



能量阶梯传递提高铽、铕共掺杂氧化锡薄膜敏化发光性能的研究

刘志远, 徐凌波, 崔 灿
(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 不同稀土离子掺杂氧化锡薄膜展现出迥异的敏化发光性能, 因此探究氧化锡(SnO_2)与稀土离子之间的能量传递过程对制备宽光谱发光薄膜具有重要意义。通过溶液旋涂法, 利用二水合氯化亚锡、六水合氯化铽以及六水合氯化铕制备出铽、铕共掺杂氧化锡($\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+} (x=0, 0.1, 0.5, 1.0)$)薄膜, 并通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)、光致发光谱(PL)、光致发光激发谱(PLE)、时间分辨光致发光衰减谱(TRPL)等对薄膜的结构形貌和光学性能进行表征。结果表明: 单纯铕离子(Eu^{3+})掺杂的 SnO_2 薄膜敏化发光性能不佳, 通过共掺杂铽离子(Tb^{3+})可以实现能量的阶梯传递, 提高 Eu^{3+} 离子的敏化发光强度; 随着 Tb^{3+} 离子掺杂浓度的提高, Eu^{3+} 离子的发光呈现出先增强后减弱的趋势, Tb^{3+} 离子的浓度为 0.5 at.% 时 Eu^{3+} 离子的发光性能最好, 比未共掺杂的样品高约 3 倍。本文结果为制备高效的稀土掺杂氧化锡发光材料提供了新的思路。

关键词: 铕离子; 铽离子; 氧化锡; 敏化发光; 能量阶梯传递

中图分类号: TB381; O482.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2022) 09-0696-09

Enhancing sensitized luminescence in europium-doped tin-oxide films via cascade energy transfer by terbium co-dopants

LIU Zhiyuan, XU Lingbo, CUI Can

(School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Different rare earth ions doped tin oxide(SnO_2) films show different sensitized luminescence properties. Therefore, it is of great significance to explore the energy transfer process between SnO_2 and rare earth ions to realize wide spectrum luminescence films. Terbium and europium co-doped tin-oxide ($\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+} (x=0, 0.1, 0.5, 1.0)$) films were prepared by spin coating method with stannous chloride dihydrate, terbium chloride hexahydrate and europium chloride hexahydrate. The structure, morphology and luminescent properties of the films were characterized and analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV Vis, fluorescence spectrometer (PL) and photoluminescence excitation (PLE). The results show that the sensitized luminescence performance of SnO_2 thin films doped with simple europium ion (Eu^{3+}) is poor. The cascade energy transfer can be realized and the sensitized luminescence intensity of Eu^{3+} ion can be improved by co-doping terbium ion (Tb^{3+}). With the increase of Tb^{3+} ion doping concentration, the luminescence of Eu^{3+} ions first increases

收稿日期: 2022-02-25 网络出版日期: 2022-04-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(61704154); 浙江省自然科学基金项目(LY20F040006)

作者简介: 刘志远(1996—), 男, 江苏泰兴人, 硕士研究生, 主要从事稀土发光材料方面的研究。

通信作者: 徐凌波, E-mail: xlb@zstu.edu.cn

and then decreases. When the concentration of Tb^{3+} ion is 0.5 at.%, the luminescence performance of Eu^{3+} ions is the best, which is about three times higher than samples without co-doping. The results provide a new idea for the preparation of efficient rare earth doped tin-oxide luminescent materials.

Key words: europium ion; terbium ion; tin oxide; sensitized luminescence; cascade energy transfer

0 引言

稀土(Rare earth, RE)发光具有色纯度高、波长分布范围广、温度淬灭小、受环境影响小等优点^[1-2],因此稀土离子的研究引起极大的关注。但稀土离子本身的光吸收截面较小^[3],且只能被特定波长的光共振激发,这严重限制了其应用。将稀土离子掺杂进合适的基体内,通过基体较大的光吸收截面,有效吸收入射光并向稀土离子传递能量^[4,7],实现“敏化作用”,可以有效提高稀土离子的发光效率。理想的基体材料应具有良好的吸光度及较高的稀土离子固溶度,同时要求基体的激发态能量能高效地传递给稀土离子。

