

# ZnO:Tb 纳米晶的协同发光现象\*

刘舒曼<sup>1)†</sup> 刘峰奇<sup>1)</sup> 张志华<sup>2)</sup> 郭海清<sup>2)</sup> 王占国<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院半导体研究所半导体材料科学实验室,北京 100083)

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

(2000 年 4 月 12 日收到,2000 年 5 月 24 日收到修改稿)

用光致发光的方法研究了掺铽的 ZnO 纳米晶这种新型掺杂纳米晶体系,观察到了其中的协同发光现象,指出 ZnO 纳米基质与掺入其中的铽中心之间存在有效的能量传递.该能量传递对稀土铽离子的特征发光起决定性的作用.

关键词:光致发光,掺杂,纳米晶

PACC:7855,7865K

## 1 引 言

II-VI 族半导体纳米晶的研究正日益受到人们的重视<sup>[1]</sup>,其中过渡金属离子掺杂的 ZnS 及 CdS 半导体纳米晶作为一类特殊的体系近几年引起了一些学者极大的兴趣,原因在于这类掺杂半导体纳米晶表现出不同于掺杂的体材料半导体的性质,如掺杂中心发光不需要其他杂质中心作为共激活剂,其发光强度或寿命有所改变等等<sup>[2-5]</sup>.众所周知,稀土元素内部的 4f-4f 跃迁表现出特征发光谱,是一种很好的掺杂中心<sup>[6]</sup>,我们考虑如果将稀土离子掺入半导体纳米晶中,同时利用稀土离子特殊的 4f-4f 跃迁与纳米晶的量子限制效应这两大特征对材料的光学性质进行调制,应该能够获得新型的纳米发光材料.然而稀土离子由于电荷和半径与 II 族阳离子不太匹配,所以较难有效地掺入纳米半导体中.文献<sup>[7]</sup>报道了用高温烧结的方法制备稀土掺杂的 ZnO 陶瓷中,稀土只存在于晶界,并且没有观察到稀土离子的特征光致发光.本文采用醋酸盐水解法,将稀土铽离子有效地掺入 ZnO 纳米晶中,对其特殊的光致发光性质进行报道,着重阐明纳米基质与铽中心之间的能量传递过程.

## 2 实 验

ZnO:Tb 纳米颗粒的溶胶用 LiOH 与醋酸锌和醋酸铽的混合乙醇溶液反应得到,向溶胶中加入庚烷或己烷可得到纳米颗粒的沉淀,该沉淀重新分散于乙醇,再沉淀,反复几次以除去未反应的原料,最后得到沉淀在室温下干燥的发光测量用的样品.光致发光谱及激发谱用 Hitachi F-4500 型光谱仪测得,用 150W 氙灯作激发源,测量在室温下进行.

## 3 结果与讨论

图 1 为 4 个 ZnO:Tb 样品的光致发光谱.4 个样品中铽的含量分别为 0.6,1.3,1.8,3at%,铽和锌的相对含量用电感耦合等离子-原子发射谱(ICP-AES)测得.4 个样品的发射谱都有铽离子的  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j (j=3,4)$  特征发射,与文献<sup>[8]</sup>中稀土离子的 4f 能级相符,并且都重叠在一个宽的背景上.宽的发射谱中心位于 514nm,在有关未掺杂 ZnO 纳米晶的文献中都有报道<sup>[9,10]</sup>,并认为是由于纳米颗粒表面氧空位上的载流子复合引起的.这 4 个发光谱中铽的特征发射与表面态相关的发射重叠,如果按文献<sup>[7]</sup>那样假设铽离子的基态位于半导体基质的价带处,

\*国家自然科学基金(批准号 69890230)资助的课题.

†E-mail: Liushm@red.semi.ac.cn

则图 1 的发光谱说明铽离子的最低激发态, 即 $^5D_1$ 能级与纳米颗粒表面的氧空位的能量位置几乎重合, 因此这 4 个样品在紫外灯的照射下均为绿色, 只是强度有所不同. 从 4 条发光谱还可以看出, 铽离子的特征发光峰随铽浓度的增加而增强, 同时来自表面态的宽的发射带强度在减弱. 我们将各个发光谱中铽的窄发射峰与宽的发射带分离, 并分别对其求积分强度, 得到的结果示于图 2. 从图 2 可以明显看出铽的发光积分强度与表面态发光积分强度的变化趋势, 因为在积分强度的计算中, 这 4 个样品总的发光积分强度基本不变, 所以我们认为铽中心与表面态在发光行为上存在竞争, 随铽浓度的增加, 纳米基质的激发能更倾向于传递给铽中心.

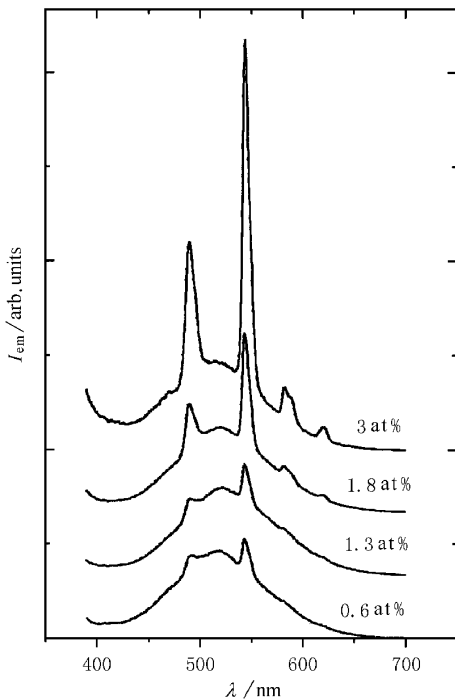


图 1 铽浓度分别为 0.6, 1.3, 1.8, 3at% 时 ZnO:Tb 纳米晶的光致发光谱

图 3 为上述 4 个样品的光致激发谱, 所用的检测波长是铽的一个特征发射波长 544nm, 这样就能够从激发谱看出铽离子发射的来源. 这 4 个激发谱的共同点是都有位于 345nm 峰和 250nm 附近的吸收带, 分别对应于纳米 ZnO 基质的带边吸收和高能激发态的吸收<sup>[11]</sup>, 带边吸收的位置比 ZnO 体材料的吸收边要蓝移, 这是量子限制效应造成的, 根据 3.6eV 的带隙值, 用有效质量模型可估算出颗粒尺寸为 5nm. 对于所有的样品, 其激发谱说明, 当激发能量等于纳米基质的带边吸收或高能激发态吸收所

需要的能量时, 铽离子的特征发射强度最高, 亦即激发纳米基质对铽中心的发光最有效. 这进一步说明纳米基质与掺杂的铽中心之间存在有效的能量传递. 另外, 铽离子浓度较高时(1.8 和 3at%), 激发谱在吸收边的低能侧出现两个小的吸收峰, 峰位与铽离子的特征吸收相符, 这两个吸收峰的出现说明铽离子浓度较高时, 其内部 4f 能级之间的跃迁对铽的特征发光也有一部分贡献, 但比起激发纳米基质再将激发能传递给铽中心这条途径的贡献则要小很多.

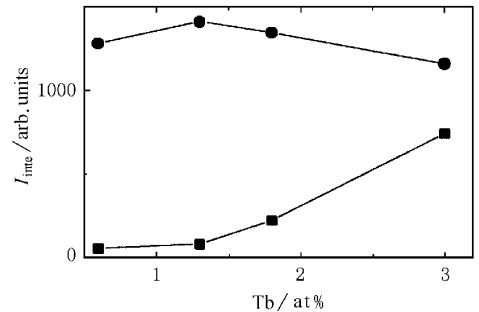


图 2 铽中心的特征发射峰的积分强度(■)与颗粒表面态引起的宽发射带的积分强度(●)随铽离子浓度的变化趋势

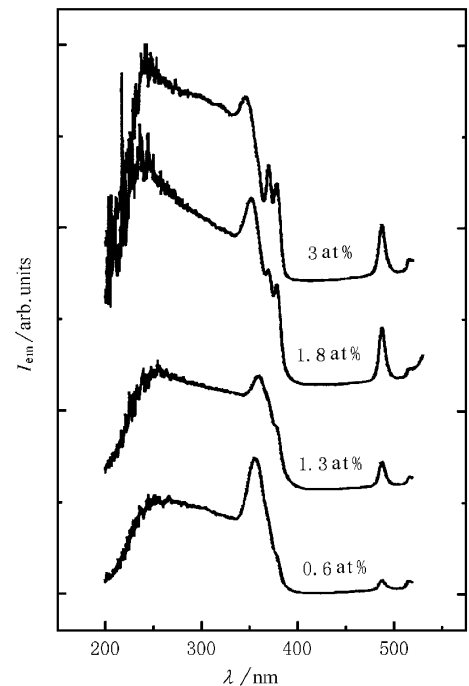


图 3 ZnO:Tb 样品的光致激发谱 所用样品与发光谱测量时完全一致

## 4 结 论

综上所述,在 ZnO :Tb 纳米晶中存在纳米基质的激发能向掺杂的铽中心的有效传递,这种能量传递表现在:1)随铽浓度的增加,纳米颗粒表面态的宽发射带积分强度与铽离子的窄发射峰的积分强度的不同变化趋势;2)所有样品的激发谱都说明 ZnO 纳米基质的吸收对铽离子中心的特征发光最有效。

- [1] e. g. H. B. Huang, L. Xu, H. M. Chen, X. F. Huang, K. J. Chen, D. Feng, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **8** (1999) 40.  
 [2] Y. L. Soo, Z. H. Ming, S. W. Huang, Y. H. Kao, R. N. Bhargava, D. Gallagher, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 7602.  
 [3] A. A. Bol, A. Meijerink, *Phys. Rev.*, **B58**(1998), R15997.

- [4] N. Murase, R. Jagannathan, Y. Kanematsu, M. Watanabe, A. Kurita, K. H. Irata, T. Yazawa, T. Kushida, *J. Phys. Chem.*, **B103**(1999), 754.  
 [5] M. A. Chamorro, V. Voliotis, R. Grousson, P. Lavallard, T. Gacoin, G. Counio, J. P. Boilot, R. Cases, *J. Cryst. Growth*, **159**(1996), 853.  
 [6] Y. T. Yang, Q. D. Su, G. W. Zhao, *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, **8**(1999), S246.  
 [7] S. Bachir, C. Sandouly, J. Kossanyi, J. C. Ronfard-Haret, *J. Phys. Chem. Solids*, **57**(1996), 1869.  
 [8] R. Boyn, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **148**(1988), 11.  
 [9] E. M. Wong, P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999), 2939.  
 [10] C. M. Mo, Y. H. Li, Y. S. Liu, Y. Zhang, L. D. Zhang, *J. Appl. Phys.*, **83**(1998), 4389.  
 [11] S. A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.*, **84**(1998), 2287.

## PHOTOLUMINESCENCE OF ZnO :Tb NANOPARTICLES\*

LIU SHU-MAN<sup>1)†</sup> LIU FENG-QI<sup>1)</sup> ZHANG ZHI-HUA<sup>2)</sup> GUO HAI-QING<sup>2)</sup> WANG ZHAN-GUO<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> *Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*

<sup>2)</sup> *State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 12 April 2000; revised manuscript received 24 May 2000)

### ABSTRACT

Terbium-doped zinc oxide nanoparticles have been prepared by hydrolyzing zinc acetate and terbium acetate. Nanoparticle-matrix-facilitated photoluminescence which is related to Tb<sup>3+</sup> ions has been observed for ZnO :Tb nanoparticles. The dependence of emission intensity on doping concentration of Tb<sup>3+</sup> ions has been investigated. An energy transfer from excited states of ZnO hosts to dopants is disclosed by the fact that the emission intensity of Tb<sup>3+</sup> centers increases with increasing Tb content at the expense of emission from defect states in ZnO matrix.

**Keywords** : photoluminescence, doping, nanocrystals

**PACC** : 7855, 7865K

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69890230).

†E-mail: liushm@red.semi.ac.cn