

Ag-BaO 纳米薄膜红、蓝紫光波段 光致荧光现象研究(I)^{*}

林 琳 吴锦雷[†]

(北京大学电子学系, 北京 100871)

(1998 年 7 月 15 日收到; 1998 年 9 月 10 日收到修改稿)

金属纳米粒子/介质复合薄膜因其优良的光电特性和超快响应而成为应用背景很强的光电功能薄膜. 采用真空沉积的方法制得了 Ag-BaO 纳米薄膜, 测试到其在室温条件下的红光和蓝紫光波段的光致荧光光谱, 认为 Ag-BaO 纳米薄膜的荧光发射主要来自于 Ag 纳米粒子的贡献. 与该种材料的紫外-可见光吸收谱相比较, 分析了 Ag-BaO 纳米薄膜材料不同可见光波段的荧光产生机理.

PACC: 6146; 6855; 7855; 7145G

1 引 言

近年来, II-VI 族超晶格材料^[1,2]、纳米硅^[3,4]等纳米材料在室温条件下可发出可见光, 甚至蓝光, 引起人们对纳米材料特殊荧光性质的广泛关注. 到目前为止, 人们所研究的固体纳米发光材料可分为有机和无机材料两大类. 有机材料容易得到短波长的光, 但寿命不长, 尚需改进. 无机材料易得到绿光以上的长波长的光, 急需获得蓝光等短波长的光, 以突破它们在全色显示和光学存储等方面应用上的限制. 为此, 人们正在不断探索新的发光材料.

将 Ag 金属纳米粒子埋藏于 BaO 介质中形成的 Ag-BaO 纳米功能薄膜是一种全新型的光电发射材料^[5]. 它可以存放于大气中, 有良好的光热稳定性. 这种薄膜中的金属 Ag 以纳米粒子形式存在, 周围充满介质. 由于金属纳米粒子的表面作用和尺寸效应等的影响, 这种结构新颖的材料具有许多独特的性质, 如高的光吸收系数、超快的时间响应、特殊的瞬态弛豫特性和良好的光电发射特性等, 使其成为应用背景很强的光电功能薄膜. 在薄膜的制备过程中控制金属 Ag 的含量可以导致所形成的 Ag 纳米粒子的尺寸发生变化, 从而改变薄膜的光吸收^[6,7]. 基于上述研究, 我们制备出 Ag-BaO 薄膜观察到了室温下的红光波段, 尤其是蓝紫光波段的光致荧光光谱 (PL), 并与光吸收谱作了比较, 探讨了 Ag-BaO 纳米功能薄膜的发光机理. 这对于拓宽它在光电子学和高速光学器件方面的实际应用范围和发展纳米粒子材料的光学理论都很有意义.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 69681001)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

2 实验结果

实验样品是在由机械泵、扩散泵、高纯氧源及样品管泡组成的真空系统上,采用真空蒸发沉积的方法制得.该系统的极限真空度优于 3×10^{-4} Pa.首先沉积一定量的 BaO 薄膜,然后在室温下蒸积一定量的金属 Ag(纯度为 99.99%),使其沉积在 BaO 薄膜中,Ag 的量通过“光透过率方法”监测,即探测 Ag 薄膜沉积过程中玻璃透过率的改变来控制薄膜沉积的厚度,直到透过率降为初始值的 80% 时,停止蒸 Ag;再蒸积少量 Ba 于薄膜表面,然后放入少量氧气进行氧化激活;之后将样品在真空下烘烤(280 ℃)30 min,再在大气 100 ℃ 下退火 120 min,以增加样品的稳定性,此时介质材料与大气反应部分 BaO 生成 BaCO₃,样品呈蓝紫色.采用相同的制备工艺,将 Ag-BaO 薄膜样品制备在特定的碳膜基底上,即刻送入透射电子显微镜(TEM)中进行观察分析,可以看到在薄膜样品中金属 Ag 是

以纳米粒子的形式存在,平均粒度约为 26 nm.

