

文章编号:1004-4213(2010)01-0025-4

锰掺杂纳米氧化锌的发光特性*

王马华^{1,2},朱光平^{2,3},徐春祥²

(1 淮阴工学院 电子信息工程系,江苏 淮安 223002)

(2 东南大学 先进光子学中心,南京 210096)

(3 淮北煤炭师范学院 物理与电子信息学院,江苏 淮北 235000)

摘 要:应用气相传输法,以铜为催化剂,在硅衬底上制备了锰掺杂氧化锌四足纳米晶须.利用 X 射线与电子衍射谱、扫描电镜和高分辨率透射电镜对样品形貌、结构和成份进行表征与检测.通过 355 nm 与 375 nm 紫外光激发下掺杂与未掺杂样品光致发光谱的对比,结合拉曼散射谱与光致激发谱,对掺杂样品中光致发光机理进行分析.结果表明,样品由沿[0001]方向生长、前端和内部具有纤细刺状结构的中空六方管组成;样品中掺入的 Mn^{2+} 的无辐射复合中心作用,是掺杂样品紫外辐射强度和谱宽变小的主要原因,而氧化锌晶体晶格周期对 Mn^{2+} 中 d-d 电子跃迁过程的影响,则是 375 nm 紫外光激发下掺杂样品中产生 415 nm 辐射峰的主要原因.

关键词:光致发光;锰掺杂;纳米氧化锌晶体;d-d 跃迁;无辐射复合

中图分类号:O472.3;TN383

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103901.0025

0 引言

基于其特别的晶格与能带结构,不同形貌氧化锌纳米结构的制备方法及其在光电子领域应用的研究,得到高度关注,也取得大量成果^[1-4].近年来理论研究表明,通过掺杂过渡金属,可以获得基于 ZnO 的纳米稀磁半导体材料.这种材料既具有氧化锌直接带隙结构与高激子束缚能所决定的优良电光特性,还能具有较高的居里温度,在室温下表现出良好的铁磁性能,是电子自旋器件和量子计算机等研究中重要基础材料^[5-7].

本文利用气相传输法,通过在制备原料中掺入一定比例的 MnO,以期制备出具有稀磁半导体性质的锰掺杂氧化锌纳米结构.对所获得的四足晶须结构样品,经多种方法表征后发现,其锰含量较低,未能表现出较为显著的铁磁性.但是,与相同制备条件同品貌未掺杂样品相比较,两者间的光致发光谱具有明显差异,不仅紫外波段发光强度与谱宽明显变小;同时,在 375 nm 紫外光激发下,从掺杂样品中观测到了发光中心为 415 nm 辐射峰.结合对样品拉曼散射谱和光致激发谱的分析发现,掺杂样品发光谱的变化,与所掺杂 Mn^{2+} 中 d-d 电子传输特性变

化有关.

1 实验方法

作为一种有效的纳米晶体制备方法,气相传输法已被我们用来成功地制备纳米纤维、纳米梳、纳米针与纳米碟等不同形貌的纳米氧化锌晶体^[7-8].在本实验中,通过在高纯度 ZnO 粉末、石墨粉末中掺入质量浓度 5% 左右高纯度 MnO 粉末作反应物.以 [100]取向硅片为衬底,其上覆盖一薄层铜,作为碳热还原反应的催化剂,反应区温度控制在 1 100 °C,生长样品的衬底处温度控制为 900 °C,反应时间 30 min 左右.在衬底上获得四足晶须结构样品.

为确定样品结构、形貌与光学特性,对样品进行了 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)谱(用 Cu 靶 $\kappa\alpha$ 线作辐射源, $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$)、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM)图测量及高分辨率透射电镜(High Resolution Transition Electron Microscopy, HRTEM)测量.以氙灯为光源,在室温下对样品进行 355 nm 和 375 nm 波长激发作用下的发光谱测量.在 514.5 nm 氙激光器作为光源激发下,用 Renishaw Ramanscope 拉曼散射测量仪测量了样品的拉曼散射谱,结合激发谱对掺杂样品发光谱的变化机理进行分析.

2 结果和讨论

2.1 物相与形貌分析

图 1(a)~(d)分别为样品的整体形貌 SEM 图、

* 国家自然科学基金(10674023)、中国高技术研究发展计划(2006AA03Z313)和国家重点基础研究发展计划(2007CB9363000)资助

Tel:0517-88100039

Email:wmh0304@sina.com

收稿日期:2009-03-02

修回日期:2009-04-17

单根管状晶须的侧面放大的 SEM 图和管外表面 HRTEM 图、样品电子衍射谱图 (Selected Area Electron Diffraction, SAED); 图 2 是放大后中空晶须前端 SEM 图. 由图 1(a) 可见, 样品呈一足有缺损的四足晶须结构, 由图 1(b), 各足呈中空六方管状结构, 管直径在微米数量级, 壁厚度约 100 nm. 结合图 2, 管前端与内部, 生长有相互平行的纳米刺. 再由图 1(c) 和图 1(d) 可知, 0.26 nm 的 d 值, 与氧化锌(0002) 晶面间距吻合.

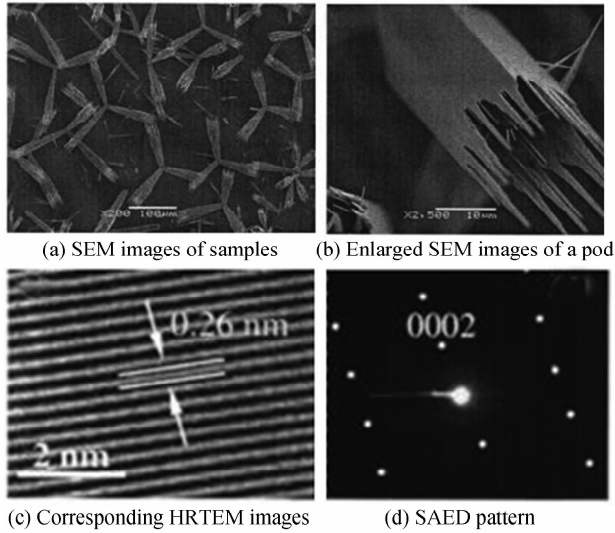


图 1 样品形貌与结构表征
Fig. 1 SEM images of tetrapod samples

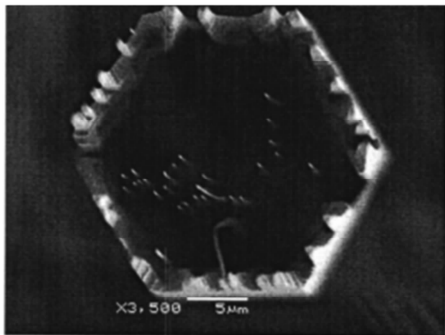


图 2 单根中空晶须前端
Fig. 2 SEM images of an individual pod from front view

图 3 为样品的 XRD 图谱. 经对比分析, 样品具

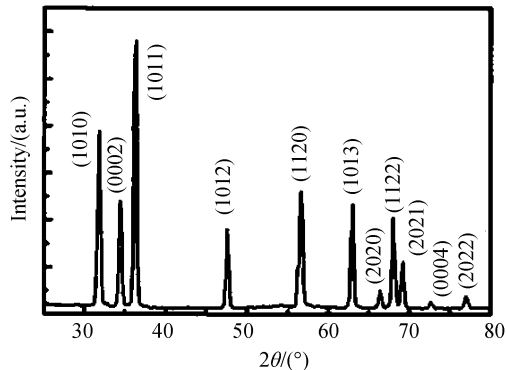


图 3 样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of ZnO:Mn tetrapods

有六角晶系纤锌矿结构, 由计算所得, 相应的晶格常量为 $a = 0.325 \text{ nm}$, $c = 0.521 \text{ nm}$, 与数据库中 (JCPDS Card File, No. 36-1451) 晶格常量较好吻合. 根据图示衍射峰宽度, 结合其他表征手段结果, 样品具有良好的结晶性. 各衍射峰中最强的 (0002) 衍射峰, 表明样品系沿 c 轴方向生长而成. 这与 HRTEM 图和 SAED 图谱结果一致.

2.2 发光特性分析

图 4 为相同制备条件下分别制备的锰掺杂与未掺杂样品, 在紫外激发下的发射谱对比图. 由图可见, 与其它形貌含杂质氧化锌纳米结构样品相似, 355 nm 紫外光激发下锰掺杂样品发射谱中各发射峰位置没有变化, 由 380 nm 波长附近窄带紫外辐射和 520 nm 附近相对平坦的绿光辐射组成, 只是紫外光强度与谱宽都明显变小. 但是, 在 375 nm 波长紫外光激发的掺杂样品发射谱中, 观测到了中心波长为 415 nm 发射峰, 虽然强度较小, 但是具有良好谱宽性质.

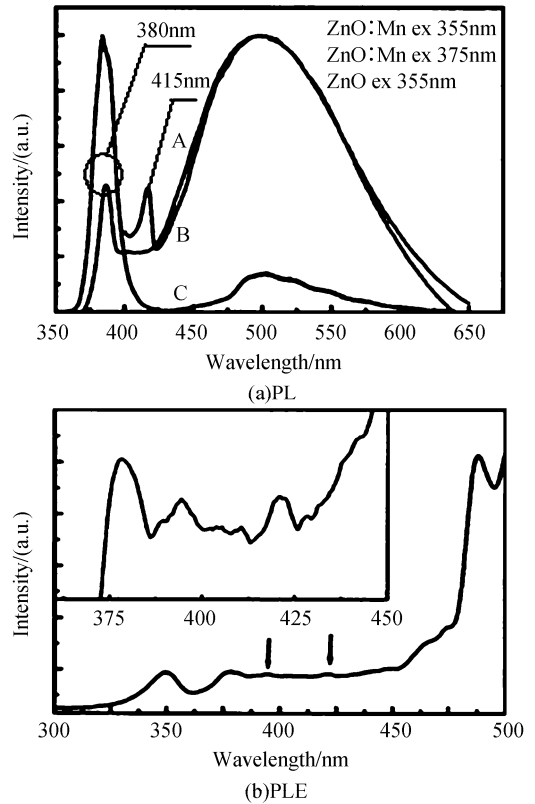


图 4 样品 PL 与 PLE 谱
Fig. 4 PL and PLE spectrum of ZnO:Mn tetrapods

如图 5, 掺杂样品拉曼谱中 380, 437 和 574 cm^{-1} 处散射峰, 分别对应氧化锌基本光学模中的 $A_1(\text{TO})$, E_2 和 $A_1(\text{LO})$ 模. 其中, 最强的 E_2 模对应样品六方晶体结构, $A_1(\text{TO})$ 和 $A_1(\text{LO})$ 模产生于晶体内部的本征缺陷, 如氧空位、锌反位等. 这表明, 样品主要成份是氧化锌. 仔细分析可以发现, 在 655 cm^{-1} 处出现的较弱峰, 系 Mn-O 键振动模所

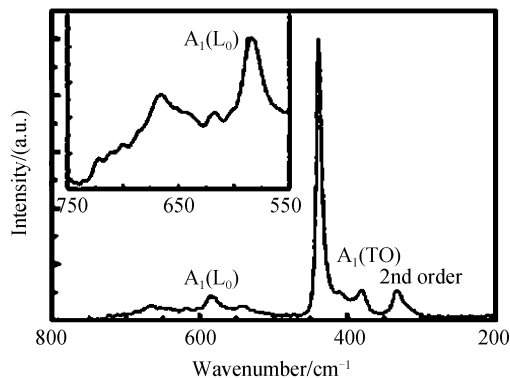


图5 样品的拉曼散射谱

Fig. 5 Raman Scattering spectrum of ZnO

致^[9-10]. 这表明,虽然掺杂浓度较低,本实验制备样品中仍具有一定比例的锰掺杂.

氧化锌晶体中, Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 在晶格结构中的位置,将引起带边激子无辐射复合概率的增加,这是导致掺杂样品发射谱中所观察到的380 nm附近紫外辐射的强度与谱宽的变化的主要原因^[11]. 415 nm处观测到的辐射峰,应该源于 Mn^{2+} 中d-d电子跃迁的贡献.

根据锰离子中电子跃迁选择规则,正常情形下d-d跃迁是禁止的.但是,当 Mn^{2+} 被掺杂到 $X^{II}Y^{VI}$ 族化合物中,并取代相应阳离子位置时,在受主晶体晶格周期场的影响下,d-d跃迁将发生变化,使得原来被禁止的电子跃迁成为可能^[5-6,10,12].

具体地说,在图4(b)激发谱中,除487 nm处的强峰外,在378,394和420 nm处,还分别存在三个较弱的峰.根据文献^[10,12]的实验结果与理论分析,上述四个峰分别对应于 Mn^{2+} 从基态 ${}^6A_1(S)$ 向激发态 ${}^4A_1(G)$ 、 ${}^4E(G)$ 、 ${}^4T_2(G)$ 和 ${}^4T_1(G)$ 的d-d跃迁.据此,发射谱中415 nm的辐射峰,应当源于伴有0.16 eV Stokes位移的 ${}^4E(G)$ (${}^6A_1(S)$)的d-d电子跃迁.

3 结论

利用气相传输法,在铜催化条件下制备了低浓度锰掺杂纳米氧化锌四足晶须结构样品.通过对样品多种表征结果的分析,除少量 Mn^{2+} 取代 Zn^{2+} 外,样品结晶性良好,具有典型氧化锌晶格结构.

低浓度的锰掺杂虽然未能使得样品获得预期的铁磁性,但是,对样品紫外光激发下的发光特性仍有较大影响: Mn^{2+} 离子取代部分 Zn^{2+} 离子在晶格中位置,一方面使得带边激子无辐射猝灭几率增加,导致355 nm波长紫外光激励下380 nm处紫外辐射光强显著削弱,带宽亦被明显压缩;另一方面,在晶格周期场作用下的 Mn^{2+} 离子中d-d电子跃迁规则的变化,使得 ${}^4E(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ 的d-d跃迁成为可能,

从而在375 nm紫外光激励下,在415 nm处产生新的发射峰.对该峰产生机理的研究,为过渡元素掺杂的氧化锌纳米晶体相关特性研究,提供一有益途径.

参考文献

- [1] YUAN Yan-hong, HOU Xun, BAI Jin-tao. Photoluminescence properties of ZnO nano-wires excited with Ultraviolet light[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(3): 373-376.
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[J]. *光子学报*, 2006, **35**(3): 373-376.
- [2] YANG Xiao-dong, ZHANG Jing-wen, BI Zhen, *et al.* XRD Analysis ZnO grown by laser molecular beam epitaxy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(3): 485-489.
杨晓冬, 张景文, 毕臻, 等. ZnO的激光分子束外延法制备及X射线研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(3): 485-489.
- [3] YANG Xiao-dong, ZHANG Jing-wen, WANG Dong, *et al.* Annealing effect on ZnO thin films grown by laser-MBE[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 996-1000.
杨晓东, 张景文, 王东, 等. L-MBE法生长ZnO薄膜的退火研究[J]. *光子学报*, 2008, **37**(5): 996-1000.
- [4] ZHU Guang-ping, WANG Ma-hua, XU Chun-xiang, *et al.* UV spontaneous and stimulated emission of nanostructure Zinc oxide[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2006, **27**(4): 602-607.
朱光平, 王马华, 徐春祥, 等. 纳米氧化锌的紫外自发辐射与受激辐射[J]. *发光学报*, 2006, **27**(4): 602-607.
- [5] DIETL T, OHNO H, MATSUKURA F, *et al.* Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors[J]. *Science*, 2000, **287**(5455): 1019-1024.
- [6] ROY V A L, DJURISIC A B, LIU H, *et al.* Magnetic properties of Mn doped ZnO tetrapod structures [J]. *Appl Phys Lett*, 2004, **84**(5): 756-759.
- [7] XU C X, SUN X W, DONG Z L, *et al.* Nano-structured single-crystalline twin disks of zinc oxide [J]. *Crystal Growth & Design*, 2007, **7**(3): 541-544.
- [8] XU C X, SUN X W, DONG Z L, *et al.* Self-organized nanocomb of ZnO fabricated by Au-catalyzed vapor-phase transport[J]. *J of Crystal growth*, 2004, **279**(7): 498-454.
- [9] ZHANG Xiao-mei, ZHANG Yue, GU You-song, *et al.* Abnormal magnetic behavior in DMS $Zn_{1-x}Mn_xO$ nano-wires [J]. *Chinese science bulletin*, 2006, **51**(4): 490-492.
- [10] LIU H, ZHANG X X, LEUNG Y H, *et al.* Magnetic properties of Mn doped ZnO tetrapod structures[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **84**(5): 756.
- [11] XIAO Z H, ZHANG M. Investigation of structural defects and luminescence properties of ZnO thin films(1)[J]. *J of Synthetic Crystal*, 2006, **35**(6): 1322-1327.
- [12] CHANG Y Q, WANG D B, LUO X H, *et al.* Synthesis, optical, and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Mn_xO$ nano-wires via vapor phase growth[J]. *Applied Physics Letter*, 2003, **83**(19): 4020-4024.

Photoluminescent Properties in Manganese-doped Zinc Oxide Tetropods

WANG Ma-hua^{1,2}, ZHU Guang-ping^{2,3}, XU Chun-xiang²

(1 *Department of Electronics and Information, Huaiyin Institute of Technology, Huaian Jiangsu 223002, China*)

(2 *Advanced Photonics Center, Southeast University, Nanjing 210096, China*)

(3 *Physics&electronic information engineering school, Huaibei Normal College, Huaibei Jiangsu 235000, China*)

Abstract: Manganese-doped zinc oxide tetropods were fabricated of pure ZnO, MnO, and graphite power mixtures on a silicon wafer coated with a thin layer of copper as catalyst through vapor-phase transport method. The morphology, structure, and composition of samples were measured and examined by x-ray diffraction pattern, electron diffraction pattern, scanning electron microscopy picture, and high revolution transition electron microscopy images. Compared with un-doped samples fabricated under the same conditions, PL spectrum, and mechanism were analyzed by the combination of Raman scattering spectra and photoluminescent excitation spectra. The results that Mn-doped samples, showing hexagonal hollow shape with multitips at the front and inner, are composed of wurtzite ZnO growing along[0001] direction; both intensity and width of UV band reduced, and a new emission peak at 415 nm emerged, were observed from Mn-doped samples' PL spectrum. According to analysis based on Raman scattering and photoluminescent excitation spectra measurement, these properties should be attributed to the function as nonradiation recombination centers and d-d transition from excited states to ground state of Mn^{2+} s, which were placed substitutionally in a cation site of ZnO host lattice.

Key words: Photoluminescent; Zinc oxide nanocrystal; Mn-doped; d-d transition; Nonradiative recombination



WANG Ma-hua was born in 1966. He is an associate professor, his research interests focus on nanoelectronics and integrated optics.