

ZnO : Tb³⁺ 纳米晶的制备及发光性质研究*

宋国利^{1,2} 梁红¹

(1 哈尔滨学院 物理系, 哈尔滨 150086)

(2 哈尔滨学院材料工程研究所, 哈尔滨 150086)

摘要 利用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备了不同浓度的 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶, 测量了样品的光致发光谱(PL)和激发谱(PLE). 在 ZnO 宽的可见发射背景上, 观察到样品在 485 nm、544 nm、584 nm 和 620 nm 附近出现了稀土 Tb³⁺ 的特征发射. 给出了 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶光致发光的峰值强度随掺 Tb³⁺ 浓度的变化关系, 分析了稀土 Tb³⁺ 的激发态⁵D₄→⁷F₆、⁵D₄→⁷F₅ 和⁵D₄→⁷F₄ 的发射机制, 证实了稀土 Tb³⁺ 的特征发射来源于稀土离子内部 4f 电子的 f-f 跃迁和 ZnO 基质与稀土 Tb³⁺ 离子之间能量传递.

关键词 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶; 溶胶-凝胶法; 光致发光

中图分类号 O484 **文献标识码** A

0 引言

ZnO 是一种优良的直接宽带隙半导体发光材料($E_g = 3.4 \text{ eV}$), 具有优异的物理化学性质. 人们注意到, 利用三价稀土离子的 4f-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 的研究已引起了人们较大兴趣, 开展了对 ZnO : Tm³⁺、ZnO : Tb³⁺、ZnO : Er³⁺、ZnO : Eu³⁺ 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, 获得了一些有益的结果^[1~8].

近年来, 采用化学手段, 特别是利用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备稀土离子掺杂纳米晶发光材料已成功地获得了优质样品^[3,6,8,9]. 本文利用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备了不同浓度的 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶, 测量了样品的光致发光谱(Photoluminescence spectrum, PL)和激发谱(Photoluminescence excitation spectrum, PLE), 分析了稀土 Tb³⁺ 与纳米 ZnO 基质之间的能量传递和不同掺杂浓度对其发光强度的影响.

1 实验和测量

室温下, 利用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备了不同浓度的 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶, 样品制备的试剂均为分析纯. 首先, 配制不同浓度的 Zn(CH₃COO)₂ 和 Tb(CH₃COO)₃ 的乙醇溶液, 将其置于带有冷凝和回流装置的圆底烧瓶中, 回流 3h, 回流过程控制在

80℃附近, 获得 Zn-O-Tb 前驱物, 然后冷却至 0℃. 再将 LiOH · H₂O 乙醇溶液加入 Zn-O-Tb 前驱物中, 在 0℃下, 超声振荡 15 min, 得到 ZnO : Tb³⁺ 透明溶胶. 室温下密封陈化 24h 后, 利用正乙烷分离, 沉淀物重新分散于无水乙醇中, 二次沉淀后, 洗涤. 室温下干燥, 获得干凝胶, 再将干凝胶研磨成粉, 空气气氛下 400℃烧结 2h, 得到 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶.

在标号为 A、B、C、D 的样品 ZnO : Tb³⁺ 中, Tb³⁺ 离子的浓度分别为 0.1at%、1at%、2at%、4at%.

样品的光谱测量均在室温下进行, 光致发射谱(PL)和激发谱(PLE)在 Hitachi-F-4500 型荧光分光光度计上获得, 激发光来自于 150 W 的 Xe 灯.

2 结果和讨论

图 1 为不同浓度 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶的光致发射谱(PL), 激发波长为 368 nm, 该激发能在 ZnO 纳米基质的吸收带上. 在 ZnO 宽的可见发射背景上, 观察到样品在 485 nm、544 nm、584 nm 和 620 nm 附近出现了稀土 Tb³⁺ 的特征发射; 样品 A 的 485 nm 和 620 nm 特征发射明显微弱.

