

# Q - ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>量子限域纳米复合材料的合成及表征

李新勇 吴鸣 李文钊 孙奉玉

(中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023)

李纪连

(大连教育学院化学系,大连,116021)

**摘要** 本文采用主客体化学方法成功地原位合成了具有量子限域特征的 Q - ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合氧化物半导体材料,并利用紫外可见漫反射光谱(DRS)及荧光光谱(FS)技术深入系统地研究了其光物理及光化学性质,得出了一些有意义的结果。

**关键词** 量子限域 铁酸锌纳米复合材料 主客体化学 光物理及光化学性质

## 1 引 言

由于纳米粒子有着非常重要的高科技应用前景,因此复合氧化物纳米粒子的合成以及表征是化学家和凝聚态物理学家共同关注的前沿课题。本文报道我们对 Q - ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 量子限域纳米复合材料的研究结果。

## 2 实验部分

样品的制备采用主客体化学方法,详见文献<sup>[1]</sup>。用日本 D/max - γB X 射线衍射仪及 TEM - 1200EX/S 透射电镜对其晶体结构及微结构进行研究。采用岛津 UV - 240 及日本 MF - 5 荧光谱仪对样品的光物理及光化学性质进行研究。

## 3 结果与讨论

### 3.1 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米材料的晶体结构及微结构

图 1 是利用主客体化学方法在不同温度条件下制备的 Q - ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米粒子典型的 X 射线衍射谱。与 JCPDS 标准图谱比较可知,所得纳米微晶为正尖晶石结构。微结构分析表明(图 2):采用该方法合成的样品的粒径大小均匀、粒子尺寸分布窄且不团聚。小尺寸样品的选区电子衍射花样较为弥散,随晶粒尺寸的增大,衍射环趋于清晰,表明粒子长大,晶型趋于完整。进一步的研究表明:尖晶石结构的晶粒生长,在实验的温度范围内能够较

好地满足 Arrhenius 方程。

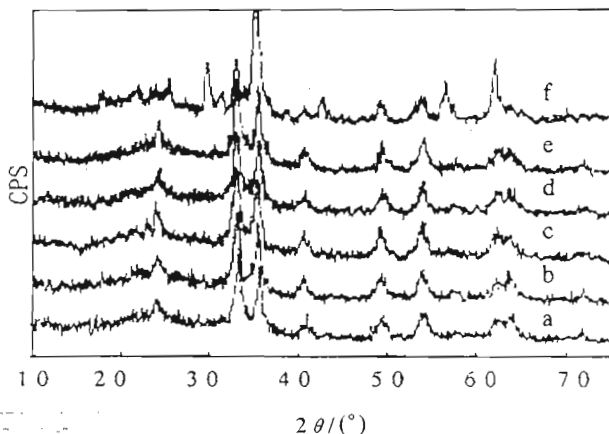


图 1 不同温度制备的 Q-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 X 射线衍射图

a—450°C; b—500°C; c—550°C; d—600°C; e—650°C; f—700°C

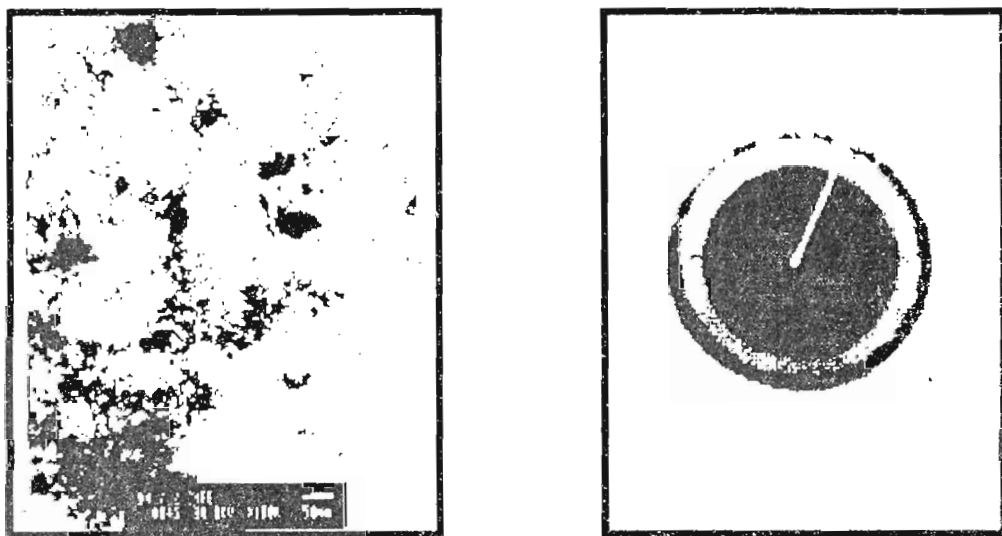


图 2 Q-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>(9.6nm) 纳米粒子的 TEM/SEAD 图

图 3 表示不同粒径大小的 Q-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的紫外可见漫反射吸收谱 (DRS)。从图中可以看出,随着样品粒径由大变小,样品的 DRS 谱呈现规律性的变化,即起始吸收边表现出明显的“蓝移”,此原因可归结为量子尺寸效应(quantum size effect)。在纳米尺寸半导体粒子中,光照产生的电子和空穴不再是自由的,存在库仑作用,此电子-空穴对类似大晶体中的激子(wannier 激子)。由于空间的强烈束缚导致激子(激子是由库仑联系的电子空穴对)吸收峰发生蓝移。在有效质量近似下,此蓝移量与粒子半径的关系可用 Brus 关系表示如下<sup>[2]</sup>:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{R^*}^y$$

式中  $R$  为粒子半径;  $\mu = \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)^{-1}$  为折合质量,其中  $m_e$  和  $m_h$  分别为电子和空穴的

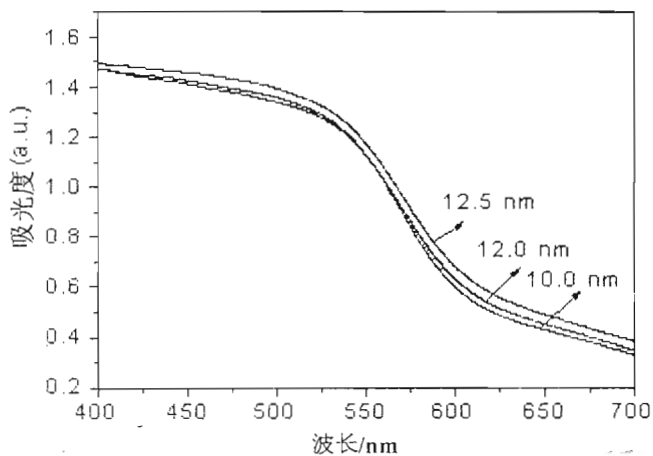


图3 Q-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 DRS 谱

有效质量,  $E_{Rv}$  为有效里德堡能量; 第一项为激子束缚能  $\Delta E \propto \frac{1}{R^2}$  (蓝移); 第二项为电子空穴对的库仑作用能  $\Delta E_c \propto \frac{1}{R^2}$  (红移), 第三项则反映空间修正效应。由于导致能量升高的束缚能远大于使能量降低的库仑项, 故粒子尺寸越小, 激发态能移越大, 于是出现了吸收峰

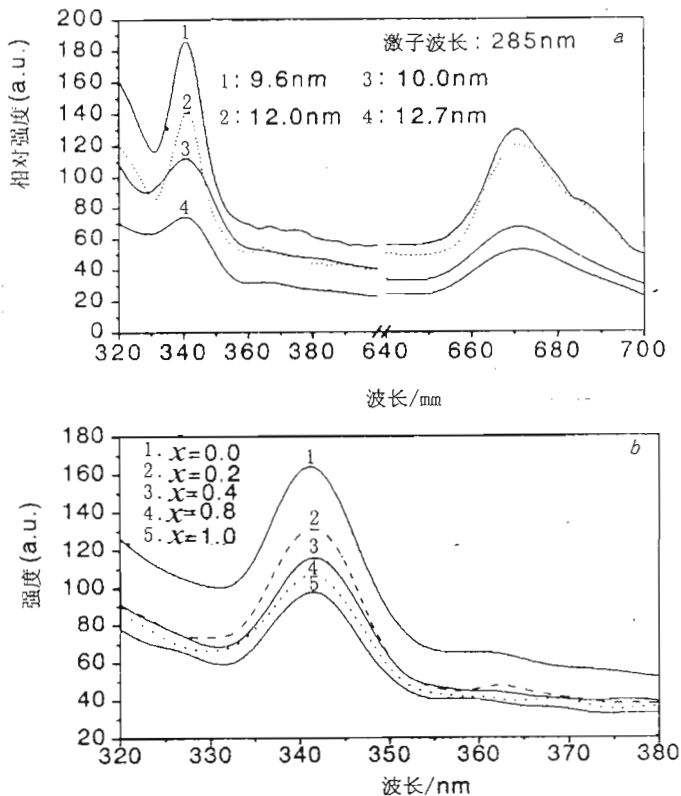


图4 不同晶粒尺寸(a)及组成(b)铁酸锌纳米粒子的荧光光谱

的蓝移。

图4示出了晶粒尺寸及组成对样品光物理及光化学特性的影响。由图中可以看出,晶粒尺寸越小,样品的荧光强度越高。这种现象是容易理解的。光激发后,电子从 $ZnFe_2O_4$ 粒子的价带跃迁到导带,同时在价带留下一个空穴。光生载流子复合;的通道主要有两个:(1)通过杂质能级的辐射复合;(2)通过陷阱能级的无辐射复合(如表面态、空位等)。由于纳米粒子的表面界面效应,因此表相原子数居多,相应杂质能级的辐射复合增多,导致荧光强度增大。此外,样品中锌量的增加可以部分淬灭其发光强度。我们认为,这主要是由于光生的电子可以从窄带的氧化铁转移给宽带的氧化锌,即尖晶石结构中八面体位置的铁可作为光生电子的生成中心,而四面体位置的锌可作为载流子的俘获中心。显然,俘获中心数目增大必将导致样品无辐射跃迁的增加,从而淬灭发光。

### 参 考 文 献

- 1 Li Xinyong, Lu Gongxuan, Li Shuben. *J. Alloys and Compounds*, 1996; 235: 150.
- 2 Brus L. *Phys. A*, 1991; 53:465

子空  
高的  
收峰