我们以超快染料激光器(相干 Satori 模式 774)的二次谐波同步抽运被动锁模 Nd:YAG 激光(相干 Antares 76-YAG 激光器),倍频得到了波长为 323.5 nm 的紫外激光输出.激光脉冲宽度为 150 fs,光脉冲重复频率为 76 MHz,激光功率为 200 mW.此激发光通过一个石英凸聚焦透镜(焦距为 5 cm),聚于样品同一点上,光斑直径为 20 μm.样品的荧光发射谱信号在室温下测得.谱信号经光电倍增管接收及取样平均器处理,被记录于 Dilor X-Y 记录仪上.

图 1 为 Ag-BaO 样品的 PL 光谱,在可见光区有两个主要谱峰,谱峰中心分别位于红光波段的 1.7 eV(729

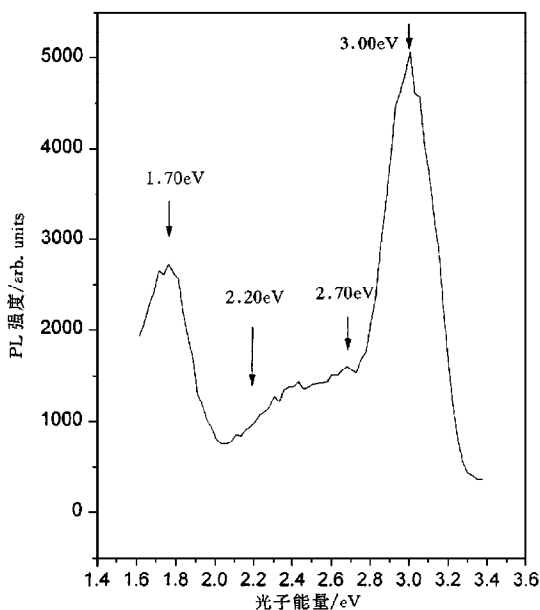


图 1 Ag-BaO 纳米薄膜材料在室温条件下的 PL 光谱

nm)和蓝紫光波段的 3.0 eV(410 nm),半宽均约为 0.4 eV(100 nm).此外,在绿蓝光波段(460—560 nm)的 2.2—2.7 eV 处也有一微弱荧光带,中心约在 2.4 eV(517 nm)处.

3 讨论与分析

发光是光吸收过程的逆过程.为了探讨蓝紫光区的荧光产生机理,首先测试了 Ag-BaO 薄膜的光吸收谱(如图 2 所示),然后将其与 PL 光谱作对比,并采用等离激元模型加以解释.根据离子晶体中超微粒子的形成和生长理论^[7],超微粒子的能带结构如图 3(a)

和(b)所示.从能带形成的机理过程来看,当金属 Ag 纳米粒子与 BaO 半导体层接触形成 Ag-BaO 薄膜时,由于 Ag 纳米粒子的费密能级 E_F 低于 BaO 半导体的费密能级,二者接触时,电子将从 BaO 半导体中注入到金属 Ag 纳米粒子,使二者的费密能级趋于平衡.同时,金属 Ag 纳米粒子与 BaO 半导体之间形成的 Schottky 界面位垒,将造成 BaO 基膜中的等离子区. Ag-BaO 薄膜的等离子区电荷分布如图 3(c)所示.当振荡电场出现后,建立起的表面电荷提供一个回复力,导致传导电子在合适的频率形成密度振荡,这就是表面等离激元振荡.与光吸收谱图(如图 3 所示)相对比,在 410 nm 处(3.0 eV)的表面等离

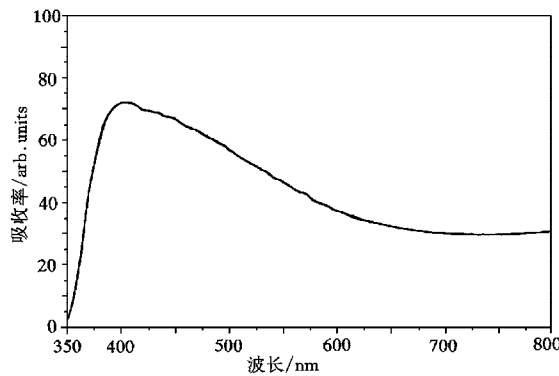
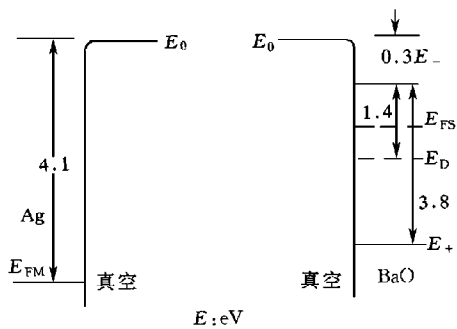
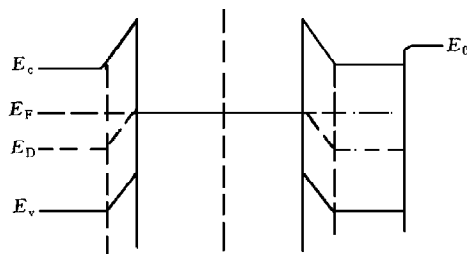


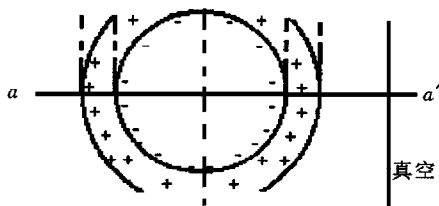
图 2 Ag-BaO 薄膜的光吸收谱



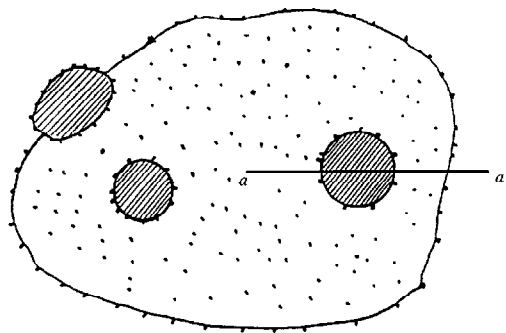
(a) Ag 超微粒子与半导体接触前的能级图(单位:eV)



(b) 超微粒子系统沿 aa' 的位能图



(c) 超微粒子系统的电荷分布情况



(d) Ag 超微粒子埋藏于 BaO 半导体介质中 影线表示超微粒子,黑点表示施主

图 3 Ag 超微粒子系统能带结构示意图^[7]

激元共振吸收峰恰好与 Ag-BaO 薄膜荧光谱图 3.0 eV 处的谱峰呈镜像对称关系. 经分析认为: 处于非热力学平衡态的等离激元通过不稳定性可以释放它所存储的自由能, 这种不稳定性只有在一些特殊的频率范围附近引起振荡才发射波^[8]. 由于在 410 nm 附近的表面等离激元共振带与 Ag-BaO 薄膜在蓝紫光区的光吸收带重叠, 共振得到加强, Ag-BaO 薄膜蓝紫光区的荧光发射就是来自于由共振所引起的表面等离激元非平衡弛豫振荡时辐射的电磁波的贡献.

红光区的荧光与蓝紫光区的荧光产生机理有所不同. 采用紫外光(323.5 nm)激发, 由于激发光的能量小于 4 eV(3.7 eV), Ag 的 d 带电子基本不参与对激光的吸收. 鉴于 Ag-BaO 薄膜的内部能带结构^[9], Ag 的 d 带顶 E_F 附近的能量差约为 4 eV, 因此紫外光激发的主要是 E_F 附近的类自由电子, 只能产生非直接跃迁过程. 李丽君等人在最近的 Ag-BaO 薄膜的光吸收研究实验中也观察到带间跃迁吸收^[10]. 如图 4 所示, 在 Ag 超微粒子的

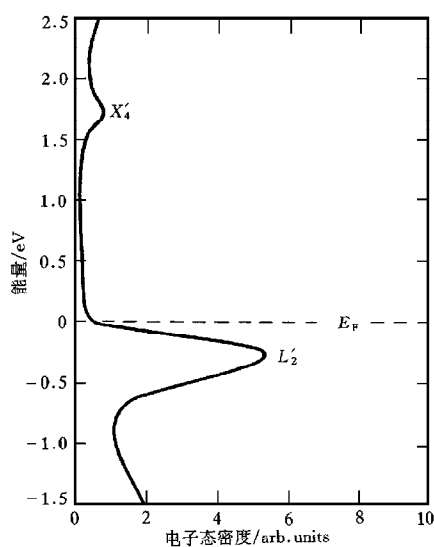


图 4 Ag 超微粒粒子中费密能级附近的电子态密度分布^[9]

费密能级下方约 0.2 eV 处有一个满态密度峰 L'_2 , 在费密能级上方 1.7 eV 处有一个空态密度峰 X'_4 . 在紫外光的激发作用下, 样品吸收光子的过程主要是满态密度峰 L'_2 (初态) 附近的电子吸收光子跃迁到空态密度峰 X'_4 (终态) 的过程. 这一吸收改变了样品中初态 L'_2 和终态 X'_4 的电子态密度, 引起了样品内部的非平衡电子的弛豫过程. Ag-BaO 薄膜红光区荧光发射正是由弛豫过程中 $X'_4 \rightarrow L'_2$ 的带间间接跃迁复合过程中光辐射复合过程产生的. 如图 5 所示, 箭头代表荧光辐射复合过程 ($h\nu = 1.7$ eV), 它伴随着电子-声子相互作用引起的一系列无辐射复合过程(如多声子发射、俄歇过程、表面复合等过程), 图 5 实线和虚线分别表示电子-声子相互作用的两种可能的虚态. 无辐射复合过程导致了红光区的 Stokes 漂移现象^[10]. 并且, 我们最近的实验工作表明: 以波长

为 647 nm(1.9 eV) 的飞秒激光激发 Ag-BaO 薄膜, 其瞬态弛豫过程中有相干声子产生.

Ag-BaO 纳米粒子系统中除存在 Ag 纳米粒子外, 还存在少量 Ba 杂质原子和少量 Ba 纳米粒子^[11]等. 对于 BaO 晶体在可见光波段的光吸收和光电导, 已有很多学者进行过研究, Dash 指出 BaO 在 2.0 eV 处有光吸收峰^[12], Kane 用其他方法测得 2.4 eV 左右的光吸收峰^[13]. 对于 BaO 晶体在 2.0—2.4 eV 的光吸收峰, 已有人用金属超微粒子的光吸收理论作出了较为合理的解释^[14]. 由于超额 Ba 的存在^[15], 它们中一部分形成纳米粒子, 一部分形成电子施主, 使得超额 Ba 浓度可以比施主浓度大几个数量级, 见文献[15] Ba 超微粒粒子的位能图. Ag-BaO 荧光光谱中绿蓝光波段 2.2—2.7 eV 处的弱荧光带正来自于超额 Ba 带间跃迁辐射复合和等离激元非平衡弛豫辐射的贡献. 一方面, BaO 基质中 Ba 杂质能级的电子在吸收光子能量之后跃迁至第一激发态, 又返回基态时在带间跃迁辐射过程

中放出荧光;另一方面,Ba 纳米粒子的等离激元共振引起的非平衡弛豫时辐射出的荧光。但由于超额 Ba 在 Ag-BaO 纳米粒子系统中所占比重很小,由超额 Ba 产生的荧光强度很微弱,加之 Ba 纳米粒子并非单一粒度和单一形状,尺寸效应和形状效应使得由超额 Ba 产生的 2.2—2.7 eV 处的谱带明显展宽。

事实上,总的荧光曲线是由不同形状、不同尺寸纳米粒子的荧光谱线叠加而成,因而尺寸效应和形状效应也是红光区和蓝紫光区谱带展宽的主要原因。其不同波段的荧光强度差异主要取决 Ag 纳米粒子的特性和 Ag-BaO 薄膜在不同波段的光吸收。当 Ag 纳米粒子的等离激元共振带与光吸收带重叠时,荧光易得到增强。