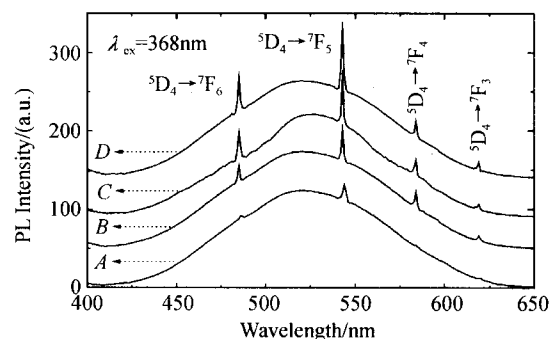


图 1 ZnO : Tb³⁺ 纳米晶的光致发射谱($\lambda_{ex} = 368 \text{ nm}$)
Fig. 1 Photoluminescence spectra of nanocrystalline ZnO : Tb³⁺ ($\lambda_{ex} = 368 \text{ nm}$)

*黑龙江省教育厅科学技术研究项目(10543072, 10553023)和哈尔滨市科学研究基金项目(2004AFXXJ005)资助
Tel: 0451-86655834 Email: S. gl@263.net
收稿日期: 2006-03-02

样品中 ZnO 纳米晶宽的可见发射的中心波长在 520 nm 附近,关于纳米 ZnO 可见发射机制的探讨已有诸多报道^[10~18]. 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,ZnO 纳米晶的可见发射的激发能来源于基质的带边吸收.

稀土 Tb 原子的电子构型为 $4f^9 6s^2$, Tb^{3+} 为 $4f^9$,其基态光谱项为 7F_J ($J=0,1,2,3,4,5,6$). 由于稀土离子中 4f 电子的 f-f 电偶极跃迁是宇称禁忌的,将稀土离子掺杂到纳米晶中,由于 4f 组态与宇称相反的组态发生混合或对称性偏离反演中心,可以使部分 4f 电子的 f-f 跃迁成为允许. 按照稀土 Tb^{3+} 的能级结构,样品 PL 谱的特征发射分别为稀土 Tb^{3+} 的激发态 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (485 nm)、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm)、 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (584 nm) 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (620 nm) 的跃迁.

图 2 给出了样品的激发谱 (PLE),扫描范围为 300 nm~500 nm,其监测波长为 544 nm,这是稀土 Tb^{3+} 4f 电子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁. 通过 PLE 谱,可以探究 Tb^{3+} 离子特征发射的起源.

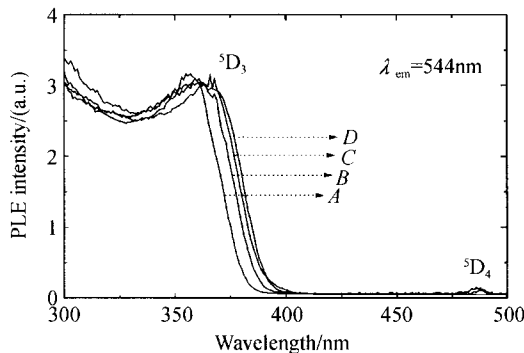


图 2 ZnO : Tb^{3+} 纳米晶的激发谱 ($\lambda_{em} = 544$ nm)
Fig. 2 PLE spectra of nanocrystalline ZnO : Tb^{3+} ($\lambda_{em} = 544$ nm)

在 PLE 谱中,在 360 nm 附近出现了相对较宽的强吸收峰;样品 B、C、D 在 368 nm 附近有尖峰出现. 可以指认,360 nm 附近强的吸收峰来自于 ZnO 基质的带边吸收. 由于 ZnO 的直接宽带隙为 3.40 eV,在 365 nm 附近的带边吸收几率很大,吸收峰较强. 叠加在 ZnO 基质吸收带上的 368 nm 附近的小的尖峰对应于 Tb^{3+} 的 4f 电子的 5D_3 激发态吸收,在 480 nm 附近较弱的小尖峰应是 Tb^{3+} 的 5D_4 能级吸收.

从样品的 PLE 谱可以看出,稀土 Tb^{3+} 离子的 5D_3 激发态对于 Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (544 nm) 的特征发射的激发效率与 ZnO 基质带边吸收的激发效率相当.

