

纳米 ZnO 和 ZnO:Eu³⁺ 的表面效应及发光特性*

杨秀健 施朝淑† 许小亮

(中国科学技术大学 结构分析中国科学院重点实验室,合肥 230026)

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(2002 年 4 月 21 日收到,2002 年 5 月 28 日收到修改稿)

纳米 ZnO, ZnO:Eu³⁺ 及其添加覆盖层样品的光谱性质表明,表面有机物覆盖层具有改善发射光谱,增强基质与 Eu³⁺ 间能量传递的良好效果. 通过比较不同温度(60, 800 °C)处理的 ZnO:Eu³⁺ 发光强度,发现了小尺度(纳米)颗粒的特殊发光行为.

关键词: ZnO, 表面覆盖层, Eu 掺杂

PACC: 7855, 7865K, 7630K

1. 引言

随着人们对 II-VI, III-V 族半导体氧化物材料的重视,它们的许多优异性能已被深入研究和广泛应用^[1,2]. ZnO 是一种重要的半导体宽禁带材料,其掺杂(如 Al, Au, MgO, Fe₂O₃, ZrO₂, TiO₂)的复合材料的性能也有很大改进^[3,4]. 稀土离子是一种特殊的掺杂中心,研究其掺杂于发光材料对材料性能的改善及调制作用有着重要的现实意义. 高温烧结^[5],磁控溅射^[6]等方法已用于稀土掺杂 ZnO,但效果并不理想. 溶胶沉淀方法制备的 ZnO:Tb 也已有研究^[7]. 将有机物作为包裹层添加到纳米材料中去,改变材料的表面性质可有效改善材料性能^[9,10]. 我们研究了化学合成方法制备的 ZnO 及其掺 Eu³⁺ 的系列样品,特别是发光强度在高温烧结前后的特殊变化,表面处理的发光增强效应以及基质与稀土离子间的能量传递.

2. 实 验

用化学合成方法^[8]制备了 ZnO, ZnO:PVP (PVP-有机材料科利当, polyvinylpyrrolidone)及稀土 Eu³⁺ 掺杂(ZnO:Eu³⁺, ZnO(PVP):Eu³⁺)的系列样品. 将有机物 PVP 或稀土离子(Eu)加入到氢氧化钠

的乙醇溶液中用超声震荡的方法分散均匀,然后再与醋酸锌的乙醇溶液反应. 最后将反应得到的凝胶或絮状沉淀经清洗处理并在 60 °C 干燥得到试验样品. ZnO:Eu³⁺ (0.5, 1, 2 at%)和 ZnO(PVP):Eu³⁺ (1 at%)的部分样品在 800 °C 空气中进行培烧. 实验样品的 x 射线衍射谱(XRD)是用 D/MAX-YA 转靶 x 射线衍射仪(Cu α 线)测得. 光致发光谱及其激发谱在 Hitachi F850 型荧光分光光度计上获得.

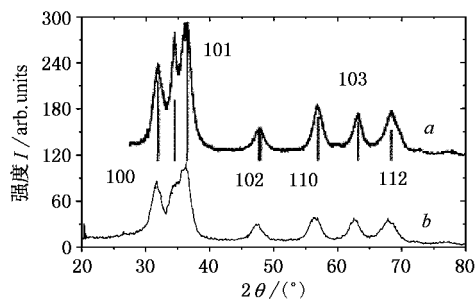


图 1 曲线 a 为纳米 ZnO(8nm)和曲线 b 为 ZnO(PVP)的 XRD 谱

3. 数据与分析

我们制备的 ZnO(PVP)粉末,其 x 射线衍射(XRD)谱如图 1 所示,它的峰型结构(曲线 b)与纯 ZnO(曲线 a)一致. 图 1 中标出各峰位所对应的的晶面位置. 该谱表明,有机物 PVP 的加入并不改变 ZnO 的晶型结构, PVP 存在于 ZnO 颗粒的表面,这

* 国家自然科学基金(批准号:10174072 和 50142016)和安徽省自然科学基金(批准号:00046506)资助的课题.

† 联系人地址:中国科学技术大学物理系,合肥 230026. E-mail: shics@ustc.edu.cn

为 PVP 作为表面包裹作用的覆盖层物质提供了证据. 根据 Debye-Scherrer 公式 $r = 0.89\lambda / (\beta \cos\theta)$ (式中 r 为颗粒半径, λ 为 x 射线波长(0.15406nm), θ 为布喇格衍射角, β 为扣除仪器因子的峰值半高宽), 可计算 ZnO(PVP) 的平均颗粒大小约 5.4nm. 但需注意, 由于稀土离子半径较大, 而且 800°C 的高温烧结过程会使晶粒长大, 因而 ZnO:Eu³⁺ 的平均颗粒尺寸增大(约为 30nm).

典型的纳米 ZnO 发射谱由较弱的蓝-紫外窄带和强而宽的绿光带构成, 加入适当的有机物覆盖层后, 发射谱中出现很强的蓝-紫外发射带⁹¹. 图 2 (a) 为 ZnO(PVP) 的激发谱(a_1) 和发射谱(a_2). 从中明显看出, 发射谱中近紫外发射带(396nm)比绿光发射带(510nm)强很多. 恰好, ZnO:Eu³⁺ 中 Eu³⁺ 离子的有效激发谱(图 2 曲线 b 所示, $\lambda_{em} = 616\text{nm}$). 相应的发射谱可参考图 3 曲线 c) 也在此区域. 因而, 利用 ZnO(PVP) 的强紫外发射, 可以有效增强稀土离子 Eu³⁺ 的发光.

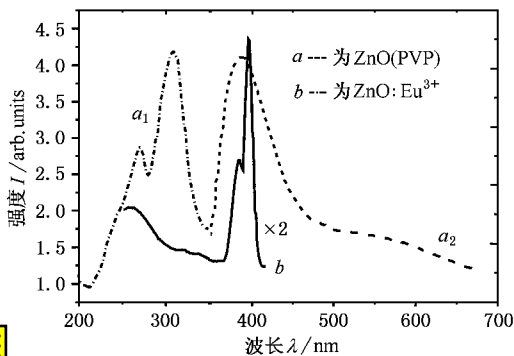


图 2 曲线 a_1 为 ZnO(PVP) 的激发谱($\lambda_{em} = 396\text{nm}$); 曲线 a_2 为发射谱($\lambda_{ex} = 309\text{nm}$); 曲线 b 为 ZnO:Eu³⁺ 发光(616nm)的激发谱

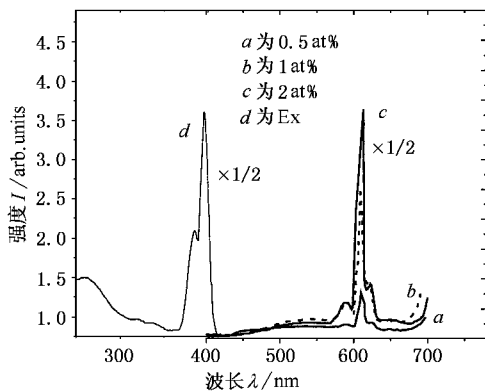


图 3 ZnO:Eu³⁺ (800°C 处理) 的不同浓度样品的发射谱 a, b, c ($\lambda_{ex} = 396\text{nm}$) 及其激发谱 d ($\lambda_{em} = 616\text{nm}$)

稀土离子有较强的特征发射, 是一种很好的发光中心. 我们制备了 ZnO:Eu³⁺ (0.5, 1, 2at%) 的系列样品, 并在 800°C 空气中烧结. 它们的发射谱(分别为图 3 的曲线 a, b, c) 和 2at% 掺杂样品的激发谱(图 3 的曲线 d, 因激发谱结构相似, 仅以此为代表). 发射光谱中, 存在一个弱而宽的基质发射带(峰值在 510nm 左右), 叠加在带谱上的是稀土 Eu³⁺ 的特征发射($^5D_i \rightarrow ^7F_j$ ($i = 0, 1; j = 1, 2, 3, 4$)) 的特征发射(595, 616, 627, 654, 695nm), 最强峰为 616nm, 源于 Eu³⁺ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁. 随着掺杂浓度的增加, Eu³⁺ 的 616nm 发射强度逐渐上升. 三个样品的激发谱($\lambda_{em} = 616\text{nm}$) 结构一致, 最有效的激发峰(396nm)来自 Eu³⁺ 离子的特征吸收($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$), 来自基质的有效激发(图 3 曲线 d 中 300nm 以下波段)较弱, 表明基质可以向稀土离子传递能量, 但不如 Eu³⁺ 的直接激发有效.

稀土离子中, Eu 较易掺入 ZnO 基质, 使得 ZnO:Eu³⁺ 样品即使不经高温烧结也能观测到 Eu³⁺ 离子的特征发射. 图 4 对只经干燥(60°C)处理(曲线 a) 和高温(800°C)烧结处理(曲线 b) 的 ZnO:Eu³⁺ (1at%) 的发射谱作了比较. 基质 ZnO 的发射谱结构有显著变化, 60°C 处理后样品的发射以绿光为主(曲线 a), 而烧结后该发射带的强度大大下降(曲线 b). 同时, 烧结后稀土 Eu³⁺ 的发射强度也比未烧结的降低了一个量级, 这与体材料发光有很大不同.

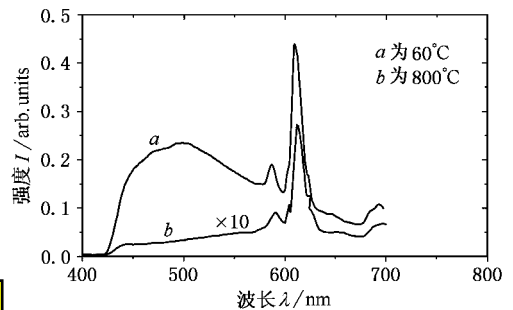


图 4 不同温度处理后 ZnO:Eu³⁺ (1at%) 的发射谱曲线 a 为 60°C, 曲线 b 为 800°C

我们注意到, 有机物作为包裹覆盖层的引入, 对微晶材料发光产生很大影响. 从图 2 已发现, Eu³⁺ 离子 616nm 特征发射的最有效激发区完全被 ZnO(PVP) 的最强发射区所包容, 能量匹配得很好. 若将有机覆盖层 PVP 加入 ZnO:Eu³⁺ 粉体中, 通过“ZnO(PVP) \rightarrow Eu³⁺”的能量传递, 必将增强 Eu³⁺ 离子的特征发射. 对此, 我们设计了实验. 图 5 为 60°C 处理的 1at% 掺杂浓度 ZnO:Eu³⁺ 和 ZnO(PVP):Eu³⁺ 的

发射谱. 显然, ZnO(PVP):Eu³⁺ 中稀土离子的特征发射强度比 ZnO:Eu³⁺ 增强了(≈30%), 而基质发射谱结构大体一致. 图 5 表明, 在 ZnO(PVP):Eu³⁺ 中的 PVP 对基质→稀土 Eu³⁺ 的能量传递有增强作用.

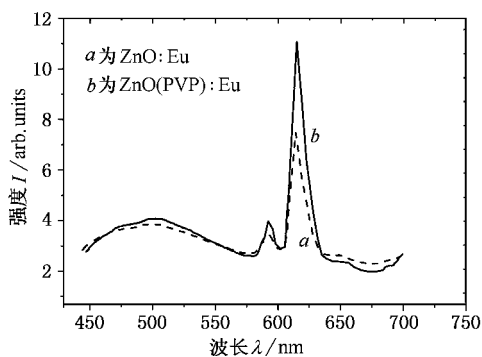


图 5 曲线 a 为 ZnO:Eu³⁺ 和曲线 b 为 ZnO(PVP):Eu³⁺ 的发射谱

4. 讨 论

纯 ZnO 的发射谱中虽然也存在蓝紫外发射带, 但其强度较弱, 与稀土 Eu³⁺ 间的能量传递并不强(如图 3 曲线 d). 添加有机物覆盖层后, 基质的强紫外发射带与稀土离子 Eu³⁺ 的激发光谱匹配得非常好(如图 2), 从而能有效增强能量在 ZnO(PVP)与 Eu 间的传递, 使 Eu³⁺ 的发射显著增强, 图 5 清楚显示了由基质向稀土离子的能量传递. 纳米颗粒 ZnO, 由于载流子的 Anderson 局域化, 每个颗粒构成相对独立的单元, 其光发射受颗粒表面影响较大, 这是小尺度颗粒发光的重要特点, 颗粒的表面形态对其光发射起着重要作用^[11]. 有机物覆盖层包

裹的 ZnO(PVP):Eu³⁺, 有效增强了能量在基质与稀土离子间的输运, 与纯 ZnO:Eu³⁺ 相比, 有机物为能量转移提供了路径, 成为基质与稀土离子间能量传递的媒介. 这种通过表面覆盖层增强能量传递的方法对研究发光材料性能有着重要意义.

烧结与未烧结样品的发射光谱(图 4)表明, 未经高温处理样品的发射谱中有很强的绿光发射带, 这主要是由于样品中存在氧空位, 氧空位是 ZnO 的绿光主要来源^[10]. 经过空气中高温(800℃)烧结后, 有效弥补了样品中的氧空位缺陷, 从而使 ZnO 的绿光发射受到抑制(如图 4 曲线 b 所示). 这与 Li 等^[12]在阳极 Al₂O₃ 膜(anodic alumina membranes, 缩写为 AAM)中观测到的 ZnO 的发光行为相符合.

另外, 从图 4 中还可发现, 不同温度处理的样品, 发射强度差别很大(约一个量级). 这种奇特现象在其他发光材料中很少观测到. 这可能与纳米 ZnO 颗粒的制备方法及其表面状况有关, 细致工作还有待进一步研究.

5. 结 论

我们用化学合成法制备并研究了 ZnO, ZnO(PVP)和 ZnO:Eu³⁺ 一系列样品的光谱性质. 发现表面有机物覆盖层对改善 ZnO 的发射光谱结构、增强基质与掺杂体间的能量传递有着积极作用. 有效设计并观察到基质 ZnO(PVP)向稀土离子 Eu 的能量传递. 通过比较不同温度(60, 800℃)处理的 ZnO:Eu³⁺ 样品的发射强度, 发现前者比后者高出一个量级.

[1] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933 and references therein
 [2] Zu Y, Lei Y Y, Wang X *et al* 1999 *New Chem. Industry Mater.* **3** 14 (in Chinese) 祖庸、雷闫盈、王训等 1999 新型化工材料 **3** 14
 [3] Luo J and Chiang Y M 2000 *Acta Mater.* **48** 4501
 [4] Jin Y B, Zhang B, Yang S M *et al.* 2001 *Solid State Commun.* **119** 409
 [5] Bachir S, Sandouly C, Kossanyi J *et al* 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1869
 [6] Tadatsugu Minami, Takashi Yamamoto and Toshihiro Miyata 2000 *Thin Solid Films* **366** 63
 [7] Liu S M, Liu F Q, Zhang Z H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2307

(in Chinese) 刘舒曼、刘峰奇、张志华等 2000 物理学报 **49** 2307
 [8] Spanhel L and Anderson M A 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 2826
 [9] Guo L, Yang S H, Yang C L *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **20** 2901
 [10] Dijken A V, Meulenkamp E A, Vanmaekelberg D *et al* 2000 *J. Lumin.* **87-89** 454
 [11] Li J F, Yao L Z, Mou J M *et al* 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 1623 (in Chinese) 李剑锋、姚连增、牟季美等 2001 物理学报 **50** 1623
 [12] Li Y, Meng G W, Zhang L D *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **15** 2011

The surface effect and luminescence properties of nanostructure ZnO and ZnO:Eu³⁺ *

Yang Xiu-Jian Shi Chao-Shu Xu Xiao-Liang

(*Structure Research Key Laboratory ,Chinese Academy of Sciences ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China*)

(*Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 ,China*)

(Received 21 April 2002 ; revised manuscript received 28 May 2002)

Abstract

The luminescence properties of zinc oxide (ZnO) , doped with rare earth ions (Eu³⁺) and capped by an organic material (PVP) were studied . With the comparison between pure and capped samples of ZnO and ZnO :Eu³⁺ , one can find that the PVP on the surface of zinc oxide plays an important role in increasing the Eu³⁺ luminescence intensity and providing a wonderful route for energy transfer from ZnO (PVP) to Eu³⁺ . Meanwhile , the special enhancing effect of luminescence from nanostructure ZnO : Eu³⁺ , processed at different temperatures , was discussed .

Keywords : ZnO , coated surface , Eu doping

PACC : 7855 , 7865K , 7630K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10174072 and 50142016) , by the Natural Science Foundation of Anhui Province , China (Grant No. 00046506) .