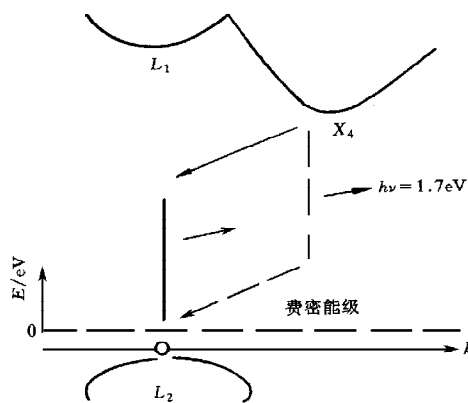


图5 Ag-BaO 薄膜材料中第一带间接跃迁复合过程示意图 k 为波数

4 结 论

采用紫外光(323.5 nm)激发,观察到了 Ag-BaO 纳米复合薄膜室温下的红光波段和蓝紫光波段的 PL。以间接带间跃迁辐射复合和等离激元非平衡弛豫辐射两个过程为基本出发点,讨论和分析了 Ag-BaO 金属纳米粒子系统的荧光机理。实验和理论研究表明:Ag-BaO 纳米薄膜的荧光发射主要来自于 Ag 纳米粒子的贡献,Ag 纳米粒子是 Ag-BaO 纳米薄膜的荧光发射的“源”。Ag-BaO 薄膜的荧光谱呈现较宽的谱带,是由于纳米粒子的尺寸效应和形状效应的综合作用引起。在薄膜生长过程中,选择合适的工艺参数,严格控制 Ag 的含量,以有效控制 Ag 纳米粒子的粒度,是保证 Ag-BaO 纳米薄膜光致发光的关键。

感谢北京大学物理系人工微结构和介观物理国家重点实验室邹英华老师和钱卫同学的大力帮助。

- [1] M. Chamarro, M. Gourdon *et al.*, *Phys. Rev.*, **B53**(1996), 1336.
- [2] A. Gudino-Martinez *et al.*, *Thin Solid Films*, **281-282**(1996), 552.
- [3] S. M. Prokes *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 13788.
- [4] Liu Ming, He Yu-liang, Jiang Xing-liu *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 864 (in Chinese).
- [5] Wu Jin-lei, Liu Wei-min *et al.*, *Acta Physica Sinica*, **43**(1994), 1554 (in Chinese).
- [6] Li Li-jun, Wu Jin-lei, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 790 (in Chinese).
- [7] Xue Zeng-quan, Wu Quan-de, *Thin Film Physics* (Electronic Industry Publication, Beijing, 1993), p. 445 (in Chinese).
- [8] A. Hasegawa, translated by Wang Shui, *Plasma Instability and Nonlinear Effect* (Science Press, Beijing, 1981), p. 3 (in Chinese).
- [9] J. L. Wu, C. M. Wang, Q. D. Wu *et al.*, *Thin Solid Films*, **281-282**(1996), 249.
- [10] Li Li-jun, Wu Jin-lei, *Acta Optica Sinica*, **18**(1998), 1551 (in Chinese).
- [11] Shen Xue-chu, *Optical Properties of Semiconductors* (Science Press, Beijing, 1992), p. 310 (in Chinese).

- [12] Zhang Xu, Wu Quan-de, *Vacuum Science and Technology*, **8**(1988), 355(in Chinese).
- [13] W.C.Dash, *Phys. Rev.*, **92**(1953), 68.
- [14] E.O.Kane, *J. Appl. Phys.*, **22**(1951), 1214.
- [15] Zhang Geng-min, Wu Quan-de, *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, **33**(1997), 97(in Chinese).
- [16] Zhang Geng-min *et al.*, *Vacuum Science and Technology*, **16**(1996), 242(in Chinese).

STUDY OF RED-BLUE-VIOLET PHOTOLUMINESCENCE FROM Ag-BaO NANOMETER THIN FILM(I) *

LIN LIN WU JIN-LEI

(*Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871*)

(Received 15 July 1998; revised manuscript received 10 September 1998)

ABSTRACT

Metallic nanoparticles complex thin film is a new kind of promising photoemissive thin film because of its perfect photoemissive properties and extremely fast optical response. We obtained a light-emitting Ag-BaO nanometer thin film using vacuum deposition method. Red-blue-violet range light emission was observed from its photoluminescence(PL). We believe that the origin of PL of Ag-BaO thin film is the contribution of the Ag nanoparticles. Compared with its ultraviolet-visible absorption spectra, the mechanism of its PL covering different visible light ranges was analyzed.

PACC: 6146; 6855; 7855; 7145G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.69681001).