

文章编号: 1007-2683(2002)06-0016-02

PZT/SiO₂ 透明纳米复合材料的低温荧光特征

鲁圣国, 麦炽良, 黄健洪, 李 坤, 陈王丽华, 蔡忠龙

(香港理工大学 应用物理学系, 香港)

摘 要: 采用改进的溶胶-凝胶工艺制备了锆钛酸铅 (Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃-PZT)/二氧化硅透明纳米复合材料. 在 740 ~ 800 °C 温度下热处理可得到 PZT 纳米微晶. X 射线衍射分析表明, PZT 为钙钛矿结构, 而二氧化硅基体为非晶态. 从 10K 至室温对样品进行了荧光分析, 纯的二氧化硅基体在 3.2eV 处出现一较强的发光峰, 在 2.65eV 处出现一较弱的发光峰. PZT 微晶掺入后此两峰受到抑制, 新的发光峰出现在 2.3eV 处, 该峰随微晶尺寸的减小具有蓝移特征, 表明铁电纳米粒子掺杂的纳米复合材料所产生的荧光峰强烈地依赖于微晶尺寸.

关键词: 锆钛酸铅; 二氧化硅; 纳米复合材料; 荧光光谱

中图分类号: TB303; TB383 **文献标识码:** A

Low Temperature Photoluminescence Characteristics of PZT/SiO₂ Transparent Nanocomposites

LU Sheng-guo, MAI Zhi-liang, HUANG Jian-hong, LI Kun, CHEN Wang li-hua,
CAI Zhong-long

(Department of Applied Physics, Hongkong, China)

Abstract: Transparent Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃(PZT) doped silica nanocomposites were fabricated via a modified Sol-Gel process. The nanocomposites were annealed in different temperatures of 740~800 °C to yield nanometer-sized PZT crystallites with various crystallite sizes. XRD analysis indicated that the embedded PZT nanoparticles were crystallized with perovskite structure while the SiO₂ matrix was still in an amorphous state. Photoluminescence(PL) spectra were measured at temperature ranging from 10K to room temperature. The undoped silica matrix showed a strong emission band at 3.2eV and a weak emission band at 2.65eV. They were noticeably suppressed in our PZT/SiO₂ nanocomposites. An additional emission band at 2.3eV due to transition within the PZT crystallites was also observed. This emission band showed a large blueshift with decreasing PZT crystallite size. This demonstrates that the PL spectra of ferroelectric nanoparticle-doped silica have a strong dependence on crystallite size.

Key words: lead zirconate titanate; silica; nanocomposite; photoluminescence spectrum

电子器件的微型化是微电子工业发展的一个方向. 元器件的微型化要求了解材料的尺寸效应. 锆钛

收稿日期: 2002-10-09

基金项目: 香港特别行政区研究资助局 (RGC); 香港理工大学智能材料中心资助项目

作者简介: 鲁圣国(1963-), 男, 香港理工大学副研究员.

酸铅是一种重要的压电材料,已被广泛用来制作压电换能器、驱动器、压电马达、压电变压器等^[1].因此研究钙钛酸铅材料的尺寸效应意义重大.本文通过溶胶-凝胶工艺制备了 PZT/SiO₂ 透明纳米复合材料,通过 X 射线衍射技术对纳米材料的结构和尺寸进行了表征,并采用低温荧光光谱对纳米复合材料的发光特性进行了研究.

1 实验过程

乙酸铅、异丙醇锆、异丙醇钛以及乙二醇甲醚混合,回流加热 30 min,可得到透明的 PZT 复合醇盐.其中锆钛比为 52/48,铅过量的量分数为 2%.然后 PZT 溶胶用乙醇稀释,滴入到正硅酸乙酯 (TEOS) 的水溶液中. TEOS : H₂O 为 1 : 4. 用盐酸和氨水调节 pH 值. 经搅拌 30 min 后,将溶液倒入玻璃器皿中,放置 15 ~ 30 d,得到硬胶,进一步干燥得到干胶.最后热处理得到纳米复合材料.

2 结果与讨论

图 1 所示为 PZT/SiO₂ 纳米复合材料在不同温度热处理后的 XRD 结果. PZT 在低角度的两个主峰 (100) 和 (101) 或 (110) 较强,其它峰较弱.表明钙钛矿结构的 PZT 已形成.按照 Scherrer 公式计算,其微晶尺寸分别为 5 nm, 13 nm, 及 21 nm.

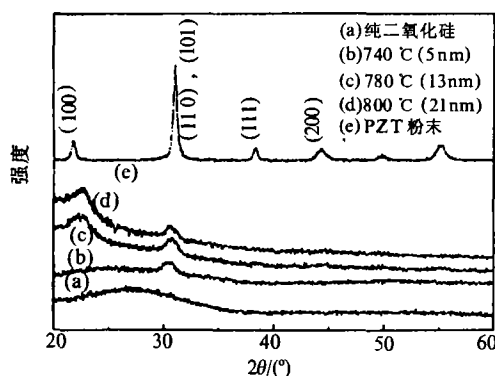


图 1 PZT/SiO₂ 的 XRD 结果

图 2 为 PZT/SiO₂ 纳米复合材料的荧光光谱.测

试温度为 11 K. 纯二氧化硅有两个峰,分别为 3.2 eV 和 2.65 eV. 前者可归结为碳杂质、-O-O-型缺陷、氧离子本征缺陷或辐射本征缺陷.后者为中性氧缺位的三重态到基态的转变.加入 PZT 后,在 2.3 eV 处出现一个较强的发光峰.该峰随微晶尺寸的减小而蓝移.发光强度为体材料的 100 倍,为二氧化硅的 3 倍.

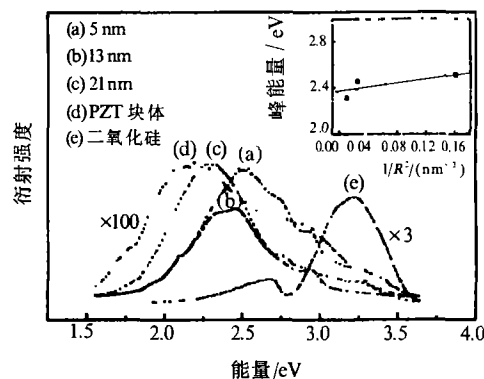


图 2 PZT/SiO₂ 的荧光光谱

在半导体量子点中,量子尺寸效应能导致能带变宽.带中杂质态的跃迁和复合也强烈地依赖于微晶尺寸.就象在 SrBaNb₂O₆/SiO₂ 中一样^[2],纳米复合材料中荧光的产生是由于带中激发电子与价带中空穴的复合产生的.由于尺寸效应能影响价带的移动,它也能影响从中间带到价带的发光峰,这就是 PL 的蓝移特征.

对复合材料的变温荧光实验表明,其室温下仍有较强的荧光峰.我们知道二氧化硅凝胶玻璃中有大量的悬挂键^[3],它们会形成带中能级,即形成表面态.由于表面态的数量远大于激发态,如激化子、电荷转移振动激子 (CTVE)、自陷激子等,所以纳米复合材料中荧光的强度远大于 PZT 体材料的值.

采用溶胶凝胶工艺制备了 PZT/SiO₂ 透明纳米复合材料. X 射线衍射分析纳米微晶为钙钛矿结构.微晶尺寸分别为 5 nm, 13 nm 和 21 nm.从 11 K 至室温对样品进行的荧光分析表明,在 2.3 eV 处存在的发光峰是由于二氧化硅中的表面态电子与 PZT 微晶中的价带中空穴的复合产生的,纳米尺寸的减小使得发光峰蓝移.

参考文献:

- [1] ROSEN C Z, HIREMATH B V, NEWNHAM R E. Piezoelectricity[M]. New York: American Institute of Physics, 1992, 331: 337-390.
- [2] LU S G, MAK C L, WONG K H. [J]. Appl. phys. Lett., 2001, 79(26): 4310.
- [3] QIN G G, LIU X S, MA S Y, et al.[J]. Rhys. Rev., 1997, 55: 12876.

(编辑:高长福)