

掺铕纳米氧化锌的制备及其发光性质*

辛显双^{1,2)} 周百斌^{1,2)} 吕树臣¹⁾ 苏文辉^{2,3)}

¹⁾ 哈尔滨师范大学材料物理与化学黑龙江省重点实验室, 哈尔滨 150080)

²⁾ 哈尔滨工业大学凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

³⁾ 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

(2004 年 5 月 25 日收到, 2004 年 10 月 8 日收到修改稿)

以尿素为沉淀剂, 与可溶性硝酸锌、硝酸铕反应制备纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, 通过 x 射线粉末衍射、透射电子显微镜对纳米粒子的组成、结构、形貌及尺寸进行了分析和测定. 研究结果表明, 制得的纳米粒子粒度均匀, 粒径分布窄, 最小粒径为 8 nm. 详细研究了不同制备方法、不同掺杂浓度及不同粒度等对 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 发光性质的影响. 为探讨纳米掺杂材料的制备技术及发光方面的应用提供了可行的方法.

关键词: 光致发光, 纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, 均匀沉淀法

PACC: 7855, 8185

1. 引 言

近年来, 纳米及掺杂纳米材料发光性质的研究比较广泛, 已取得了一定进展^[1-7]. 由于稀土元素具有未充满的 f 轨道和 d 轨道, 使其具有特殊的光学性质, 提高了荧光材料的品质, 拓宽了其应用领域, 对探索新型发光材料与器件的研制具有重要意义.

目前, 掺杂纳米发光材料的制备, 主要采用软化学方法, 如溶胶-凝胶(sol-gel)法^[8]、微乳液法^[9]、燃烧法^[10]、水热合成法^[11]等. 均匀沉淀法是使溶液中的构晶离子缓慢、均匀地释放出来, 避免沉淀剂的局部浓度过高而造成不均匀现象, 从而控制粒子的生长速度, 获得粒度均匀致密、便于洗涤、纯度高的纳米粒子. 本文采用均匀沉淀法制备了纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, 从不同角度对 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光性质进行了研究.

2. 实 验

将 Eu_2O_3 溶于硝酸中, 配成一定浓度的标准溶液. 称取一定量硝酸锌溶于水, 按一定比例量取一定量硝酸铕溶液, 再加入一定量尿素溶液混合均匀. 将混合液置于高压反应釜内, 加热反应到 105 °C, 恒温

反应 1 h 后得前驱体, 将其抽滤、洗涤, 用棕色环实验检验无 NO_3^- 存在为止. 110 °C 烘干 2 h, 一定温度下焙烧 1 h 得一定摩尔浓度的最终产品.

材料的物相结构、粒径大小及形态分析分别采用日本产 Rigaku D/max-III 型 x 射线衍射(XRD)仪, Cu 靶, $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$; 日本产 JEM-1200EX 透射电子显微镜(TEM). 激发和发射光谱在日本日立公司生产的 FL-4500 荧光分光光度计上测试而得.

3. 结果与讨论

3.1. 纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的表征

图 1 为纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ (含 Eu^{3+} 的摩尔分数为 1%) 的 XRD 谱. 从图 1 可以看出, 衍射峰尖锐, 说明结晶性良好, 为六方晶系, 半高宽较宽, 表明颗粒尺寸较小. 三个尖峰 (100) (002) (101) 分别出现在 2θ 为 31.7°, 34.3°, 36.1°, 晶格常数为 $a = 0.32539 \text{ nm}$, $c = 0.52035 \text{ nm}$. 相同方法制备的六方晶系纳米 ZnO 的晶格常数 $a = 0.32500 \text{ nm}$ ^[12], 说明掺杂后六方晶系的晶格常数 a 变大, 是因为 Eu^{3+} 的有效离子半径 ($r_{\text{Eu}^{3+}} = 108.7 \text{ pm}$) 大于 Zn^{2+} 的有效离子半径 ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 88 \text{ pm}$)^[13], 表明 Eu^{3+} 占据部分 Zn^{2+} 的晶格位置,

* 国家自然科学基金(批准号 20371014)资助的课题.

从而使晶格常数 a 变大. 用 Scherrer 公式计算粒径大小仅为 8 nm, 这是由于制备过程中增加了尿素与硝酸锌的摩尔比, 使其过饱和度增加的缘故.

