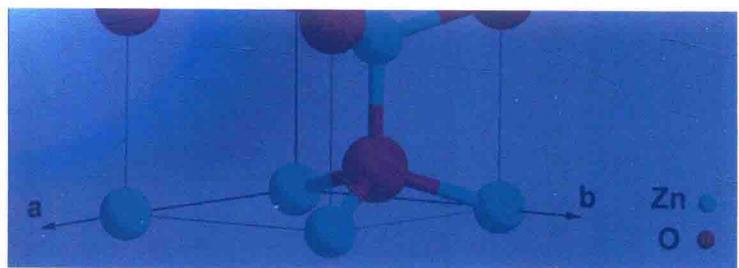


纳米ZnO和稀土离子 掺杂ZnO发光材料制备与 发光机制

Preparations and Luminescence
Mechanisms of Nano-ZnO and
Rare Earth Ions Doped ZnO Luminescent Materials



宋国利 著



中国科学技术出版社
CHINA SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

纳米 ZnO 和稀土离子掺杂 ZnO 发光材料制备与 发光机制

Preparations and Luminescence
Mechanisms of Nano-ZnO and Rare Earth
Ions Doped ZnO Luminescent Materials

宋国利 著

中国科学技术出版社
·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米 ZnO 和稀土离子掺杂 ZnO 发光材料制备与发光机制 / 宋国利著. —北京:
中国科学技术出版社, 2018.5

ISBN 978-7-5046-7893-5

I. ①纳… II. ①宋… III. ①氧化锌—应用—发光材料—研究 IV. ① TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 003473 号

策划编辑 王晓义
责任编辑 王晓义 王晓平
装帧设计 中文天地
责任校对 凌红霞
责任印制 徐 飞

出版 中国科学技术出版社
发行 中国科学技术出版社发行部
地址 北京市海淀区中关村南大街16号
邮编 100081
发行电话 010-62173865
传真 010-62173081
网址 <http://www.cspbooks.com.cn>

开本 720mm × 1000mm 1/16
字数 140千字
印张 8
版次 2018年5月第1版
印次 2018年5月第1次印刷
印刷 北京京华虎彩印刷有限公司

书号 ISBN 978-7-5046-7893-5 / TB · 103
定价 48.00元

(凡购买本社图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换)

前　　言

这是一部关于纳米 ZnO 本体和稀土离子掺杂 ZnO 发光材料制备与发光机制的研究综述。

自 20 世纪末以来，关于多种纳米结构材料的合成制备、纳米材料的微结构，以及它不同于宏观体材料的物理化学特性的相关研究取得了显著进展，纳米材料的研究已成为国际上材料科学特别活跃的研究领域，引起了物理学、化学、材料科学工作者的特别关注，激发了他们的研究热情。

1996 年，香港科技大学的 Yu 等学者发表了 *Room temperature stimulated emission from ZnO quantum dot films*，利用激光分子束外延（laser molecular beam epitaxy, L-MBE）方法制备了纳米 ZnO 薄膜，首次在室温下观测到光抽运紫外受激发射 ($\lambda=378\text{ nm}$)。这项伟大的成果引起了该领域专家们的极大关注，*Science* 以 “Will UV lasers beat the blues?” 为题，给予高度评价，称之为 “a great work”；同时激发了更多的物理学、化学、材料科学工作者对纳米 ZnO 的研究热情，纳米 ZnO 激光发光材料的制备与光电特性的研究迅速成为了半导体光电子领域前沿中的研究热点。

ZnO 为纤锌矿六方结构的直接带Ⅱ—VI族半导体材料，室温下禁带宽度为 3.37 eV，在导带下 60 meV 处，具有更低的激子能级，生长温度低，化学稳定性高。纳米材料的量子尺寸效应和量子限域效应，使纳米 ZnO 的禁带宽度增加，紫外吸收发生蓝移，是一种适合于室温或更高温度下的蓝绿可见发射和紫外发射材料。因此，纳米 ZnO 成为制备短波长激光、发光半导体重要的候选材料。

ZnO 具有优异的光电性质，在光电通信、光电信息处理、激光打印、彩色显示、紫外探测器、光电传感器、太阳能电池窗口的透明电极、场致发射显示、紫外激光发光二极管（light emitting diode，LED）等光电子领域里有着重要的应用前景。

尽管 ZnO 发光性质的研究已经经历了几十年的发展，但是关于 ZnO 的可见发射机制目前尚无定论，原因在于“ZnO : Zn 磷光的发光机制和发光中心的起因很难理解”。有关 ZnO 可见发射机制的探讨，具有较重要的学术价值和应用价值，是国际上半导体材料研究的热点。

本书系统地介绍了有关发光物理学的基本概念；系统地阐释了纳米材料所特有的量子尺寸效应、量子限域效应、量子隧道效应和表面效应等介观物理特性；系统地介绍了 ZnO 的晶体结构和物理化学性质，以及 RE³⁺ 稀土离子的电子结构和发光特性。给出了纳米 ZnO 粉体胶体薄膜和稀土离子 Er³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺ 等掺杂纳米 ZnO 发光材料的多种物理、化学的制备方法和制备过程要素。

本书重点讨论了纳米 ZnO 本体和稀土离子掺杂 ZnO 的可见发射机制问题。探究了纳米 ZnO 本体（包括粉体、胶体和薄膜等不同形态材料）和稀土离子（Er³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺ 等）掺杂纳米 ZnO 的发光机制和发光性质，探究了材料制备的温度和材料生长气氛对纳米 ZnO 薄膜结构与蓝光发射的影响，探究了稀土离子掺杂浓度和退火温度对纳米晶 ZnO : RE³⁺ 发光性质的影响。

本书给出的方法、观点、结论，具有一定的学术价值和应用价值，可以为纳米半导体发光材料，尤其是纳米 ZnO 半导体发光材料领域的科学工作者提供参考。鉴于水平有限，其中会有错误与不妥之处，敬请指正。

目 录

第1章

纳米发光材料 / 1

1.1 发射与激发 / 1

 1.1.1 发光与发光中心 / 1

 1.1.2 激发与发光效率 / 4

 1.1.3 发光材料 / 6

1.2 发光光谱 / 6

 1.2.1 发射光谱 / 7

 1.2.2 吸收光谱 / 8

 1.2.3 激发光谱 / 9

 1.2.4 X 射线衍射光谱 / 11

1.3 纳米材料特性 / 12

 1.3.1 表面效应 / 14

 1.3.2 量子限域效应 / 15

 1.3.3 量子隧道效应 / 15

 1.3.4 量子尺寸效应 / 16

 1.3.5 纳米半导体吸收带隙布鲁斯公式 / 16

第2章

ZnO 晶体结构和 RE³⁺ 稀土离子电子结构 / 19

2.1 ZnO 晶体结构和物理化学性质 / 19



2.1.1 ZnO 的晶体结构 /	19
2.1.2 ZnO 的物理化学性质 /	21
2.2 RE ³⁺ 稀土离子的特征 /	24
2.2.1 RE ³⁺ 稀土离子的电子结构 /	24
2.2.2 RE ³⁺ 稀土离子发光特性 /	26
2.3 稀土元素掺杂 ZnO 纳米材料的研究现状 /	28
纳米 ZnO 和掺杂 RE³⁺ 稀土离子 ZnO 发光材料的制备 /	32
3.1 纳米 ZnO 粉体的制备 /	33
3.1.1 化学沉淀法制备纳米 ZnO 粉体 /	33
3.1.2 高温固相法制备纳米 ZnO 粉体 /	35
3.1.3 水热法制备纳米 ZnO 粉体 /	35
3.1.4 微乳液法制备纳米 ZnO 粉体 /	36
3.2 纳米 ZnO 胶体的制备 /	36
溶胶—凝胶法制备纳米 ZnO 胶体 /	36
3.3 纳米 ZnO 薄膜的制备 /	37
3.3.1 溶胶—凝胶法制备纳米 ZnO 薄膜 /	38
3.3.2 射频磁控溅射方法制备 ZnO 薄膜 /	38
3.3.3 脉冲激光沉积法制备 ZnO 薄膜 /	39
3.3.4 分子束外延法制备 ZnO 薄膜 /	40
3.3.5 金属有机物化学气相沉积法制备 ZnO 薄膜 /	40
3.3.6 原子层外延法制备 ZnO 薄膜 /	41
3.3.7 喷雾热解法制备 ZnO 薄膜 /	42
3.4 纳米 ZnO : RE ³⁺ 的制备 /	43
3.4.1 纳米 ZnO : Er ³⁺ 的制备 /	43
3.4.2 纳米 ZnO : Eu ³⁺ 的制备 /	43
3.4.3 纳米 ZnO : Tb ³⁺ 的制备 /	44

第4章

纳米ZnO本体发光机制 / 49

- 4.1 纳米ZnO本体的可见发射机制 / 50
 - 4.1.1 纳米ZnO粉体的可见发射机制 / 50
 - 4.1.2 纳米ZnO胶体的可见发射机制 / 54
 - 4.1.3 纳米ZnO薄膜的可见发射机制 / 59
- 4.2 退火温度对纳米ZnO薄膜可见发射的影响 / 63
- 4.3 气氛对纳米ZnO薄膜结构与蓝光发射的影响 / 67

第5章

RE³⁺稀土离子掺杂ZnO发光机制的研究 / 76

- 5.1 稀土离子Er³⁺掺杂纳米ZnO发光机制 / 77
 - 5.1.1 ZnO:Er³⁺纳米晶的发光机制 / 77
 - 5.1.2 退火温度对纳米晶ZnO:Er³⁺发光性质的影响 / 82
- 5.2 稀土离子Eu³⁺掺杂的纳米ZnO发光机制 / 86
 - 5.2.1 ZnO:Eu³⁺纳米晶的发光机制 / 86
 - 5.2.2 退火温度对纳米晶ZnO:Eu³⁺发光性质的影响 / 91
- 5.3 稀土离子Tb³⁺掺杂的纳米ZnO发光机制 / 95
 - 5.3.1 ZnO:Tb³⁺纳米晶的发光机制 / 95
 - 5.3.2 退火温度对纳米晶ZnO:Tb³⁺发光性质的影响 / 99
 - 5.3.3 稀土离子掺杂浓度对纳米晶ZnO:Tb³⁺发光性质的影响 / 103

索引 / 110

后记 / 115

CONTENTS

Chapter 1 Luminescent Nanomaterials / 1

1.1 Emission and Excitation / 1

 1.1.1 Luminescence and Luminescent Center / 1

 1.1.2 Excitation and Luminescence Efficiency / 4

 1.1.3 Luminescent Materials / 6

1.2 Luminescent Spectrum / 6

 1.2.1 Emission Spectrum / 7

 1.2.2 Absorption Spectrum / 8

 1.2.3 Excitation Spectrum / 9

 1.2.4 X-ray Diffraction Spectrum / 11

1.3 Properties of Nanomaterials / 12

 1.3.1 Surface Effect / 14

 1.3.2 Quantum Confinement Effect / 15

 1.3.3 Quantum Tunneling Effect / 15

 1.3.4 Quantum Size Effect / 16

 1.3.5 Brus Formula for Absorption Band Gap of
 Nano-semiconductor / 16

Chapter 2 ZnO Crystal Structures and Electron Structures of RE³⁺

Rare Earth Ions / 19

2.1 ZnO Crystal Structures and Physicochemical Properties / 19
2.1.1 Crystal Structures of ZnO / 19
2.1.2 The Physical and Chemical Properties of ZnO / 21
2.2 The Features of RE ³⁺ Rare Earth Ions / 24
2.2.1 Electron Structures of RE ³⁺ Rare Earth Ions / 24
2.2.2 Luminescence Characteristics of RE ³⁺ Rare Earth Ions / 26
2.3 The Research Status of Rare Earth Doped ZnO Nanomaterials / 28

Chapter 3 Preparations of ZnO Nanomaterials and RE³⁺ Rare Earth Ions Doped ZnO Luminescent Materials / 32

3.1 Preparation of ZnO Nano-powder / 33
3.1.1 Preparation of ZnO Nano-powder by Chemical Precipitation Method / 33
3.1.2 Preparation of ZnO Nano-powder by High Temperature Solid Phase / 35
3.1.3 Preparation of ZnO Nano-powder by Hydrothermal Method / 35
3.1.4 Preparation of ZnO Nano-powder by Microemulsion Method / 36
3.2 Preparation of ZnO Nano-colloid / 36
Preparation of ZnO Nano-colloid by Sol-gel Method / 36
3.3 Preparation of ZnO Nano-thin Film / 37
3.3.1 Preparation of ZnO Nano-thin Film by Sol-gel Method / 38
3.3.2 Preparation of ZnO Nano-thin Film by RF Magnetron Sputtering / 38
3.3.3 Preparation of ZnO Nano-thin Film by Pulsed Laser

Deposition /	39
3.3.4 Preparation of ZnO Nano-thin Film by the Molecular Beam Epitaxial Method /	40
3.3.5 Preparation of ZnO Nano-thin Film by Chemical Vapor Deposition of Metallic Organic Compounds /	40
3.3.6 Preparation of ZnO Nano-thin Film by Atomic Layer Epitaxy /	41
3.3.7 Preparation of ZnO Nano-thin Film by Spray Pyrolysis /	42
3.4 Preparation of Nano-ZnO : RE ³⁺ /	43
3.4.1 Preparation of Nano-ZnO : Er ³⁺ /	43
3.4.2 Preparation of Nano-ZnO : Eu ³⁺ /	43
3.4.3 Preparation of Nano-ZnO : Tb ³⁺ /	44

Chapter 4 Luminescence Mechanisms of Nano-ZnO /	49
4.1 Visible Luminescence Mechanisms of Nano-ZnO /	50
4.1.1 The Visible Emission Mechanisms of ZnO Nano-powder /	50
4.1.2 The Visible Emission Mechanisms of ZnO Nano-colloid /	54
4.1.3 The Visible Emission Mechanisms of ZnO Nano-thin Film /	59
4.2 The Effects of Annealing Temperature on the Visible Emission Mechanisms of ZnO Nano-thin Film /	63
4.3 The Effects of Atmosphere on the Structures of ZnO Nano-thin Film and Blue Emission /	67

Chapter 5 Luminescence Mechanisms of RE ³⁺ Rare Earth Ions Doped ZnO /	76
---	----

5.1 Luminescence Mechanisms of Er ³⁺ Doped Nano-ZnO /	77
5.1.1 Luminescence Mechanisms of ZnO : Er ³⁺ Nanocrystal /	77

5.1.2 Effects of Annealing Temperature on Luminescence Properties of ZnO : Er ³⁺ Nanocrystal /	82
5.2 Luminescence Mechanisms of Eu ³⁺ Rare Earth Ions Doped Nano-ZnO /	86
5.2.1 Luminescence Mechanisms of ZnO : Eu ³⁺ Nanocrystal /	86
5.2.2 Effects of Annealing Temperature on Luminescence Properties of ZnO : Eu ³⁺ Nanocrystal /	91
5.3 Luminescence Mechanisms of Tb ³⁺ Rare Earth Ions Doped Nano-ZnO /	95
5.3.1 Luminescence Mechanisms of ZnO : Tb ³⁺ Nanocrystal /	95
5.3.2 Effects of Annealing Temperature on Luminescence Properties of ZnO : Tb ³⁺ Nanocrystal /	99
5.3.3 The Effects of Rare Earth Ion Doping Concentration on Luminescence Properties of ZnO : Tb ³⁺ Nanocrystal /	103
Index /	110
Postscript /	115



纳米发光材料

1.1 发射与激发

发射 (emission) 与激发 (excitation) 是发光 (luminescence) 物理的两个最基本概念，也是两个最基本物理过程。

1.1.1 发光与发光中心

发光是物体不经过热辐射，将其吸收的能量以某种方式转换成电磁辐射的形式，这个过程就是固体发光过程。发光与原子内部结构是分不开的，晶体内部原子之间存在着相互作用，导致了能级分裂，分裂成许多相近的能级，这些能级存在于一定宽度范围内，形成了能带。

晶体的能带分为导带和价带，价带主要由基态未被激发的电子所占据，而导带对应激发态能级，能量较高的电子在其上分布，导带上的电子是自由的。导带和价带之间是禁带，电子不会存在于此区域。发光就是价电子由激发态跃迁到激态的过程，发生在导带和价带之间，将吸收的能量转换成光辐射。玻尔认为，按照普朗克量子理论，原子都有其自身特征的一系列分立的量子化能级。处于基态 (ground state) 的原子或分

子，受到外界激发后，其电子跃迁到激发态（excited state）——这是一种非稳态，这一过程即为激发过程；处于激发态的原子或分子在返回到基态过程中，辐射出一定频率或波长的能量子——光子（photon），这就是光的发射（emission），即发光（luminescence）。

需要指出的是，物理学上的发光不是“发亮”，发光与“发亮”的物理机制有本质区别。发光是一种非平衡辐射，其发射光谱的波长、强度与发光材料以及激发有关，反映的是发光材料的物理特征。“发亮”——物质燃烧的光亮、白炽灯的光亮等，是炽热物体的平衡热辐射，其热辐射波长与发热体的温度有关。温度越高，亮色越呈蓝紫；温度越低，亮色越呈红黄。

光发射的衰变时间远大于光的振动周期（ $\gg 10-14$ s）。当外界激发作用停止后，发光仍能维持一段时间，称为光的余辉（afterglow）。发光衰变时间小于 10^{-8} s 的称为荧光（luminescence）；大于 10^{-8} s 的称为磷光（phosphorescence）。ZnS : Cu 是普遍使用的长余辉发光材料，SrAl : Eu, Dy 是一种优异的长余辉发光材料，余辉长达几十个小时。

实际上，固体吸收外界能量后并非都能发光，绝大多数情况下通过多声子辅助的无辐射弛豫过程转变为内能或者热。只有当固体中存在发光中心时，才能有效地发光。在晶体中，由于存在杂质和晶格缺陷，会破坏晶体的对称性和晶体场，进而形成一些特殊的能级，这些能级被称为缺陷能级。缺陷能级对发光有重要的作用，发光中心通常由发光材料中的杂质离子或晶格缺陷构成。例如，在 ZnO 薄膜中掺杂镍（Ni），增加薄膜中的 O 空位和 Zn 填隙缺陷，表现为 430 nm 的蓝色发射；在 NaMn₃F₁₀ : Yb 中掺杂稀土离子 Er³⁺ 和 Tm³⁺，在 980 nm 连续激光的激发下分别发射 660 nm 和 800 nm 的单色光。

无机固体发光材料通常是以纯物质作为主要成分，称为基质（host）；同时要掺杂少量杂质，以形成发光中心，这种少量杂质称为激活剂（activator）。激活剂对基质起激活作用，从而使原来不发光或发光很弱的基质材料产生较强的发光。有时激活剂本身就是发光中心，有时激活剂与周围离子或晶格缺陷组成发光中心。发光中心（激活剂）吸收激发光

的能量，从基态激发到激发态，然后从激发态进行辐射跃迁，回到基态时，发射光子。

著名的红宝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$)，在可见光或紫外光照射下，会发出深红色光。实际上，红宝石的基质 Al_2O_3 是无色的，并不参与发光过程，是激活剂 Cr^{3+} 离子受到激发后，辐射跃迁发射 650 nm 红光。

并不是所有吸收激发光能量的原子或离子，都可以辐射跃迁发光。原因在于辐射过程存在竞争，有非辐射弛豫过程回到基态。这种非辐射弛豫过程，吸收的激发能量激发了基质原子或离子的热振动，提高基质温度。图 1.1 是物理发光过程示意图，其中 S 表示基态，E 表示激发态，EXC 表示激发，R 表示辐射跃迁，EM 表示光发射，NR 表示非辐射弛豫，HEAT 表示热振动。发光中心的辐射可以总结为 3 种形式：以热的形式向外界辐射能量，成为“无辐射弛豫”或者“荧光猝灭现象”；以辐射的形式向外界发光，这就是发光过程；也可以将能量传递给周围原子或离子，周围的离子向外辐射，这种现象称为“敏化现象”。

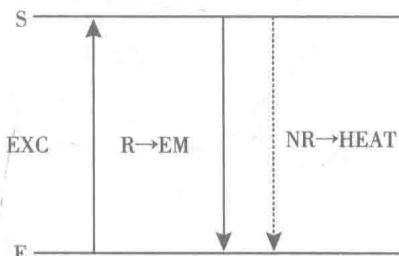


图 1.1 发光物理过程示意

Figure 1.1 The illuminated physical process diagram

为提高发光效率，发光材料还要掺入另一种杂质离子，称为敏化剂或协同激活剂 (coactivator)，用以改善或改变基质的发光性能。例如，在硫化锌发光材料 ($\text{ZnS} : \text{Cu}, \text{Cl}$) 中 ZnS 是基质， Cu 是激活剂， Cl 是协同激活剂。

激活剂原子作为杂质存在于基质的晶格中时，与半导体中的杂质一样，在禁带中产生局域能级 (即杂质能级)，固体发光的两个基本过程——激发与发光都直接涉及这些局域能级间的跃迁。

发光中心在不同的基质中，由于基质环境的影响，或者说发光中心周围晶体场的作用，其发光情况也不同，这一点对于稀土离子掺杂纳米晶尤为重要，大多数的 RE^{3+} 稀土离子吸收辐射来源于 4f-4f 能级的内部跃迁。

通常情况下，根据跃迁选择定律，当 $\Delta L=0$ 时，能级间的跃迁禁阻。然而在实际中，受基质材料提供的外界晶体场作用的影响，4f 组态和 5d 组态发生能态混合，打破了跃迁禁戒，能够产生能级间跃迁，并且这种强制性的跃迁使稀土离子具有其独特的光谱特性。

由于稀土离子存在丰富的能级结构和多个亚稳态，在紫外和可见区有很好的荧光发射，是一种优异的发光中心。将稀土离子掺杂到半导体纳米晶中，利用三价稀土离子的 4f-4f 跃迁和纳米晶的量子效应，其发光性质将发生显著变化，这种高效的新型发光材料在发光二极管、平面显示等领域有着重要的应用价值，稀土或过渡金属离子掺杂的纳米发光材料已经得到关注。本文详细介绍了掺杂稀土离子的 ZnO 研究，对 $\text{ZnO} : \text{Tb}^{3+}$, $\text{ZnO} : \text{Er}^{3+}$, $\text{ZnO} : \text{Eu}^{3+}$ 等纳米发光材料的制备方法、热处理工艺和光学性质，以及稀土离子掺杂浓度对其光学性质的影响等相关研究进行了比较系统的介绍，获得了一些有重要价值的结论。

1.1.2 激发与发光效率

根据激发方式的不同，发光可分为 4 种：①光致发光（photoluminescence, PL）是指在紫外光、可见光或红外光激发下，引起的发光现象，其发光波长一般大于或等于激发光波长；②电致发光（electroluminescence, EL）也称场致发光，是指在电场作用下，电能直接转换为光能的发光现象；③阴极射线发光（cathodoluminescence, CL）是指在电子束激发下的发光；④放射线发光（radioluminescence, RL），包括 X 射线，也可以激发发光，其发光机制与阴极射线相同。本书所研究的发光，仅限于光致发光。处于基态的原子或分子吸收一定能量后，电子被激发到较高能级——激发态，激发态寿命很短，返回到基态时，通过辐射跃迁，产生光致发光。

发光效率（luminescence efficiency）是关于发光材料和发光器件能量

转换效率的一个重要指标。发光效率通常以量子效率来表征。量子效率是发光材料所吸收的激发光能通过辐射跃迁发射出的光能与通过非辐射跃迁而转化为基质材料的内能的比率，通常用 η 表示。若假定处于激发态能级粒子的跃迁概率是 A ，辐射跃迁概率为 B ，非辐射跃迁概率为 W ，量子效率可表示如下。

$$\eta = \frac{B}{B+W} \quad (1.1)$$

实际上，辐射和无辐射跃迁概率是不可能直接测量的。可是，辐射和无辐射跃迁的概率与发光物质吸收的光子数目成正比，辐射跃迁概率可以通过一定的时间内辐射跃迁的光子数目来计量。因此，物质的荧光量子效率可以表示为如下形式。

$$\eta = \frac{N_E}{N_C} \quad (1.2)$$

即发射光的光量子数 N_E 与吸收的激发光的光量子数 N_C 的比值；或以能量效率（energy efficiency）表示，即发射光能量与吸收的激发光能量的比值。

量子效率与能量效率的关系如下。

$$\eta_Q/\eta_E = \lambda_{EM}/\lambda_{EX} \quad (1.3)$$

η_Q 和 η_E 分别表示量子效率与能量效率， λ_{EM} 和 λ_{EX} 分别表示发射光的光子数与激发光的光子数。

如果激发光直接被发光中心吸收，那么发光效率就较高；如果激发光被基质吸收，那么发光效率就较低；如果发光中心吸收激发光后，进行完全辐射跃迁，没有非辐射跃迁与其竞争，那么量子效率就是 100%。量子效率是用来表征荧光材料将吸收的激发光能用于转换为发射出荧光光能的本领。因此荧光量子效率是用于衡量荧光材料发光能力的重要参数，对荧光材料的实际应用有着重要的指导意义。

需要指出的是，阴极射线发光和放射线发光，是不可以用量子效率来表示的，原因是高能粒子束的激发，并不是直接激发发光中心，而是把价带上的电子激发到导带上，进行二次激发后，大量二次激发电子会倍增，无法以光量子数计算。