作为一种直接带隙的宽禁带半导体(禁带宽度约为 3.6~4.0 eV),氧化锡(Tin Oxide, SnO_2)可以有效地吸收紫外光^[8]。同时,稀土离子在 SnO_2 中具有较高的固溶度。尽管有一些文献报道在 SnO_2 中稀土离子的平衡态固溶度不超过 0.05 at. %^[9,11],但 Weber 等^[12]通过调整合成路径与制备方法,获得了稀土掺杂浓度高达 5 at. %的“过饱和” SnO_2 粉末;而 Aragón 等^[13]发现,在纳米 SnO_2 中稀土离子的掺杂浓度可以达到 10.00 at. %;本课题组的研究^[14]也表明,在 SnO_2 薄膜中掺杂 2.93 at. %的 Tb^{3+} 离子时,薄膜还是呈现单一的四方金红石 SnO_2 相,证明 SnO_2 薄膜对稀土离子亦具有较高的固溶度。先前研究表明, SnO_2 可以敏化多种稀土离子发光。Kong 等^[15]利用溶剂热法制备了铒(Erbium, Er)离子掺杂的 SnO_2 纳米晶,发现 SnO_2 纳米晶可以敏化 Er^{3+} 离子 1550 nm 发光。Zhang 等^[16]通过溶胶凝胶法在氧化硅(Silica, SiO_2)薄膜中共掺了 SnO_2 纳米晶和 Tb^{3+} 离子,实现了 SnO_2 纳米晶敏化 Tb^{3+} 离子发光。Zhang 等^[16]认为, SnO_2 纳米晶向 Tb^{3+} 离子的能量传递过程遵循 Dexter 能量传递机制,并且该过程依赖 SnO_2 表面的氧空位缺陷能级,当 Sn 浓度过高会引起 SnO_2 纳米晶的聚集,降低 SnO_2 纳米晶的表面体积比,从而导致 Tb^{3+} 离子发光减弱。Cascales 等^[5]分析了纳米 SnO_2 中 Eu^{3+} 离子的敏化机理,指出捕获了一个电子

的氧空位($\text{V}_\text{o}^\bullet$)是 Eu^{3+} 离子的有效敏化中心。综上所述, SnO_2 是一种极具潜力的稀土掺杂基体,并且具有热力学稳定、制备简单和成本低等特点^[17,19],因此稀土掺杂 SnO_2 发光获得了广泛的关注。

先前报道多集中于 SnO_2 纳米材料敏化稀土离子发光,然而从实用化的角度考虑,制备稀土掺杂 SnO_2 薄膜,在电致发光器件及平面显示^[20]等应用领域具有更为重要的应用价值,但是目前缺乏稀土掺杂 SnO_2 薄膜敏化发光的系统报道。本课题组报道了 SnO_2 可以敏化 Tb^{3+} 离子实现高效发光^[14],但拓展到氧化锡掺铕薄膜($\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$)时无法实现高效的发光。进一步研究发现,通过共掺杂 Tb^{3+} 离子,可以实现 Eu^{3+} 离子发光性能的提升。Blasse 等^[21]的研究表明,当两种稀土离子的发射、吸收能级接近时,可以发生有效的能量传递。Yang 等^[22]采用水热法制备了 Tb、Eu 共掺杂的 CeF_3 纳米颗粒,研究发现, Tb^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子能级较为匹配,可以实现有效的能量传递,提高 Eu^{3+} 离子的发光性能。Sheng 等^[23]通过溶剂热法制备出 Tb、钐(Samarium, Sm)共掺杂的五氟钡铈($\text{BaCeF}_5:\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$),该材料在 265 nm 的光激发下, Tb^{3+} 离子可以吸收入射光并向 Sm^{3+} 离子传递能量,实现 Sm^{3+} 离子橙红色和红色光发射带。此外,Yu 等^[24]利用金属硝酸盐和有机燃料之间的氧化反应,制备出 Eu、Er 共掺的 SrAl_2O_4 荧光粉,发现 Eu^{3+} 离子可以有效地向 Er^{3+} 离子传递能量,从而实现 Er^{3+} 离子的近红外发光。上述研究的共性是:在共振激发的条件下,通过具有大吸收截面的稀土离子吸收入射光,并将能量传递给激发截面较小的稀土离子,以实现后者发光性能的提升。而在基体敏化激发稀土离子的条件下,考虑到基体具有远大于稀土离子的光吸收截面,光吸收不再是稀土离子发光的限制因素,因此鲜少有稀土共掺杂实现发光性能提高的案例报道。因此,本文将探究 Tb^{3+} 、 Eu^{3+} 共掺杂 SnO_2 薄膜敏化发光性能提高的机理。

本文将 Eu^{3+} 离子掺杂浓度固定为 1 at. %,通过改变 Tb^{3+} 离子浓度制备了 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=0,0.1,0.5,1.0$)薄膜,测试 Tb^{3+} 离子掺

杂浓度对 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 薄膜的晶体结构、表面形貌以及发光性能的影响,探讨 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜发光限制性因素,阐明能量传递机理及其对敏化发光性能提高的作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.9%) 购自杭州高晶精细化工有限公司;二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.99%)、六水合氯化铽($\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.50%)和六水合氯化铕($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.50%)均购自上海阿拉丁生化科技有限公司;硅片(1~10 $\Omega \cdot \text{m}$)购自浙江立晶硅材料有限公司。

1.2 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 溶液的制备

取 0.4516 g 的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 5 mL 乙醇中,加入 200 μL 预先配置好的 EuCl_3 乙醇溶液即可获得 Eu^{3+} 离子掺杂量为 1 at.% 的 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 溶液,室温下搅拌至固体完全溶解。预先配置 0.1 mol/L 的 TbCl_3 乙醇溶液,通过移液枪分别滴加 20、100 μL 和 200 μL 的 TbCl_3 乙醇溶液到 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 溶液中,得到 Tb^{3+} 离子浓度为 0.1、0.5 at.% 和 1.0 at.% 的 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 溶液,室温下搅拌至固体完全溶解,并静置 24 h 使溶液老化。

1.3 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的制备

本文采用旋涂法制备 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜,旋涂衬底为 N 型轻掺单晶硅片(<100> 晶向,电阻率 1~10 $\Omega \cdot \text{m}$)以及石英玻璃片(尺寸 2.0 cm×2.0 cm)。旋涂前需要对硅片和石英片进行预处理。硅片采用标准的 RCA 清洗工艺,再用稀释的氢氟酸(HF)溶液($V_{\text{氢氟酸原液}}:V_{\text{去离子水}}=1:7$)对硅片进行漂洗,漂洗后用氮气吹干表面的水汽,石英片分别用丙酮、乙醇、异丙醇各超声清洗 10 min,清洗完成后吹干。处理好的硅片和石英片放入在外臭氧机中处理 15 min 待用。

取 40 μL 老化后的 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 溶液均匀滴在硅片上,设置旋涂仪的转速为 3000 r/min,旋涂时间为 30 s,将旋涂完成的硅片放置在温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 的加热台上,静置 15 min 后重复上述步骤。将处理好的样品放入快速热退火炉中,在空气氛围下 1000 $^{\circ}\text{C}$ 退火 10 s,快速降温至室温,得到不同掺杂浓度的 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜。

1.4 测试与表征

使用 Siemens Kristalloflex X 射线衍射仪表征

薄膜的晶体结构,通过 Hitachi S-4800 microscope 热场发射扫描电子显微镜表征薄膜的微观形貌,采用 Shimadzu UV-2600 紫外分光光度计表征薄膜在紫外一可见区域内的光吸收,采用 Fluotime 300 稳态/瞬态光谱仪获得 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的光致发光谱(PL)、光致发光激发谱(PLE)以及时间分辨光致发光衰减谱(TRPL)。

2 结果与讨论

2.1 Tb^{3+} 离子共掺杂对 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜发光性能的影响

图 1 为 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=0.1, 0.5, 1.0$) 薄膜在激发波长 280 nm 非共振激发下的 PL 谱。作为对比,在每个分图中给出了 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 薄膜以及 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=0.1, 0.5, 1.0$) 薄膜的 PL 谱。图 1(a) 表明: $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 薄膜在 590 nm 处出现了一个特征发射峰,对应于 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ 跃迁^[25-26]。 $\text{SnO}_2:0.1\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜在 543、584、621 nm 处出现了属于 Tb^{3+} 离子的特征发光峰,分别对应于 Tb^{3+} 离子的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 能级跃迁^[16,27],其中 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 的能级跃迁占主导作用。由此可知, Eu^{3+} 离子和 Tb^{3+} 离子均可以被 SnO_2 基体所敏化。但对比 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{SnO}_2:0.1\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的光致发光谱可以发现, Tb^{3+} 离子发光强度远大于 Eu^{3+} 离子发光强度。从图 1(b) 及图 1(c) 中可以看到,随着 Tb^{3+} 离子含量提升, $\text{SnO}_2:x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=0.1, 0.5, 1.0$) 薄膜的发光强度是逐渐上升的。 $\text{SnO}_2:1.0\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜中 Tb^{3+} 离子发光的积分强度是 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 薄膜中 Eu^{3+} 离子发光积分强度的 5 倍,说明相比 Eu^{3+} 离子, SnO_2 薄膜可以更有效地敏化 Tb^{3+} 离子发光。综合对比图 1(a) — (c) 中共掺杂薄膜与各稀土离子单独掺杂薄膜的 PL 谱,可以发现:共掺杂薄膜中 Tb^{3+} 离子发光强度大幅下降,而 Eu^{3+} 离子 590 nm 发光得到了增强: $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/0.1\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜中 Eu^{3+} 离子 590 nm 处发光强度相比 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 薄膜增强了 1.5 倍。将 Tb^{3+} 离子的共掺杂浓度从 0.1% 提升至 0.5% 后, Eu^{3+} 离子位于 590 nm 处的特征发光进一步增强,约为 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 薄膜发光强度的 3 倍。但是,进一步提高 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度至 1.0% 并不能使得 Eu^{3+} 离子的发光继续增强,反而使得 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/1.0\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜只呈现出 Tb^{3+} 离子的特征发光。

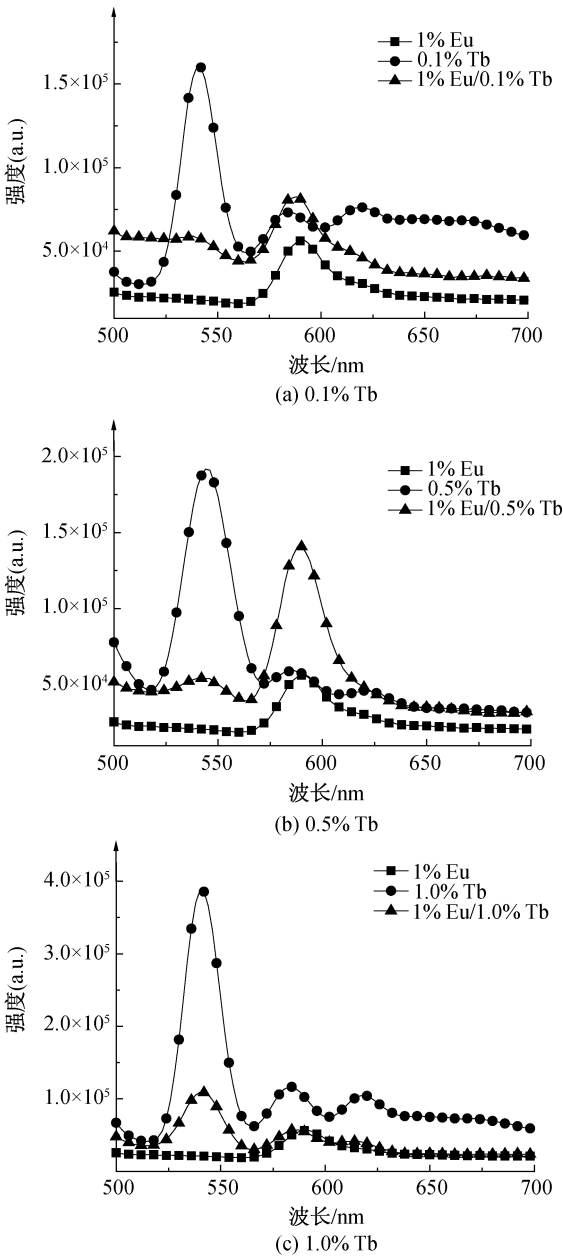


图 1 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 薄膜、 $\text{SnO}_2:x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜以及 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的光致发光谱图

2.2 不同 Tb^{3+} 离子共掺杂浓度下 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的形貌结构表征

图 2 为不同 Tb^{3+} 离子共掺杂浓度下 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的 X 射线衍射图(XRD)及卡片 JCPDS No.41-1445 对应的衍射峰。图 2 表明:所有的样品均在约 27° 、 40° 、以及 52° 出现了衍射峰。根据卡片 JCPDS No.41-1445,三个衍射峰均属于四方金红石相的 SnO_2 ,并且分别对应于(100)、(101)以及(211)晶面^[14]。除此以外并没有出现与稀土 Tb 或者 Eu 相关的衍射峰,说明未产生与稀土相关的化合物。由于稀土离子的离子半径比 Sn^{4+}

(0.069 nm) 离子大,因此当稀土离子掺杂进 SnO_2 基体后会在一定程度上使得基体的结晶性变差^[13]。随着 Tb^{3+} 离子共掺杂浓度的提高, SnO_2 基体的 3 个衍射峰无论是在峰的位置还是峰的绝对强度上都没有明显的区别,其原因可能是 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度整体较低,对 SnO_2 薄膜结晶性的劣化效果有限。为了进一步分析 Eu^{3+} 离子发光增强的原因,本文对样品的形貌结构及光学性能进行了表征。

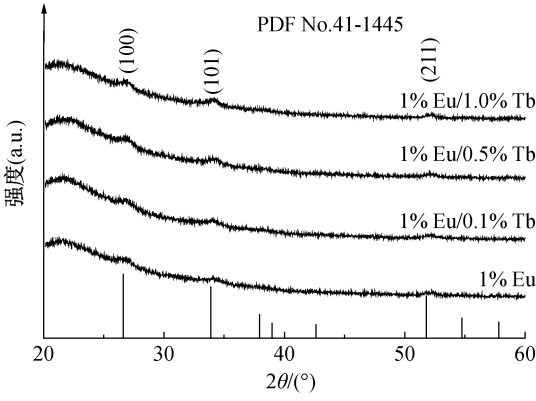


图 2 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜在空气中 1000°C 退火 10 s 后的 XRD 图

图 3 为 $\text{SnO}_2:\text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的扫描电子显微镜(SEM)图。图 3 表明:不同的 Tb^{3+} 离子掺杂浓度对样品的表面形貌并无明显的影响,样品均由直径约为 50 nm 的细小颗粒紧密排列组成,其间嵌入些许直径约为 300 nm 的大晶粒,与 XRD 的结果是相符的。作为对比,图 3(a)中插图展示了未经高温热处理的氧化锡薄膜样品,可见其中晶粒尺寸很小,程均匀弥散状。因此,大尺寸晶粒应当源于高温热处理后晶粒长大,而非纳米晶团簇。由 XRD 与 SEM 结果可知,不同 Tb^{3+} 离子掺杂浓度对 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的物相结构、结晶性和表面形貌均没有明显的影响,因此 Eu^{3+} 离子发光性能的提高应当源于共掺杂 Tb^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子之间的相互作用。

2.3 不同 Tb^{3+} 离子共掺杂浓度下 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的光学性能表征

图 4(a)为不同 Tb^{3+} 离子掺杂浓度下, $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的紫外—可见吸收光谱。 Tb^{3+} 离子掺杂对 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}$ 薄膜的光吸收性能没有明显的影响,所有的样品均在约 325 nm 处光吸收值出现了大幅度的提高(见图 4(a))。根据 Tauc 公式^[28]将紫外—可见吸收光谱转换为 Tauc 曲线,可以计算出不同 Tb^{3+} 离子掺杂浓度下, $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的光学带隙(见图 4

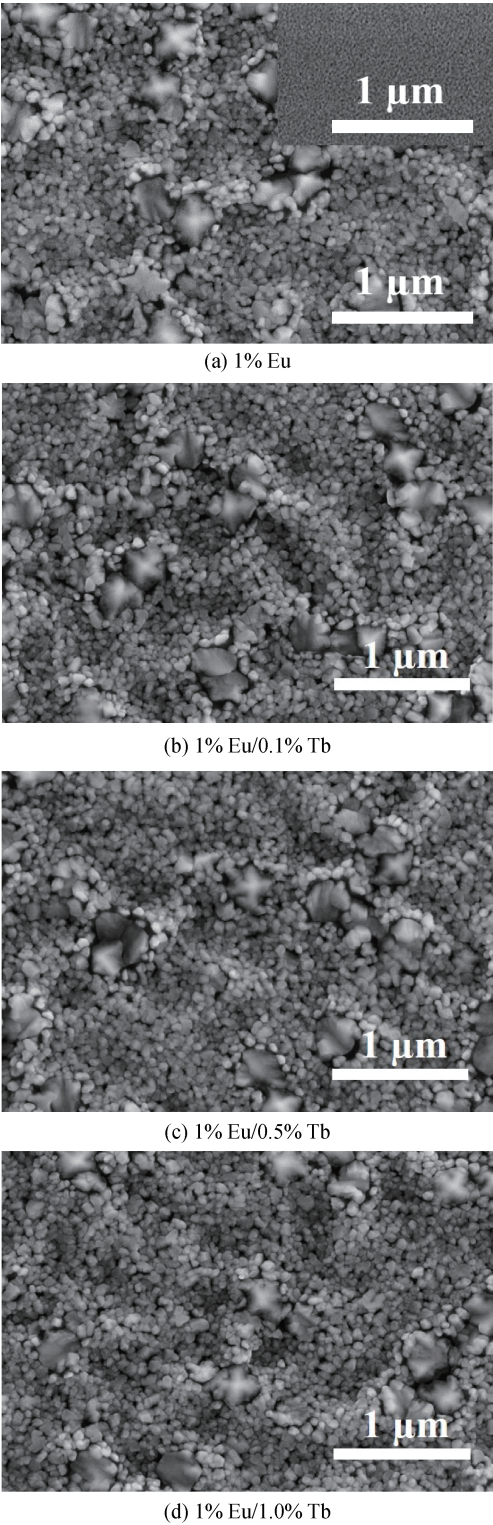


图3 SnO₂:1% Eu³⁺/*x*% Tb³⁺薄膜表面扫描电镜图

(b))。Tauc公式可表达为:

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \tag{1}$$

其中: α 为光吸收系数; $h\nu$ 为入射光子的能量; C 为常数。当样品为直接带隙半导体时 $n=1/2$,当样品为间接带隙半导体时 $n=2$ 。由于SnO₂是直接带隙半导体,因此此处 $n=1/2$ 。以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标,

$h\nu$ 为横坐标作图,即得到Tauc曲线,从曲线的线性部分作切线并延长至 x 轴,切线与 x 轴的交点即为样品的禁带宽度。不同Tb³⁺离子掺杂浓度对SnO₂:1% Eu³⁺/*x*% Tb³⁺薄膜的禁带宽度影响较小,所有样品的禁带宽度均在约3.8 eV。

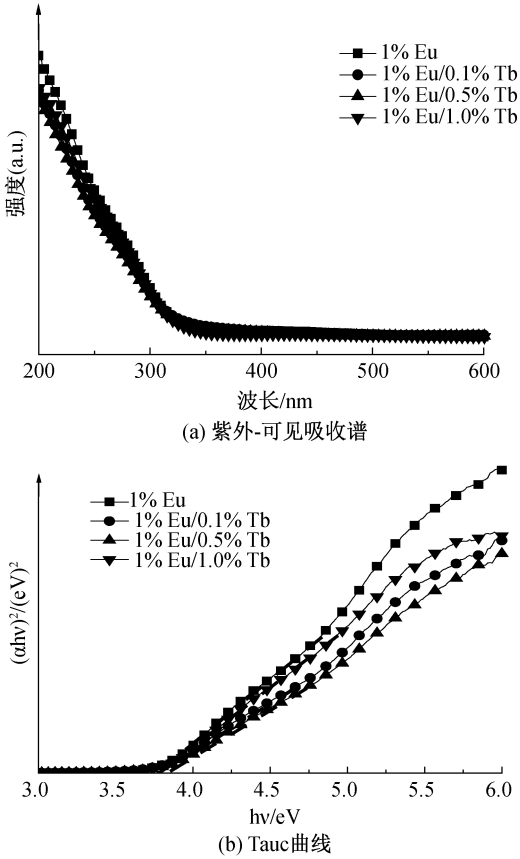


图4 SnO₂:1% Eu³⁺/*x*% Tb³⁺薄膜的紫外—可见吸收谱和Tauc曲线

图5为不同Tb³⁺离子掺杂浓度下SnO₂:Eu³⁺/*x*% Tb³⁺薄膜的光致发光激发谱,探测波长为590 nm,对应于Eu³⁺离子⁵D₀→⁷F₁跃迁。图5显示:在250 nm至325 nm区间出现了一个较宽的激发峰,且没有观察到与稀土相关的特征激发峰。谱线在340 nm附近抬升,恰好对应于SnO₂基体的带边吸收,表明SnO₂基体对Eu³⁺离子具有一定的敏化作用。共掺不同浓度的Tb³⁺离子后,PLE谱线的形状并未发生改变,仅出现了强度上的变化,表明敏化作用均源于SnO₂吸收的光子能量。由于Tb³⁺离子掺杂对样品光吸收性能影响不大,因此敏化发光性能的提高应当源自于能量传递效率的变化。结合图1共掺杂样品中Tb³⁺离子发光减弱的现象,推测存在SnO₂→Tb³⁺离子→Eu³⁺离子的能量阶梯传输路径,即Tb³⁺离子充当了SnO₂与Eu³⁺离子间能量传递的中介作用。

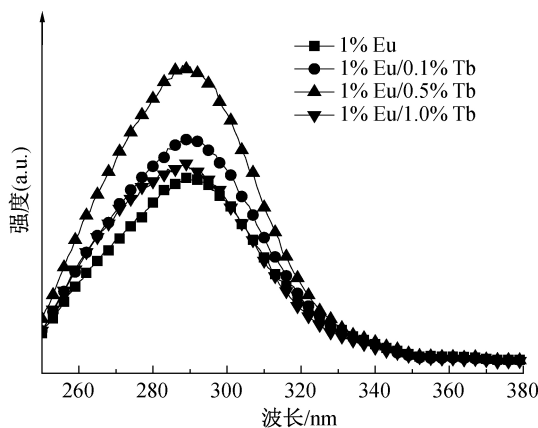


图5 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的光致发光激发谱

为进一步证实 Tb^{3+} 离子与 Eu^{3+} 离子间的能量传递作用,本文测试了 $\text{SnO}_2:x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=0.1, 0.5, 1$) 薄膜以及 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ ($x=0.1, 0.5, 1$) 薄膜的时间分辨光致发光衰减曲线,结果如图6所示。探测波长为 543 nm,对应于 Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 跃迁。采用扩展指数模型^[29]对衰减曲线进行拟合,公式表达为:

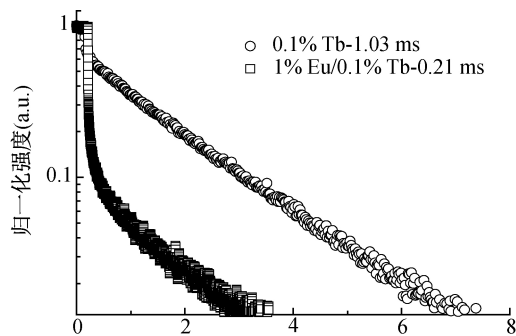
$$I(t) = I_0 \exp[-(t/\tau)^\beta] \quad (2)$$

其中: I_0 是初始光致发光强度, τ 是光致发光强度下降至初始值 $1/e$ 所用的时间, β 是分布系数。平均寿命 $\langle \tau \rangle$ 可以用如下公式表示:

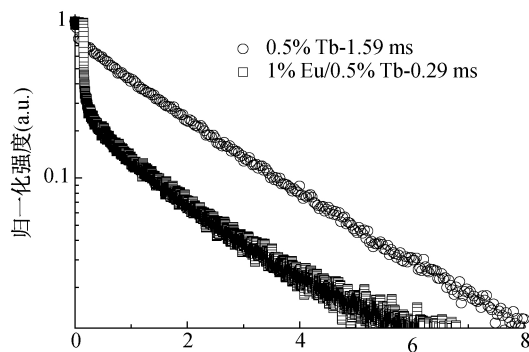
$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (3)$$

其中: $\Gamma(\cdot)$ 表示伽马函数。由图6(a)可知: $\text{SnO}_2:0.1\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜在 543 nm 处的发光具有较长的荧光寿命,达到了 1.03 ms,但在 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/0.1\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜中 Tb^{3+} 离子的荧光寿命下降至 0.21 ms。共掺杂薄膜中 Tb^{3+} 离子荧光寿命的下降,证明激发态能量可以由 Tb^{3+} 离子快速非辐射转移至 Eu^{3+} 离子,从而增强 Eu^{3+} 离子的敏化发光。提高 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度至 0.5%, $\text{SnO}_2:0.5\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜和 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/0.5\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的荧光寿命分别为 1.58 ms 和 0.29 ms,说明 Tb^{3+} 离子与 Eu^{3+} 离子之间依然存在有效的能量传递(见图6(b))。进一步提高 Tb^{3+} 离子掺杂浓度至 1.0%, $\text{SnO}_2:1.0\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜和 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/1.0\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的荧光寿命非常接近,分别为 1.33 ms 和 0.98 ms,说明掺杂浓度过高不利于 Tb^{3+} 离子与 Eu^{3+} 离子之间的能量传递过程(见图6(c))。 $\text{SnO}_2:1.0\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的荧光寿命低于 $\text{SnO}_2:0.5\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的荧光寿命,表明当 Tb^{3+} 离子掺杂浓度达到 1%时会发生浓度淬灭。考虑到能级匹配

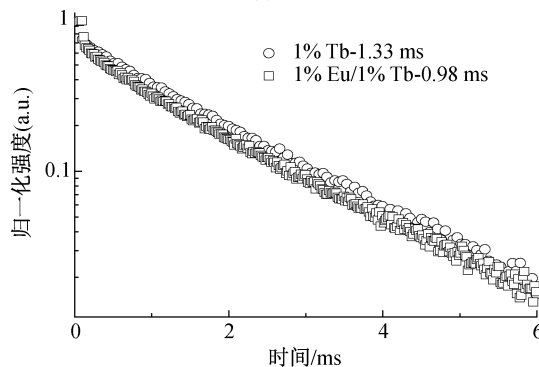
的影响,此时 Tb^{3+} 离子— Tb^{3+} 离子间的能量传递作用占据主导地位,而 Tb^{3+} 离子— Eu^{3+} 离子间的能量传递会被抑制。因此,在 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/1.0\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜中,主要呈现 Tb^{3+} 离子发光, Eu^{3+} 离子发光被抑制。



(a) 0.1% Tb



(b) 0.5% Tb



(c) 1.0% Tb

图6 $\text{SnO}_2:x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜以及 $\text{SnO}_2:1\% \text{Eu}^{3+}/x\% \text{Tb}^{3+}$ 薄膜的时间分辨光致发光衰减谱

根据 Tb^{3+} 离子在 543 nm 处的荧光寿命,可计算出 Tb^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子之间的能量传递效率 η_T ,计算公式如下^[30-31]:

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_s}{\tau_{s0}} \quad (4)$$

其中: τ_s 和 τ_{s0} 分别对应于共掺杂和单独掺杂样品中 Tb^{3+} 离子在 543 nm 处荧光寿命。稀土离子之间的能量传递效率变化如表1所示。随着 Tb^{3+} 离

子掺杂浓度的提高, Tb^{3+} 离子和 Eu^{3+} 离子之间的能量传递效率呈现出先上升后下降的趋势, 掺杂浓度为 0.5 at.% 时能量传递效率最高, 而掺杂浓度过高时可能会产生浓度淬灭效应而不利于能量传递。