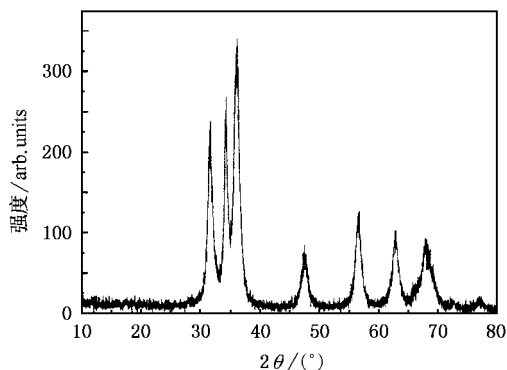


图1 纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的 XRD 谱

将样品用研钵研磨 15 min, 超声分散 20 min, 滴在具有支持膜的铜网上, 放入 TEM 中观察, 图 2 是放大 20 万倍的纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的 TEM 图. 从图 2 可以看出, 此纳米晶呈球形, 测定约 100 颗粒子中每个颗粒的最大交叉长度, 其粒径为这些交叉长度的算术平均值, 其大小约为 8 nm, 与 XRD 所测结果一致.



图2 纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的 TEM 图

3.2. 纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光特性

3.2.1. 不同方法制备的 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 发光特性

图 3 为三种方法制备的含 Eu^{3+} 摩尔分数均为 0.5% 的 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 激发和发射光谱.

监测稀土离子的 611 nm 波长, 从图 3(a) 可以看出, 在 468 nm 附近的吸收峰, 以曲线 c 的制备方法

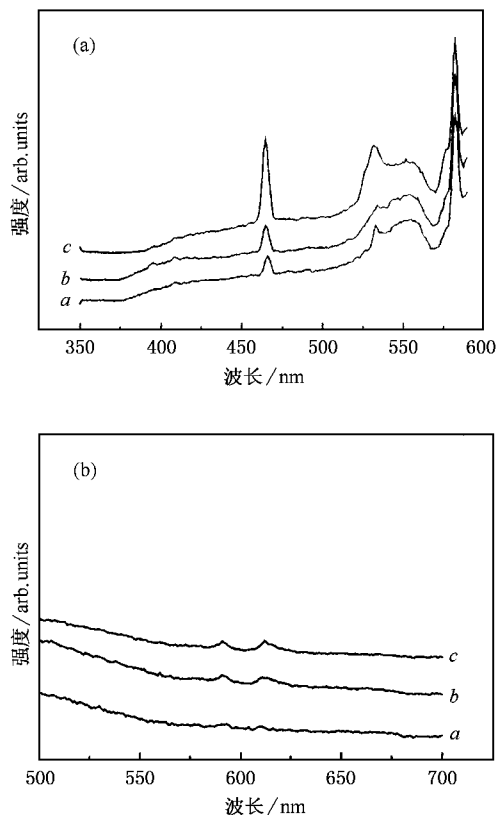


图3 不同制备方法的 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 光致发光谱 (a) 激发光谱, (b) 发射光谱. 曲线 a 纳米 ZnO 与 Eu_2O_3 直接混合、研匀经焙烧后制得 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, 焙烧温度为 660 °C; 曲线 b 纳米 ZnO 中间体直接与 Eu_2O_3 混合、研匀经焙烧后制得 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, 焙烧温度为 660 °C; 曲线 c 均匀沉淀法制得的纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, 焙烧温度为 660 °C

最强, 说明曲线 c 的制备方法掺杂效果更佳. 采用 395 nm 波长为激发波长, 从图 3(b) 也可以看出, 611 nm 处的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 电偶极跃迁峰与 591 nm 附近的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 磁偶极跃迁峰由曲线 a、曲线 b、曲线 c 依次增强, 且以曲线 c 的发射峰积分面积最大, 即曲线 c 的吸收与发射峰最佳, 同时 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ 其他态的跃迁是相当弱的, 这与掺杂浓度较低有关. 以上结果说明, 均匀沉淀法是一种比较理想且简单易行的制备纳米发光材料的方法.

3.2.2. 不同掺杂浓度的纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 发光特性

图 4(a) 是在监测稀土离子的 611 nm 波长下, 掺杂摩尔分数为 6% 样品的激发光谱. 从图 4(a) 可以看出, 对激发有贡献的峰为 395, 465 及 532 nm 吸收峰, 而 363 nm 处的宽峰可能是基质纳米 ZnO 的吸收峰^[14]. 图 4(b) 为在 395 nm 激发波长下, 掺杂摩尔分数分别为 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2%, 4%, 6% 纳

米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱. 576—610 nm 之间三个峰分别为 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (576 nm 附近) 跃迁, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (591 nm 附近) 跃迁及 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (610 nm 附近) 跃迁. 由图 4(b) 可以看出, 当摩尔分数大于 0.5% 时, 591 nm 处的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 跃迁峰明显可见; 当摩尔分数大于 1% 时, 576 nm 处的 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ 跃迁峰明显可见, 且 Eu^{3+} 的三个峰积分面积随掺杂浓度的增大而明显增大, 此浓度范围内没有出现猝灭现象. 其中以 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 峰增强最明显, 是因为 Eu^{3+} 占据部分 Zn^{2+} 的位置, 没有对称中心, 宇称禁阻消除, 产生电偶极跃迁, 所以不仅能观察到磁偶极跃迁 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 而且还能观察到电偶极跃迁 (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). 由于 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁强度比 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁强, 所以在纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 中 Eu^{3+} 出现红色荧光.

