

ZnO : Tb 纳米晶的制备、结构与发光性质*

刘舒曼¹ 刘峰奇¹ 郭海清² 张志华² 王占国¹

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料开放实验室, 北京 100083)

(2 北京大学化学与分子工程学院 稀土材料与应用国家重点实验室, 北京 100871)

摘要: 采用乙醇溶液中水解醋酸盐的方法合成了一种稀土掺杂的半导体纳米材料——掺铽的 ZnO 纳米晶, 并对其结构与发光性质进行了研究, 结果表明掺铽的 ZnO 纳米晶为六方纤锌矿结构, 纳米颗粒表面有醋酸根络合物使颗粒之间互相分散, ZnO 纳米基质与发光中心之间存在能量传递, 引起稀土铽的特征发光.

关键词: 纳米晶; 稀土; 光致发光

PACC: 8120E; 8200; 7855

中图分类号: TN 304. 05

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)04-0418-05

1 引言

宽带隙半导体纳米材料由于量子限制效应所表现出的独特的光学性质正日益受到广泛的关注^[1,2]. 最近一些学者研究了掺锰的 ZnS 和 CdS 纳米晶, 发现许多与传统掺锰发光材料所不同的性质, 例如: 掺入纳米晶的锰离子的发光不需要共激活剂, 其发光寿命、强度均有所改变^[3-6]. 相对于锰来说, 稀土离子具有特殊的 4f-4f 跃迁性质, 因而更广泛地应用于荧光材料或激光材料. 如果将稀土离子有效地掺入纳米半导体中, 可以同时利用稀土离子的 4f-4f 跃迁和纳米半导体的限制效应这两大优势对材料的光学性质进行调制, 形成新一代纳米发光材料. 然而, 稀土掺杂的纳米半导体团簇的一个致命弱点是难以实现有效的掺杂. 文献[7]用高温烧结的方法制备了稀土掺杂的 ZnO 陶瓷, 结果表明稀土只存在于晶界. ZnO 本身也有许多独特的性质, 例如光敏性、压敏性等^[8], 可作为压敏电阻等元器件. 最近又有不少文献报道了 ZnO 薄膜的蓝色激发输出, 因此低维 ZnO 材料是一种很有潜力的发光材料. 本文采用一种新的方法实现了 Tb³⁺ 离子在 ZnO 纳米晶中的有效掺杂, 并对其特有的发光性能进行了报道.

2 实验

ZnO : Tb 纳米晶是通过在乙醇溶液中水解 Zn-O-Tb 前驱体得到的. 具体方法如下: 1. 10g 二水醋酸锌和 0.08g 醋酸铽置于容器中回流 3h, 得到 Zn-O-Tb 前驱体. 文献[9]中也报道了类似的前驱体. 将 0.29g LiOH · H₂O 粉末加入上述乙醇溶液中, 在 0℃ 的冰水浴中超声震荡 10min, 得到透明的 ZnO : Tb 纳米颗粒的乙醇溶胶. 在该溶胶中加入正己烷得到纳米颗粒的沉淀, 将沉淀重新分散于乙醇中, 再沉淀, 重复两次, 以除去未反应的离子, 最后得到的沉淀在室温下干燥得到样品 1, 样品 1 中分出一部分在 200℃ 热处理 30min 得到样品 2. 我们用这两个样品来比较热处理过程对其结构与发光性质的影响.

样品的晶体结构用 Rigaku Dmax-2400 型 X 射线粉末衍射 (XRD) 仪测得, 用 Cu-K α 作辐射源. 样品中有机物的结构用 Brucker Vector22 型红外光谱 (FT-IR) 仪测得, 红外光源来自 SiC. 发射光谱 (PL) 及激发光谱 (PLE) 用 F4500 Hitachi 光致发光谱仪测量, 激发源为 150W 的 Xe 灯. 所有测试均在室温下进行.

* 国家自然科学基金资助项目 (批准号: 69890230).

刘舒曼 女, 博士研究生, 主要从事半导体纳米晶的制备及其光学性质研究.

