

纳米晶 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 粉体的制备和发光性质*

张琳丽^{1,†} 郭常新²

(1 西安建筑科技大学物理系, 西安 710055)

(2 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 通过固相反应法制备了 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 纳米粉末, 样品的 X 射线衍射、透射电镜和选区电子衍射证实了 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 纳米粉末属于六方纤锌矿多晶结构. 研究了光致发光谱与激发波长和掺杂离子浓度的依赖关系. 结果表明, 从 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 纳米粉末的光致发光光谱中首次发现除了 Dy^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁外, 出现了 Dy 掺入 ZnO 后产生的两个缺陷 A 和 B 的宽谱带发射峰, 峰值分别在 600 和 760nm, 半高宽分别约为 200 和 100nm. 在 ZnO 的激子激发下 (385nm), 峰值 760nm 的发光强度远远大于峰值在 600nm 的发光强度. 样品的发射光谱中峰值的相对强度变化依赖于激发波长和 Dy^{3+} 的掺杂浓度. 当在 Dy^{3+} $4f \rightarrow 4f$ 激发下 (454nm), 光谱中只有 Dy^{3+} 的 $4f$ 态间的特征发射, 而缺陷 A, B 不发光.

关键词: $\text{ZnO}:\text{Dy}$; 光致发光; 固相反应法

PACC: 7280E; 7630K; 7855E

中图分类号: TN304.2⁺1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)06-0887-06

1 引言

直接宽禁带半导体 ZnO 是紫蓝光及紫外等未来信息高科技领域的重要基础材料, 它在长寿命高效固态光源、高密度信息存储、紫外波段安全通信、航天抗辐射探测等方面有着极重要用途. ZnO 室温下禁带宽度为 3.37eV, 激子束缚能高达 60meV, 存在室温激子, 适合于室温下的紫外激光发射, 可制成短波近紫外发光和激光器件, 可用于提高计算机的存贮密度^[1,2], 而且化学物理性能稳定(抗氧化、防潮、耐高温等). 同时 ZnO 的一维纳米材料将成为重要的纳米光电子功能材料中的一员, 将具有重要的应用价值. 而稀土离子由于具有特殊的壳层结构, 外面的晶体场被电子层所屏蔽. 三价稀土的发光电子跃迁大多是 $4f$ 态间的跃迁. 在近紫外、可见和近红外光的波段内, 有许多的特征锐谱线, 作为发光材料的发光中心是一种比较好的选择. 利用三价稀土离子的 $4f \rightarrow 4f$ 跃迁和 ZnO 纳米晶的量子效应可以改变材料的发光性质. 目前, 掺稀土离子的 ZnO 研究已引起了人们较大兴趣, 开展了对 $\text{ZnO}:\text{Tb}^{3+}$, $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}$, $\text{ZnO}:\text{Eu}^{3+}$ 等纳米发光材料的光学性质和制备方法、热处理工艺、稀土离子掺杂浓度对其光学性质影响的研究^[3,4], 在 ZnO 纳米粉中引入稀土离子不仅可以丰富发光的颜色, 而且在光电集成材

料和器件中具有重要的基础研究价值. 稀土掺杂的半导体已经在活性层方面得到了广泛的应用, 如在薄膜电致发光器件^[5]、光电子和阴极射线发光等器件中^[6]. 在 ZnO 结构中, 稀土离子 Re^{3+} 的直接激发发光一直是很令人失望的, 直到 Li^+ 和 Re^{3+} 共掺入 ZnO 结构, 光致发光光谱中才能观察到稀土离子 Re^{3+} 的发光^[7]. 而且与 $\text{ZnS}:\text{Re}^{3+}$ 体系不同的是, 用 ZnO 的带间激发, 其发光光谱中只观察到 ZnO 自激活中心的发光, 没有 Re^{3+} 的发光尤其是在 $\text{ZnO}:\text{Nd}^{3+}$, Er^{3+} 和 Ho^{3+} 的体系中. 文中正是基于此两方面的原因来开展 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 体系发光工作的研究. 本工作就是将稀土 Dy^{3+} 离子掺入一维 ZnO 纳米基质中, 得到了来自稀土离子的发光, 测量了样品的 X 射线衍射谱、透射电镜和选区电子衍射以及光致发光谱和激发光谱, 并研究了不同掺杂浓度在不同激发波长下 (ZnO 的带间激发、激子激发或是 Dy^{3+} 的直接态激发) 的发射光谱和在不同监测波长下激发光谱的特征.

