

Zn₂GeO₄ 纳米棒的制备及发光性质

杨 扬^{1,2} 丛 妍^{*2} 朱子茂² 过 诚² 张 瑱² 王子文² 张家骅^{*1}
(¹ 中科院长春光学精密机械与物理研究所发光学及应用国家重点实验室, 长春 130033)
(² 大连民族大学物理与材料工程学院, 大连 11600)

摘要: 采用水热合成法制备了纯菱形相的 Zn₂GeO₄ 纳米棒, 研究了水热制备前驱体溶液的 pH 值对材料尺寸及形貌的影响以及 Zn₂GeO₄ 纳米棒的光学性质。扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明, 随着前驱体溶液 pH 值的变化样品逐渐由微米级块状结构生长成为纳米颗粒, 并且进一步形成纳米棒结构。纳米棒的尺寸由长 200 nm 变化到 500 nm。室温光致发光(PL)光谱中观察到位于 450 和 530 nm 两个不同的发光峰, 其分别源于 Zn₂GeO₄ 的不同缺陷能级。

关键词: 锆酸锌; 纳米棒; 水热合成法; 发光特性

中图分类号: O614.43⁺1; O614.24⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)10-1757-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.235

Synthesis and Luminescence Properties of Zn₂GeO₄ Nanorods

YANG Yang^{1,2} CONG Yan^{*2} ZHU Zi-Mao² GUO Cheng²
ZHANG Zhen² WANG Zi-Wen² ZHANG Jia-Hua^{*1}

(¹State Key Laboratory of Luminescence and Applications, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

(²School of Physics & Materials Engineering, Dalian Minzu University, Dalian, Liaoning 11660, China)

Abstract: Zn₂GeO₄ nanorods were synthesized through a facile hydrothermal method at different pH values, and the morphology and luminescence properties of Zn₂GeO₄ nanorods were systematically studied. The SEM results indicate that the particle sizes decreased with the increased in pH values from micro- to nano-size, and the length of Zn₂GeO₄ nanorods ($L=200\sim500$ nm) can be controlled through the pH values. Two emission bands centered at 450 and 530 nm were observed which are associated with different native defects in Zn₂GeO₄ nanocrystals.

Keywords: Zn₂GeO₄; nanorod; hydrothermal method; luminescence property

一维纳米材料近年来已成为研究的焦点, 如纳米线、纳米棒、纳米带、纳米管在很多领域都有着广泛的应用, 由于相较宏观结构材料所具有的一些特殊性质及广阔的研究前景, 关于一维纳米材料的研究越来越受到重视。由于表面效应和量子限域效应等因素, 当材料的尺寸降低到纳米尺度时相应于大粒径粉体材料一些性质会得到显著改善。对于发光

材料, 当尺寸降到纳米尺寸时会出现一些特殊的光学特性, 主要有光谱迁移性、光学吸收性和光学催化性等。一维纳米结构又称量子线, 因具有更高的灵敏度和快速的光电传输性质, 是荧光材料和光催化材料的重要选择^[1-7], 同时在介观物理以及纳米级器件的制作方面具有独特的应用潜力。近些年来, 很多科研工作致力于一维纳米材料的制备、组装、

收稿日期: 2017-02-13。收修改稿日期: 2017-06-28。

国家自然科学基金(No.11274057, 11474046)、中央高校基本科研业务费专项资金(No.DC201502080302, DCPY2016026)、辽宁省自然科学基金(No.20170540200)和大连民族大学大学生创新创业训练计划(No.S201612026073)资助项目。

*通信联系人。E-mail: congyan@dlmu.edu.cn, zhangjh@ciomp.ac.cn

以及对其物理化学性质的探索。其中二元金属氧化物在探索一维纳米材料性能的过程中,得到大量重视及研究。但是二元金属氧化物的性能有一定的局限性,因此对三元金属氧化物的探讨成为了一大热点。三元金属氧化物具备很多独特的性能,并且相比二元氧化物具有更好的光电性能,以及可以通过调整各氧化物成分的比例含量得到相应的特性,以此得到所需应用。 Zn_2GeO_4 是一种常见的三元金属氧化物功能型材料,是一种具有本征缺陷的自激发蓝色荧光材料。 Zn_2GeO_4 材料具有热稳定性高、无毒等良好特性,在光传感器、光探测器、光开关、发光二极管等领域有广泛的应用。此外, Mn^{2+} 激发的 Zn_2GeO_4 荧光粉所发射的绿色荧光特性,在电致发光(EL)和场发射显示器(FED)方面得到了广泛的重视^[8-10]。

一维结构的 Zn_2GeO_4 纳米材料在光催化还原、光催化降解、紫外探测器、 Zn_2GeO_4 纳米带的重离子回收等光电特性方面有广泛的应用前景^[11-17]。其中关于一维结构的 Zn_2GeO_4 纳米材料的光催化、磁学、力学等方面有诸多报道研究,但对一维 Zn_2GeO_4 纳米结构材料的荧光特性少有报道。本文采用水热合成法制备一维 Zn_2GeO_4 纳米棒,通过调节反应前驱体容易的 pH 值来控制材料的尺寸与形貌,并对不同尺寸纳米材料的荧光发光特征进一步讨论。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

氧化锗 (GeO_2 , AR, 国药集团化学试剂有限公司),氧化锌(ZnO , AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司),乙酸锌($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR, 沈阳市华东试剂厂),氢氧化钠(NaOH , AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司)。H2050R-1 型医用离心机,ALC-310.3 型电子精密天平,DHG-9053A 电热恒温鼓风干燥箱,SX-G01123 型箱式电炉。

1.2 样品的制备

将 GeO_2 和 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按照物质的量之比 1:2 的比例溶于 40 mL 去离子水中,磁力搅拌 30 min,并在搅拌过程中滴加 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液,以此调节控制所需混合溶液 pH 值。然后再将调制后的溶液继续搅拌 20 min,获得乳白色胶状沉淀,并移至 50 mL 聚四氟乙烯内衬高温反应釜中,密封后 140°C 下恒温 24 h。反应结束后自然冷却至常温,离心分离得到沉淀物,再经乙醇和去离子水

进行多次洗涤,然后在 80°C 下烘干 12 h,即可获得最终产物。为了与纳米材料进行比较,我们通过高温固相法同时制备了相应的大粒径粉体材料。按照物质的量之比 2:1 称取 ZnO 和 GeO_2 放入玛瑙研钵中充分研磨,然后放入高温炉中分别在 1 000 和 $1\,300^\circ\text{C}$ 高温煅烧 3 h 获得 Zn_2GeO_4 粉体材料样品。

1.3 样品的表征

样品的 X 射线衍射 (XRD) 图在日本 Rigaku Model D/max-IIIB 衍射仪上测量,测试电压为 40 kV,电流为 20 mA,扫描步宽为 $0.02^\circ(2\theta)$,采用 Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射线($\lambda=0.154\,05 \text{ nm}$)作为辐射源,扫描范围 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 。采用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析样品的尺寸和形貌,电镜电子加速电压 5 kV,二次电子成像分辨率 2 nm。采用日本日立 F-4600 荧光分光光度计(激发源为 150 W 氙灯,分辨率为 0.2 nm,响应时间 0.02 s)测量样品的激发光谱、发射光谱以及余辉发射光谱。

2 结果与讨论

X 射线粉末衍射 (XRD) 是分析纳米材料的晶相、结晶度和组成的有效手段。图 1 给出了不同条件下形成的 Zn_2GeO_4 纳米棒的 XRD 图。从图中可以看出, Zn_2GeO_4 纳米棒的所有衍射峰均与菱形三方晶系 Zn_2GeO_4 的 PDF(No.11-0687)标准卡片相符,没有出现任何杂峰。

图 2 为不同 pH 值的反应前驱体溶液水热法获得的样品的 SEM 图,其中 a 图由于样品尺寸较大,放大倍数为 18 000,b~f 图均为放大倍数为 45 000

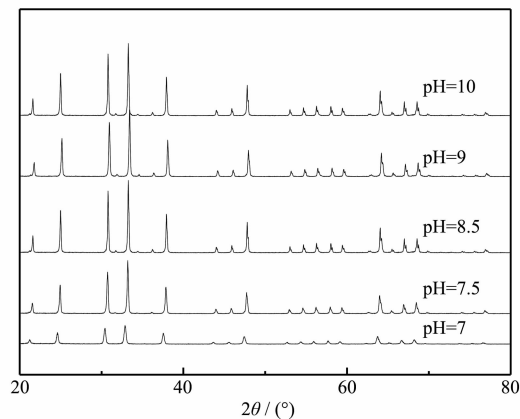
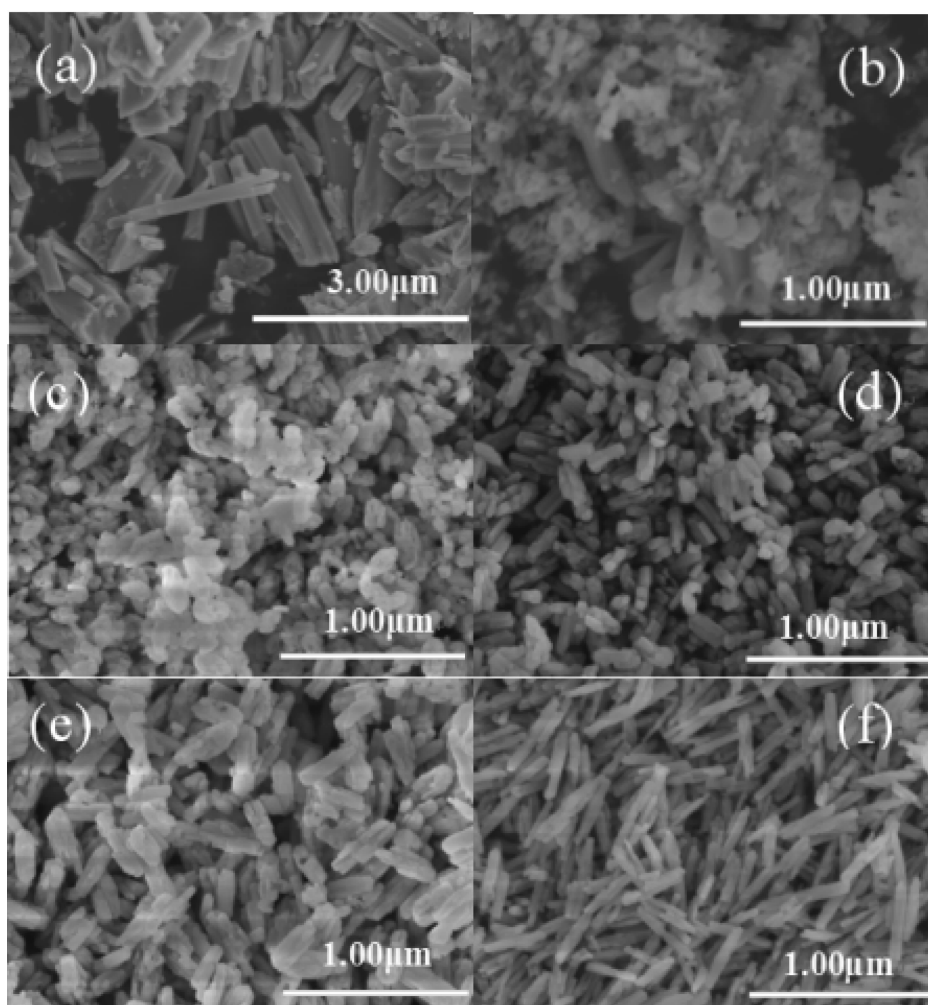


图 1 不同反应前驱体溶液 pH 值获得的 Zn_2GeO_4 样品 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of Zn_2GeO_4 samples obtained under different pH values



(a) pH=7; (b) pH=7.5; (c) pH=8.5; (d) pH=9; (e) pH=10; (f) pH=11

图 2 不同反应前驱体溶液 pH 值获得的样品电镜图

Fig.2 SEM images of the samples

倍时所测得的 SEM 图像。从 SEM 图中可以观察到, 纳米棒的尺寸通过调节反应前驱体溶液的 pH 值来控制。如图 a 所示, 前驱体溶液 pH 值为 7 时, 样品呈现为部分 $3\ \mu\text{m}$ 棒状结构和其所团聚成的大块不规则结构。随着前驱体溶液 pH 值增大到 7.5, 相应的 SEM 图中可以看到样品形成 $100\ \text{nm}$ 大小的纳米团簇结构, 其中部分分散着微米棒状结构(图 b)。pH 值进一步增加到 8.5 时, 微米棒结构消失, 纳米团簇逐渐向纳米棒结构过渡生长, 形成了长约 $200\ \text{nm}$ 的纳米状结构(见图 c)。pH 值继续增大至 9、10, 形成的短纳米棒大小为 $300\sim 400\ \text{nm}$ 且分布有序(图 d 和 e)。达到 11 时, 样品生长为 $500\ \text{nm}$ 的纳米棒结构(图 f), 此时合成的纳米棒形貌规则、分散均匀, 表面光滑。实验结果表明, 反应前驱体的 pH 值大小会影响晶体的生长速度和方向, 从而改变纳米

材料的结构形貌, 合适酸碱度有利于晶体生长。随 pH 值的升高, 样品逐渐由大块微米结构转变为纳米颗粒, 并进一步生长为纳米棒结构。

图 3 为水热法制备的样品(左图)以及相应的样品经过 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 高温烧结后(右图)的 PL 光谱图。从图中我们可以看到, 水热法制备的不同尺寸的纳米棒的 PL 光谱是一个从 400 到 $600\ \text{nm}$, 中心位于 $450\ \text{nm}$ 的蓝光宽带。而相应的样品经过高温退火之后, 样品都出现了一个位于 $530\ \text{nm}$ 的绿色荧光发光峰。pH=7 反应得到的样品在烧结前后的 PL 发光峰型基本保持一致, 为中心位于 $450\ \text{nm}$ 的蓝色宽带。从左图中可以看到, 烧结后的样品在 $530\ \text{nm}$ 处存在非常微弱的绿光发光峰, 致使发光光谱与烧结前相比峰宽略有增大。从该样品的扫描电镜结果中我们可以看到样品呈现较大尺寸的不规则形貌

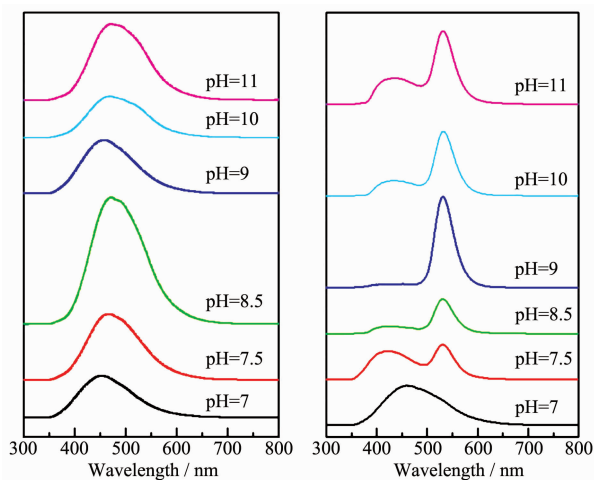


图 3 不同 pH 值前驱体溶液反应获得样品的荧光光谱 (左), 以及水热反应后在 1 000 °C 高温退火后样品的荧光光谱图 (右)

Fig.3 Photoluminescence emission spectra of different Zn_2GeO_4 nanocrystals prepared at different pH values (left); and the emission spectra of the sample calcined at 1 000 °C (right)

(图2a)。我们使用高温固相法制备了 Zn_2GeO_4 大粒径粉体材料与水热合成法制备的纳米材料进行比较, 其 PL 光谱图见图 4。在 1 300 °C 高温烧结的 Zn_2GeO_4 粉体材料与大多数文献报道的结果相一致, 呈现出自激发的蓝光宽带发光^[10], 并在 530 nm 位置有一较弱的绿色荧光峰。因此, pH=7 反应得到的 Zn_2GeO_4 样品从尺寸形貌到 PL 特性都与粉体材料样品的结果较为接近。当 pH 值增加到 7.5 时, 样品开始出现纳米团簇并含有未形成纳米颗粒的较

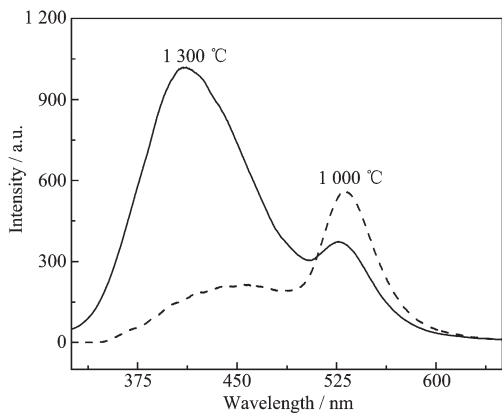


图 4 不同烧结温度高温固相法制备的 Zn_2GeO_4 粉体材料的 PL 光谱

Fig.4 Photoluminescence spectra of bulk Zn_2GeO_4 prepared by solid-state reaction with different postcalcination temperature

大尺寸微米棒。此时的样品高温退火后的 PL 光谱中, 位于 530 nm 的绿色荧光强度增强, 光谱呈现位于 450 和 530 nm 两个发光峰。pH 值增加到 8.5 时以绿光发光为主, 蓝光相对微弱, 样品呈现尺寸较小的纳米米状结构。当 pH=9 时, 绿光继续增强, 蓝光近乎消失, 样品形貌逐渐规则, 尺寸有所增长。继续将 pH 值增至 10, 仍然以绿色发光为主, 样品尺寸增大、分布规则。直至 pH 值达到 11, 与 pH 值为 10 相比 PL 发光峰型基本一致, 样品生长成形貌均匀的纳米棒。我们可以看到, 随着反应前驱体溶液 pH 值的增加, 样品由不规则块状逐渐生长为形貌规则、分散均匀的纳米棒, 相应的样品发光也由以蓝色发光为主变化为绿色发光为主, 表明尺寸形貌变化影响样品的发光特性。

Zn_2GeO_4 是一种本征缺陷丰富的基质材料, 一般认为, Zn_2GeO_4 的自激发蓝色发光源于施主(V_O 和 Zn_i)与受主(V_Ge 和 V_Zn)的复合^[10]。因此, 其自激发光致发光特性与缺陷能级的分布密切相关。我们认为, 纳米 Zn_2GeO_4 的发光过程并不能简单归结为氧空位缺陷(V_O), 发光与锗相关的缺陷能级的存在有关。我们推测这种缺陷为锗的点缺陷 (Ge point defect)或者是锗与氧空位缺陷形成的缺陷团簇($\text{V}_\text{Ge}-\text{V}_\text{O}$)。材料的形貌与尺寸影响了材料中的缺陷能级的存在与分布。为了进一步证明我们的推论, 我们对比了高温固相法制备的 Zn_2GeO_4 大粒径粉体材料的 PL 特性。图 4 为分别在 1 000 和 1 300 °C 高温烧结获得 Zn_2GeO_4 粉体材料样品的发光光谱图。从图中我们可以看到, 在 1 300 °C 烧结的 Zn_2GeO_4 样品的发光为一中心位于 450 nm 的蓝光宽带, 并且在位于 530 nm 的位置存在一个较弱的绿色荧光发光峰。而在较低温度 1 000 °C 高温烧结的样品, 发光以 530 nm 绿光发为主。不同的烧结温度在样品中产生了不同的缺陷分布。 ZnO 与 GeO_2 的熔点分别为 1 974 和 1 115 °C^[18], 因此 Ge 在高温下易挥发形成 V_Ge ^[19]。在高于 GeO_2 的熔点温度(1 300 °C)下烧结获得的材料的 PL 光谱中 530 nm 的绿色发光较弱, 而在低于其熔点温度的 1 000 °C 下烧结的样品则以 530 nm 的绿色发光为主。因此, 我们推断 530 nm 的绿色荧光是与锗缺陷能级相关的。

我们分别对各个样品的 450 和 530 nm 发射位置的荧光寿命进行了表征, 样品的发光以双指数方式衰减, 其衰减曲线可以用公式(1)很好地拟合:

$$I_t = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$

表 1 不同 pH 值前驱体溶液反应获得样品的荧光寿命 τ (425 和 532 nm)
 Table 1 Time-resolved intensity decay constants (τ) for the two emissions (425 and 532 nm)
 from nano Zn_2GeO_4 samples prepared at different pH values

	pH=7	pH=7.5	pH=8.5	pH=9	pH=10	pH=11
450 nm	5.33	5.29	5.33	4.11	5.84	6.18
530 nm	—	5.61	5.21	5.16	5.68	5.88

其中 I 为发光强度, A 是常数, t 是时间, τ 为寿命。这表明发光是源于施主和受主的再复合过程^[20-21]。利用公式(2)可以算得平均寿命值, 样品不同发光位置的荧光寿命值见表 1, 样品的荧光寿命随着尺寸减小有明显的缩短。

$$\tau = (A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) / (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (2)$$

综上所述, 我们将 Zn_2GeO_4 纳米棒的光学特性归结为材料中能级缺陷的分布变化。位于 450 nm 的蓝光宽带是源于氧空位缺陷, 而位于 530 nm 的绿色荧光发光则是源于锗缺陷。我们发现, 在停止激发以后样品呈现出长余辉现象 (余辉持续仅几分钟)。如图 5 所示高温退火后 Zn_2GeO_4 纳米棒的余辉光谱图。从图中我们可以看到只有 530 nm 的绿色发射存在余辉发光, pH=10 样品的余辉发光最强。根据文献报道, Zn_2GeO_4 和 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 存在着长余辉现象, 并且长余辉被归结于基质中的氧空位缺陷作为电子捕获中心的存在^[22-26]。而在 Zn_2GeO_4 纳米棒中, 却只观察到了 530 nm 绿色荧光的长余辉现象。因此, 我们认为 530 nm 的绿色荧光发光是源于缺陷团簇($V_{\text{Ge}}-V_{\text{O}}$)。锗空位与氧空位缺陷结合在一起所形成的缺陷团簇可以作为电子的陷阱用于存储激活能量, $V_{\text{Ge}}-V_{\text{O}}$ 的能级深度适中, 在常温条件下可通过

热扰动释放所捕获的能量, 实现长余辉发光性能。

3 结 论

采用水热合成法制备了纯菱形相的 Zn_2GeO_4 纳米棒, 研究了水热制备前驱体溶液的 pH 值对材料尺寸及形貌的影响以及 Zn_2GeO_4 纳米棒的光学性质。扫描电子显微镜(SEM)测试结果表明, 随着前驱体溶液 pH 值的变化, 样品逐渐由微米级块状结构生长成为纳米颗粒, 并且进一步形成纳米棒结构。纳米棒的尺寸由长 200 nm 变化到 500 nm。室温光致发光(PL)光谱中观察到位于 450 和 530 nm 两个不同的发光峰, 其分别源于 Zn_2GeO_4 的不同缺陷能级。在位于 530 nm 位置的缺陷发光观察到长余辉发光现象。

参考文献:

- [1] CHI Jun-Hong(池俊红), WANG Juan(王娟). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2010**, **26**(8):2306-2310
- [2] LI Xiao-Ning(李晓宁), BAI Shou-Li(白守礼), YANG Wen-Sheng(杨文胜), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2012**, **28**(7):1797-1802
- [3] DONG Jia-Jun(董家君), YAO Ming-Guang(姚明光), LIU Shi-Jie(刘世杰) et al. *Acta Phys. Sin.*(物理学报), **2017**, **66**(3):214-226
- [4] DONG Zheng-Qiong(董正琼), LIU Shi-Yuan(刘世元), et al. *J. Infrared Millim. Waves*(红外与毫米波学报), **2016**, **35**(1):166-122
- [5] Dong X, Yang P, Liu Y. *Ceram. Int.*, **2016**, **42**(1):518-526
- [6] Zhang W C, Tang X, Lu X. *J. Inorg. Biochem.*, **2016**, **156**:105-112
- [7] Thiebaud L, Legeai S, Stein N. *Electrochim. Acta*, **2016**, **197**:300-306
- [8] Zhang Q, Wang J. *Appl. Phys. A*, **2012**, **108**(4):943-948
- [9] Shang M M, Li G G, Yang D M, et al. *Dalton Trans.*, **2012**, **41**(29):8861-8868
- [10] Liu Z S, Jing X P, Wang L X. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**(6):H500-H506

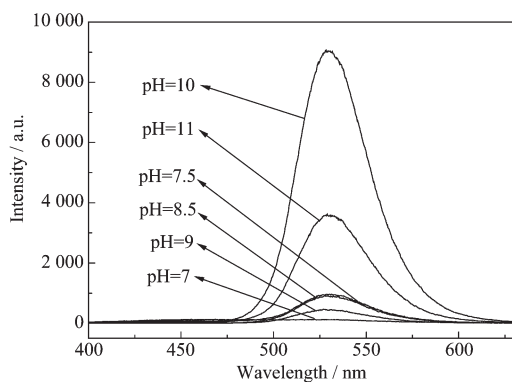


图 5 不同 pH 值前驱体反应制得样品高温退火后的余辉光谱图

Fig.5 Afterglow emission spectra of different Zn_2GeO_4 nanocrystals prepared at different pH values

- [11] Ma B J, Wen F Y, Jiang H F, et al. *Catal. Lett.*, **2010**, **134**: 78-86
- [12] Tsai M Y, Yu C Y, Wang C C, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(7):2264-2269
- [13] Mao X L, Xu D X, Fu M I, et al. *J. Chem. Eng.*, **2013**, **218**: 73-80
- [14] YANG Min(杨敏), JIA Xiao-Peng(贾晓鹏), LI Bing-KE(李秉轲), et al. *J. Inorg. Mater.*, **2017**, **32**(2):141-147
- [15] Yan C, Lee P P. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, **114**(1):265-268
- [16] Ma S, Kitai A H. *J. Mater. Sci.*, **2017**, **52**(16):9324-9334
- [17] LI Ting(李婷), FANG Fang(方芳), ZHOU Zheng(周政), et al. *Chin. J. Lumin.*(发光学报), **2014**, **35**(10):1183-1193
- [18] David R L. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. FL.: CRC Press Inc, Boca Raton, **2003**:4-127,495
- [19] Richard H M, Kenneth J D. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**:701-707
- [20] XU Xu-Rong(徐叙瑭), SU Mian-Zeng(苏勉曾). *Luminescence and Luminescent Materials*(发光学与发光材料). Beijing: Chemistry Engineering Press, **2004**:111
- [21] Curie D. *Luminescence in Crystals*. London: Methuen & Co. Ltd., **1960**:148
- [22] Cong Y, He Y Y, Dong B, et al. *Opt. Mater.*, **2015**, **42**:506-510
- [23] Wan M, Wang Y, Wang X, et al. *J. Lumin.*, **2014**, **145**:914-918
- [24] SUN Zhong-Xin(孙中新). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(6):1229-1233
- [25] Wan M, Wang Y, Wang X, et al. *Adv. Mater. Res.*, **2014**, **936**(3):650-654
- [26] Sun Z X. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2012**, **28**(6):1229-1233