

Ti/TiO₂ 包覆 ZnO : Tb 纳米纤维的光学性质*毛延哲¹⁾ 刘延霞¹⁾ 李健¹⁾ 李晖²⁾ 潘孝军^{1)†} 谢二庆^{1)‡}

1) (兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (酒泉卫星发射中心, 酒泉 732750)

(2014年1月6日收到; 2014年5月16日收到修改稿)

用电纺丝方法制备了 ZnO : Tb 纳米纤维. 用 X-射线衍射、Raman 光谱对其形貌做了表征. 结果显示, ZnO : Tb 纳米纤维为六方纤锌矿结构, Tb 掺杂对 ZnO 的结晶性有影响. 利用表面等离子激元, 通过对纳米纤维表面包覆金属 Ti 和 TiO₂, 比较了其光致发光谱, 得到在 325 nm 激发下 ZnO : Tb 纳米纤维中稀土发光效率低的原因是 ZnO 和 Tb 之间不能进行有效的能量传递; 包覆 TiO₂ 后能提高稀土发光效率.

关键词: ZnO : Tb 纳米纤维, 电纺丝, 光致发光, 表面等离子激元

PACS: 68.55.ag, 71.55.Gs, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.63.186801

1 引言

ZnO 是一种直接带隙半导体, 在室温下, 其带隙宽度为 3.37 eV, 位于紫外范围, 其激子束缚能约为 60 meV, 在短波长蓝光、紫光及紫外光发射器件等方面具有广阔的应用前景^[1-4]; ZnO 在可见光范围内具有很高的透过率, 可以作为透明导电薄膜的备选材料^[5-7]. 由于量子限域、表面等效效应, 材料纳米化后可呈现新奇的物理化学性质, 特别是具有强烈的发射特性. ZnO 纳米材料因其独特的性能和潜在的应用, 是被研究得最多的材料之一^[8].

稀土发光是其离子的内层 4f 电子跃迁发光, 稀土掺杂半导体材料具有发光效率高、单色性好、开启速度快、可靠性高、受环境影响小等优点, 光谱范围从紫外、可见到近红外, 在光通信、平面显示、照明、光存储等领域具有广泛的应用^[9]. 从 20 世纪 60 年代起, 人们对在半导体材料中掺入各种稀土离子进行了广泛研究, 以期获得基质材料的光电性能和稀土元素的特征发光, 如 Er^[10], Eu^[11], Tb^[12] 等稀土元素掺杂 ZnO, GaN 等^[13-15]. 理论研究表明, 半导体材料的带隙越宽, 温度猝灭效应越低. 从这

个方面考虑, ZnO 非常适合作为稀土发光的基质材料, 如掺入稀土不但可以得到 ZnO 半导体纳米颗粒的性质, 系统还将呈现稀土元素的性质. 然而, 稀土掺杂 ZnO 材料的发光与稀土掺杂其他材料相比, 难以获得稀土的特征发光, 故有必要理解稀土离子与 ZnO 材料之间的能量转移机制^[16].

近年来, 表面等离子激元 (surface plasmon, SP) 增强 ZnO 的紫外发光引人注目^[17-19]. 表面等离子激元是金属中费米能级附近导带上的自由电子在电磁场的驱动下, 在金属表面发生集体振荡引起. 增强发光的原因在于当发光体的发光能量和金属表面等离子激元的能量接近时, 处于激发态的发光体将能量很快地转移给金属, 进而激发金属表面的等离子激元, 金属表面等离子激元耦合发光. 因此金属的存在就有可能将激发态的发光体能量转移给金属而耦合成光, 减小了体系的非辐射复合几率, 提高了发光效率. 本文针对稀土掺杂 ZnO 材料难以获得稀土特征发光这一问题, 尝试利用表面等离子激元增强稀土特征发光, 从而增进对稀土与 ZnO 材料之间的能量转移机制的理解.

本文利用电纺丝方法制备了 ZnO : Tb 纳米纤维, 研究了表面包覆金属 Ti 及其氧化物增强发光,

* 中国博士后科学基金 (批准号: 2012M512046) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xjpan@lzu.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn

讨论了发光过程的能量转移机制.