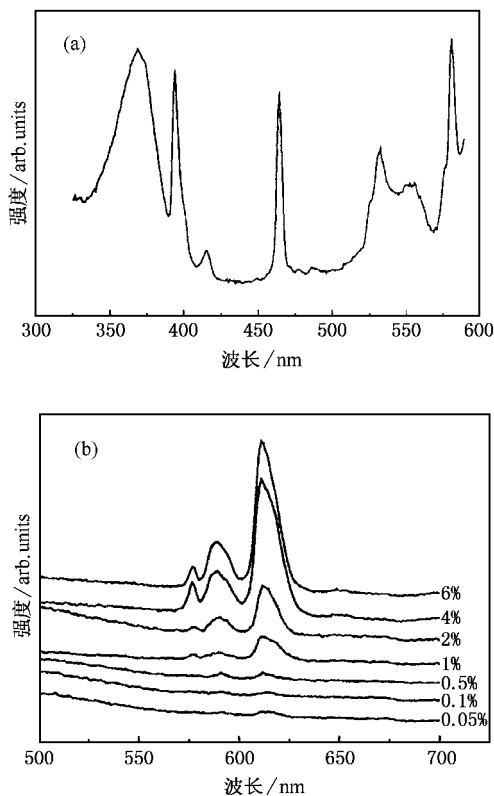


图 4 纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的光致发光谱 (a) 掺铕摩尔分数为 6% 的激发光谱, (b) 掺铕不同摩尔分数的发射光谱

3.2.3. 不同粒径纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发光特性

图 5(a) 是三种样品的激发光谱图, 与纯 Eu_2O_3 的激发光谱相比较, 只出现了 465 及 532 nm 处的吸收峰. 从所测试吸收峰的位置可得出随粒径的减小, 吸收峰位置略有蓝移. 图 5(b) 是平均粒径分别为 10, 19, 33 nm, 掺铕摩尔分数均为 0.5% 的三种纳米

晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱 (395 nm 为激发波长). 由发射光谱可以看出, 随颗粒尺寸的减小发射谱线变宽, 且 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (611 nm) 跃迁的长波发射峰面积增大、峰强增强, 还出现了 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (591 nm) 跃迁峰. 但由于掺杂浓度较小, Eu^{3+} 的特征峰不是很明显.

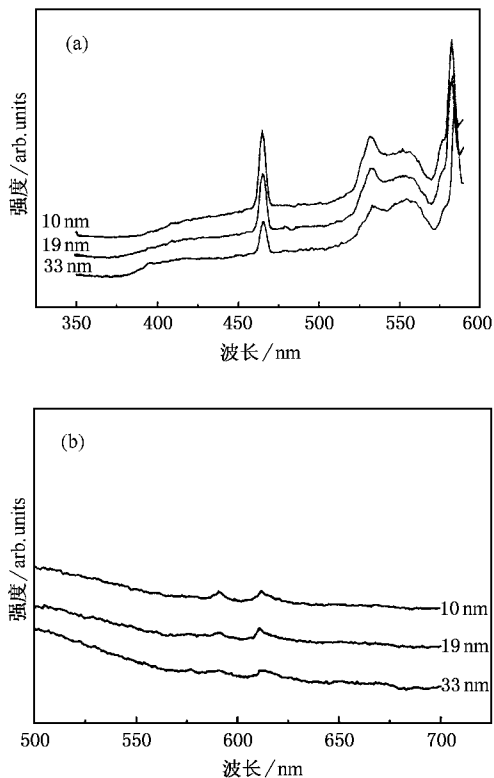


图 5 不同粒径的纳米 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 的光致发光谱 (a) 激发光谱, (b) 发射光谱

当基质的颗粒尺寸小到纳米范围时, 其物理性质会发生改变, 从而影响其中掺杂的激活离子的发光和动力学性质, 如光吸收和发射、激发态寿命、能量传递、发光量子效率和浓度猝灭等性质. 纳米颗粒的光吸收与其本体材料相比表现出蓝移, 这是由于小尺寸效应和量子尺寸效应引起的. 小尺寸效应使得键振动频率升高从而引起蓝移, 而量子尺寸效应导致能隙变宽, 也能解释蓝移现象.