2 实验

2.1 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 纳米粉末的制备

通过固相反应法制备了 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 纳米粉末. 制备样品的试剂均为分析纯. 具体制备步骤如下: 首

* 国家自然科学基金(批准号:19874057)和安徽省自然科学基金(批准号:01044904)资助项目

† 通信作者. Email: shengzhzhll@126.com

2006-12-08 收到, 2007-01-21 定稿

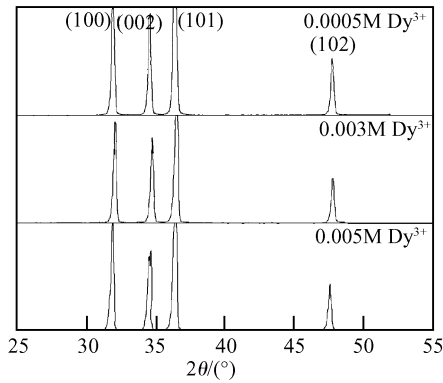


图 1 ZnO:Dy³⁺ 的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of ZnO:Dy with different concentrations of Dy³⁺

先,将 Dy₂O₃ 粉末溶解在稀释过的 HNO₃ 中,配置成一定浓度的 Dy(NO₃)₃ 溶液.然后,将 Dy(NO₃)₃ 和 LiNO₃ 滴加到装有 ZnO 的瓷蒸发皿中,调匀.经红外灯烘干后,研磨半小时.最后将粉末装在刚玉坩埚中于马弗炉中在空气气氛中灼烧 4h.其中,Dy³⁺ 和 Li⁺ 相对 Zn²⁺ 的浓度控制在 0.05mol% ~ 1mol% 之间,炉温控制在 900℃.

2.2 发光材料的表征

用日本理学电机公司生产的 D/MAX-rA 型铜靶 K α ($\lambda = 0.15418\text{nm}$) X 射线衍射仪在室温下对样品进行 X 射线衍射 (XRD) 谱分析.用 Hitachi H-800 型透射电镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED) 对样品的形貌和结构进行了表征.样品光致发光 (PL) 的发射光谱和激发光谱均由日立 850 型荧光分光计以 Xe 灯作为激发光源在室温下测得.

3 结果与讨论

3.1 ZnO:Dy³⁺ 的 XRD 谱图

图 1 为不同 Dy³⁺ 掺杂浓度的 ZnO:Dy³⁺ 纳米粉末的 XRD 谱图. Dy³⁺ 和 Li⁺ 的浓度分别为 0.0005, 0.003 和 0.005M. 根据 X 光粉末衍射卡片 JCPDS 22-259 可知,不管 Dy³⁺ 浓度怎么改变,图谱中没有观测到 Dy₂O₃ 的杂相.图中的衍射峰表明六方纤锌矿 ZnO 是唯一生成物.其中 4 个主峰依次对应着 (100), (002), (101) 和 (102) 面.根据谢乐 Scherrer 公式^[5]

$$D = 0.94\lambda / [\beta(2\theta)\cos\theta]$$

其中 λ , θ 和 β 分别是测量用的 X 光波长 (0.15418nm), 衍射角和以 2θ 为横坐标的衍射峰的半高宽; D 是样品的平均尺寸.衍射线的 $\beta(2\theta)$ 值经

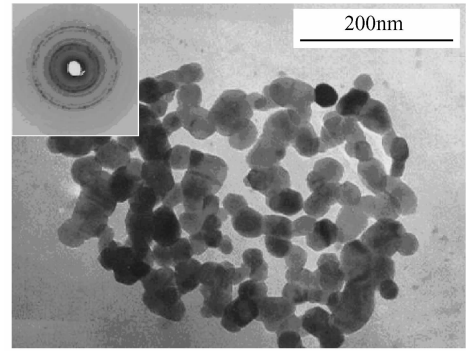


图 2 Dy³⁺ 掺杂 ZnO 纳米晶的透射电子形貌和选区电子衍射花样(如插图所示)

Fig. 2 Typical transmission electron microscopy (TEM) images of Dy-doped ZnO nanocrystalline. The inset is selected-area electron diffraction (SAED) pattern of one particle.