2 实验

ZnO:Tb 纳米纤维是用电纺丝法制备的. 首先将 0.25 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于 2.5 mL 酒精中, 磁力搅拌 4 h; 将 0.3 g 二水合醋酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 1 mL 去离子水, 磁力搅拌 4 h; 之后将两溶液混合再搅拌 2 h 即得到未掺杂的溶液. 掺 Tb 的 ZnO 前驱液的制备是在醋酸锌的水溶液中加入一定比例(1—5 atm%)的六水合硝酸铽($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 再与 PVP 溶液混合搅拌得到均匀透明的电纺丝前驱液. 溶液装在针管中, 针头内径为 0.5 mm, 收集板为两根平行排列的金属条阵列, 针头与收集板之间的距离保持在 20 cm, 纺丝时加在正(针头)负(收集板)极之间的直流电压为 20 kV, 纺丝过程是在室温下进行的. 纺丝得到的 Tb 掺杂 ZnO 纳米纤维在空气中 700 °C 退火 2 h 以分解其中的 PVP 并形成 Tb 掺杂 ZnO 纳米纤维. 获得 ZnO 纳米纤维后, 利用溅射进行 Ti 包覆. 具体参数为: 本底真空大约为 10^{-4} Pa, 溅射真空为 1 Pa, 电流为 0.13 A, 电压大约为 200—300 V, 溅射过程中通入 Ar, 其气流量控制在 25 sccm (1 sccm = 1 mL/min). 而 TiO_2 包覆则是对 Ti 进行氧化完成的.

X 射线衍射(XRD)测试是在 Philips 公司的 X'Pert Pro 型的 X 射线衍射仪上进行的, 实验采用 Cu 靶的 $K\alpha$ 射线, 波长为 0.154056 nm. Raman 光谱是在 Jobin-Yvon LabRam HR80 型光谱仪上完成的, 激发源为波长 532 nm. 光致发光(PL)是在 JobinYvon 公司的 LabRam HR-800 型微区拉曼仪上完成的, 激发源为波长 325 nm 的 He-Cd 激光器.

3 结果与讨论

图 1 是 Tb 掺杂 ZnO 纳米纤维的 XRD 谱. 从图 1(a)中可以看到, 所有样品的衍射峰都对应六方纤锌矿结构 ZnO 的特征峰, 三强峰分别对应(100), (002)和(101)面的衍射峰(JCPDF No. 361451). 当 Tb 的含量达到 2 atm% 时, 出现了 Tb_2O_3 的衍射峰, 且峰强随掺杂量的增加而增强. 图 1(b)所示为 ZnO(100), (002)和(101)三个衍射峰的放大图. 从图中可以看出, Tb 掺杂后这三个峰的位置都向小角度方向偏移, 并且偏移量不随掺杂浓度的变化而改变.

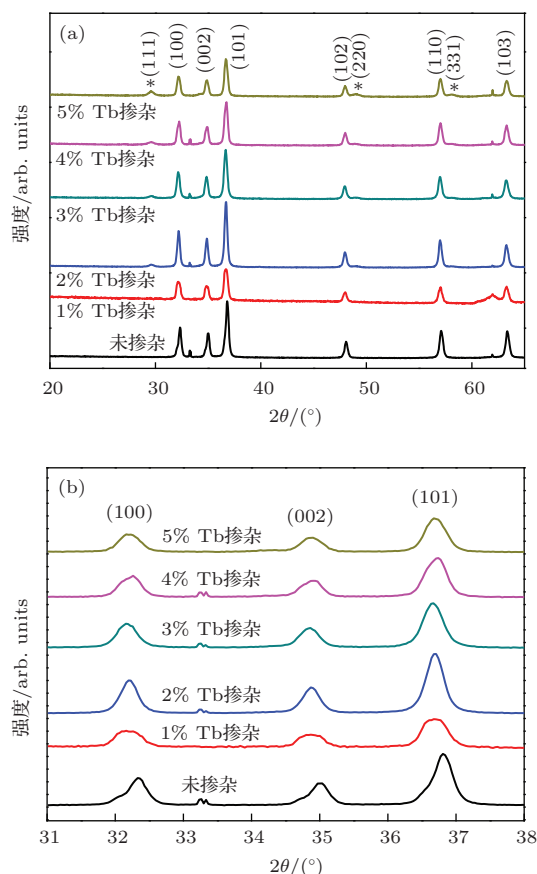


图 1 (a) 不同浓度 Tb 掺杂 ZnO 纳米纤维的 XRD 谱, 图中不带标志的晶面指数属于六方纤锌矿结构的 ZnO, 带 * 标志的属于面心立方结构的 Tb_2O_3 ; (b) 是 ZnO 的(100), (002)和(101)三个衍射峰的放大图

