孔道的稳定剂或填充物, 表现出模板效应或结构导向作用^[17]。同时, 邻苯二酚是一种具有较大共轭体系的分子结构, 其分子间带隙与 ZnO 等宽带隙半导体材料较为匹配, 光照条件下络合于 ZnO 表面邻苯二酚可以通过电子注入的方式进一步提高 ZnO 材料可见光区域内的发光强度^[18]。本实验从 ZnO 材料的尺寸、表面缺陷以及表面络合等因素出发, 采用邻苯二酚螯合剂对 ZnO 棒状材料的晶体生长进行调控, 从而在紫外-可见光光谱范围内实现 ZnO 材料光致发光性能的进一步提高。

2 实验

2.1 样品的制备

首先, 取 0.3 g Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 和 1.2 g NaOH 分别溶解在 40 mL 去离子水中, 放在磁力搅拌机上各自搅拌均匀后, 再将所得 Zn(NO₃)₂ 溶液用胶头滴管缓慢地滴入到 NaOH 溶液中, 得到澄清溶液。将上述混合液均分到 4 个 25 mL 的反应釜芯中, 在其中的 3 个釜芯中分别加入 0.005、0.02 和 0.04 g 的邻苯二酚, 将所有釜芯放入转子后在磁力搅拌机上各自搅拌 10 min。最后, 将 4 个釜芯分别装入釜套并同时放在 180 °C 高温下加热 8 h, 结束后将反应釜取出空冷至室温。离心收集釜芯中生成的沉淀并用蒸馏水和酒精洗涤多次。

2.2 样品结构和性能表征

本实验材料的形貌和成分用扫描电镜(FESEM, HITACHI S-4800 附带 EDS 能谱分析)进行观察, 晶体结构及物相分析用 XRD(XRD, X'Pert Pro MPD, Cu K_α radiation, $\lambda=1.540\text{56}\text{ }\text{\AA}$, 40 kV, 40 mA), 全扫描 2θ 角在 $20^\circ\sim80^\circ$ 之间。同时用到光致发光谱(PL), 拉曼光谱仪(Raman)和紫外可见光谱仪(Uv-Vis/DR)等表征手段对样品的光学性能进行了相应的测试和分析。

3 结果与讨论

3.1 紫外-可见吸收光谱分析

为了研究整个水热反应过程中邻苯二酚所起的鳌合作用, 实验中通过研究邻苯二酚+NaOH 水溶液(曲线 a)、Zn(NO₃)₂+NaOH+邻苯二酚反应前水溶液(曲线 b)以及相同稀释比的 Zn(NO₃)₂+NaOH+邻苯二酚反应后水溶液(曲线 c)的紫外-可见吸收光谱。如图 1 所示, 通过溶液的特征吸收, 给出邻苯二酚与 Zn²⁺ 的鳌合特征。参考组为邻苯二酚+NaOH 水溶液(曲线 a), 特征峰为 275 nm。值得一提的是, 由于溶液 pH 值的变化, 邻苯二酚+NaOH 水溶液吸收光谱中所显示的邻苯二酚的特征吸收峰与参考组相比红移 10 nm。通过对曲线 a 与曲线 b, 发现 Zn(NO₃)₂+NaOH+邻苯二酚反应前后, 除了邻苯二酚的本征吸收外, 在 325 nm 处也出现了一个相同的新的吸收峰。新的吸收峰意味着邻苯二酚与 Zn²⁺ 相互作用形成的鳌合物吸收峰。该结果证实了邻苯二酚作为鳌合剂可以对 Zn²⁺ 进行有效地鳌合。随着反应的进行, 反应液中的 Zn²⁺ 被大量地消耗, 从而导致溶液中

螯合物的浓度急剧降低,但 Zn^{2+} 又不能被完全消耗,导致 $Zn(NO_3)_2 + NaOH + 邻苯二酚$ 反应后水溶液的特征吸收峰(曲线c)低于反应前。对于ZnO纳米晶体的生长来说,邻苯二酚作为螯合剂可以有效地调控 Zn^{2+} 的释放速率,可以实现对ZnO纳米晶体结构与表面缺陷的控制。

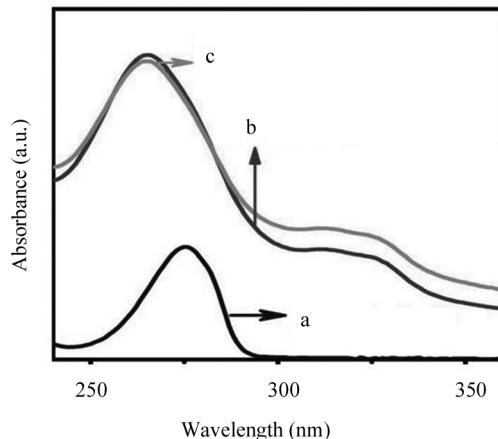


图1 不同成分水溶液稀释液的紫外—可见吸收光谱:(a) 邻苯二酚+NaOH;(b) $Zn(NO_3)_2 + NaOH + 邻苯二酚$ (反应前);(c) $Zn(NO_3)_2 + NaOH + 邻苯二酚$ (反应后)

Fig. 1 Ultraviolet-visible absorption spectra of the diluents with different components aqueous solutions: (a) catechol+ NaOH; (b) $Zn(NO_3)_2 + NaOH + catechol$ (before the reaction); (c) $Zn(NO_3)_2 + NaOH + catechol$ (after the reaction)

3.2 ZnO形貌与XRD分析

图2 a,b所示,未加邻苯二酚时水热条件下制备的ZnO晶体,ZnO纳米棒簇拥成纳米花状简单结构。图2 b,d所示,加入邻苯二酚后,合成的ZnO由比较均匀的纳米花状结构逐渐转变为独立的棒状结构。反应过程中,随着邻苯二酚加入量的增加,ZnO纳米棒的长径比发生了明显的变化。如图2 a~d,纳米棒的平均长径比从7.24增加到8.60左右。图2 e,f所示,当邻苯二酚的浓度增大到1 g/L时,氧化锌纳米棒的平均长径比增加到了14.12左右,随着邻苯二酚加入量的增多纳米棒的长径比改变愈加明显。然而,当邻苯二酚的浓度增加到2 g/L的时候,氧化锌的结构从纳米棒变成了微米棒,氧化锌微米棒的平均直径可以达到2.53 μm ,而平均长度更是达到了27.91 μm 左右,但是其平均长径比却回落到11.68左右,如图2 g,h和图3所示。从图2 g和h中还可发现,随着ZnO晶体的长大,晶体缺陷也逐渐增多,并且已经开始出现从棒状大单晶向孪晶转变的趋势,这个现象在后

面的更高浓度邻苯二酚加入量的实验中得到证实。此外,通过EDX测试发现,加入螯合剂后生成的晶体成分依然为ZnO。显然选择邻苯二酚作为螯合剂,可以有效地调控ZnO晶体的生长,同时在ZnO表面引入大量的缺陷。

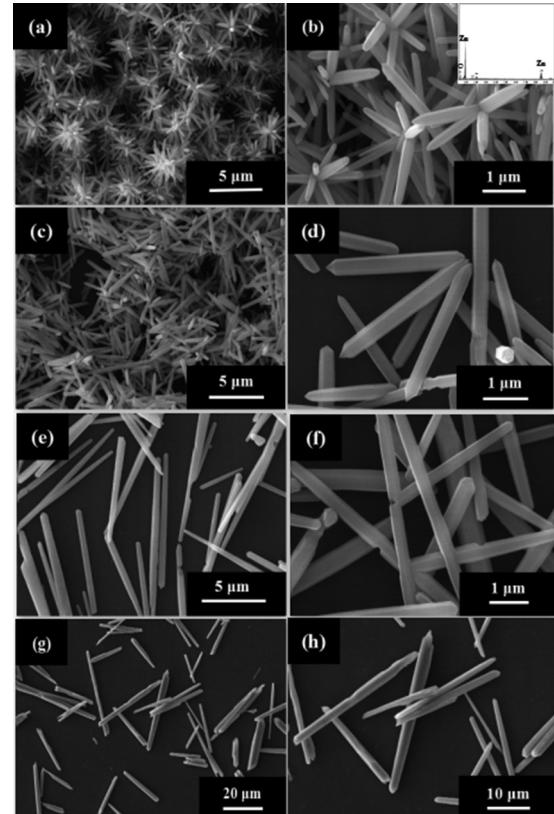


图2 不同邻苯二酚加入量的氧化锌产物的扫描电镜照片:(a),(b) 0 g/L;(c),(d) 0.25 g/L;(e),(f) 1 g/L;(g),(h) 2 g/L. 图b内的插图为加入邻苯二酚后氧化锌产物的EDX谱图

Fig. 2 SEM image of ZnO products with different contents of catechol; (a), (b) 0 g/L; (c), (d) 0.25 g/L; (e), (f) 1 g/L; (g), (h) 2 g/L. The inset in Fig. b is EDX spectra of ZnO products

