

氮化硼包覆纳米氧化锌体系的 光致发光特性研究^{*}

李剑锋 姚连增 蔡维理 牟季美

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

(2001 年 1 月 16 日收到 2001 年 3 月 25 日收到修改稿)

研究了 ZnO 纳米微粒和 BN 胶囊组装体系(ZnO/BN 的核/壳结构)的光致发光特性. 观察到 ZnO/BN 体系的光致发光比 ZnO 纳米粒子增强了 1000 倍. 指出该现象的机理是由于 BN 胶囊的绝缘环境对界面结构和 ZnO 量子点的缺陷的数量的影响.

关键词: 光致发光增强, 电子顺磁共振, ZnO/BN 组装体

PACC: 7855, 7630L

1 引 言

半导体纳米粒子可以表现出奇异的光、电特性. 它在光电器件中潜在的应用价值, 引起了广泛关注^[1,2]. 由于量子点包覆在某些宽带隙的介电物质中, 可以得到稳定的点阵, 更适合器件制造过程, 因而已有大量的关于这种纳米混合物的工作已经实施^[3-5]. 纳米粒子包覆在碳的纳米笼的结构是未来器件的应用基础, 比如在团簇保护, 纳米滚珠轴承, 纳米光磁学器件, 催化和生物技术等各个方面^[6-8]. 然而, 石墨层是导电的. 为了控制未来纳米量级器件中的电子浓度, 绝缘物质(如 BN)是必要的. 关于 BN 纳米胶囊已有一些前人的研究结果^[9-11], 但是, 对于半导体量子点和以 BN 胶囊为包覆剂的混合物却鲜有报道.

在过去的几十年里, 关于 ZnO 量子点的光学特性, 已经有深入的研究^[12,13]. ZnO 是一种相对的高效率、低电压的荧光剂. 随着平面显象工业的发展, 它能在场致发射显像和各种光学器件中. 而且, ZnO 的发光效率需要得到大量的、显著的提高. 将量子点包覆在绝缘包覆剂中, 这样就提供了一个能研究关于光发射的介电增强作用效应的对象. 本文的目的就是制备 ZnO 量子点和 BN 胶囊的组装体和研究此组装体在蓝绿光波段范围的光致发光增强效应.

2 实 验

本文使用的化学试剂为 AR 级的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 乙醇, 尿素和硼酸, 蒸馏水等. 样品的物相分析在 D/MAX - γA 型转靶 X 射线衍射仪(XRD), 形貌和粒径用日本电子公司生产的 JEOL - 2010 高分辨电子显微镜(HREM), 样品的光致发光谱在日立公司产的紫外-可见荧光光谱仪(型号 HI-TACCHI 850)上测得, 激发光源为氙灯. 电子顺磁共振谱在德国布鲁克(Bruker)公司生产的 E2 - 200D 电子顺磁共振谱仪上测得. 制备过程:

ZnO 量子点和 BN 胶囊组装体的制备方法是一种结合胶体法和溶胶-凝胶法的化学方法. 尿素和硼酸用来制备 BN 壳层, 两种试剂的混合物通过加热退火可以得到 $\text{BN}^{[11]}$. ZnO 胶体的制备见文献[14]. 具体过程如下:

将 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙醇中, 把溶解了 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液逐滴加入进去, 同时, 在 273K 下剧烈搅拌 1h. 然后, 离心 20min. 这样就得到 ZnO 的凝胶体. 加入尿素和硼酸的乙醇溶液, 将 BN 的含量调节至 90vol% (体积百分数). 用旋转蒸发器将乙醇溶剂挥发掉, 然后在烘箱中烘干, 将烘干的混合物分别在 473, 673 和 973K 下, 于空气氛围退火 7h.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 29974041)和国家重大基础研究项目——纳米材料与纳米结构(批准号: 2999-0645-01)资助的课题.

3 结果与讨论

3.1 样品形貌,物相和粒径

通过高分辨电子显微镜进行微观结构观察. ZnO 纳米粒子和 BN 胶囊的 HREM 象如图 1 所示. 从图 1 中可见成簇状的 ZnO 晶格点阵的条纹,并由图 1 可知,ZnO 纳米粒子的粒径分布为 20—30 nm. 利用 Scherr 公式,由 XRD 衍射图(如图 2)可以计算出在 BN 胶囊中的 ZnO 粒子(在 673K 下退火 7h)的直径为 23.5nm,而用胶体方法制备的纯 ZnO 纳米粒子在相同的条件下的直径为 75nm 左右. 因此,我们能够得到以下结论:BN 壳层有效地抑止了纳米粒子的过分生长.

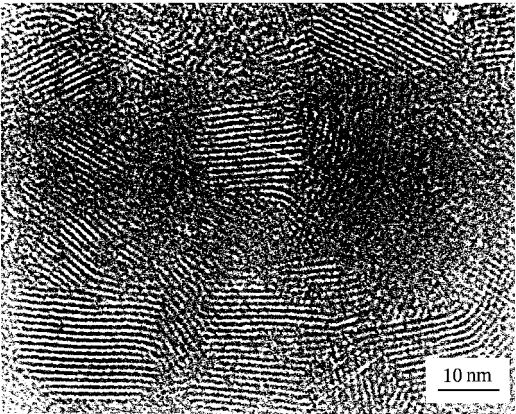


图 1 被 BN 包覆的 ZnO 的 HREM 象

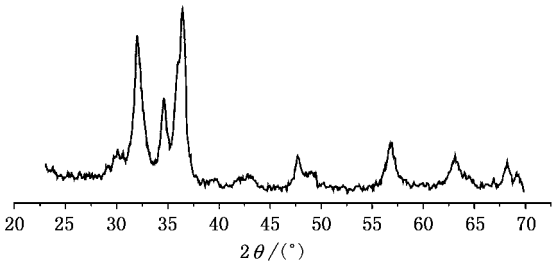


图 2 ZnO/BN 组装体的 XRD 谱

3.2 光致发光谱及分析

在室温下测量的光致发光谱如图 3 所示. 以 418nm 为激发波长,可从 ZnO/BN 组装体获得一强发射峰. 在不同退火温度下的各个样品中,673K 温度下退火的样品有最大的发射效率. 图 3 是 ZnO/BN

体系和 ZnO 纳米粒子分别在室温下的光致发光谱. 在 490nm 波段处出现一强烈的发射带,而 ZnO 纳米粒子在此处的发光强度极弱. 从图 3 中可明显看出, ZnO/BN 组装体的发光强度比 ZnO 纳米粒子高 3 个量级.

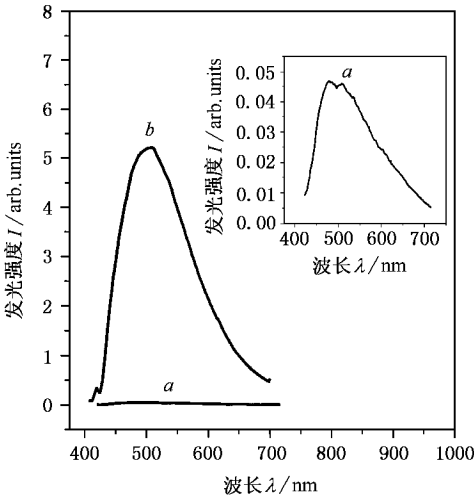


图 3 曲线 *a* 为纯 ZnO 纳米粒子的光致发光谱,曲线 *b* 为被 BN 包覆的 ZnO 的光致发光谱. ZnO/BN 中 ZnO 的体积含量为 10%

最近,Vanheusden 等^[15,16]利用光致发光谱、光吸收和电子顺磁共振谱等研究了 ZnO 的可见光发射的机理. 他们的结果证明了发光是由氧空位引起. Dijken 等^[17]进一步揭示了可见光的产生是一个弱束缚电子和一个强束缚空穴在 VO^{••} 中心相耦合的结果,空位越多,发光强度越大. 一般在空气氛围热解 Zn(OH)₂ 制备 ZnO 纳米粒子的过程中,充足的氧供应使得 ZnO 粒子中的氧空位大量减少. 然而,在我们制备的 ZnO/BN 组装体中,在 BN 壳层中生长的 ZnO 纳米粒子的氧空位大量增加,这是由于 BN 壳层缺氧,而且在两种电解质的界面产生的耦合导致了更多缺陷的产生,其中包括 ZnO 纳米粒子中的氧空位. 文献[18]在 ZnO/SiO₂ 气凝胶组装体中也观察到这种现象.

电子顺磁共振(EPR)研究表明,含一个电子的氧空位是主要的顺磁缺陷^[15,16]. 可见光发射归因于一个弱束缚电子和一个强束缚空穴在 VO^{••} 中心相复合,形成了单离子氧空位(VO[•]). 我们测量了 ZnO/BN 组装体和 ZnO 纳米粒子的电子顺磁共振谱(如图 4). 由图 4 可知,在 ZnO/BN 组装体的信号远远强于在 ZnO 纳米粒子的信号. 这说明在 ZnO/BN 组

体中的氧空位含量远大于 ZnO 纳米粒子, 所以, 在 ZnO/BN 组装体上能观察到如此大的光致发光增强.

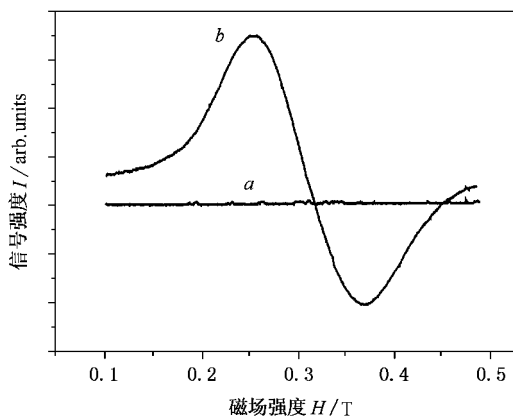


图4 曲线 *a* 为纯 ZnO 纳米粒子的电子顺磁共振谱, 曲线 *b* 为被 BN 包覆的 ZnO 的电子顺磁共振谱, 均在室温下测得

Dijken 等^[17]曾提出一个模型来解释 ZnO 纳米粒子的蓝绿荧光. 发光空穴被束缚在一表面系统(也许是 O^{2-}/O^-). 这种被表面捕获的空穴能隧道穿透进微粒, 在里面, 它能在一个氧空位($VO^\cdot$)中和一个电子复合形成一个 $VO^\cdot$ 中心, 即在可见光发射中起作用的复合中心. 在 ZnO 的可见光波段发光中, 一个导带中的电子和一个紧束缚的空穴在一个 $VO^\cdot$ 中心进行复合, 这是和以前关于粗粒晶质的 ZnO 研究工作所提供的氧空位在可见光波段发光中的作用的证据是一致的. 表面捕获空穴的比率是和粒子的大小相关的: 当粒子尺寸增加, 即表面体积比减少, 使得比率降低. 所以, 可见光发射强度随粒子尺寸的减

小而增加. 在表面, 一个能捕获空穴的最好代表是 O^{2-} 离子. 这种表面离子能捕获空穴, 因此行为类似于 O^{2-}/O^- 氧化还原对. 当粒子尺寸增加时, 缺陷浓度(包括 $VO^\cdot$ 中心)会减少. 这已经在研究 ZnO 的纳米微晶的溶解速率与粒径的关系的基础上得到^[19]. 在这种隧道穿通过程中, 对微粒尺寸的依赖关系的可能性比在非辐射过程大得多. 结果是随着 ZnO 粒子的尺寸减少, 可见光发射强度增强.

绝缘环境对量子点系统的影响已经被几位作者在理论上进行了研究^[20,21]. 这种媒介环境主要有以下两个值得探讨的效应. 第一, 这种媒介环境抑止了 ZnO 纳米粒子的过分生长, 因此使得被 BN 胶囊包覆的 ZnO 纳米粒子的直径小于那些没有被 BN 壳层包覆的 ZnO 纳米粒子, 从而增加了在 ZnO 中的缺陷数量. 第二, 由于耦合效应, 这种胶囊导致在 ZnO 和 BN 的界面上产生了更多的缺陷(包括氧空位). 这两种影响都使得 ZnO/BN 组装体的光致发光强度得到增强.

4 结 论

综上所述, 我们研究了 BN 介电层包覆的 ZnO 量子点的光致发光增强的现象, 我们可以看到 ZnO/BN 组装体的光致发光强度大概是纯 ZnO 纳米粒子的 1000 倍. 由于 BN 壳层引起的抑止晶粒生长和氧空位数量的增加是能得到如此大的光致发光强度增强的主要原因, 这些在本文中得到了详细的讨论.

- [1] A. P. Alivisatos, *Science*, **271**(1996), 933.
- [2] L. E. Brus, *Appl. Phys. A: Solids Surf.*, **53**(1991), 465.
- [3] S. Jursenas, G. Kurilcik, M. Strumkis, Z. Zukauskas, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 2502.
- [4] J. Zhou, L. T. Li, Z. L. Gui, S. Buddhudu, Y. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(2000), 1540.
- [5] Z. S. Guo et al., *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)*, **9**(2000), 384.
- [6] C. N. R. Rao, R. Sechadri, A. Govindaraj, R. Sen, *Mater. Sci. Eng.*, **R15**(1995), 209.
- [7] J. Sloan, J. Cook, M. L. H. Green, J. L. Hutchinson, R. Tenne, *J. Mater. Chem.*, **7**(1997), 1089.
- [8] T. Oku, K. Niihara, K. Sugauma, *J. Mater. Chem.*, **8**(1998), 1323.
- [9] T. Hirano, T. Oku, K. Sugauma, *J. Mater. Chem.*, **9**(1999), 855.
- [10] T. Oku, T. Kusunose, K. Niihara, K. Sugauma, *J. Mater. Chem.*, **10**(2000), 255.
- [11] T. Masui, M. Yamamoto, T. Sakata, H. Mori, G. Hdachi, *J. Mater. Chem.*, **10**(2000), 353.
- [12] M. Liu, A. H. Kitai, P. Mascher, *J. Lumin.*, **54**(1992), 35.
- [13] M. Haps, H. Weller, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **92**(1988), 482.
- [14] E. A. Meulenkamp, *J. Phys. Chem.*, **B102**(1998), 5566.
- [15] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 403.
- [16] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 7983.

[17]

A. Van Dijken, E. A. Meulen­kamp, D. Vanmaeckelbergh, A. Meijerink, *J. Phys. Chem.*, **B104**(2000), 1715.

[18]

C. M. Mo, Y. H. Li, Y. S. Liu, Y. Zhang, L. D. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **83**(1998), 4389.

[19]

E. A. Meulen­kamp, *J. Phys. Chem.*, **B102**(1998), 7764.

[20]

T. Takagahara, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 4569.

[21]

R. Tsu, D. Babic, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 1806.

PHOTOLUMINESCENCE STUDY OF ZnO NANOCRYSTALLITES
WITH BN CAPSULES*

LI JIAN-FENG YAO LIAN-ZENG CAI WEI-LI MO JI-MEI

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

(Received 16 January 2001 ; revised manuscript received 25 March 2001)

ABSTRACT

This Letter describes the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles enclosed in BN capsules (ZnO/BN core/shell structure). PL enhancement of over one thousand times of ZnO/BN compared to pure ZnO nanoparticles was observed, which is attributed to the dielectric environment effects of the capsule on the interfacial structures and defect amounts of ZnO quantum dots.

Keywords : photoluminescence enhancement, electronic paramagnetic resonance, ZnO/BN assemblies

PACC : 7855, 7630L

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.19974041) and by the National Major Fundamental Research Project—Nanomaterials and Nanostructures, China (Grant No.1999-0645-01).