过对 X 射线衍射仪谱线加宽引起的修正后,计算得到样品的平均粒径约为 50nm.

3.2 ZnO:Dy³⁺ 纳米粉末的发射和激发光谱

图 2 是典型的 Dy³⁺ 掺杂 ZnO 纳米晶的透射电子 (TEM) 形貌和选区电子衍射 (SAED) 花样.可以很明显地看出, ZnO:Dy³⁺ 纳米晶的平均粒径为 50nm, 大多数颗粒是立方形, 只有很少的粒子表面看起来像球形.在选区电子衍射图中的同心衍射环对应于六方纤锌矿结构的多晶 ZnO.这些是与 XRD 的结果相一致的.值得注意的是,多晶纳米 ZnO 结构十分完整,可能是缺陷随着颗粒的生长而移到晶体的表面.

3.3 ZnO:Dy³⁺ 纳米粉末的 TEM 形貌和 SAED 花样

发光光谱是研究 ZnO:Dy³⁺ 纳米晶发光的有力工具,由于掺杂后半导体纳米结构相对于纯纳米结构而言有一些新颖的光电特性^[8,9].为了更加清楚地阐述 Dy³⁺ 掺杂对 ZnO:Dy³⁺ 纳米晶发光的影响,首先测试了相同条件下纯 ZnO 粉末的发射和激发光谱,如图 3 所示.在激发光谱中,除了本征带间激发外,样品在 375nm 有一个激子激发峰.当激发波长为 325nm 时,发射光谱有一个峰值约 385nm 的窄而弱的激子峰和一宽而强的峰值约 525nm 的可见宽带组成.由于纳米晶 ZnO 在生长过程中,存在较多的表面态缺陷,表面态的能带较宽,形成了宽的绿带深能级发射,关于纳米 ZnO 可见发射机制的探讨已有诸多报道,对于可见光的发光中心,文献中提到的意见不一致,部分原因在于可见光的跃迁取决于样品的制备条件.通常认为绿光发射与带隙中的缺陷能级(氧空位)有关^[10~12].氧空位存在三种形

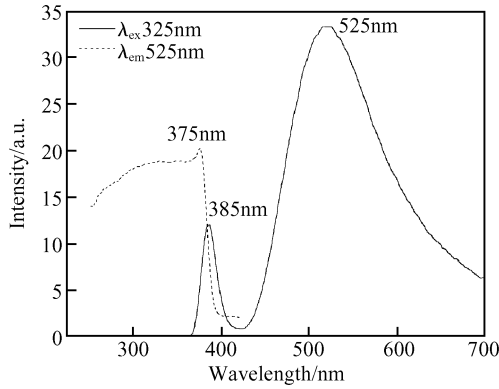


图 3 相同条件下制备的纯 ZnO 粉末的发射和激发光谱
Fig.3 Emission and excitation spectra of pure ZnO (4h,900°C)

式:Vo⁰,Vo⁺和Vo²⁺.通过EPR实验测出的信号是Vo⁺,说明Vo⁺是顺磁性的^[11].Xu等人^[13]用FP-LMTO理论计算出ZnO中存在的本征点缺陷及其复合体的能级位置.其中位于导带下方1.3eV的氧空位应是Vo²⁺.而Vo⁺应该在Vo²⁺的上方,导带下方0.97eV处^[14,15].可以认为绿色发光可能是由Vo⁺的电子和价带中的空穴辐射复合所致,详细内容请参考文献^[2].

图4为不同激发波长下ZnO:Dy³⁺(0.003M)的发射光谱.发射光谱依赖于激发波长.可以清楚地看出,ZnO:Dy³⁺的发光谱形状不同于纯ZnO的发光谱.发光谱有两套光谱组成:一套是来自分立中心的Dy³⁺的锐线发射;另一套是由于Dy³⁺掺杂而在ZnO基质中引入的Dy缺陷A,B的宽带发射.在ZnO的310nm带间激发下,发光谱中的宽带是由峰值分别为600和760nm的两宽谱峰叠加而成的.而线谱则是由Dy³⁺4f→4f的跃迁发射.在487,580和670nm的线谱分别来自于⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2},⁶H_{13/2},⁶H_{11/2}的跃迁.在ZnO的370nm带间激发

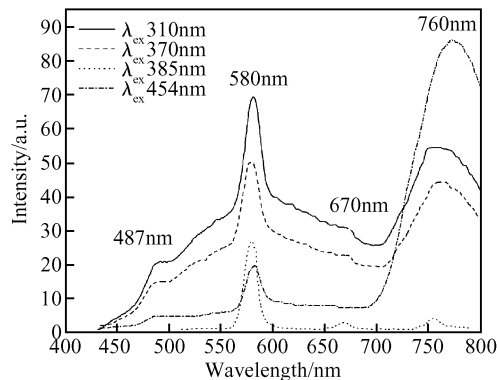


图 4 在不同激发波长下 ZnO:Dy³⁺ (0.003M) 的发射光谱
Fig.4 Emission spectra of ZnO:Dy nanocrystal with Dy³⁺ concentration of 0.003M under different excited wavelengths

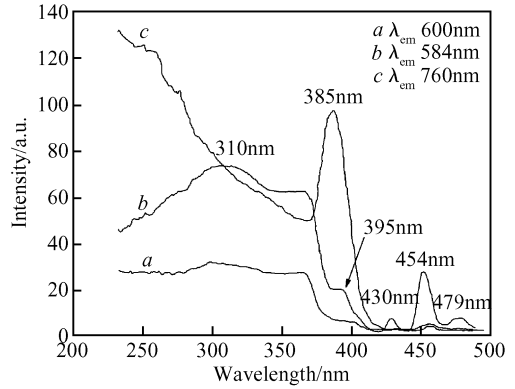


图 5 在不同监测波长下 ZnO:Dy³⁺ (0.003M) 的激发光谱
Fig.5 Excitation spectra of ZnO:Dy nanopowder with Dy³⁺ concentration of 0.003M under different detected wavelengths

下,光谱的形状与在310nm带间激发下的形状相似,并且峰值在760与600nm的谱峰强度比(I_{760}/I_{600})不变.当激发波长换为385nm时,峰值在600nm的宽带明显变弱,而峰值约760nm的宽带明显地增强. I_{760}/I_{600} 的比值从1.56增大到14.当激发波长换为454nm时,光谱中只有Dy³⁺的锐线而没有Dy³⁺缺陷A,B在ZnO中引起的宽带发射.这说明宽带A和B的发射不容易被Dy³⁺的高能态(454nm)激发.对于Dy³⁺离子而言,⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}的跃迁是磁偶极跃迁,且与它周围所处环境的晶体场无关.而仅当Dy³⁺处于低对称性无反演中心的格位时,常以⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}的电偶极跃迁为主^[16].根据⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}与⁴F_{9/2}→⁶H_{15/2}跃迁的强度比可以知道Dy³⁺所处格位的不对称性.由于Dy³⁺的半径(0.091nm)大于Zn²⁺的半径(0.075nm),所以Dy³⁺要取代Zn²⁺很难,只有很少量的Dy³⁺进入ZnO晶格取代Zn格位,大部分的Dy³⁺很可能位于ZnO颗粒表面或晶界处.因而,Dy³⁺处在这种低对称的格位上,在发光光谱中⁴F_{9/2}→⁶H_{13/2}电偶极跃迁发光占主要地位.

图5是在不同监测波长下ZnO:Dy³⁺(0.003M)的激发光谱.当监测波长分别选为缺陷A和B的发射值600和760nm时,激发光谱不同.当监测波长为584nm时,激发光谱中除了ZnO的本征带间激发其峰值分别为310和370nm的宽带外,还有分立中心的Dy³⁺的4f→4f激发线状谱峰在395,430,454和479nm.当监测波长选为760nm时,在200~400nm区间内,激发光谱的形状与监测波长为584nm时的光谱形状不相同.除了本征带间激发外,光谱有一较强的在385nm的激子激发峰.并且,在350~200nm本征带间激发中,随波长变短,激发明显增强.

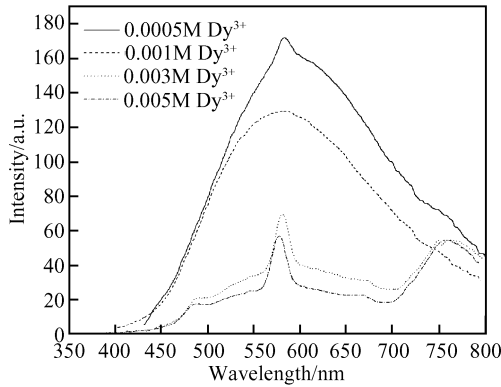


图 6 不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 发射光谱(激发波长为 310nm)

Fig. 6 Emission spectra of $\text{ZnO}:\text{Dy}$ nanopowder with different Dy^{3+} concentrations under 310nm excitation

图 6 为不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下的发射光谱, 激发波长为 ZnO 的带间激发 ($\sim 310\text{nm}$). 发光光谱依赖于 Dy^{3+} 的掺杂浓度. 当掺杂浓度为 0.0005M 时, 发光光谱是有一峰值在 600nm 半宽约 200nm 的强而宽的宽带和一峰值约 760nm 半宽约 100nm 弱的窄带叠加而成的. 掺杂浓度为 0.001M 时的发光光谱形状与 0.0005M 时的相似. 当 Dy^{3+} 掺杂浓度从 0.001M 增加到 0.003M 时, 峰值约 600nm 的宽带强度减弱, I_{760}/I_{600} 的强度比增大, 还可看到 Dy^{3+} 在 487, 580 和 670nm 的谱线, 分别来自于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$ 的跃迁. 其中以电偶极跃迁 ${}^4\text{F}_{2/9} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 约 580nm 的发光为主. 当激发波长选为 370nm 时, 光谱形状与在 310nm 激发下的相似, 原因在于 310 和 370nm 都属于 ZnO 的带间激发.

图 7 为不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 发射光谱, 激发波长为 ZnO 的激子激发 ($\sim 385\text{nm}$). 可以清楚地看出, 峰值约 600nm 的宽带峰逐渐地衰减, 而峰值约 760nm 的宽带则迅速增强, I_{760}/I_{600} 的强度比变大. 这表明 760nm 的宽峰容易被 ZnO 的激子通过能量转移而激发. 而线谱中以低对称性的 ${}^4\text{F}_{2/9} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 约 580nm 的发光为主, 且随着 Dy^{3+} 掺杂浓度的增加而有稍微降低. 由图 6 和 7 可以得出, 不论是在 ZnO 的带间激发 (310 和 370nm) 还是在 ZnO 的激子激发 ($\sim 385\text{nm}$), Dy^{3+} 引入的缺陷 A 峰值在 600nm 的宽带随着掺杂浓度的增加很快衰减, 而 I_{760}/I_{600} 的强度比从 0.001M 增加到 0.003M 时增强, 随后随着浓度从 0.003M 增加到 0.01M 时, 强度比减弱. 在 487, 580 和 670nm 的谱线分别来自于 ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$ 的跃迁, 其中以电偶极跃迁 ${}^4\text{F}_{2/9} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 约 580nm 的发光为主.

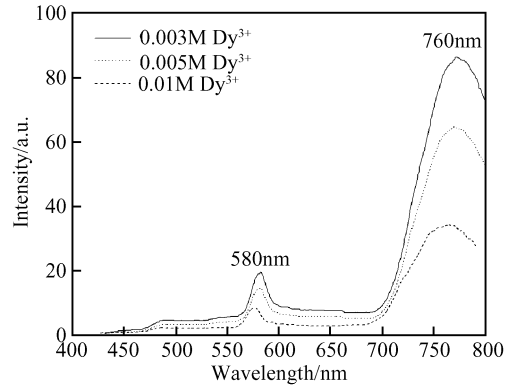


图 7 不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 发射光谱(激发波长为 385nm)

Fig. 7 Emission spectra of $\text{ZnO}:\text{Dy}$ nanopowder with different Dy^{3+} concentrations under 385nm excitation wavelength

图 8 为不同 Dy^{3+} 掺杂浓度下 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 的发射光谱, 激发波长为 Dy^{3+} 4f \rightarrow 4f 激发 (454nm). 光谱中只有 Dy^{3+} 的 4f 态间发射, 而缺陷 A, B 不发光. 这表明 Dy^{3+} 吸收到的能量并不容易传递到 Dy^{3+} 在 ZnO 中产生的缺陷态 A 和 B 的发光. 随着 Dy^{3+} 浓度从 0.005M 增加到 0.01M 时, 来自 ${}^4\text{F}_{2/9} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ 的电偶极跃迁约 580nm 的谱线发射增强.

图 9 为 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 中的发光示意图. 图 9 的左边是以波数为单位的 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 在 310nm 激发下的发光谱 (见图 4) 和图 5 中的激发光谱. ZnO 和 Dy^{3+} 4f \rightarrow 4f 跃迁的能级图分别示于图 9 的中间和右边. 根据以上的光谱分析, $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 的发光分为两组: 一组是 Dy 缺陷 A, B 在 ZnO 基质中的宽带发射; 另一组是分立中心 Dy^{3+} 的 4f \rightarrow 4f 跃迁的特

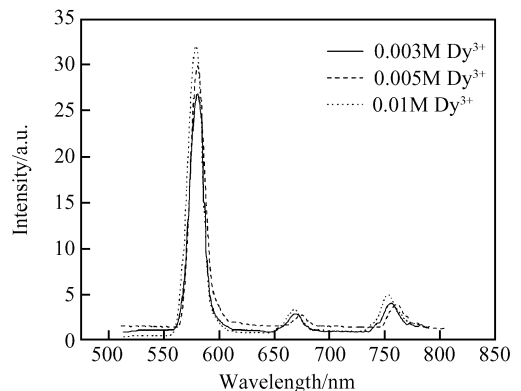


图 8 不同 Dy^{3+} 掺杂浓度的 $\text{ZnO}:\text{Dy}^{3+}$ 发射光谱(激发波长为 454nm)

Fig. 8 Emission spectra of $\text{ZnO}:\text{Dy}$ nanopowder with different Dy^{3+} concentrations under 454nm excitation wavelength

- [13] Xu P S, Sun Y M, Shi C S, et al. Electronic structure of ZnO and its defects. *Science in China A*, 2001, 44: 1174
- [14] Zhang S B, Wei S H, Zunger A. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys Rev B*, 2001, 63: 075205
- [15] Chen Y, Bagnall D M, Zhu Z, et al. Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy. *J Cryst Growth*, 1997, 181: 165
- [16] Yu M, Lin J, Wang Z, et al. Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline $YVO_4: A$ ($A = Eu^{3+}, Dy^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}$) phosphor films via sol-gel soft lithography. *Chem Mater*, 2002, 14(5): 2224

Synthesis and Photoluminescence Properties of Dy-Doped ZnO Nanocrystals*

Zhang Linli^{1,†} and Guo Changxin²

(1 *Department of Physics, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China*)

(2 *Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

Abstract: ZnO:Dy³⁺ nanocrystals have been synthesized by solid state reaction. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), and selected area electronic diffraction (SAED) demonstrate that the nanocrystals can be indexed as hexagonal wurtzite polycrystalline. The photoluminescence spectra (PL) and photoluminescence excitation spectra (PLE) of the nanocrystals were measured at room temperature. The grain size of the nanocrystals is about 50nm as calculated using the Debye-Scherrer formula. We have found that in the PL of ZnO:Dy³⁺ nanocrystals, besides sharp lines from the 4f→4f transition of Dy³⁺, two broad bands appear from the Dy defects A and B in ZnO, with peaks at 600 and 760nm and full widths at half maximum (FWHM) of about 200 and 100nm, respectively. Under the exciton excitation (385nm), the intensity of the peak at 760nm is far stronger than that of the peak at 600nm. The relative intensity of each peak in the emission spectrum depends on the excitation wavelength and the concentration of the Dy³⁺. Under the excited state of Dy³⁺ (454nm), the emission of broad bands with peaks at 600 and 760nm is lost. Only the 4f→4f transitions of Dy³⁺ remain.

Key words: ZnO:Dy; photoluminescence; solid state reaction

PACC: 7280E; 7630K; 7855E

Article ID: 0253-4177(2007)06-0887-06

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 19874057) and the Natural Science Foundation of Anhui Province (No. 01044904)

† Corresponding author. Email: shengzhxzhll@126.com

Received 8 December 2006, revised manuscript received 21 January 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics