

铈掺杂纳米氧化锌晶体结构和荧光光谱的研究

黄方映, 罗莉*, 戴强钦

广东工业大学物理与光电工程学院, 广东 广州 510006

摘要 以醋酸铈、氧化铈、氢氧化钠为主要原材料, 利用共沉淀法制备 ZnO: Eu³⁺ 纳米晶体。在 X 射线衍射谱中, 只观察到氧化锌的峰, 没有观察到氧化铈的特征峰。比较了 ZnO 和 ZnO: Eu³⁺ 拉曼光谱, 在 ZnO: Eu³⁺ 样品拉曼光谱中观察到新的局部振动模。这些现象表明铈离子已经进入氧化锌晶格中。SEM 形貌显示 Eu³⁺ 离子掺入使 ZnO 晶体颗粒变小。利用荧光光谱仪测试 ZnO: Eu³⁺ 晶体激发光谱和发射光谱, 发现氧化锌与铈离子之间存在有效能量传递。

关键词 荧光光谱; 共沉淀法; 能量传递; 拉曼光谱

中图分类号: O482.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)11-2978-03

引言

作为新型的光电材料, ZnO 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 具有高的激子结合能(60 meV), 远大于 GaN(25 meV)的激子结合能, 在紫外区有强吸收。这些优越的光电性质, 使它在场发射器、光催化、荧光粉、平板显示器等方面有潜在应用^[1]。近年来, 国内外对氧化锌光致发光特别是对 ZnO 掺杂稀土元素的光致发光材料进行了广泛的研究。由于稀土金属具有独特的最外层电子结构, 且稀土金属具有易分散和不可还原的特性, 目前已逐渐成为掺杂体系研究的重点^[2], 尤其是对 ZnO: Eu³⁺ 的研究^[3-6]。但是普遍存在氧化锌与铈离子之间能量传递缺失或者传递效率低现象。这可能是由于两个原因: 第一、稀土 Eu³⁺ 半径($r=0.95 \text{ \AA}$)比铈离子半径($r=0.74 \text{ \AA}$)大, 另外稀土 Eu³⁺ (三价)与铈 Zn²⁺ 电荷不等价, 这导致稀土离子有效地进入氧化锌晶格非常困难; 第二、在氧化锌中激子辐射或非辐射衰减时间比稀土 Eu³⁺ 与氧化锌能量传递速率快^[7,8]。本文利用共沉淀法制备了 ZnO: Eu³⁺ 晶体, 分析了铈离子掺入对氧化锌晶体结构和粒径影响。通过观察 ZnO: 2%Eu³⁺ 激发光谱和发射光谱, 发现 ZnO 基质与 Eu³⁺ 之间存在有效能量传递。

1 实验部分

1.1 ZnO: Eu³⁺ 制备

收稿日期: 2011-02-28, 修订日期: 2011-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(10774031), 广东省自然科学基金项目(07001790)资助

作者简介: 黄方映, 1984 年生, 广东工业大学物理与光电工程学院硕士研究生 e-mail: huangfangying211@126.com

* 通讯联系人 e-mail: luoli@gdut.edu.cn

第一步: 把 8.8687 g 乙酸铈(Zn(OOCCH₃)₂·2H₂O)溶解于 75 mL 乙醇和 50 mL 去离子水混合溶液中, 0.1408 g 氧化铈溶于硝酸。第二步: 混合上述两种溶液, 然后放在恒温磁力搅拌器上, 在 30 °C 下强力搅拌大约 20 min, 溶液变成透明液体。第三步: 加入 1.2 g 乙酸钠, 把溶液 pH 值调到 7 以上, 接着加入 1 mL 乙醚丙酮做表面剂, 保护晶粒表面和阻止晶粒长大, 继续搅拌 1 h。第四步: 加入 3.4333 g 氢氧化钠, 溶液变成白色混浊液, 再搅拌 1.5 h, 然后静置 10 h。第五步: 过滤溶液, 在 50 °C 下干燥, 研磨, 这样就得到氧化锌铈离子样品。最后在 150 °C 退火样品。

1.2 性能测试

X 射线粉末衍射测量采用 MSAL XO-2/3 型 X 射线衍射(XRD)仪, Cu 靶 $K\alpha(\lambda=1.5406 \text{ \AA})$ 。拉曼光谱测量采用 Renishaw inVia, UK 拉曼光谱仪。荧光光谱测量采用 F-7000 FL 荧光分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 ZnO, ZnO: 2%Eu³⁺ 的结构和形貌表征

图 1 为 ZnO: $x\%$ Eu³⁺ ($x=0, 2$) 纳米晶的 XRD 谱, 从图 1 可以看出, 所有衍射峰尖锐, 结晶良好, 对应于标准卡片 JCPDS (No. 65-3411), 为六角晶系。然而没有观察到氧化铈的峰, 表明了铈离子可能已经进入氧化锌晶格中, 或者取代铈格位、间隙位或者处于晶界位置。图 2 为 ZnO: $x\%$ Eu³⁺ ($x=0, 2$) 晶体的 SEM 照片, 从图可以看出, 对于采用

共沉淀法制备的 Eu^{3+} 掺杂的 ZnO 样品, 其形貌均为颗粒状, 比较少团聚, 而且粒径分布比较均匀, 基本保持在 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 之间, 与纯 ZnO 粒径比较, $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ 样品粒径更小。

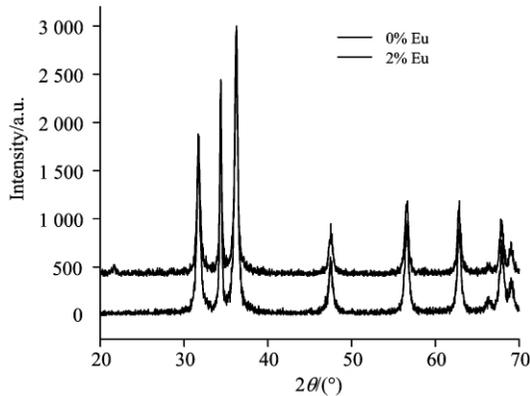


Fig 1 The X-ray diffraction patterns(XRD) of pure ZnO and $2\% \text{Eu}^{3+}$ -doped ZnO nanocrystals

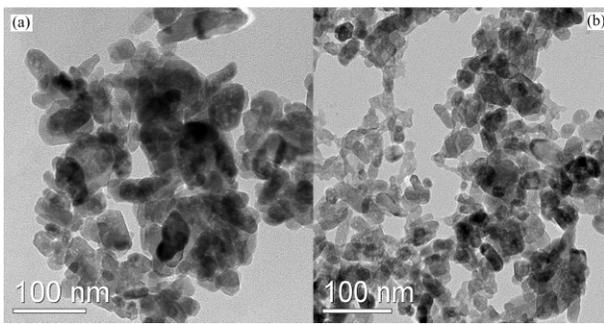


Fig 2 SEM images of pure ZnO and $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$

图 3 为纯 ZnO 和 $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ 的拉曼光谱, 从图可以看到, 氧化锌四个特征拉曼峰都出现, 它们分别是 $2E_2(\text{M})$ 332.7 cm^{-1} , $A_1(\text{TO})$ 386.2 cm^{-1} , $E_2(\text{High})$ 439.3 cm^{-1} 和 $E_1(\text{LO})$ 583.5 cm^{-1} [9]。对于 $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ 样品, $A_1(\text{TO})$ 峰从 386.2 cm^{-1} 移到 393.0 cm^{-1} , 而 439.3 cm^{-1} 峰强度减弱, 并且出现 410.2 cm^{-1} 峰, 说明由于铕离子取代锌离子在

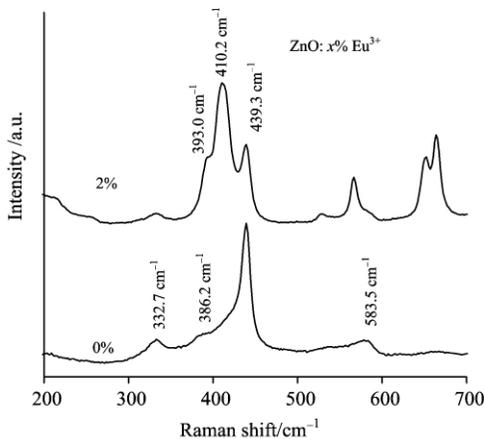


Fig 3 The Raman spectra of ZnO and $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

氧化锌晶格内形成局部振动模, 这也证明铕离子进入氧化锌晶格[10,11]。

2.2 荧光光谱分析

图 4 为 $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ 的激发光谱, 其监测波长为 612 nm , 这是 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 跃迁[12]。在激发光谱(PLE)中, 在 $393, 416, 463$ 和 535 nm 附近均出现激发峰, 分别为稀土 Eu^{3+} 的 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6, {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3, {}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ 和 ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ 特征吸收。 387 nm 附近宽的激发峰应为氧化锌晶体基质带边吸收。图 5 为在 320 nm 激发波长下, $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱。 $592 \sim 612 \text{ nm}$ 之间两个峰分别为 Eu^{3+} 的 ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ (593 nm 附近)跃迁以及 ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ (612 nm 附近)的跃迁, 387 nm 附近属于氧化锌带边跃迁。然而 320 nm 光子与 Eu^{3+} 离子任何能级跃迁不相匹配, 这结果表明了氧化锌与铕离子之间存在能量传递。这可能是由于铕离子有效地掺入氧化锌晶格, 从而在导带底形成浅能级, 大部分激发电子被这个能级俘获, 接着传到铕离子发射中心[13-15], 所以在 320 nm 波长激发下, 铕离子能发射强的红光。在先进显示器和 LED 背景灯应用方面, 它是潜在候选材料。