2000-03-09 收到, 2000-04-17 定稿

3 结果与讨论

3.1 结构分析

图 1 所示为样品 1 和样品 2 的 XRD 粉末衍射图. 从图中可以看出样品 2 的衍射峰比样品 1 的衍射峰要窄, 这是因为 200℃ 热处理使纳米颗粒的尺寸增大. 两个样品衍射图的 d 值及峰的相对强度与标准 JCPDS 卡一致, 由此可知两个样品的结构为六方纤锌矿型. 此外, 衍射图谱只有 ZnO 的晶相, 基本没有其它的相, 即没有铽的化合物所对应的衍射峰, 这与文献[10]关于 ZnO:Eu 荧光粉的 XRD 结果不一样, 所以在我们的样品中 Tb^{3+} 离子的占据 ZnO 的 Zn 位或间隙位. 根据 Scherrer 公式^[11]可以求得样品 1 的平均尺寸为 4.6nm, 高分辨电镜像得到的晶粒平均尺寸为 5 ± 0.8 nm, 两者结果基本吻合. 样品 2 的平均尺寸为 6.8nm, 该样品无法很好地分散于乙醇溶液, 在高分辨电镜下看不到分散的颗粒像.

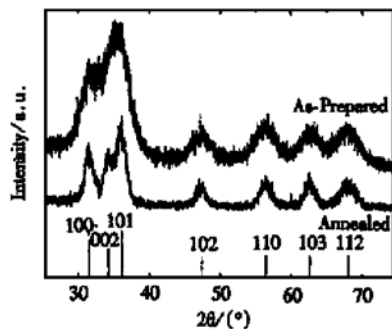


图 1 样品 1 和样品 2 的 X 射线粉末衍射图谱 底部短竖线对应纤锌矿型的 ZnO 的标准衍射峰位

FIG. 1 XRD Patterns of Sample 1 (Upper) and Sample 2 (Lower) The bars at bottom show the standard XRD peaks for wurtzite crystalline ZnO powders.

样品 1 可以很好地分散于乙醇中, 这是因为醋酸根与纳米颗粒表面的 Zn 络合, 有效的阻止了颗粒的团聚与长大, 本文以 FTIR 光谱证明醋酸络合物的存在. 如图 2 所示, 样品 1 的 FTIR 谱由 4 个较强的吸收谱组成, 位于 450cm^{-1} 的吸收带来自 Zn-O 的伸缩振动^[12], 位于 1575 和 1419cm^{-1} 的吸收分别带来自醋酸根中 C=O 的不对称和对称伸缩^[13], 分别记为 ν_a 和 ν_s ; 与醋酸锌的标准红外吸收谱中的 ν_a ($= 1545\text{cm}^{-1}$) 和 ν_s ($= 1450\text{cm}^{-1}$) 相比有移动, 可以

想象, 醋酸根在纳米颗粒表面与具有悬挂键的 Zn 的配位情况不同于原料醋酸锌盐中的键合情况, 另外从 XRD 的结果可知样品中主要是 ZnO 相, 没有检测出醋酸锌原料, 因此图 2 中的 C=O 的不对称和对称伸缩吸收带起源于纳米颗粒表面的络合物, 不是来自未反应的原料醋酸锌. 位于 3424cm^{-1} 吸收带来自 OH 根. 样品 2 的 FTIR 谱表明经过 200℃ 的热处理, 颗粒表面仍然有醋酸根的络合物存在, 但是其吸收强度明显减少, 说明热处理过程中损失了部分醋酸络合物, 因此发生严重的团聚, 这就是样品 2 无法重新分散于乙醇中的原因.

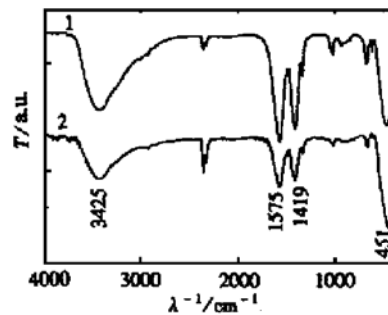


图 2 样品 1 和样品 2 的 FTIR 谱

FIG. 2 FTIR Spectra of Sample 1 (Upper) and Sample 2 (Lower)