稀土 Tb^{3+} 通过 5D_3 或 5D_4 激发态吸收,形成 5D_3 或 5D_4 布局. 处于激发态 5D_3 能级上的 Tb^{3+} 进行无辐射跃迁,将激发能传递给 Tb^{3+} 的 5D_4 能级. Tb^{3+}

离子从 5D_4 能级向基态 7F_J ($J=3,4,5,6$) 跃迁,辐射出 Tb^{3+} 的 485 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$)、544 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$)、584 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) 和 620 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) 特征发射.

通过分析图 1 给出的光致发射谱 (PL) 和图 2 给出的光致激发谱 (PLE),可以证实稀土 Tb^{3+} 离子与 ZnO 纳米晶基质之间可能存在能量传递. ZnO 基质导带边略高于稀土 Tb^{3+} 的 5D_3 能级,通过 ZnO 基质强的带边吸收可以向稀土 Tb^{3+} 传递能量,使部分基态的 Tb^{3+} 离子激发到 5D_3 或 5D_4 激发态,以使样品中 Tb^{3+} 离子获得较强的特征发射. 另一方面,从图 1 给出的光致发射谱 (PL) 可以看出,ZnO 基质表面态的可见发射并没有随稀土 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大而减弱. 这一结果似乎与上述 ZnO 基质带边吸收向稀土 Tb^{3+} 的 5D_3 或 5D_4 激发态传递能量矛盾. 事实上,由于稀土 Tb^{3+} 的 5D_3 激发态能级高于 ZnO 纳米晶的表面态能级, 5D_3 激发态上的稀土 Tb^{3+} 可以将该能级吸收的激发能一部分传递给 ZnO 纳米晶的表面态,ZnO 纳米晶与稀土 Tb^{3+} 的能量传递是相互的.

图 3 为 ZnO : Tb^{3+} 纳米晶的光致发光机制示意图,短线型虚线表示激发能的吸收,点状虚线表示无辐射跃迁,实线为辐射复合.

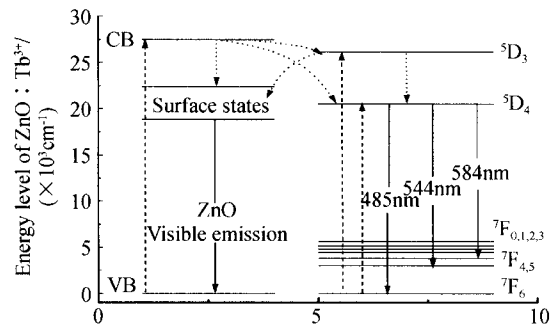


图 3 ZnO : Tb^{3+} 纳米晶的光致发光机制
Fig. 3 Photoluminescence mechanism of nanocrystalline ZnO : Tb^{3+}

图 1 显示,样品随稀土 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大, Tb^{3+} 离子的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁的特征发射峰明显增强, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 的特征发射略有增强, Tb^{3+} 的 $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ 跃迁没有明显变化. 样品 A 的特征发射较弱,这与掺 Tb^{3+} 浓度过低有关. 图 4 为 ZnO : Tb^{3+} 纳米晶中 Tb^{3+} 的光致发光峰值强度与掺杂 Tb^{3+} 离子浓度的变化关系.

随稀土 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大,有更多的稀土 Tb^{3+} 通过 5D_3 或 5D_4 激发态吸收,形成 5D_3 或 5D_4 布局. 处于激发态 5D_3 能级上的 Tb^{3+} 将激发能传递给 5D_4 能级. 激发态 5D_4 上的 Tb^{3+} 离子直接跃迁到基态 7F_J ,增强了 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 和 $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ 特征发射.

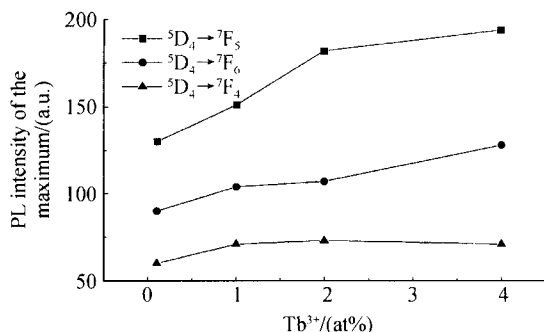


图4 ZnO: Tb³⁺ 纳米晶的光致发光峰值强度随掺 Tb³⁺ 浓度的变化关系

Fig. 4 Photoluminescence intensity of the maximum of nanocrystalline ZnO: Tb³⁺ on doping concentration of Tb³⁺

对于样品 B、C、D, 其⁵D₄ → ⁷F₄ (584 nm) 和⁵D₄ → ⁷F₃ (620 nm) 特征发射强度变化较弱, 说明 368 nm 激发光对于 Tb³⁺ 离子的 544 nm (⁵D₄ → ⁷F₅) 和 485 nm (⁵D₄ → ⁷F₆) 辐射跃迁更有效。

3 结论

利用溶胶-凝胶法 (Sol-Gel) 制备了不同浓度的 ZnO: Tb³⁺ 纳米晶, 分析了稀土 Tb³⁺ 的激发态 ⁵D₄ → ⁷F₆ (485 nm)、⁵D₄ → ⁷F₅ (544 nm) 和 ⁵D₄ → ⁷F₄ (584 nm) 的发射机制, 通过 ZnO 基质可见发射强度和稀土 Tb³⁺ 特征发射强度随掺 Tb³⁺ 浓度的变化关系以及 ZnO 基质带边吸收对稀土 Tb³⁺ 的 ⁵D₄ → ⁷F₅ (544 nm) 的有效激发, 证实了稀土 Tb³⁺ 的特征发射来源于稀土离子内部 4f 电子的 f-f 跃迁和纳米 ZnO 基质与稀土 Tb³⁺ 离子之间存在能量传递。

参考文献

- Zhao X, Komuro S, Isshiki H, *et al.* Fabrication and optical transition dynamics of Er-doped ZnO thin films formed on Si substrates. *Journal of Luminescence*, 2000, **87-89**:1254~1256
- Ronfard J C, Konssany J. Electro- and photoluminescence of the Tm³⁺ ion in Tm³⁺- and Li⁺-doped ZnO ceramics. Influence of the sintering temperature. *Chem Phys*, 1999, **241**:339~342
- 刘舒曼, 刘峰奇, 张志华. ZnO: Tb 纳米晶的协同发光现象. *物理学报*, 2000, **49**(11):2307~2309
Liu S M, Liu F Q, Zhang Z H, *et al.* *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(11):2307~2309
- 张喜田, 高红, 张伟力, 等. ZnO: Er 薄膜的结构和发光特性的研究. *人工晶体学报*, 2001, **30**(4):389~392
Zhang X T, Gao H, Zhang W L, *et al.* *Journal of Synthetic Crystals*, 2001, **30**(4):389~392
- 杨秀健, 施朝淑, 许小亮. 纳米 ZnO 和 ZnO: Eu³⁺ 的表面效应及发光特性. *物理学报*, 2002, **51**(12):2871~2874
Yang X J, Shi C S, Xu X L. *Acta Physica Sinica*, 2002,

- 51**(12):2871~2874
- 李庆福, 黄世华, 刘舒曼, 等. ZnO: Eu³⁺ 纳米晶的制备及其光谱分析. *激光与红外*, 2003, **33**(2):145~147
Li Q F, Huang S H, Liu S M, *et al.* *Laser of Infrared*, 2003, **33**(2):145~147
- 宋国利, 孙凯霞. ZnO: Er³⁺ 纳米晶的制备及发光性质研究. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(10): (已录用)
Song G L, Sun K X. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(10): (to published)
- 宋国利, 孙凯霞, 杨幼桐. ZnO: Eu³⁺ 纳米晶的制备及发光性质研究. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(已录用)
Song G L, Sun K X, Yang Y T. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(to published)
- 刘舒曼, 徐征, 刘峰奇, 等. 稀土掺杂 ZnS 纳米晶中稀土离子与纳米基质之间的能量传递. *中国稀土学报*, 2001, **19**(6):566~569
Liu S M, Xu Z, Liu F Q, *et al.* *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2001, **19**(6):566~569
- Bagnall D M, Chen Y F. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. *Applied Physics Letters*, 1997, **70**:2230~2232
- Addy Van Dijhen, Eric A Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, *et al.* The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation. *PhysChem*, 2000, **B104**:1715~1723
- Vanhensden K, Seager C H, Warren W L, *et al.* Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. *Appl Phys Lett*, 1996, **68**(3):403~405
- 刘益春, 张喜田, 张吉英, 等. 氧化锌可见区发光机制. *发光学报*, 2002, **23**(6):563~566
Liu Y C, Zhang X T, Zhang J Y, *et al.* *Chin J Lumin*, 2002, **23**(6):563~566
- 宋国利, 梁红, 孙凯霞. 纳米晶 ZnO 可见发射机制的研究. *光子学报*, 2004, **33**(4):485~488
Song G L, Liang H, Sun K X. *Acta Photonica Sinica*, 2004, **33**(4):485~488
- 宋国利, 刘慧英, 孙凯霞, 等. 纳米 ZnO 胶体可见发射机制的研究. *发光学报*, 2003, **33**(4):348~352
Song G L, Liu H Y, Sun K X, *et al.* *Chin J Lumin*, 2003, **24**(4):348~352
- 宋国利, 孙凯霞. 纳米 ZnO 薄膜可见发射机制的研究. *光子学报*, 2006, **35**(3):389~393
Song G L, Sun K X. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3):389~393
- 杨晓东, 张景文, 邹玮, 等. 紫外光电材料 ZnO 的反应溅射制备及研究. *光子学报*, 2002, **31**(10):1216~1220
Yang X D, Zhang J W, Zou W, *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(10):1216~1220
- 袁艳红, 侯洵, 白晋涛. 紫外光激发下氧化锌纳米线的发

光特性研究. 光子学报, 2006, 35(3): 373~376

2006, 35(3): 373~376

Yuan Y H, Hou X, Bai J T. *Acta Photonica Sinica*,

Preparation and Photoluminescence Investigation of Terbium-doped Zinc Oxide Nanocrystalline

Song Guoli^{1,2}, Liang Hong¹¹ Department of Physics, Harbin University, Harbin 150086² Research Institute of Material Engineering, Harbin University, Harbin 150086

Received date: 2006-03-02

Abstract Terbium-doped zinc oxide nanocrystalline are successfully prepared by Sol-Gel process. Photoluminescence spectrum (PL) and Photoluminescence spectrum excitation (PLE) of nanocrystalline ZnO : Tb³⁺ with excitation wavelength 368 nm are measured at room temperature. The luminescence process of Tb³⁺-doped zinc oxide nanocrystalline has been investigated by using PL and PLE. Emission of ⁵D₄→⁷F₆ (485 nm), ⁵D₄→⁷F₅ (544 nm), ⁵D₄→⁷F₄ (584 nm) and ⁵D₄→⁷F₃ (620 nm) of Tb³⁺ ions, and weak and wide visible band of ZnO were observed. An energy transfer from excited states of ZnO hosts to doped Tb³⁺ ions centers is disclosed by the fact that Photoluminescence intensity of the maximum of nanocrystalline ZnO : Tb³⁺ on doping concentration of Tb³⁺ ions increases.

Keywords ZnO : Tb³⁺ nanocrystalline; Sol-Gel process; Photoluminescence



Song Guoli professor, was born in February of 1964. Graduated from the Dept of Physics of Harbin Normal University 1986. He is the vice-dean of School of Science & Engineering of Harbin University, and secondly level academic leader. Presently he is engaging in research on the visible emission mechanism of Nanocrystal luminescence material.