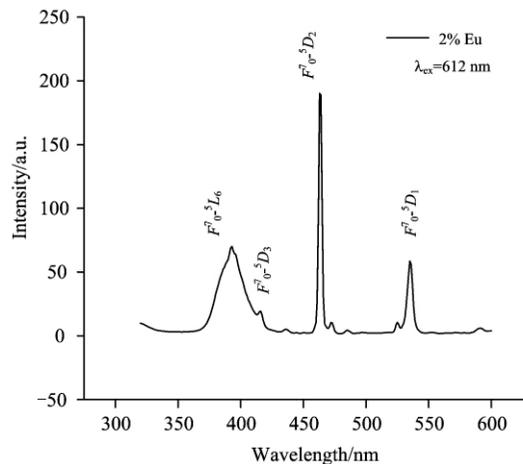


Fig 4 Excitation spectra of as-obtained $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

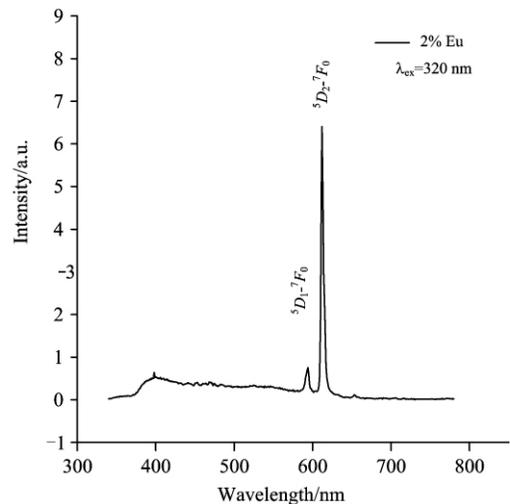


Fig 5 Emission spectra of as-obtained $\text{ZnO} : 2\% \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

3 结 论

本研究利用共沉淀法制备了 ZnO : 2% Eu³⁺ 晶体。XRD 结果表明, ZnO : 2% Eu³⁺ 仍是六角晶系结构, SEM 显示铕

离子掺入使氧化锌晶粒变小。观察到稀土 Eu³⁺ 强而窄的特征发射和氧化锌基质弱而宽的带边发射。证实了铕离子掺入了氧化锌晶格和 ZnO 基质与稀土 Eu³⁺ 离子之间存在有效能量传递。在先进显示器和 LED 背景灯应用方面, 它是潜在候选材料。

References

- [1] Marathe S K, Koinkar P M, Ashtaputre S S, et al. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1932.
- [2] Bhargava R N. *Journal of Luminescence*. 1997, (72-74): 46.
- [3] Krishna Kanta Haldar, Amitava Patra. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 063103.
- [4] Pan C J, Chen C W, Chen J Y, et al. *Applied Surface Science*, 2009, 256: 187.
- [5] Trinh Thi Hang, Trinh Xuan Anh, Pham Thanh Huy. *Journal of Physics: Conference Series*, 2009, 187: 012022.
- [6] Blanca-Romero A, Flores-Riveros A, Rivas-Silva J F. *Journal of Nano Research*, 2010, 9: 25.
- [7] Van Dijken A, Meulemkamp E A, Vanmaekelbergh D, et al. *Journal of Luminescence*, 2000, 87-89: 454.
- [8] Du Y P, Zhang Y W, Sun L D, et al. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112: 12234.
- [9] Calleja J M, Cardona M. *Phys. Rev. B*, 1977, 16: 3753.
- [10] Kaschner A, Siegle H, Kaczmarczyk G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74: 3281.
- [11] Wang X B, Song C, Geng K W, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2006, 39: 4992.
- [12] Wang Meili, Huang Changgang, Huang Zhi, et al. *Optical Materials*, 2009, 31: 1502.
- [13] Du Y P, Zhang Y W, Sun L D, et al. *Phys. Chem. C*, 2008, 112: 12234.
- [14] Cheng B C, Zhang Z D, Liu H J, et al. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 7821.
- [15] Zhang Y Z, Liu Y P, Wu L H, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, 42: 085106.

Crystal Structure and Photoluminescence Studies of ZnO Nanocrystals Doped with Eu³⁺ Ions

HUANG Fang-ying, LUO Li* , DAI Qiang-qin

School of Physics & Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract The ZnO : Eu³⁺ crystal was prepared *via* coprecipitation with the starting materials Zn(OOCCH₃)₂ · 2H₂O, Eu₂O₃ and NaOH. The X-ray diffraction patterns show that the samples are hexagonal wurtzite structure, No diffraction peaks from europium oxides are detectable. Comparing the ZnO and ZnO : Eu³⁺ Raman spectra, the new local vibrational modes were observed in ZnO : Eu³⁺. These phenomena show that Eu³⁺ ions have entered the lattice by doping. The SEM analysis exhibits that ZnO nanoparticles prepared by coprecipitation become smaller with Eu³⁺ doping. The excitation and emission spectra of ZnO : Eu³⁺ sample present a efficient energy transfer process between ZnO and Eu³⁺ ions.

Keywords Photoluminescence; Coprecipitation; Energy transfer; Raman spectrum

(Received Feb. 28, 2011; accepted Jul. 10, 2011)

* Corresponding author