对 1% Tb^{3+} 掺杂的 ZnO, 从 XRD 图中可看到, 掺杂产物除 ZnO 衍射峰外, 没有其他杂质峰存在, 说明掺杂离子与 O 的结合物未以独立相存在, 表明上述掺杂浓度条件下, 掺杂离子可能进入 ZnO 晶格. 通过三强峰对比, 掺杂后上述晶面的峰位向低角度方向偏移, 这种偏移可归结为是由于掺杂离子进入晶格引起的. 根据 Bragg's 定理: $d_{(hkl)} = \lambda / (2 \sin \theta)$, 式中 d 为晶面间距. ZnO:Tb $^{3+}$ 晶体中, Tb^{3+} 取代 Zn^{2+} 的位置后, 由于 Tb^{3+} 离子半径(0.092 nm)大于 Zn^{2+} 离子半径(0.074 nm), 有少量 Tb 掺杂到了 ZnO 的晶格中, 导致三强峰衍射峰位向低角度偏移. 当 Tb^{3+} 浓度超过 2 atm%, 合成产物中出现 Tb 的氧化物. 通过对比 ZnO 与 Tb^{3+} 掺杂的 ZnO 样品的晶面间距可以看到, 晶面间距有所增加, 表明 Tb^{3+} 离子进入 ZnO 晶格并取代 Zn^{2+} 离子^[20-22]. Zn^{2+} 离子是二价, Tb^{3+} 离子是三价, Tb^{3+} 取代 Zn^{2+} 的位置后, 为使电价平衡, 在邻近相应产生 Zn 位空缺^[22]. 用 Scherrer 公式^[23] 计算 ZnO 的晶粒尺寸:

$$D(\text{nm}) = K\lambda / (\beta \cos \theta),$$

其中, D 为晶粒尺寸, K 为 Scherrer 常数, 其值为 0.89; λ 为 X 射线波长; β 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角. 计算取三强峰平均结果, 计算得到 Tb 掺杂浓度从 0 到 5% 的 ZnO 的平均晶粒尺寸分别为 26.8, 24.7, 29.2, 27.5, 25.3 和 25.6 nm.

图 2 是样品的 Raman 散射谱. 位于 437 cm^{-1} 的 Raman 峰 (E_2^{high}) 与六方相 ZnO 晶格中 Zn 子格的振动有关, 是六方结构 ZnO 的特征 Raman 峰, 表示 ZnO 的结晶程度. 相比未掺杂的 ZnO 样品, 掺杂后的 ZnO 的 437 cm^{-1} 峰强度有所降低. Raman 光谱的这种变化与掺入 Tb^{3+} 离子所引起的晶格畸变有关. 对于 Tb 含量为 2% 到 5% 的样品 E_2^{high} 峰强度减弱且差别不大, 说明此时掺杂到 ZnO 晶格中的 Tb 已经饱和, 这和 XRD 中观察到的结果是一致的. 这种变化为 Tb^{3+} 进入晶格提供依据.

Tb^{3+} 离子最强的特征发射是 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的跃迁, 峰值位于 552 nm ^[24], 这个波段通常存在着 ZnO 本征缺陷发光峰, 可能会影响稀土 Tb^{3+} 的发光^[25,26]. 为了减小缺陷发光对 Tb^{3+} 发光的影响, 取在带边发射强度相同的情况下具有最弱的缺陷光发射 ($450\text{--}500\text{ nm}$) 的后处理温度, 如图 3(a) 所

示. 分析表明 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 为最佳处理温度. 图 3(b) 给出了不同掺杂浓度 (0—5%) Tb 掺杂的 ZnO 纳米纤维的 PL 谱. 样品的 PL 谱在 $380\text{--}390\text{ nm}$ 范围内都有一个较弱的带边发射峰, 在 $450\text{--}600\text{ nm}$ 很宽的范围存在强度很高的发射包, 根据发光包的形状, 将其近似拟合为两个发光峰的叠加. 图 3(c) 给出了 3% Tb 掺杂发光谱的洛伦兹拟合峰, 中心峰位分别位于 517 nm 和 552 nm . 中心位于 517 nm 的发光峰是由 ZnO : Tb 纳米纤维中的 O 空位缺陷引起的^[27,28]; 位于 552 nm 的发光峰为 Tb^{3+} 离子的