3.2 发光性质

图 3(a) 和 3(b) 是样品 1 的 PL 谱和 PLE 激发谱. 为了研究掺杂对 ZnO 纳米晶发光性质的影响, 图 3(c) 中给出了未掺杂的 ZnO 纳米晶的 PL 谱及 PLE 谱, 图 3 中的发光强度坐标是一致的. 图 3(c) 的 PL 谱表现为一个从 400nm 到 700nm 的宽发光带, 由局域在纳米颗粒表面各种缺陷态上的电子-空穴对的复合所产生的, 与颗粒表面的大量氧空位有关^[14,15]. PLE 谱在 345nm 附近有一吸收峰, 对应 ZnO 纳米晶的带边吸收跃迁, 对应的带隙为 3.6eV, 比 ZnO 体材料的禁带 (3.4eV)^[16] 宽, 这是量子限制效应的结果. 根据有效质量模型, 3.6eV 的带隙对应 5nm 的颗粒尺寸. 图 3(a) 的 ZnO:Tb 样品的 PL 谱在宽发射带的背景上出现了位于 544nm 和 490nm 的很窄的发射带, 并且样品总的发光积分强度增加. 位于 544nm 和 490nm 的发射峰与铽离子的特征发射相符, 起源于掺杂在 ZnO 纳米晶中的铽中心. 从样品 1 的 PLE 谱可以阐明 Tb^{3+} 离子特征发射的起源, 如图 3(b) 所示, 该 PLE 谱是检测

544nm 的波长时从 250nm 到 450nm 扫描激发波长得到的. 激发谱表征用各个激发波长激发样品的效率, 图 3(b) 的 PLE 谱在 345nm 有一极大值, 与图 3(c) 中未掺杂样品的 PLE 谱一致, 代表 ZnO 纳米基质的带边吸收, 另外在 369nm 和 377nm 处有两个小峰. 激发谱中的两个小峰与 Tb^{3+} 离子的 4f 能级之间的吸收相符^[17], 代表 4f 能级之间的吸收对

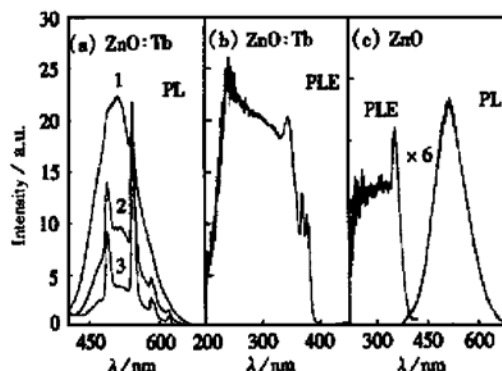


图 3 (a) 样品 1 的 PL 谱, 激发波长从上到下分别为 345nm、360nm、369nm; (b) 该样品的 PLE 谱, 所用的检测波长为 544nm; (c) 未掺杂的 ZnO 纳米晶的 PL 及 PLE 谱, 强度放大 6 倍

FIG. 3 (a) PL Spectra of Sample 1 with Excitation Wavelengths of 1) 345nm, 2) 360nm, 3) 369nm; (b) PLE Spectra of Same Sample Detected at 544nm; (c) PL and PLE Spectra for Undoped ZnO Nanocrystals

Tb^{3+} 离子特征发射的贡献. 从激发谱容易看出, 带边吸收引起的 Tb^{3+} 离子特征发射强度最大, 说明 Tb^{3+} 离子的发射主要来自受激发 ZnO 纳米基质与 Tb^{3+} 中心之间的能量传递. 另一方面, Tb^{3+} 离子 4f 壳层间的吸收对 Tb^{3+} 特征发射的贡献则较小, 这种差别由 ZnO 带边吸收及 Tb^{3+} 离子 4f 壳层内吸收的不同本质造成的. 因为自由稀土离子 4f 态之间的电偶极跃迁是宇称禁止的, 当稀土离子掺入固体中, 由于对称性的变化使电偶极跃迁成为部分允许, 但强度较弱^[17]; 而 ZnO 是直接带隙的半导体材料, 带边吸收跃迁几率很大. 所以在 Tb^{3+} 离子上复合的载流子大部分来自 ZnO 纳米基质, 一小部分是 Tb^{3+} 中心 4f-4f 跃迁所产生的.

为了更清楚的说明纳米颗粒内部的发光机制, 我们提出了图 4 所示的发光机理示意图. 样品受激发时, 大量的载流子(电子)从 ZnO 纳米基质的价带顶跃迁到导带底, 如过程 1 所示; 然后这些载流子被

纳米颗粒的表面态所俘获, 如过程 2 所示; 表面态上的载流子跃迁回价带顶产生图 3 中宽的发射带, 如过程 4 所示; ZnO 纳米基质上的载流子还将能量传递给 Tb^{3+} 中心(过程 3), 产生位于 490nm 和 544nm 的特征发射, 如过程 5 和 6 所示. 因为纳米颗粒表面态的能量 Tb^{3+} 离子的 5D_3 及 5D_4 发射能级十分接近^[17], 所以表面态造成的发射谱与 Tb^{3+} 离子的特征发射重叠. 此外, 图 4 中的过程 8 表示 Tb^{3+} 离子 4f-4f 吸收, 对应图 4 激发谱中的两个小峰, 激发的载流子弛豫到 5D_3 和 5D_4 能级, 从这两个能级跃迁回 Tb^{3+} 的基态, 得到位于 490nm 和 544nm 的特征峰, 该过程对应与图 4 中的发射谱 3 和谱 4. 我们注意到谱 3 和谱 4 中都有一宽的背景, 如前文所述是与表面态有关的发射, 这个现象表明 Tb^{3+} 离子激发态上的极少数载流子弛豫到纳米颗粒的表面缺陷态, 如过程 7 所示, 再从那里辐射复合发光. 但是这条途径得到的发光强度都较弱, 原因已在前面讨论过.

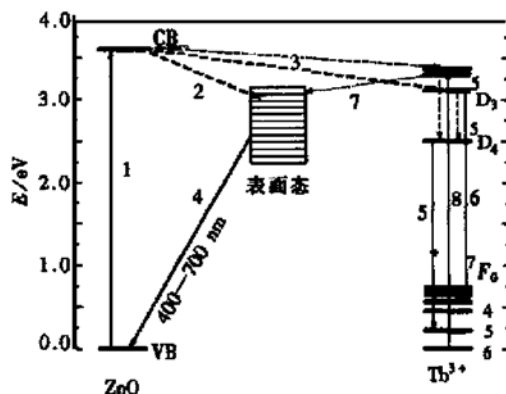


图 4 ZnO : Tb 纳米晶的能级图 图中虚线代表非辐射复合, 实线为辐射复合.

FIG. 4 Energy Scheme for Tb-doped ZnO Nanocrystals The solid lines represent radiative transition and the dashed ones represent non-radiative transition.

下面讨论经过热处理的样品 2 的发光性质, 见图 5. PLE 谱中位于 345nm 的吸收峰消失了, 这是由于热处理是颗粒尺寸分布变大造成的. PL 谱中所有发射带的强度比起样品 1 都减小了很多, 并且无论用哪个波长激发样品 2, 都没有 Tb^{3+} 的光致发光, 这与文献[7]的结果一致, 因此我们认为对样品 2 的热处理令氧空位的数量减少很多, 从而与其相关的宽发射带强度减弱. 另外, XRD 和 FTIR 结果已表明热处理还造成了纳米颗粒表面有机分子的损

失以及颗粒团聚长大,在这个过程中极有可能在团聚的颗粒边界产生大量非辐射复合的缺陷,它们俘获了大多数载流子,而这些缺陷态与 Tb^{3+} 离子之间几乎没有能量上的耦合,所以从样品 2 观察不到 Tb^{3+} 中心的特征发射。

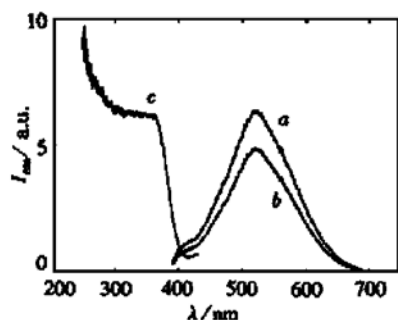


图 5 样品 2 的光致发光谱 激发波长为 345nm(曲线 a), 369nm(曲线 b); 左侧为激发谱(曲线 c), 检测波长为 544nm.

FIG. 5 PL Spectra of Sample 2 with Excitation Wavelengths of 345nm (Curve a) and 369nm (Curve b) and PLE Spectra of Same Sample Detected at 544 nm(Curve c)

4 结论

本文合成了一种新的掺杂的纳米颗粒体系——ZnO:Tb 纳米晶,并对其结构和发光性质进行了研究.实验表明纳米颗粒为纤锌矿结构,颗粒表面存在醋酸根络合物可以保证颗粒之间的分散性.纳米晶的发光表现为 Tb^{3+} 的特征发射与表面态发光的重叠,我们用一个简单的能量模型解释了该纳米材料的发光机理.

参考文献

[1] M. Nirmal and L. Brus, Acc. Chem. Res., 1999, **32**: 407.

- [2] TANG Jiuyao, Y. Kawakami and Sg. Fujita, Chinese Journal of Semiconductors, 2000, **21**: 79(in Chinese) [唐九耀, 川上养一, 藤田茂夫, 半导体学报, 2000, **21**: 79].
- [3] Y. L. Soo, Z. H. Ming, S. W. Huang, Y. H. Kao, R. N. Bhargava and D. Gallagher, Phys. Rev. B, 1994, **50**: 7602.
- [4] A. A. Bol and A. Meijerink, Phys. Rev. B, 1998, **58**: R15997.
- [5] N. Murase, R. Jagannathan, Y. Kanematsu, M. Watanabe, A. Kurita, K. H. Irata, T. Yazawa and T. Kushida, J. Phys. Chem. B, 1999, **103**: 754.
- [6] M. A. Chamarro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J. P. Boilot and R. Cases, J. Crystal Growth, 1996, **159**: 853.
- [7] S. Bachir, C. Sandouly, J. Kossanyi and J. C. Ronfard-Haret, J. Phys. Chem. Solids, 1996, **57**: 1869.
- [8] LI Jianguang, YE Zhizhen, ZHAO Binghui and YUAN Jun, Chinese Journal of Semiconductors, 1996, **17**: 877 (in Chinese)[李剑光, 叶志镇, 赵炳辉, 袁骏, 半导体学报, 1996, **17**: 877].
- [9] T. Schmidt, G. Muller, L. Spanhel, K. Kerkel and A. Forchel, Chem. Mater., 1998, **10**: 65.
- [10] Y. K. Park, J. I. Han, M. G. Kwak, H. Yang, S. H. Ju and W. S. Cho, Appl. Phys. Lett., 1998, **72**: 668.
- [11] M. G. Bawendi, A. R. Kortan, M. L. Steigerwald and L. E. Brus, J. Chem. Phys., 1989, **91**: 7282.
- [12] A. E. Jimenez-Gonzalez, J. A. Soto Urueta and R. Suarez-Parra, J. Crystal Growth, 1998, **192**: 430.
- [13] 中本雄一著, 黄德如, 汪仁庆译, 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 北京: 化学工业出版社, 1986, 203.
- [14] C. M. Mo, Y. H. Li, Y. S. Liu, Y. Zhang and L. D. Zhang, J. Appl. Phys., 1998, **83**: 4389.
- [15] E. M. Wong and P. C. Searson, Appl. Phys. Lett., 1999, **74**: 2939.
- [16] H. Yoshikawa and S. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., 1997, **36** (Pt. 1): 6237.
- [17] R. Boyn, Phys. Status. Solidi B, 1988, **148**: 11.

Investigation on Structure and Luminescence of ZnO : Tb Nanocrystals^{*}

LIU Shu-man¹, LIU Feng-qi¹, GUO Hai-qing², ZHANG Zhi-hua² and WANG Zhan-guo¹

(1 Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and
Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Tb³⁺-doped zinc oxide nanocrystals are successfully prepared by hydrolyzing acetate in ethanol. Incorporation of Tb³⁺ in ZnO nanocrystals has been proved by XRD, FTIR, PL and PLE measurements. The presence of acetate complexes to zinc atoms on particle surfaces has been testified by FTIR results. Emission from both Tb³⁺ ions and surface states in ZnO matrix, as well as their correlation are observed. The cooperation luminescence mechanism suggests that there exists energy transfer between ZnO nanoparticle hosts and the doped Tb³⁺ centers.

Key words: nanocrystals; rare earth; photoluminescence

PACC: 8120E; 8200; 7855

Article ID: 0253-4177(2001)04-0418-05

^{*} Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69890230.

LIU Shu-man female, Ph. D candidate in the Institute of Semiconductors, whose research is on the syntheses and optical properties of semiconductor nanocrystals. Electronic mail: liushm @ red.semi.ac.cn

Received 9 March 2000, revised manuscript received 17 April 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics