



# 热处理温度对掺铽氧化锡薄膜发光性能的影响

朴虹婧, 徐凌波, 崔 灿  
(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

**摘 要:** 铽离子( $Tb^{3+}$ )掺杂氧化锡( $SnO_2$ )薄膜往往需要通过高温热处理来激活  $Tb^{3+}$  离子, 系统研究热处理温度对  $Tb^{3+}$  离子掺杂  $SnO_2$  薄膜发光性能的影响具有一定的现实意义。以氯化亚锡二水合物和氯化铽六水合物为前驱体, 采用溶胶-凝胶法制备掺铽氧化锡( $SnO_2:Tb$ )薄膜, 通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、光致发光谱(PL)等对薄膜样品的形貌结构和发光性能进行表征和分析。结果表明: 随着热处理温度的提升,  $SnO_2$  薄膜结晶性增强, 晶粒尺寸显著增大; 铽离子( $Tb^{3+}$ )发光源于  $SnO_2$  的敏化作用, 在 1100 °C 下热处理时  $Tb^{3+}$  离子具有最佳的发光性能;  $Tb^{3+}$  离子发光强度的提升主要源于其本身光学活性及  $SnO_2$  敏化作用的增强。研究结果可为  $SnO_2:Tb$  薄膜在发光器件中的应用奠定基础。

**关键词:** 氧化锡; 铽离子; 热处理温度; 敏化作用; 光学活性  
**中图分类号:** TB33                      **文献标志码:** A                      **文章编号:** 1673-3851(2022)03-0203-08

## Effect of heat treatment temperature on the luminescence properties of terbium-doped tin-oxide thin films

PIAO Hongjing, XU Lingbo, CUI Can  
(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** For terbium ion ( $Tb^{3+}$ ) doped tin oxide ( $SnO_2$ ) films, high temperature heat treatment required to activate  $Tb^{3+}$  ions. It is of great significance to systematically study the effect of heat treatment temperature on the luminescence properties of  $Tb^{3+}$  doped  $SnO_2$  ( $SnO_2:Tb$ ) thin films. With tin dichloride dihydrate and terbium (III) chloride hexahydrate as precursors, terbium-doped tin-oxide thin films were prepared by sol-gel method. The morphology, structure and luminescence properties of the film samples were characterized and analyzed using X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Ultraviolet visible absorption spectroscopy (UV-Vis) and Photoluminescence spectroscopy (PL). The results showed that with the rising of heat treatment temperature, the crystallinity of tin oxide films was enhanced and the grain size increased significantly; due to the sensitization of terbium ion ( $Tb^{3+}$ ) in  $SnO_2$ ,  $Tb^{3+}$  ion exhibited the optical luminescence properties when heat-treated at 1100 °C; the improvement of the luminescent intensity of terbium ion ( $Tb^{3+}$ ) was mainly attributed to the enhancement of its optical activity and the sensitization of  $SnO_2$ . The result is expected to lay a foundation for the application of  $SnO_2:Tb$  thin films in luminescent devices.

**Key words:** tin oxide; terbium ion; heat treatment temperature; sensitization; optical activity

## 0 引言

稀土离子具有优异的发光性能,但稀土离子的能级特性使得其光吸收截面变得很小,且只能被特定波长的光共振激发,这严重限制了其应用<sup>[1]</sup>。通过将稀土离子掺杂进入合适的基体中,当基体吸收入射光后,可以向稀土离子传递能量,从而实现稀土离子敏化发光,由此极大地提高稀土离子的激发效率。氧化锡( $\text{SnO}_2$ )作为一种制备简单、价格低廉的宽禁带半导体,具有连续的吸收光谱及较大的光吸收系数,可以有效敏化稀土离子发光,得到了广泛的关注<sup>[2-5]</sup>。

Kong等<sup>[6]</sup>通过溶剂热法制备了铒(Erbium, Er)离子掺杂的 $\text{SnO}_2$ 纳米晶,研究表明 $\text{Er}^{3+}$ 离子在 $\text{SnO}_2$ 纳米晶中的掺杂位置具有中心对称的特性,并通过对比 $\text{SnO}_2$ 纳米晶吸收谱与 $\text{Er}^{3+}$ 离子1551 nm光致发光激发谱的特性,认为 $\text{Er}^{3+}$ 离子的发光源于 $\text{SnO}_2$ 纳米晶的敏化作用。Zhang等<sup>[7]</sup>在氧化硅( $\text{SiO}_2$ )薄膜中进行了稀土铕(Eu)离子和 $\text{SnO}_2$ 纳米晶的共掺杂,实现了稀土 $\text{Eu}^{3+}$ 离子的发光,其中 $\text{SnO}_2$ 纳米晶作为敏化剂,吸收光后将大部分能量传递给了稀土 $\text{Eu}^{3+}$ 离子。Bhanmik等<sup>[8]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了不同浓度 $\text{Er}^{3+}$ 离子的 $\text{SnO}_2$ 纳米颗粒,研究 $\text{Er}^{3+}$ 离子掺杂浓度对 $\text{SnO}_2$ 纳米颗粒形貌及发光性能的影响,研究表明:随着 $\text{Er}^{3+}$ 离子掺杂浓度的增加, $\text{SnO}_2$ 纳米颗粒尺寸减小,掺杂过多的 $\text{Er}^{3+}$ 离子会引起浓度淬灭现象。Zhang等<sup>[9]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了铽(Tb)离子和 $\text{SnO}_2$ 纳米晶共掺杂的 $\text{SiO}_2$ 薄膜,研究发现:通过1000℃高温退火,部分 $\text{Tb}^{3+}$ 离子进入了 $\text{SnO}_2$ 纳米晶内部; $\text{SnO}_2$ 纳米晶作为敏化剂,通过共振能量转移机制,能显著增强 $\text{Tb}^{3+}$ 离子的发光强度。Yuan等<sup>[10]</sup>通过磁控溅射法制备了 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 薄膜,在经过1000℃退火后薄膜出现较弱的 $\text{Tb}^{3+}$ 离子的发光,进一步通过磷扩散处理, $\text{SnO}_2$ 中的氧空位浓度或减少, $\text{Tb}^{3+}$ 离子在 $\text{SnO}_2$ 中的晶格位置也会发生改变,从而可使 $\text{Tb}^{3+}$ 离子的发光强度显著增强。综上所述,此前的研究大部分集中于稀土掺杂的 $\text{SnO}_2$ 纳米材料,有关稀土掺杂的 $\text{SnO}_2$ 薄膜材料的研究屈指可数。与稀土掺杂的纳米材料不同,稀土掺杂薄膜往往需要高温热处理来激活稀土离子<sup>[11]</sup>,而热处理温度对稀土掺杂 $\text{SnO}_2$ 薄膜发光性能的影响缺乏系统分析,需要更深入的研究。

本文选取 $\text{Tb}^{3+}$ 离子作为掺杂离子来制备发光薄膜,其中 $\text{Tb}^{3+}$ 离子是绿色荧光材料中一种重要的

发光离子<sup>[12-14]</sup>,其绿色发光来源于激发态电子在 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=0, 1, \dots, 6$ )能级间的跃迁。采用溶胶-凝胶法<sup>[15-16]</sup>制备 $\text{Tb}^{3+}$ 离子掺杂的 $\text{SnO}_2$ 薄膜,系统研究热处理温度对 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 薄膜的晶体结构、微观形貌、发光性能的影响。研究结果将为 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 薄膜在发光器件中的应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,杭州高晶精细化工有限公司);冰醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,杭州高晶精细化工有限公司);盐酸( $\text{HCl}$ ,杭州双林化工试剂有限公司);氨水( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,上海麦克林生化科技有限公司);丙酮( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ,杭州双林化工试剂有限公司);氢氟酸( $\text{HF}$ ,上海麦克林生化科技有限公司)。以上药品均为分析纯。硅片(1~10  $\Omega\cdot\text{m}$ ,浙江立晶硅材料有限公司);氯化亚锡二水合物( $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,99.99%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);氯化铽六水合物( $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,99.50%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司);乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,无水级,99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

### 1.2 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 溶胶制备

取225.65 mg的 $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和10.94 mg的 $\text{TbCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,溶于4.0 mL乙醇中,调节 $\text{Tb}/\text{SnO}_2$ 的质量百分比至3.0%;待溶液澄清后,加入适量的去离子水,随后将溶液在70℃下搅拌数小时,直至溶剂挥发成干凝胶状态;接着向样品瓶中加入4.0 mL溶剂,待溶剂与干凝胶充分搅拌直至溶液澄清后,向溶液中适量滴加冰醋酸,使其pH值达到3;最后将溶液在50℃下搅拌,直至溶液剩余2.5 mL,静置24 h后,得到 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 溶胶。

### 1.3 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 薄膜制备

硅片衬底切割和清洗:衬底采用尺寸为1.5 cm×1.5 cm、电阻率为1~10  $\Omega\cdot\text{m}$ 、厚度为500  $\mu\text{m}$ 、(100)晶向的n型单晶硅片,以及尺寸为2.0 cm×2.0 cm的石英玻璃片。硅片在旋涂前,先采用标准RCA工艺清洗,之后用稀释的氢氟酸( $\text{HF}$ )溶液( $V_{\text{氢氟酸原液}}:V_{\text{去离子水}}=1:7$ )漂洗,将漂洗后的硅片用氮气吹干。石英玻璃片在旋涂前,分别用丙酮、乙醇和异丙醇超声清洗10 min,清洗完后吹干。吹干后的硅片和石英玻璃片放入紫外臭氧机中处理15 min待用。

将静置24 h后的溶胶取40  $\mu\text{L}$ 均匀滴涂在硅片衬底上,然后开始旋涂,先5 s加速至3000 r/min,经3000 r/min旋涂30 s,旋涂完成后

的薄膜放在 100 °C 加热台上保温 15 min 后取下放入管式炉中,以 4 °C/min 的升温速率加热至 500 °C,并在此温度区间保温 15 min,然后随炉冷却至室温,继续重复上述过程两次,最后在空气氛围中以 4 °C/min 的升温速率分别加热至 700、900、1000、1100 °C 和 1150 °C,并在此温度区间保温 1 h,然后随炉冷却至室温。

#### 1.4 测试与表征

使用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪测试薄膜的晶体结构;使用 Carl-Zeiss Ultra55 热场发射扫描电子显微镜表征薄膜表面形貌,工作电压为 3 kV;使用 Shimadzu UV-2600 紫外分光光度计得到紫外-可见吸收光谱;使用 Edinburgh 的 FLS920 稳态/瞬态荧光光谱仪测试  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜的光致发光激发谱、光致发光谱和时间分辨光致发光衰减谱,激发光源为氙灯,激发波长为 280 nm;使用 Pico Quant 的 Fluo time 300 稳态/瞬态光谱仪测试  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜的光致发光谱,激发光源为激光器,激发波长为 373 nm。样品所有瞬态荧光光谱测试均采用 Edinburgh Photonic 公司的单光子计数系统,并根据样品的寿命选择激发光源为微秒灯,激发波长为 280 nm,探测波长为 543 nm。

## 2 结构与讨论

### 2.1 热处理温度对 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 薄膜形貌及晶体结构的影响

图 1 显示了不同温度热处理后  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜的 X 射线衍射图(XRD)。由图 1 可以观测到,所有的薄膜均呈现 3 个主要的衍射峰,分别位于 26.6°、33.9° 及 51.8°。根据四方金红石相  $\text{SnO}_2$  卡片

(JCPDS, No.41-1445),这 3 个较强的衍射峰分别对应于  $\text{SnO}_2$  四方金红石相的(110)、(101)及(211)晶面<sup>[17]</sup>。除了这 3 个主要衍射峰,XRD 图中并没有出现与 Tb 化合物相关的衍射峰。因此,在 700~1100 °C 这一温度区间内热处理的  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜均呈现单一的四方金红石相。随着热处理温度的升高,XRD 衍射峰的强度提高,半高宽变窄,表明高温热处理有利于  $\text{SnO}_2$  结晶。

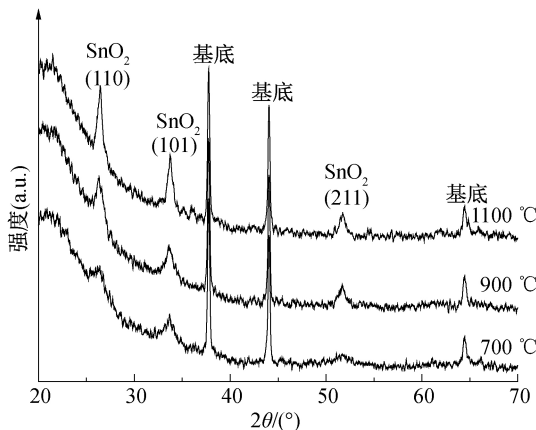


图 1 不同热处理温度样品的 X 射线衍射图

图 2 显示了不同温度热处理后  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜样品的扫描电子显微镜(SEM)图。从图 2 观察到,在 700 °C 热处理下的薄膜较为平整,晶粒较小;随着热处理温度的提高,薄膜晶粒逐渐长大;当热处理温度为 1100 °C 时, $\text{SnO}_2$  的晶粒尺寸显著增大。这与图 1 的结果是相吻合的。孔珊珊<sup>[18]</sup>在磁控溅射法制备的  $\text{SnO}_2$  薄膜中也观察到了类似的随热处理温度升高晶粒长大的现象,这是由于高温热处理过程中  $\text{SnO}_2$  薄膜发生了奥斯瓦尔德熟化作用,晶粒粗化长大而引起的。

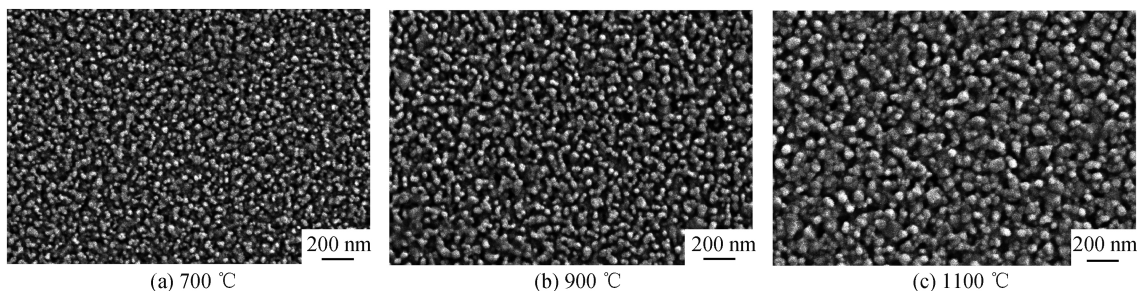


图 2 不同热处理温度下制备所得样品的扫描电镜图

### 2.2 热处理温度对 $\text{SnO}_2:\text{Tb}$ 薄膜光学性能的影响

图 3 为不同温度热处理后  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜的紫外-可见吸收光谱。随着热处理温度的提升, $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜的吸光度有一定的提升。吸收的提升主要归因于高温热处理后薄膜结晶质量的提高。从图 3

中可以看到,随着热处理温度的提升,光吸收值均在 325 nm 附近出现显著提升。根据 Tauc 理论<sup>[19]</sup>,对紫外-可见吸收光谱进行转化,以  $(ah\nu)^2$  对  $h\nu$  作图,则线性部分的切线在  $x$  轴上的截距即为薄膜的光学带隙,其中的  $a$  为吸收系数, $h$  为普朗克常数, $\nu$

为光的频率。不同热处理温度下制备所得样品  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线如图 4 所示。从图 4 中发现,700、900、1100 °C 热处理薄膜的光学带隙分别为

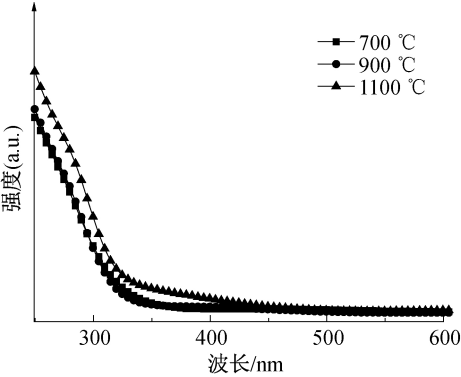
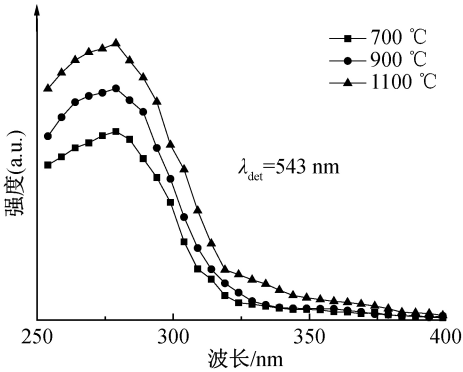


图 3 不同热处理温度下制备所得样品的紫外-可见吸收光谱

图 5(a)为不同温度热处理后  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜光致发光激发谱,探测波长为 543 nm,对应  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$  的跃迁发光。以 700 °C 热处理样品 543 nm 光致发光激发谱为例,在 250 nm 至 325 nm 间呈现一个较宽泛的激发峰,同时谱线上并未观测到源于  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征激发峰。这证明掺杂于  $\text{SnO}_2$  薄膜内的  $\text{Tb}^{3+}$  离子可以经由  $\text{SnO}_2$  基体敏化激发。此外,还可以观察到在光学带隙附近,543 nm 光致发光激发谱与薄膜的紫外-可见吸收谱具有相似的形状,即谱线都在 325 nm 附近出现明显的抬升。基于此,可推断  $\text{Tb}^{3+}$  离子的敏化激发过程如下: $\text{SnO}_2$  薄膜吸收大于光学带隙的光子能量,使得电子由价带跃迁至导带;随后,导带电子将能量传递给附近的  $\text{Tb}^{3+}$  离子,并非辐射跃迁回价带。900 °C 及 1100 °C 热处理样品 543 nm 光致发光激发谱的形状与 700 °C 热处理样品类似,光致发光激发



(a) 光致发光激发谱

4.12、4.11 eV 和 4.07 eV。这说明随着热处理温度的提升,薄膜的光学带隙基本不变。

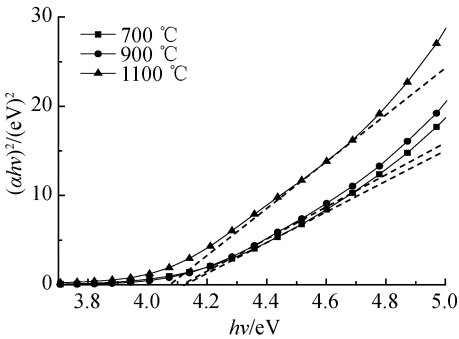
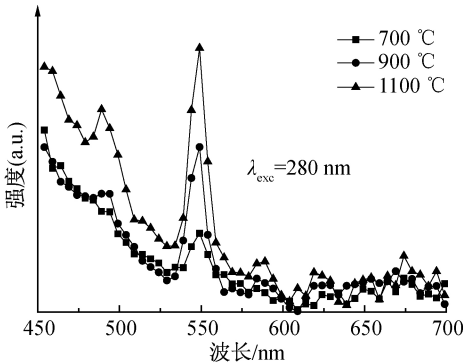


图 4 不同热处理温度下制备所得样品  $(\alpha h\nu)^2$  与  $h\nu$  的关系曲线

谱仅出现了强度的提高,并没有观察到  $\text{Tb}^{3+}$  离子的特征激发峰。这表明在 700、900 °C 及 1100 °C 热处理的样品中  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光均源于  $\text{SnO}_2$  的敏化作用。在 3 组样品的光致发光激发谱中,谱线峰值均出现在 280 nm 左右,因此选用 280 nm 作为激发波长来研究不同温度热处理后薄膜的发光性能。图 5(b)为  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜在 700、900 °C 和 1100 °C 热处理后  $\text{Tb}^{3+}$  离子的稳态荧光光谱图,激发光源为氙灯。在稳态荧光光谱图中观测到  $\text{Tb}^{3+}$  离子 487、543、584、621 nm 的发光峰,分别对应于电子在  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$  能级上的跃迁,其中 543 nm 发光峰强度最大。稳态荧光光谱图在 450~525 nm 处出现了基线抬升现象,主要源于氙灯激发时的散射光。随着热处理温度的提升,  $\text{Tb}^{3+}$  离子所有发光峰的强度均出现了明显提升,证明提高热处理温度有助于  $\text{Tb}^{3+}$  离子敏化发光。



(b) 光致发光谱

图 5 不同热处理温度下制备所得样品的光致发光激发谱和光致发光谱

为了进一步分析高温热处理提高  $\text{Tb}^{3+}$  离子发光强度的内在机理,采用 373 nm 激光对  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$

薄膜进行共振激发。373 nm 激发光光子能量接近  $\text{Tb}^{3+}$  离子  $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$  跃迁能级差,可以被  $\text{Tb}^{3+}$  离子



共振吸收产生激发。同时,由  $\text{SnO}_2$  吸收光谱可知该波长的激发光不能被  $\text{SnO}_2$  有效吸收,因此采用 373 nm 激发光可以排除  $\text{SnO}_2$  的敏化作用,此时薄膜发光强度即反映了  $\text{Tb}^{3+}$  离子光学活性的强弱。采用 373 nm 激发光对不同温度热处理的样品激发后得到的光致发光谱如图 6(a)所示。所有样品经均呈现 487、543、584、621 nm 发光峰,这与图 5(b)的敏化发光结果类似。由于激光光源相比氙灯具有更好的单色性及更低的发散性,基线抬升现象得到了有效的抑制。在图 6(a)中还可注意到,随着热处理温度的提高, $\text{Tb}^{3+}$  离子的共振激发发光强度也得到了提高,表明高温热处理可以增强  $\text{Tb}^{3+}$  离子的光学活性。考虑到  $\text{Tb}^{3+}$  离子半径与  $\text{Sn}^{4+}$  离子半径之间存在较大差异,因此  $\text{Tb}^{3+}$  离子不容易完全固溶于  $\text{SnO}_2$  晶格内,而是倾向于分布在  $\text{SnO}_2$  晶粒表面<sup>[9]</sup>;考虑到稀土离子的辐射发光依赖于基体晶格场的作用来打破禁戒跃迁,因此表面  $\text{Tb}^{3+}$  离子的光学活性较低,而掺杂于  $\text{SnO}_2$  基体内的  $\text{Tb}^{3+}$  离子则

具有较高的光学活性。随着热处理温度的升高, $\text{SnO}_2$  晶粒长大,更多的  $\text{Tb}^{3+}$  离子掺杂进入  $\text{SnO}_2$  体内,因此薄膜中  $\text{Tb}^{3+}$  离子光学活性增强。为了定量描述  $\text{Tb}^{3+}$  离子光学活性变化对发光增强的影响,选取不同激发波长下的 543 nm 发光峰进行强度积分,并且取 700 °C 热处理样品的发光峰积分强度作为初始强度进行归一化处理,结果如图 6(b)所示。从图中可以观测到,当热处理温度从 700 °C 提高到 1100 °C,373 nm 激发的发光峰积分强度提升了 1.4 倍,而 280 nm 激发的发光峰积分强度提升了 3 倍。这说明高温热处理后, $\text{Tb}^{3+}$  离子敏化发光强度的提升不仅仅来源于  $\text{Tb}^{3+}$  离子光学活性的增强作用。考虑到高温热处理后  $\text{SnO}_2$  结晶性提升,薄膜缺陷减少,因此  $\text{SnO}_2$  向  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能量传递作用也应有所增强。所以,高温热处理后  $\text{Tb}^{3+}$  离子敏化发光强度的提高是由于  $\text{Tb}^{3+}$  离子光学活性增强与  $\text{SnO}_2$  向  $\text{Tb}^{3+}$  离子能量传递增强的共同作用。

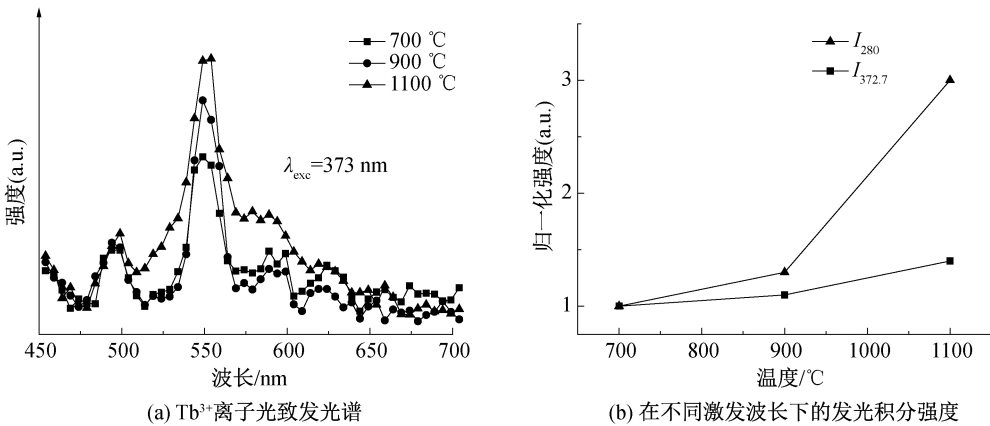


图 6 不同热处理温度下制备所得样品的  $\text{Tb}^{3+}$  离子光致发光谱及在不同激发波长下的发光积分强度

为了研究不同温度热处理薄膜中  $\text{Tb}^{3+}$  离子的荧光动力学行为,记录了 543 nm 发光的荧光衰减曲线,如图 7 所示。从图 7 中可以看到, $\text{Tb}^{3+}$  离子的荧光衰减过程偏离了单指数衰减模型,这可能源于  $\text{Tb}^{3+}$  离子在薄膜中不同的位置分布情况。本文采用扩展指数模型<sup>[20]</sup>对荧光衰减曲线进行拟合,用公式可以表示为:

$$I(t) = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \tag{1}$$

其中: $I_0$  是初始光致发光强度, $\tau$  是光致发光强度降至其初始值的 1/e 所用的时间, $\beta$  是分布系数。平均寿命 $\langle \tau \rangle$ 采用以下公式计算:

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \tag{2}$$

其中: $\Gamma()$ 表示伽马函数。

拟合结果列于表 1 中,从表 1 中可以看出:随热处理温度升高, $\text{Tb}^{3+}$  离子荧光寿命变长,从 0.103 ms 提高到 0.325 ms。由于  $\text{SnO}_2$  声子能量较低( $<700 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[7,9]</sup>,因此  $\text{Tb}^{3+}$  离子经由声子耦合与  $\text{SnO}_2$  中缺陷作用发生非辐射复合的概率也较低<sup>[21-22]</sup>。基于此,认为高温热处理后  $\text{Tb}^{3+}$  离子寿命的提高主要源于晶体场对称性的变化,即高温热处理增强薄膜结晶性,因而晶体场对称性提高, $\text{Tb}^{3+}$  离子辐射跃迁速率变慢,荧光寿命增加。

表 1 $\text{Tb}^{3+}$ 离子的光致发光衰减谱拟合的数值	
样品温度/°C	荧光寿命/ms
700	0.103
900	0.197
1100	0.325

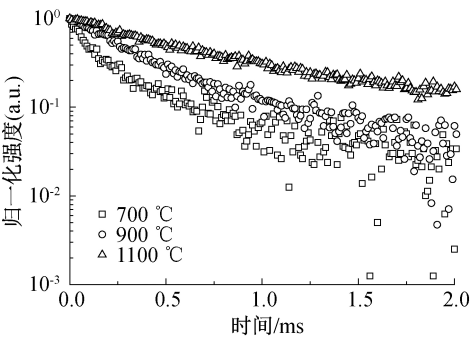


图 7 不同温度热处理样品中 Tb<sup>3+</sup> 离子的时间分辨光致发光衰减谱

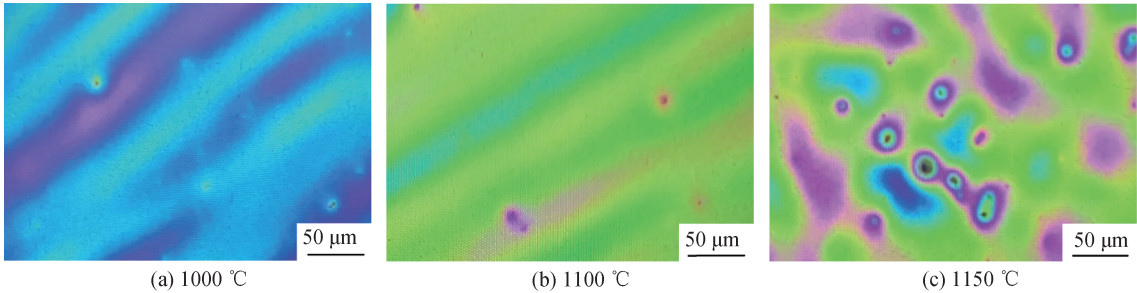


图 8 不同热处理温度样品的光学显微镜图

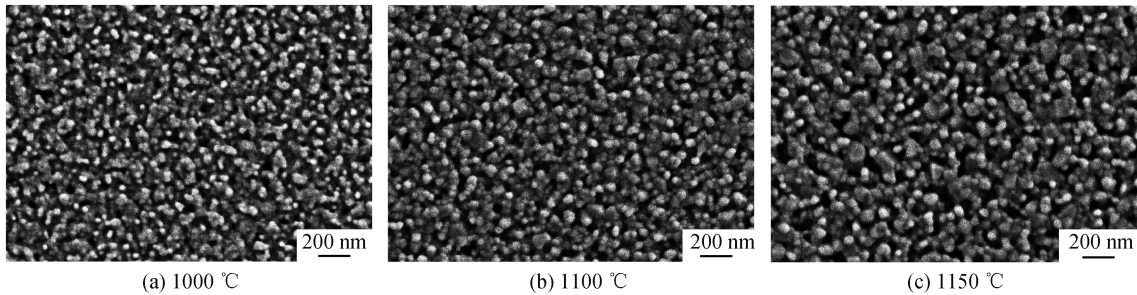


图 9 不同热处理温度下制备所得样品的扫描电镜图

进一步对不同温度热处理样品进行紫外-可见吸收光谱测试,结果如图 10 所示。随着热处理温度的提升,吸光度呈现先上升后下降的趋势。由图 10 观察到吸光度在 1100 °C 下最高,在更高温度 1150 °C 热处理的样品吸光度变小,可能源于薄膜中孔洞等缺陷的增加,吸光度下降会减弱 SnO<sub>2</sub> 薄膜对入射光的吸收以及相应的敏化效果。另外,采用

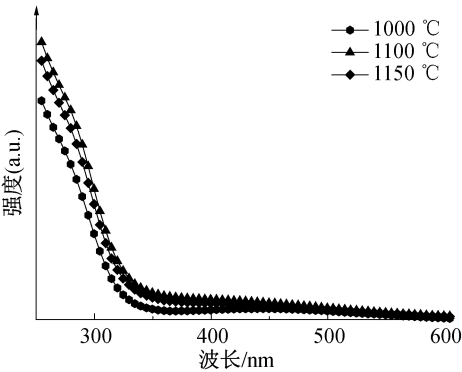


图 10 不同热处理温度下制备所得样品的紫外-可见吸收光谱

为了增加实验的可信度,探索最佳的热处理温度,在 1100 °C 附近选取两个温度点(1000 °C 和 1150 °C)进行进一步研究。同样地,薄膜样品在空气中分别以 1000、1100 °C 和 1150 °C 的温度进行热处理。图 8 和图 9 分别为不同温度热处理样品的光学显微镜图及扫描电镜图,从中观察到在 1000 °C 和 1100 °C 热处理样品的薄膜缺陷较少,而在 1150 °C 热处理样品的薄膜中出现较大孔洞。李琨<sup>[23]</sup>和张晓森<sup>[24]</sup>发现,SnO<sub>2</sub> 纳米薄膜的熔点为 1130 °C 左右,若在更高温度下热处理会使薄膜产生更多缺陷,不利于后续光电器件的制备。

373 nm 的波长对样品进行共振激发得到 Tb<sup>3+</sup> 离子的稳态荧光光谱,如图 11 所示。从图 11 中观测到热处理温度由 1000 °C 提高至 1100 °C 时,Tb<sup>3+</sup> 离子的发光强度有明显提升,且随着热处理温度进一步提升至 1150 °C 时,Tb<sup>3+</sup> 离子的发光强度没有明显的增强,这表明薄膜样品的热处理温度在 1100 °C 以上不能有效提高 Tb<sup>3+</sup> 离子的光学活性。

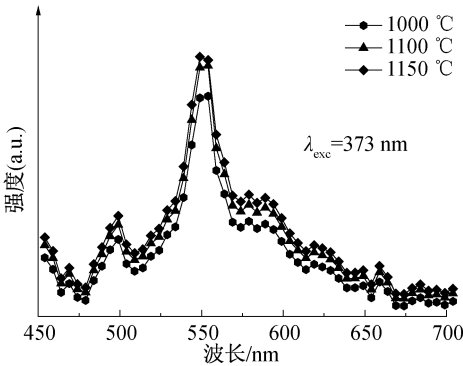


图 11 不同热处理温度下制备所得样品的 Tb<sup>3+</sup> 离子光致发光谱

### 3 结 论

本文通过溶胶-凝胶法制备了  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜, 研究了不同温度热处理对  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜的晶体结构、微观形貌和发光性能的影响, 主要结论如下:

a) 在溶胶-凝胶法制备的  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜中,  $\text{SnO}_2$  具有四方金红石结构, 随着热处理温度的提升,  $\text{SnO}_2$  衍射峰强度变强, 晶粒尺寸变大,  $\text{SnO}_2$  的结晶性提高。

b) 通过不同温度热处理样品的紫外-可见吸收光谱和光致发光激发谱得出,  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光源于  $\text{SnO}_2$  的敏化作用。

c) 提升热处理温度使  $\text{Tb}^{3+}$  离子发光增强, 一方面源于  $\text{SnO}_2$  结晶性能提高, 增强了  $\text{SnO}_2$  向  $\text{Tb}^{3+}$  离子的能量传输, 另一方面源于  $\text{Tb}^{3+}$  离子光学活性的提升。

d) 提高热处理温度增加  $\text{SnO}_2$  结晶性, 同时提升了晶体场对称性, 使  $\text{Tb}^{3+}$  离子的荧光寿命变长。在本文研究的温度范围内,  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  热处理下  $\text{Tb}^{3+}$  离子具有最佳的发光性能。

本文对不同温度热处理的  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜的发光性能进行了系统研究, 表明高温热处理有利于结晶性能的提高、晶粒的生长和  $\text{Tb}^{3+}$  离子的发光。研究结果为  $\text{SnO}_2:\text{Tb}$  薄膜在发光器件中的应用奠定了良好的基础。

### 参考文献:

- [1] Pernas P L, Cantelar E. Emission and absorption cross-section calculation of rare earth doped materials for applications to integrated optic devices [J]. *Physica Scripta*, 2005: 93.
- [2] Miniscalco W J. Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at  $1500\text{ nm}$  [J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1991, 9(2): 234-250.
- [3] Desurvire E, Zervas M N. Erbium-doped fiber amplifiers: Principles and applications [J]. *Physics Today*, 1995, 48(2): 56-58.
- [4] Kenyon A J, Trwoga P F, Federighi M, et al. Optical properties of PECVD erbium-doped silicon-rich silica: Evidence for energy transfer between silicon microclusters and erbium ions[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1994, 6(21): L319-L324.
- [5] Priolo F, Franzò G, Pacifici D, et al. Role of the energy transfer in the optical properties of undoped and Er-doped interacting Si nanocrystals[J]. *Journal of Applied*

*Physics*, 2001, 89(1): 264-272.

- [6] Kong J T, Zhu H M, Li R F, et al. Carrier-mediated  $1.55\text{ }\mu\text{m}$  photoluminescence from single  $\text{Er}^{3+}$  center in  $\text{SnO}_2$  nanocrystals[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(12): 1873-1875.
- [7] Zhang X W, Lin T, Xu J, et al. The luminescence enhancement of  $\text{Eu}^{3+}$  ion and  $\text{SnO}_2$  nanocrystal co-doped sol-gel  $\text{SiO}_2$  films[J]. *Chinese Physics B*, 2012, 21(1): 018101.
- [8] Bhaumik S, Ray S K, Das A K. Optical and magnetic properties of Er-doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2013, 210(10): 2146-2152.
- [9] Zhang X W, Chen R W, Wang P J, et al. A soft chemistry-based route to enhanced photoluminescence of terbium ions and tin oxide nanocrystals codoped silica thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 96-101.
- [10] Yuan Z Z, Li D S, Liu Z H, et al. Enhanced photoluminescence of  $\text{Tb}^{3+}$  in  $\text{SnO}_2$  film by phosphorus diffusion process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 474(1/2): 246-249.
- [11] Fujihara S, Oikawa M. Structure and luminescent properties of  $\text{CeO}_2$ : Rare earth ( $\text{RE}=\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ) thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(12): 8002-8006.
- [12] Berencén Y, Wutzler R, Rebohle L, et al. Intense green-yellow electroluminescence from  $\text{Tb}^{3+}$ -implanted silicon-rich silicon nitride/oxide light emitting devices [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(11): 111102.
- [13] Rebohle L, Braun M, Wutzler R, et al. Strong electroluminescence from  $\text{SiO}_2\text{-Tb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  mixed layers fabricated by atomic layer deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(25): 251113.
- [14] Bechtel H, Jüstel T, Gläser H, et al. Phosphors for plasma-display panels: Demands and achieved performance[J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2002, 10(1): 63-67.
- [15] Kong J, Deng H M, Yang P X, et al. Synthesis and properties of pure and antimony-doped tin dioxide thin films fabricated by sol-gel technique on silicon wafer [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 114(2/3): 854-859.
- [16] Lekshmy S S, Daniel G P, Joy K. Microstructure and physical properties of sol gel derived  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$  thin films for optoelectronic applications [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 274: 95-100.
- [17] 陈玉萍. 热处理温度对氧化锡气敏特性的影响[J]. 郑州轻工业学院学报: 自然科学版, 1999, 14(2): 62-66.

[18] 孔姗姗. SnO<sub>2</sub> 薄膜气体传感器制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2008: 26-27.

[19] Tsunekawa S, Fukuda T, Kasuya A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO<sub>2</sub>-x nanoparticles[J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87 (3): 1318-1321.

[20] de Quilettes D W, Vorpahl S M, Stranks S D, et al. Impact of microstructure on local carrier lifetime in perovskite solar cells[J]. Science, 2015, 348(6235): 683-686.

[21] Chiodini N, Paleari A, Brambilla G, et al. Erbium doped nanostructured tin-silicate glass-ceramic composites[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(23): 4449-4451.

[22] Zhang X W, Lin S B, Lin T, et al. Improved sensitization efficiency in Er<sup>3+</sup> ions and SnO<sub>2</sub> nanocrystals co-doped silica thin films[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(18): 11974-11980

[23] 李琨. 二氧化锡纳米结构的制备及其场发射性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2009: 10.

[24] 张晓森. 利用磁控溅射及热蒸发制备 SnO<sub>2</sub> 纳米材料及结构表征[D]. 济南: 山东师范大学, 2013: 6.

(责任编辑:刘国金)