

溶胶-凝胶制备 ZnO-SiO₂ 复合膜的量子效应 和上转换发光*

袁宁一^{1)†} 李 锋¹⁾ 何泽军¹⁾ 丁建宁¹⁾ 陈效双²⁾ 陆 卫²⁾

1) 江苏工业学院低维材料微纳器件及系统研究中心, 常州 213164)

2) 中国科学院上海技术物理研究所国家红外重点实验室, 上海 200831)

(2008 年 2 月 17 日收到, 2008 年 10 月 3 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶技术在玻璃衬底上制备了 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜. 原子力显微镜照片显示 ZnO 薄膜具有球状纳米晶粒, 可见光-紫外透射光谱表明 ZnO-SiO₂ 复合膜在可见光区的透过率大约是 85%, 透过率从 330 nm 开始下降, 到 290 nm 附近降为零. 由于量子效应, 吸收边出现明显的蓝移. 在室温下用不同波长的光激发 ZnO-SiO₂ 复合膜, 光致发光谱显示 ZnO-SiO₂ 复合膜对应于激子发射的 290 nm 附近的紫外发光峰与透射谱所显示的吸收边位置一致, 没有出现斯托克斯红移. 同时, ZnO-SiO₂ 复合膜出现了双光子和三光子吸收现象和上转换发光现象.

关键词: ZnO-SiO₂, 量子效应, 双光子和三光子吸收, 上转换发光

PACC: 6855, 7855, 4265, 7280E

1. 引 言

ZnO 为直接带隙的宽禁带半导体材料, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 且室温下激子束缚能高达 60 meV. 相对于体材料, ZnO 纳米晶或量子点具有由量子效应引起的超强光学性质的优异特性^[1]. 但 ZnO 纳米晶或量子点的表面积与体积之比很大, 易在 ZnO 表面产生大量的结构缺陷, 而由结构缺陷导致的表面态是深能级可见区发光的主要来源^[2]. 对于器件的应用, 应控制这些缺陷态的产生, 以减少可见光区的发射. 非晶 SiO₂ 则是一种修饰 ZnO 表面, 钝化表面缺陷的良好包覆材料^[3].

最近, Bouvy 等^[4]报道了纳米 ZnO 颗粒的量子效应和双光子吸收现象. 双光子吸收属于三阶非线性效应, 分子在一个基元光物理过程中同时吸收两个相同或不同的光子, 经过一个所谓的虚中间态直接跃迁到激发态. 双光子荧光是物质分子经过双光子吸收跃迁到激发态, 然后辐射跃迁而产生的频率上转换荧光. 常见的荧光发射过程一般是短波激发长波发射, 吸收和发射涉及的基元光物理过程都是

单光子过程, 服从 Stark-Sinstein 定律. 而双光子激发的上转换荧光, 简称双光子荧光, 则是长波激发短波发射. 多光子激发过程、材料和应用已经在许多领域引起了人们的兴趣, 比如红外抽运的可见光激光器^[5]、频率上转换成像和显微镜方法^[6]、三维光学数据存储与处理^[7]以及三维显示器^[8]等. 在过去的几年里, 对基于单光子吸收激发过程的 ZnO 光学性质进行了广泛的研究. 据我们的调研, 到目前为止关于 ZnO 多光子吸收过程的非线性光学的报道^[9]较少.

本文利用溶胶-凝胶技术在玻璃基底上制备了具有量子效应和上转换发光特性的 ZnO-SiO₂ 复合膜.

2. 实 验

选用纯度为 99.5% 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和柠檬酸按摩尔比为 1:1 制备前驱体和稳定剂, 无水乙醇作溶剂. 利用加热搅拌的方法配制成 0.008 mol/l 的 ZnO 透明匀质溶胶.

选用纯度为 99.5% 的 Zn(NO₃)₂·6H₂O 和柠檬酸按摩尔比为 1:1 制备前驱体和稳定剂, 正硅酸乙

* 江苏省自然科学基金(批准号: BK2006042)资助的课题.

† E-mail: nyuan@jpu.edu.cn

酯 (TEOS) 作为硅源, 无水乙醇作溶剂, 利用加热搅拌的方法配制成 ZnO 与 SiO₂ 的摩尔比为 8:1、溶胶浓度为 0.008 mol/l 的 ZnO-SiO₂ 透明匀质溶胶.

溶胶陈化 3 d 后, 利用旋转涂膜法 (650 r/min, 15 s; 3000 r/min, 50 s) 在玻璃衬底上凝胶成膜, 后再在快速热处理设备中作 150℃, 5 min; 350℃, 5 min; 500℃, 5 min 热退火, 退火气氛为空气. 以上涂膜和热退火工艺重复 2 次分别得到 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜.

利用 NANOSCOPE III a 型原子力显微镜 (AFM) 对 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜的结构及表面形貌进行表征, 利用 UV-2450 型紫外-可见分光光度计对 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜的透射光谱进行测量. 利用 JASCO FP-6500 型荧光光谱仪对室温下 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜的光致发光性质进行研究, 激发光源为 Xe 灯, 采用了 265, 325, 675 和 745 nm 的

不同激发波长.

3. 结果与讨论

图 1(a) 是溶胶-凝胶方法在玻璃衬底上生长的 ZnO 薄膜的 AFM 图像. 由图 1(a) 可知, 生长的 ZnO 薄膜晶粒成球型, 表面粗糙度的均方根值 R_{rms} 较小, R_{rms} 值只有 1.653 nm. ZnO 薄膜中晶粒大小分布不均匀, 其中半径分布在 3.5 nm 左右的晶粒在薄膜中所占的比例最大, 其次是半径在 7.5—10 nm 左右的晶粒, 晶粒半径最大可达到 15 nm 左右. 图 1(b) 给出的是用溶胶-凝胶方法在玻璃衬底上生长的 ZnO-SiO₂ 复合膜的 AFM 像. 从图 1(b) 可以看出, ZnO-SiO₂ 复合膜表面平整, R_{rms} 值只有 0.710 nm. 这说明 SiO₂ 对 ZnO 晶粒进行了很好的包覆.

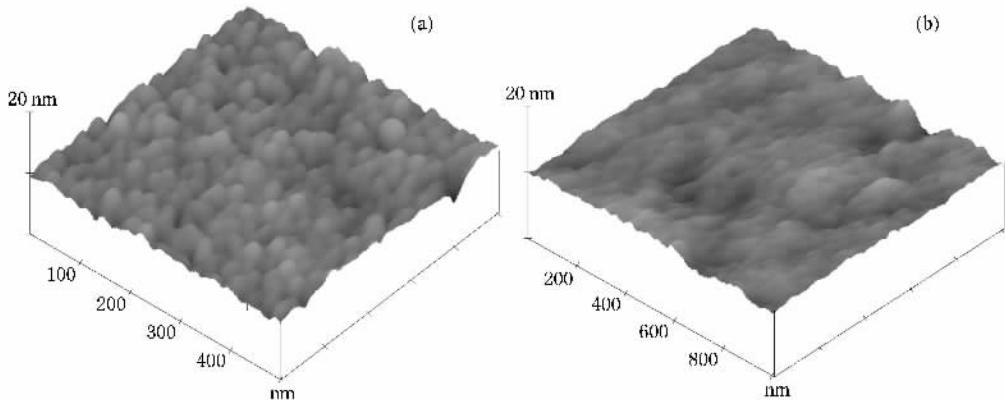


图 1 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜的 AFM 像

图 2 是 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜的可见-紫外透射光谱(相对玻璃基底). 图 2 显示 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜在可见光区域的透过率分别达到 90% 和 85% 左右. ZnO 薄膜的透过率在 350 nm 左右开始下降, 在 290 nm 附近降至零. 而 ZnO-SiO₂ 复合膜薄膜的透过率在 330 nm 左右就开始下降, 同样在 290 nm 附近也降至零. 从图 2 可以看出, ZnO 和 ZnO-SiO₂ 复合膜吸收边发生了明显的蓝移, 说明这两个薄膜中均出现了明显的量子效应. 对于用溶胶-凝胶方法制备的薄膜, 薄膜生长遵循的是多核生长机制, 因此薄膜在生长过程中会出现晶粒大小不均匀的情况. Bahnemann 等^[10]认为, 由不同大小的晶粒引起的量子限制效应强弱不同, 从而导致不同尺寸晶粒的禁带宽度不同. 当薄膜中晶粒半径 r 小到与激子玻

尔半径 a_B 可比较时, 就会表现出量子限制效应. 量子限制效应的强弱情况如下^[11]: 强量子限制效应, $r/a_B \leq 2$; 弱量子限制效应, $r/a_B \geq 4$; 居间限制效应 $2 < r/a_B < 4$. 由于 $a_B = \epsilon_r a_H m_e / \mu$, 其中 $\epsilon_r = 5.8$ 是 ZnO 的静电介电常数, 约合质量 $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$, 电子和空穴的有效质量 $m_e^* = 0.32 m_e$, $m_h^* = 0.27 m_e$ ^[12], 其中 m_e 和 a_H 分别是电子质量和氢原子玻尔半径 (0.053 nm), 得到 $a_B = 2.1$ nm. 根据 AFM 像估计出的晶粒分布可知, 薄膜中既有符合强量子限制效应的晶粒, 也有符合弱量子限制效应的晶粒. 这会导致薄膜中晶粒禁带宽度不一致, 体现在透射谱上是薄膜的吸收边下降范围相对于单晶扩展. 而且对于 ZnO-SiO₂ 复合膜, 由于 SiO₂ 的包覆限制了大晶粒的形成, 所以透过率开始下降

的起始波长相对 ZnO 薄膜更小。

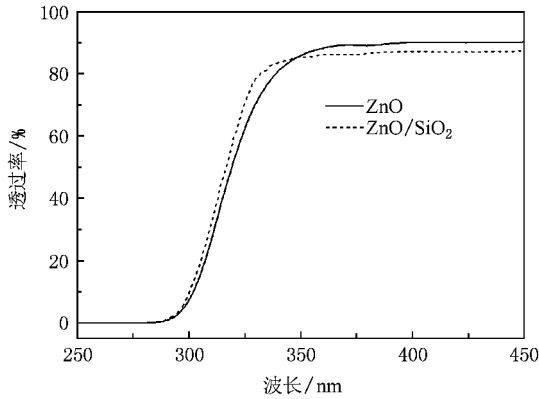


图 2 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜的可见光-紫外透射谱

图 3 是在激发波长为 325 nm 条件下测得的 ZnO-SiO₂ 复合膜的室温 PL 谱. 为了更好地说明薄膜的光学特性, 在图 3 中也给出了玻璃衬底的室温 PL 谱. 从图 3 中可以看出, ZnO-SiO₂ 复合膜在 470 nm 附近出现了蓝光峰, 引人注意的是在 290 nm 附近出现了一个肩峰, 同时在 230 和 277 nm 附近也出现了两个发光峰. 由于量子效应, 薄膜的禁带宽度变宽, 导致紫外发光峰发生了蓝移. 290 nm 附近展宽的紫外发光峰应该起源于能带展宽后的激子复合跃迁^[13]. 由于晶粒尺寸大小不一致, 有一定分布, 所以 ZnO 纳米晶粒的激子能量不相同, 导致紫外发光峰展宽, 而且此峰的位置与透射谱的吸收边吻合, 并没有出现斯托克斯红移. 根据线性光学, 单光子吸收过程中 325 nm 的激发光源不可能激发出 290 nm 的紫外光, 当然也不可能激发出 230 和 277 nm 附近的两个发光峰. 所以, 我们认为 ZnO-SiO₂ 复合膜具有非线性光学的上转换发光特性.

为了证实 290 nm 的紫外光并进一步研究 ZnO-SiO₂ 复合膜的非线性光学特性, 本试验利用了不同的激发波长对该复合膜进行激发, 测量其室温的 PL 谱.

图 4 是在 265 nm 波长的激发光激发下的 ZnO-SiO₂ 复合膜的室温 PL 谱. 从图 4 可以看到, 薄膜中的确出现了 290 nm 的紫外发光峰, 而且 230 nm 的发光峰也出现了, 由于激发光的波长是 265 nm, 277 nm 的发光峰以肩峰的形式出现. 图 5 是 675 和 745 nm 激发波长下测得的 ZnO-SiO₂ 复合膜的室温 PL 谱. 同样在 PL 谱中都出现了 290, 230 nm 的发光峰.

对于 265 nm 的激发光, 290 nm 的发光峰是单光

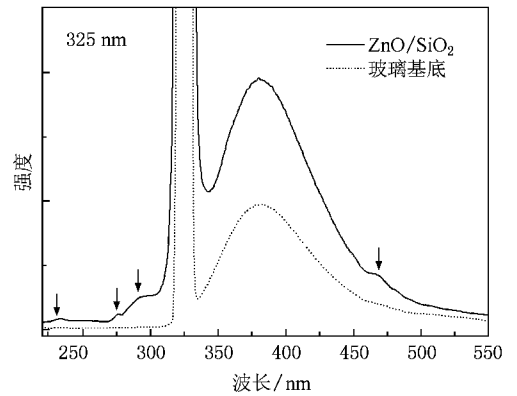


图 3 325 nm 波长激发下的 ZnO-SiO₂ 复合膜的室温 PL 谱

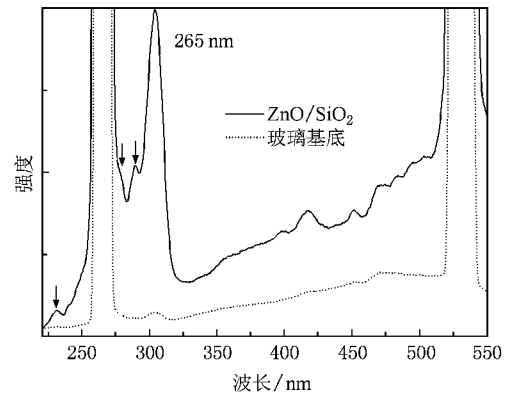


图 4 265 nm 波长激发下的 ZnO-SiO₂ 复合膜的室温 PL 谱

子吸收的结果, 对应于薄膜的自由激子发射, 而 230 和 277 nm 的发光峰应该是双光子吸收的结果. 对于 325 nm 的激发光, 230 和 277 nm 的发光峰也应该是双光子吸收的结果. 对于 675 和 745 nm 的激发光, 230 和 290 nm 的紫外光只可能是三光子吸收的结果.

这里对上述双光子和三光子吸收和上转换过程做出一个简单的解释. 如图 6 所示, 低部能级设为价带顶部, 顶部的能级为材料导带深处的能级, 设 $h\nu_0$ 为 265 nm 光的能量, 设 $h\nu_1$ 为 230 nm 的光的光子能量, $h\omega_1$ 为激发态载流子能量通过非辐射复合过程向低能级的热弛豫过程. 材料价带顶部的电子由于受 265 nm 光的激发, 通过一个虚态或杂质态, 又接受另一个 265 nm 的光子进入导带深处的一个能级; 由于非辐射复合的热弛豫过程, 放出 $h\omega_1$ 的热量同时弛豫到导带底部的稳定能级, 并且进行辐射复合, 发射能量 $h\nu_1$ 的光子, 波长为 230 nm. 其他的情况与此类似.

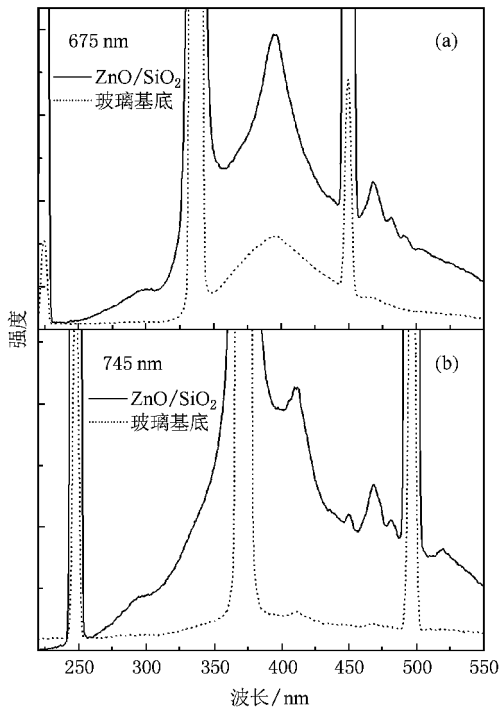


图 5 在波长为 675 和 745 nm 光激发下的 ZnO-SiO₂ 复合膜的室温 PL 谱 (a) 675 nm, (b) 745 nm

另外, ZnO 的可见光发射机制一直是人们研究的热点, 但到目前为止, 还没有一个明确的结论. Sun 等^[14]计算的 ZnO 体材料中的缺陷能级对其可见光的发光机理进行了很好的解释. van Dijken 等^[2]认为, 当薄膜中晶粒减小到量子尺寸时, 晶粒的表面积与体积之比就会很大, 晶粒表面就会存在大量的缺陷. 由界面缺陷导致的表面态 (O^{2-}) 能够俘获光生空穴, 被俘获的光生空穴可以隧穿回纳米 ZnO 晶体, 与氧空位 (V_O) 中的一个电子复合产生可见发光复合中心. 所以, 我们认为图 3—图 5 中出现的蓝光发光峰是由表面态 (O^{2-}) 俘获的光生空穴隧穿回纳米 ZnO 晶体后产生的一个深俘获空穴能级与导带之间跃迁所产生.

4. 结 论

采用溶胶-凝胶技术在玻璃衬底上制备了 ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜. AFM 表明, ZnO 薄膜具有球形晶粒结构, 晶粒尺寸分布不均匀, 但 3.5 nm 左右的晶粒在薄膜中所占的比例最大. 可见-紫外透射谱表明, ZnO 薄膜的透过率在 350 nm 左右开始下降, 在 290 nm 附近降至零. 而 ZnO-SiO₂ 复合膜薄膜的透过率在 330 nm 左右就开始下降, 同样在 290 nm 附近也降到零. 从可见-紫外透射谱还可以看出, ZnO 薄膜和 ZnO-SiO₂ 复合膜吸收边发生了明显的蓝移, 说明这两个薄膜中均出现了明显的量子效应, 纳米 ZnO 晶粒的禁带宽度增大. 室温 PL 谱表明, 由于 SiO₂ 的包覆降低了晶粒表面的非辐射缺陷密度, 导致在室温下利用 Xe 灯观察到了 ZnO-SiO₂ 复合膜双光子吸收、三光子吸收现象和上转换发光特性.

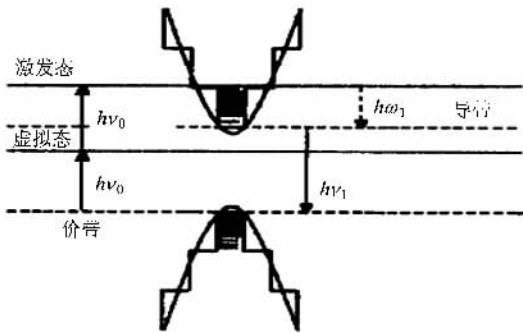


图 6 双光子吸收和上转换发光示意图

[1] Germeau A, Roest A L, Vanmeakelbergh D, Allan G, Delerue C, Meulenkamp E A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 097401
 [2] van Dijken A, Meulenkamp E A, Vanmaekelbergh D, Meijerink A 2000 *J. Lumin.* **87**—**89** 454
 [3] Fu Z P, Yang B F, Li L, Dong W W, Jia C, Wu W 2003 *J. Phys.* **15** 2867
 [4] Bouvy C, Chelnokov E, Marine W, Sporken R, Su B L 2007 *Appl. Phys. A* **88** 105
 [5] Johnson L F, Guggenheim G J 1971 *Appl. Phys. Lett.* **19** 44
 [6] Denk W, Strickler J H, Webb W W 1990 *Science* **248** 73
 [7] Parthenopoulos D A, Rentzepis 1989 *Science* **245** 843
 [8] Downing E, Hesselink L, Ralston J, Macfarlane R 1996 *Science*

273 1185
 [9] He J, Qu Y L, Li H P, Mi J, Ji W 2005 *Opt. Express* **13** 235
 [10] Bahnmann D W, Kurmann C, Hoffmann M R 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 789
 [11] Fonoberov V A, Balandin A A 2006 *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **1** 19
 [12] Yiming M I, Odaka H, Iwata S 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 453
 [13] Chakrabarti S, Ganguli D, Chaudhuri S 2004 *Phys. Stat. Sol. A* **9** 2134
 [14] Sun Y M 2000 *Ph. D. Dissertation* (Hefei : University of Science and Technology) (in Chinese) 孙玉明 2000 博士学位论文 (合肥 : 中国科学技术大学)

Quantum effect and up-conversion luminescence of ZnO-SiO₂ composite films synthesized by sol-gel technique *

Yuan Ning-Yi^{1,2)†} Li Feng¹⁾ He Ze-Jun¹⁾ Ding Jian-Ning¹⁾ Chen Xiao-Shuang²⁾ Lu Wei²⁾

1) *Center for Low Dimensional Material, Micro-nano Devices and System, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China*

2) *National Laboratory of Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China*

(Received 17 February 2008 ; revised manuscript received 3 October 2008)

Abstract

ZnO thin films and ZnO-SiO₂ composite films were deposited on glass substrates by sol-gel method. Atomic force microscope images showed that ZnO nano-particles have spherical shape of relatively small size. The ultraviolet-visible transmittance spectra showed that the transmittance of ZnO-SiO₂ composite film is about 85% in visible range and the transmittance begins to drop at about 330 nm and reaches zero around 290 nm. Due to quantum effect, the absorption edge has an obvious blue shift. Photoluminescence spectra measurement indicated that ZnO-SiO₂ composite film excited by a Xe lamp with different wavelength has a UV emission around 290 nm coming from combination of free excitons, which is in agreement with the ultraviolet-visible transmittance measurement result. Meanwhile, two-photon and three-photon absorption and up-conversion luminescence were observed in the ZnO-SiO₂ composite film.

Keywords : ZnO-SiO₂, quantum effect, two-photon and three-photon absorption, up-conversion luminescence

PACC : 6855, 7855, 4265, 7280E

* Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK2006042).

† E-mail :nyyuan@jpu.edu.cn