样品的XRD测试结果如图4所示,八个衍射峰分别和六方相ZnO的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)、(004)面相对应,说明得到的纳米棒和微米棒为六方相的纤锌矿^[19,20]。从图4可看出,所有衍射峰尖锐且强烈,而且没有归属于氢氧化物等杂质的特征峰,表明所得到的产品结晶度很好,且纯度较高。对比不同邻苯二酚加入量合成的样品发现,ZnO晶体(100)面和(101)面相对强度出现了明显的变化。从XRD图谱a~c曲线可以发现,随着邻苯二酚加入量的增大,ZnO晶体(100)面的衍射强度逐渐增大,同时其(101)面和(002)面的衍射强度逐渐减小。因此,邻苯二酚

作为螯合剂被引入促使晶体沿 C 轴出现择优生长的趋势,与图 2、图 3 中得到的棒状氧化锌产物长径比增大的结果相吻合。随着邻苯二酚的加入,生成氧化锌晶体的表面缺陷也逐渐增多,同时大量的氧空位被引入,进而提高了 ZnO 材料的光致发光性能。然而,随着邻苯二酚加入量的增大,溶液中大量自由的 Zn^{2+} 被进一步螯合。由于 Zn^{2+} 被大量螯合导致其释放速率降低,这不利于晶体生长所需物质的传递,因此晶体的生长速度变得更加缓慢,同时在晶体表面容易出现二次成核^[10]。通过对图 4c、d 两条曲线也能发现,当邻苯二酚加入量达到 2 g/L 时,氧化锌晶体的结晶度明显降低。

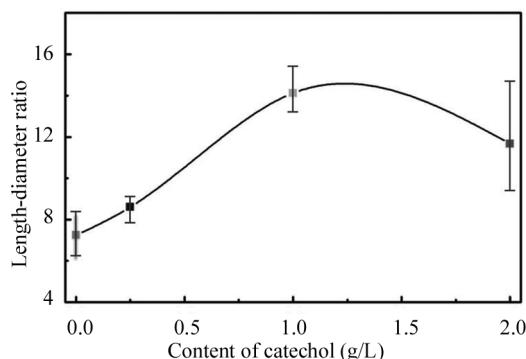


图 3 不同邻苯二酚加入量的氧化锌长径比统计

Fig. 3 Statistics of ZnO products length to diameter ratio with different contents of catechol

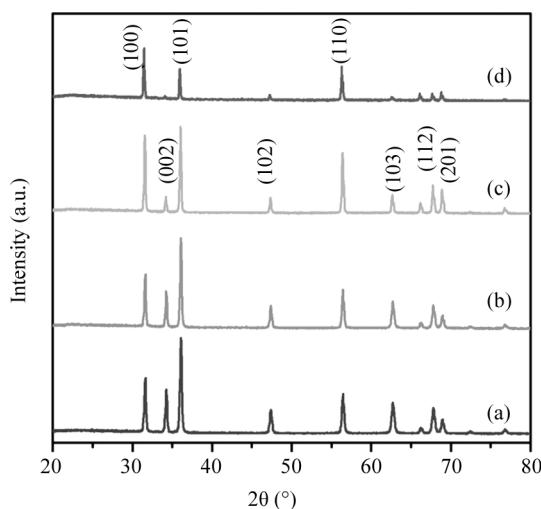


图 4 不同邻苯二酚加入量的氧化锌产物的 XRD 谱图: (a) 0 g/L; (b) 0.25 g/L; (c) 1 g/L; (d) 2 g/L

Fig. 4 XRD spectra of ZnO products with different contents of catechol: (a) 0 g/L; (b) 0.25 g/L; (c) 1 g/L; (d) 2 g/L

3.3 各种氧化锌微结构的发光光谱分析

如图 5 所示,ZnO 样品具有两个发光带,其中

强度较弱的发光带位于紫外波段,大约在 375~390 nm 处,其能量略小于 ZnO 的带隙宽度(约 3.37 eV),另外一个发光带位于 475~650 nm 可见光波段。对于位于 375~390 nm 处 ZnO 本征发光峰,一般认为是 ZnO 材料的空穴浓度以及空穴束缚电子而形成的激子发光造成的。实验中发现,随着邻苯二酚加入量的逐渐增大,该波段 ZnO 纳米棒的发光性能表现出先增强后减弱的趋势。但整体上,引入邻苯二酚合成的 ZnO 纳米棒的光致发光效率在紫外波段均强于未采用邻苯二酚合成的 ZnO 纳米棒。根据文献报道^[21],ZnO 中激子的发光效率一般取决于纳米晶的晶化程度,一般来说,表面及内部缺陷越少 ZnO 的发光效率越高。从 XRD 图谱中可以看出,随着邻苯二酚的引入,特别是邻苯二酚加入量为 1 g/L 时,生成的 ZnO 晶体(100)面的衍射强度要远强于未加入邻苯二酚时所生成的 ZnO 纳米棒的衍射强度。因此,邻苯二酚的适量加入显著地提高了 ZnO 纳米棒的结晶度。可能的原因是,邻苯二酚引入后与溶液中的 Zn^{2+} 配位形成亚稳态螯合物,并在形成 ZnO 晶体的过程中缓慢释放出 Zn^{2+} ,这种缓慢释放的过程促使 ZnO 晶体生长更为致密,从而提升其在 375~390 nm 波段处的光致发光效率。对于位于 475~650 nm 可见光波段发光带,一般认为是由 ZnO 材料的空位(V_O)、反位(O_{Zn})以及填隙(O_i)等本征缺陷能级造成^[22],相应缺陷的特征发光峰已经在图 5 中标出。图 5 中还存在其他的一些 ZnO 材料的本征缺陷峰,这些缺陷发光峰可能与 ZnO 材料在悬浊液中的表面吸附有关。总的来说,ZnO 纳米棒位于可见光 475~650 nm 波段处光致发光特点是随着邻苯二酚添加量的增加,呈现出先减弱,后增强,再减弱的趋势。对于 ZnO 纳米棒缺陷发光来说,发光强度取决于纳米棒表面以及内部的缺陷情况。在水热合成体系中加入 0.25 g/L 的邻苯二酚后,根据材料紫外波段光致发光特点,此时 ZnO 棒状结构的晶化程度比未添加邻苯二酚时所生成的 ZnO 晶体的晶化程度要高。同时,由于纳米棒的尺寸较小,其表面缺陷也较少,导致其在 475~650 nm 可见光波段处发光效率降低。而随着邻苯二酚加入量的增大,所合成 ZnO 纳米棒内部晶化程度进一步得到提高,同时紫外光区发光效率也得到提升,且源于 ZnO 棒状结构表面处生长位错造成的各类本征缺陷显著增加,导致 ZnO 在可见光区域发光效率得到了显著提升。特别是当邻苯二酚加

人量达到1 g/L时,ZnO材料在可见光波段内的发光强度提升最为显著。值得一提的是,邻苯二酚作为一种具有较大共轭体系的分子结构,具有强电荷供体性质,在光照条件下,残留并络合于ZnO表面的邻苯二酚可同时通过络合结构将电子注入到ZnO的表面缺陷中,进一步有效提高了ZnO材料可见光区域内的发光强度。随着邻苯二酚加入量增至2 g/L,ZnO纳米棒最后长大至微米量级,同时其表面缺陷也累积长大,导致ZnO材料量子限域效应逐渐减弱,发光效率急剧降低。因此,邻苯二酚的适量加入,可同时显著提高ZnO材料在紫外与可见光区域内的光致发光性能。

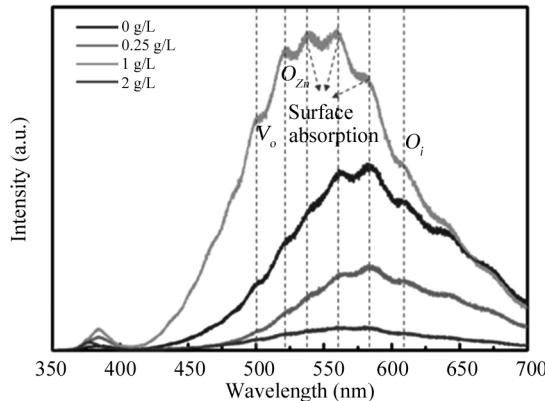


图5 不同邻苯二酚加入量所得氧化锌微结构的光致发光光谱

Fig. 5 PL spectra of ZnO microstructure with different contents of catechol

4 结 论

1) 邻苯二酚作为一种螯合剂被引入,可与溶液中的 Zn^{2+} 配位形成螯合物,所形成螯合物能够不同程度的降低 Zn^{2+} 的释放速率, Zn^{2+} 释放速率的降低可以显著改变ZnO纳米棒的形貌特征。

2) 邻苯二酚的引入显著提升了ZnO纳米棒的晶化程度并促进其表面缺陷的形成。

3) 邻苯二酚的引入使得ZnO纳米棒在紫外发光区域附近以及缺陷诱导可见光发光波段附近展示出显著的光致发光特性增强。

参考文献:

- [1] Fang M, Liu Z W. Controllable size and photoluminescence of ZnO nanorod arrays on Si substrate prepared by microwave-assisted hydrothermal method [J]. Ceram Inter, 2017, 43: 6955.
- [2] Deng R, Yao B, Li Y F, et al. Ultraviolet electro-
- [3] 郭玉玮, 刘文芳, 丁永萍. Ag_3PO_4/ZnO 复合物的制备及其降解甲基橙的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2016, 53: 1329.
- [4] 丁永萍, 刘文芳, 郭玉玮. $Er^{3+} : Y_3Al_5O_{12}/ZnO$ 复合物的制备及其光催化性能的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2017, 54: 141.
- [5] Garcíagutiérrez R, Barbozaflores M, Bermanmendoza D, et al. Luminescence and structure of ZnO grown by physical vapor deposition [J]. Adv Mater Sci Eng, 2012, 2012: 1.
- [6] Lai M H, Tubtimtae A, Lee M W, et al. ZnO-nanorod dye-sensitized solar cells: new structure without a transparent conducting oxide layer [J]. Int J Photoenergy, 2010, 2010: 424.
- [7] Otal E H, Sileo E, Aguirre M H, et al. Structural characterization and EXAFS wavelet analysis of Yb doped ZnO by wet chemistry route [J]. J Alloy Comp, 2015, 622: 115.
- [8] 陈春燕, 南海, 李昆, 等. 可控形貌纳米氧化锌的制备及光学性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2014, 43: 404.
- [9] 安秀云. 金属修饰ZnO纳米结构的发光及光电传感特性研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- [10] 邵长路, 石鑫, 陈彬, 裴式纶. 邻苯二酚在合成全硅方钠石分子筛大单晶中的螯合效应 [J]. 分子科学学报, 2001, 17: 82.
- [11] 白钰. 邻苯二酚螯合法制备单分散 Fe_3O_4 纳米晶体 [D]. 长春: 东北师范大学, 2012.
- [12] Zheng Y, Fu L, Wang A, et al. One-pot hydrothermal preparation of SnO_2-ZnO nanohybrids for simultaneous electrochemical detection of catechol and hydroquinone [J]. Sensor Lett, 2015, 13: 878.
- [13] Weston M H, Farha O K, Hauser B G, et al. Synthesis and metalation of catechol-functionalized porous organic polymers [J]. Chem Mater, 2016, 24: 1292.
- [14] Fei H, Shin J, Meng Y S, et al. Reusable oxidation catalysis using metal-monocatecholate species in a robust metal-organic framework [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136: 4965.
- [15] Menyo M S, Hawker C J, Waite J H. Versatile tuning of supramolecular hydrogels through metal complexation of oxidation-resistant catechol-inspired ligands. [J]. Soft Matter, 2013, 9: 10314.
- [16] Fei H, Cohen S M. Metalation of a thiocatechol-functionalized Zr(IV)-based metal-organic frame-

- work for selective C-H functionalization [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2191.
- [17] Zhang J, Liu H, Wang R, *et al*. Preparation of Fe-based solid acid catalyst with low loading and its application to hydroxylation of phenol [J]. *Petrochem Technol*, 2013, 2: 134.
- [18] Calzolari A, Ruini A, Catellani A. Anchor group versus conjugation: toward the gap-state engineering of functionalized ZnO(10 0) surface for optoelectronic applications [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 5893.
- [19] Molefe F V, Koao L F, Dejene B F, *et al*. Phase formation of hexagonal wurtzite ZnO through decomposition of $Zn(OH)_2$, at various growth tem-
- peratures using CBD method [J]. *Opt Mater*, 2015, 46: 292.
- [20] Lee S B. Rocksalt ZnO nanocrystal formation by beam irradiation of wurtzite ZnO in a transmission electron microscope [J]. *Physica E*, 2016, 84: 310.
- [21] Zhu W, Kitamura S, Boffelli M, *et al*. Analysis of defect luminescence in Ga-doped ZnO nanoparticles [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 9586.
- [22] Schlesinger R, Xu Y, Hofmann O T, *et al*. Controlling the work function of ZnO and the energy-level alignment at the interface to organic semiconductors with a molecular electron acceptor [J]. *Phys Rev B*, 2013, 87: 2368.

引用本文格式:

中 文: 孙杰, 房洪杰, 赵俊凤, 等. 邻苯二酚螯合生长氧化锌棒状结构光致发光增强 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2019, 56: 721.

英 文: Sun J, Fang H J, Zhao J F, *et al*. Enhancement of photoluminescence of ZnO rod structure by catechol chelation [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 721.