4. 结 论

采用均匀沉淀法制备了结晶性良好的纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$, 通过 XRD, TEM 对纳米粒子进行了结构表征. 研究表明, Eu^{3+} 已占据了 ZnO 的晶格位置, 掺杂效果良好, 并且制得的纳米粒子粒度均匀, 粒径分布窄 (最小粒径为 8 nm). 通过不同制备方

法、不同掺杂浓度及不同粒度等对 ZnO :Eu³⁺ 的发光性质的影响进行了详细研究,得出发射强度随掺杂浓度的增加而增强,且随粒径减小其发射光谱和吸

收光谱强度均有所增强,说明均匀沉淀法是一种理想的制备掺杂纳米发光材料的方法。

- [1] Van D A , Meulenkaamp E A , Vanmaekelbergh D *et al* 2000 *J. Lumin.* **87**—**89** 454
- [2] Zhang X T , Xiao Z Y , Zhang W L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 740 (in Chinese) [张喜田、肖芝燕、张伟力等 2003 物理学报 **52** 740]
- [3] Tissue B M , Yuan H B 2003 *J. Solid State Chem.* **171** 12
- [4] Duan C K , Xia S D , Zhang W P *et al* 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1427 (in Chinese) [段昌奎、夏上达、张蔚萍等 1997 物理学报 **46** 1427]
- [5] He C , Guan Y F , Yao L Z *et al* 2003 *Mater. Res. Bull.* **38** 973
- [6] Ko M G , Park J C , Kim D K *et al* 2003 *J. Lumin.* **104** 215
- [7] Yang X J , Shi C S , Xu X L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2871 (in Chinese) [杨秀键、施朝淑、许小亮 2002 物理学报 **51** 2871]
- [8] Hong K S , Meltzer R S , Feofilov S P *et al* 1999 *J. Lumin.* **83**—**84** 393
- [9] Lee M H , Oh S G , Yi S C 2000 *J. Coll. Int. Sci.* **226** 65
- [10] Mckittrick J , Shea L E , Bacalski C F *et al* 1999 *Displays* **19** 169
- [11] Haase M , Riwozki K , Meyssamy H *et al* 2000 *J. Alloys Comp.* **303**—**304** 191
- [12] Xin X S , Zhou B B , Xiao Z Y *et al* 2003 *Chem. Res. Appl.* **15** 601 (in Chinese) [辛显双、周百斌、肖芝燕等 2003 化学研究与应用 **15** 601]
- [13] Shannon R D , Prewitt C T 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751
- [14] Lü S C , Shong G L , Xiao Z Y *et al* 2002 *Chin. J. Lumin.* **23** 306 (in Chinese) [吕树臣、宋国利、肖芝燕等 2002 发光学报 **23** 306]

Preparation and luminescence characteristics of Eu-doped nanocrystalline zinc oxide *

Xin Xian-Shuang¹⁾²⁾ Zhou Bai-Bin¹⁾²⁾ Lü Shu-Chen¹⁾ Su Wen-Hui²⁾³⁾

¹⁾ Province Key Laboratory of Materials Physics and Chemistry , Harbin Normal University , Harbin 150080 , China)

²⁾ Center for Condensed Matter Science and Technology , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)

³⁾ International Center for Materials Physics , Chinese Academy of Sciences , Shenyang 110015 , China)

(Received 25 May 2004 ; revised manuscript received 8 October 2004)

Abstract

The urea has been used as a precipitant agent to react with soluble Zn²⁺ salt and Eu³⁺ salt for preparing ZnO :Eu³⁺ nanocrystals. The particle size , the crystal structure and morphology of the nanocrystalline ZnO :Eu³⁺ were characterized by x-ray diffraction and transmission electron micrograph. Narrow-sized , finely dispersed nanocrystalline ZnO :Eu³⁺ with a small size about 8 nm has been obtained by homogeneous precipitation method. By using different preparation methods , obtaining different dimensions of crystals with different doping concentrations , the luminescence characteristics of nanocrystalline ZnO :Eu³⁺ were studied. The results indicate that the homogeneous precipitation method is a kind of superior preparation technique for nano-size doped materials , and also demonstrate the feasibility of nanocrystalline ZnO :Eu³⁺ for luminescent applications.

Keywords : photoluminescence , nanocrystalline ZnO :Eu³⁺ , homogeneous precipitation method

PACC : 7855 , 8185