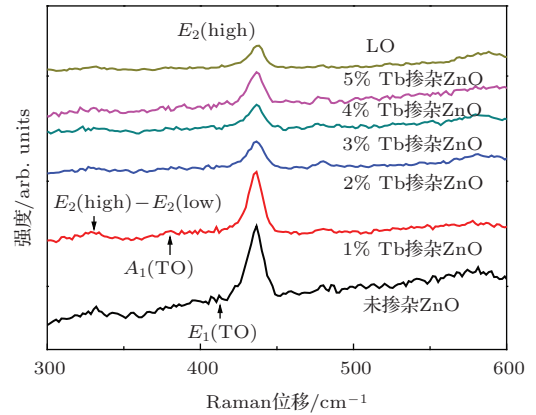


图 2 Tb 掺杂的 ZnO 纳米纤维的 Raman 图谱

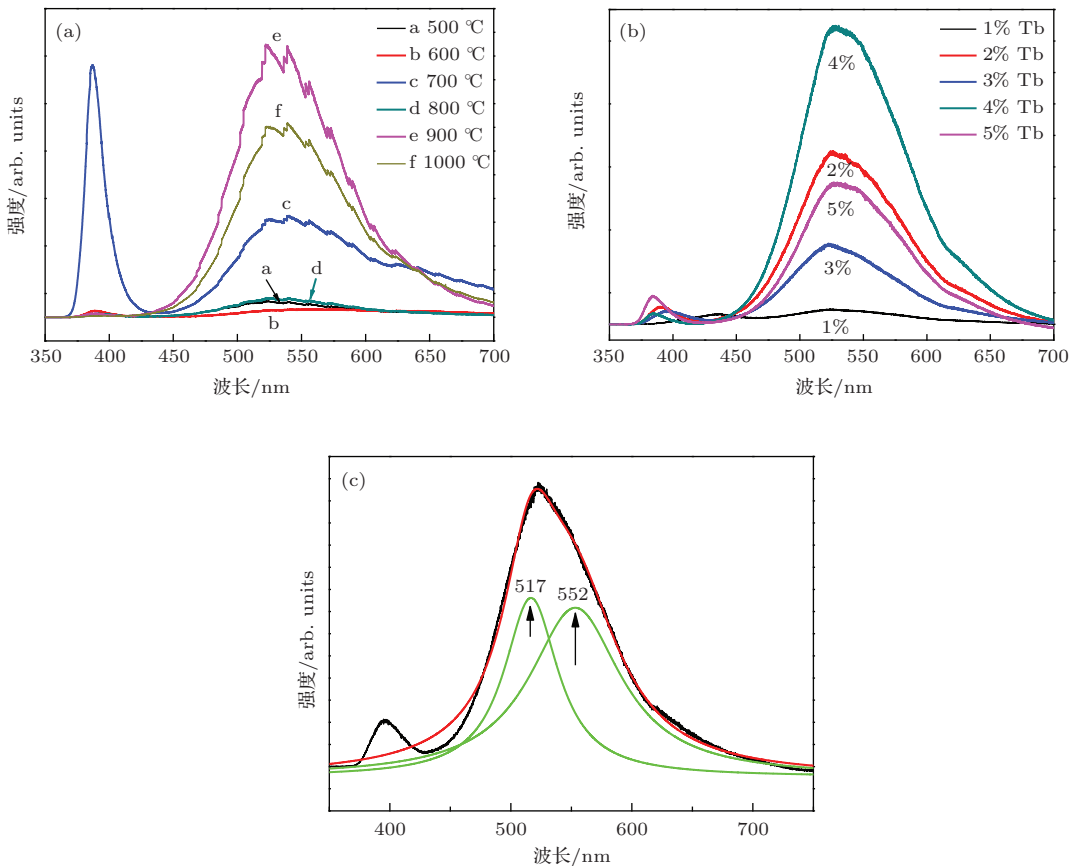


图 3 (网刊彩色) (a) 未掺杂 ZnO 纳米纤维在不同温度下空气退火后的 PL 谱; (b) 不同 Tb 掺杂浓度的 ZnO 纳米纤维在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 空气退火后的 PL 谱; (c) Tb 掺杂浓度 3% 发光曲线的 Lorentz 拟合

$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁。可以看出, 在 ZnO 基质中 Tb^{3+} 离子的发光效率非常低, 这个发光峰几乎被 ZnO 的缺陷发光峰淹没。

Tb 掺杂到 ZnO 基质中后发光效率非常低的原因, 一可能是 ZnO 的缺陷发光峰较强掩盖了 Tb^{3+} 的发光, 二可能是 ZnO 基质与 Tb^{3+} 离子间不存在有效的能量传递。为了说明 ZnO 缺陷发光峰对 Tb^{3+} 离子发光的影响, 在 ZnO 纳米纤维外覆盖金属 Ti, 利用表面等离激元增强 ZnO 的紫外发光, 从而抑制 ZnO 的缺陷发光。将空气中 700 °C 处理后的 Tb 掺杂的 ZnO 纳米纤维上溅射一层 Ti 膜; 作为对比, 一部分样品在 Ti 金属覆盖后再进行 700 °C 空气退火形成 TiO_2 , 即覆盖 TiO_2 。结果如图 4 所示。

图 4(a) 为覆盖 Ti 的样品的 PL 谱。与图 3(b) 相比, 覆盖 Ti 金属后, ZnO 纳米纤维的缺陷发光峰显著地下降了, 不同掺杂浓度 (0—5%) 的纳米纤维的带边发射峰的强度都要明显高于缺陷发光峰, 利用表面等离激元^[29-31]抑制 ZnO 缺陷发光和增强

紫外发光, 图中没有观察到 Tb^{3+} 离子的发光峰, 说明 ZnO 基质中 Tb^{3+} 离子发光效率低的原因不是受到了缺陷发光峰的影响, 而是 ZnO 基质与 Tb^{3+} 离子间不存在有效的能量传递, 不能激发 Tb^{3+} 离子的发光。

对比图 4(b) 可以看到, 覆盖 TiO_2 的纳米纤维没有明显的减弱缺陷发光和增强紫外发光的效果, 但是在 450—650 nm 的宽发光包上出现了位于 552 nm Tb^{3+} 离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 发光峰, 说明覆盖 TiO_2 后提高了 Tb^{3+} 离子的发光效率。可以解释为在后处理的过程中金属 Ti 被氧化形成 TiO_2 , 并且结晶形成晶粒, 不规则地覆盖在 ZnO 纳米纤维的表面。结合 XRD 图可以看出, 由于 Tb 原子半径大于 Zn 的原子半径, Tb^{3+} 不容易直接掺入到 ZnO 的晶格中, 在掺杂浓度较高时, 有很多 Tb^{3+} 都留在 ZnO 晶粒的表面, 在后空气退火处理的过程中一部分 Tb^{3+} 离子扩散到了 TiO_2 颗粒中, 在光激发过程中 TiO_2 吸收能量, 一部分能量传递给了 Tb^{3+} 离子, 激发了 Tb^{3+} 离子产生发光。

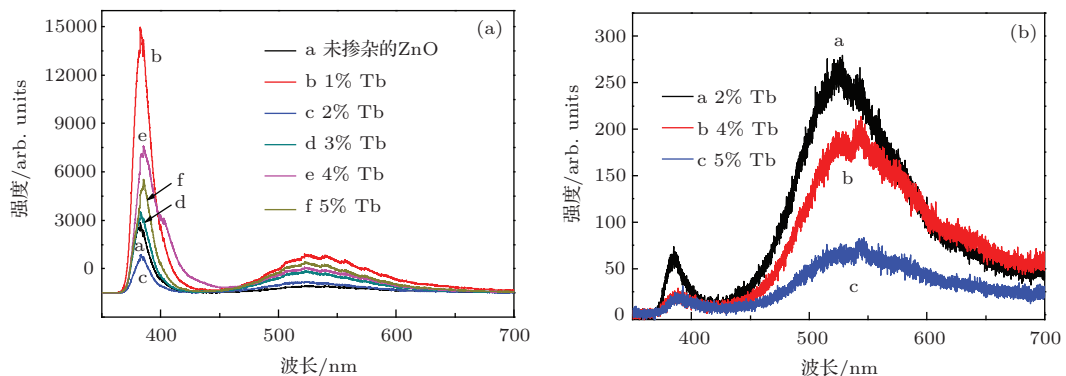


图 4 (网刊彩色) (a) 覆盖 Ti 金属的不同 Tb 掺杂浓度的 ZnO 纳米纤维在 700 °C 空气退火后的 PL 谱; (b) 覆盖 TiO_2 的不同 Tb 掺杂浓度的 ZnO 纳米纤维在 700 °C 空气退火后的 PL 谱

4 结 论

利用电纺丝方法制备 ZnO : Tb 纳米纤维。结构测试结果表明, 所制备的纳米纤维为六方纤锌矿结构, Tb 掺杂样品相对于未掺杂样品有一定的偏移。利用表面等离激元, 通过在 ZnO 纳米纤维外覆盖 Ti 金属来降低 ZnO 的缺陷发光, 增强 ZnO 的紫外发光。而 ZnO : Tb 纳米纤维稀土发光效率很低的原因是 ZnO 基质与 Tb^{3+} 离子间不存在有效的能量传递; 覆盖 TiO_2 后, TiO_2 和 Tb^{3+} 离子之间存在着一个较为有效的能量传递过程。

参考文献

- [1] Huang M H, Mao S, Feick H, Yan H Q, Wu Y Y, Kind H, Weber E, Russo R, Yang P D 2001 *Science* **292** 1897
- [2] Djuricic A B, Leung Y H, Tam K H, Hsu Y F, Ding L, Ge W K, Zhong Y C, Wong K S, Chan W K, Tam H L, Cheah K W, Kwok W M, Phillips D L 2007 *Nanotechnology* **18** 095702
- [3] Ozgur U, Alivov Y I, Liu C, Teke A, Reshchikov M A, Dogan S, Avrutin V, Cho S J, Morkoc H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 041301
- [4] Gao X Y, Chen C, Zhang S 2014 *Chin. Phys. B* **23** 030701
- [5] Fernandez S, Naranjo F B 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 157
- [6] Lupan O, Shishiyanu S, Ursaki V, Khallaf H, Chow L, Shishiyanu T, Sontea V, Monaico E, Railean S 2009 *Sol.*

- Energy Mater. Sol. Cells* **93** 1417
- [7] Zamfirescu M, Kavokin A, Gil B, Malpuech G, Kalitievski M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 161205
- [8] Xia Y, Yang P, Sun Y, Wu Y, Mayers B, Gates B, Yin Y, Kim F, Yan H 2003 *Adv. Mater.* **15** 353
- [9] Xu X R, Su M Z 2004 *Luminescence and Luminescent Materials* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [徐叙瑒, 苏勉曾 2004 发光学与发光材料 (北京: 化学工业出版社)]
- [10] Zhang X T, Liu Y C, Ma J G, Lu Y M, Shen D Z, Xu W, Zhong G Z, Fan X W 2002 *Thin Solid Films* **413** 257
- [11] Zeng X, Yuan J, Wang Z, Zhang L 2007 *Adv. Mater.* **19** 4510
- [12] Pan X J, Zhang Z X, Wang T, Li H, Xie E Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3786 (in Chinese) [潘孝军, 张振兴, 王涛, 李晖, 谢二庆 2008 物理学报 **57** 3786]
- [13] Peres M, Cruz A, Pereira S, Correia M R, Soares M J, Neves A, Carmo M C, Monteiro T, Pereira A S, Martins M A, Trindade T, Alves E, Nobre S S, Sá Ferreira R A 2007 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **88** 129
- [14] Zhang Y Z, Liu Y P, Wu L H 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 085106
- [15] Gao S, Zhang H, Deng R, Wang X, Sun D, Zheng G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 123
- [16] Zhang Z H, Guo H Q, Liu S M, Liu F Q, Wang Z G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2307 (in Chinese) [张志华, 郭海清, 刘舒曼, 刘峰奇, 王占国 2000 物理学报 **49** 2307]
- [17] Ni W H, An J, Lai C W, Ong H C, Xu J B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 026103
- [18] Liu M, Qu S W, Yu W W, Bao S Y, Ma C Y, Zhang Q Y, He J, Jiang J C, Meletis E I, Chen C L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 231906
- [19] Richters J P, Voss T, Kim D S, Scholz R, Zacharias M 2008 *Nanotechnology* **19** 305202
- [20] Cheng C, Jiang Z J, Liu C Y 2008 *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **195** 151
- [21] Ji T K, Wang W M, Long F, Fu Z Y, Wang H, Zhang Q J 2009 *Mater. Sci. Engineer. B* **162** 179
- [22] Yang L, Tang Y H, Hua A P, Chen X H, Liang K, Zhang L D 2008 *Physica B* **403** 2230
- [23] Scherrer P 1918 *Göttinger Nachrichten Gesell.* **2** 98
- [24] Pereira A S, Peres M, Soares M J, Alves E, Neves A, Monteiro T, Trindade T 2006 *Nanotechnology* **17** 834
- [25] Cetin A, Kibar R, Ayvacik I M, Tuncer Y, Buchal C, Townsend P D, Karali T, Selvi S, Can N 2007 *Surf. Coat. Technol.* **201** 8534
- [26] Shan F K, Liu G X, Lee W J, Shin B C 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 053106
- [27] Vanheusden K, Warren W L, Seager C H, Tallant D R, Voigt J A, Gnade B E 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7983
- [28] Song J, An X Y, Zhou J Y, Liu Y X, Wang W, Li X D, Lan W, Xie E Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 122103
- [29] Liu M, Qu S W, Yu W W, Bao S Y, Ma C Y, Zhang Q Y, He J, Jiang J C, Meletis E I, Chen C L 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 231906
- [30] Ni W H, An J, Lai C W, Ong H C, Xu J B 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 026103
- [31] Kolaczkiwicz J, Bauer E 1986 *Surf. Sci.* **175** 487

Optical properties of Ti/TiO₂ capped Tb³⁺-doped ZnO nanofibers*

Mao Yan-Zhe¹⁾ Liu Yan-Xia¹⁾ Li Jian¹⁾ Li Hui²⁾ Pan Xiao-Jun^{1)†} Xie Er-Qing^{1)‡}

1) (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

2) (Jiuquan Satellite Launch Center, Jiuquan 732750, China)

(Received 6 January 2014; revised manuscript received 16 May 2014)

Abstract

ZnO : Tb nanofibers are fabricated by electrospinning method. X-ray diffraction and Raman results show that the sample is of hexagonal phase. The positions of doped diffraction peaks shift toward the small angle and the shift does not change with Tb content. Photoluminescence (PL) spectra of Tb-doped ZnO nanofibers show a strong defect-related emission and indicate that the doping affects the crystallinity of ZnO. It is found that Ti-capped can enhance the ultraviolet emission of ZnO nanofiber, while the defect-related emission is depressed. The enhancement in ultraviolet emission is mostly attributed to the surface plasmon coupling effect at the interface. The PL results indicate that the ZnO is not a proper matrix for Tb³⁺ ion.

Keywords: ZnO : Tb nanofibers, electrospinning, photoluminescence, surface plasmon

PACS: 68.55.ag, 71.55.Gs, 78.67.-n

DOI: [10.7498/aps.63.186801](https://doi.org/10.7498/aps.63.186801)

* Project supported by the National Science Foundation for Post-Doctoral Scientists of China (Grant No. 2012M512046).

† Corresponding author. E-mail: xjpan@lzu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xieeq@lzu.edu.cn