表 1 Tb^{3+} 离子 543 nm 处荧光寿命衰减曲线拟合值		
样品	荧光寿命/ms	能量传递效率/%
$\text{SnO}_2:0.1\% \text{ Tb}^{3+}$	1.03	79.6
$\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/0.1\% \text{ Tb}^{3+}$	0.21	
$\text{SnO}_2:0.5\% \text{ Tb}^{3+}$	1.58	81.6
$\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/0.5\% \text{ Tb}^{3+}$	0.29	
$\text{SnO}_2:1.0\% \text{ Tb}^{3+}$	1.33	26.3
$\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/1.0\% \text{ Tb}^{3+}$	0.98	

2.4 机理分析

根据文献[16,32-34], SnO_2 与稀土离子之间的能量传递遵循 Dexter 共振交换作用理论, 传递效率跟 SnO_2 与稀土之间的能级差有关:若能极差太大, 则光谱重叠小, 无法实现能量的有效传递。图 7 为 SnO_2 中起敏化作用的氧空位缺陷态能级位置及 Eu^{3+} 离子与 Tb^{3+} 离子能级图, 其中, 氧空位能级位置位于离价带顶约 2.64 eV 位置^[35,37]。从图 7 知:氧空位能级位置与 Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4$ 能级具有较高的重合度, 而与 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_1$ 能级之间不匹配, 故而 SnO_2 与 Tb^{3+} 离子间能量传递效率远高于其与 Eu^{3+} 离子。因此, 在相同浓度的单元素掺杂薄膜中, Tb^{3+} 离子敏化发光强度远高于 Eu^{3+} 离子。而在共掺杂薄膜中, Tb^{3+} 离子可以在 SnO_2 缺陷态能级和 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_1$ 能级之间引入中间能级, 使得能级更加匹配。 SnO_2 基体能够吸收大于禁带宽度的光子能量, 使得价带上的电子跃迁到导带。光激发的载流子在很短的时间内即会弛豫到氧空位缺陷态能级, 经由 Dexter 共振交换作用将能量无辐射弛豫转移(NRET)给临近的 Tb^{3+} 离子, 使得 Tb^{3+} 离子中的基态电子跃迁到 $^5\text{D}_4$ 能级。处于 $^5\text{D}_4$ 能级的激发态电子可以辐射复合的形式退激发, 当其跃迁至 $^7\text{F}_5$ 能级时得到 543 nm 处的绿光发射。同时, 处于 $^5\text{D}_4$ 能级的激发态电子亦可以非辐射复合的形式将能量传递给附近的其他稀土离子。由于 Tb^{3+} 离子 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 发射的能量与 Eu^{3+} 离子 $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_0$ 吸收的能量重合度高, 因此 Tb^{3+} 离子可以将 $^5\text{D}_4$ 能级的能量传递到 Eu^{3+} 离子的 $^5\text{D}_1$ 能级上。 Eu^{3+} 离子 $^5\text{D}_1$ 能级上的电子无辐射弛豫(NR)到更低的 $^5\text{D}_0$ 能级, 最后从 $^5\text{D}_0$ 能级辐射跃迁到基态 $^7\text{F}_1$ 能级得到 590 nm 处的黄光发射。从 SnO_2 基体到 Tb^{3+} 离子

再到 Eu^{3+} 离子的能量阶梯传递过程, 能级更为匹配, Dexter 共振交换作用可以高效进行, 从而提高了 Eu^{3+} 离子的敏化发光强度。

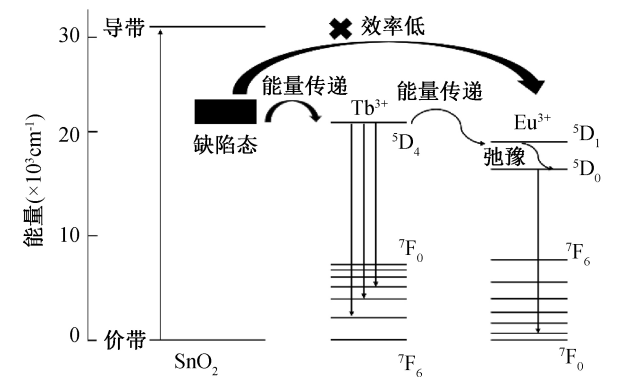


图 7 $\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/x\% \text{ Tb}^{3+}$ 薄膜中能量阶梯传递机理示意图

3 结论

本文通过溶液旋涂法制备 $\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/x\% \text{ Tb}^{3+}$ 薄膜, 分析 Tb^{3+} 离子共掺杂对 $\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}$ 薄膜晶体结构、微观形貌以及光学性能的影响, 主要结论如下:

- 溶液法制备出的 $\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/x\% \text{ Tb}^{3+}$ 薄膜呈现出四方金红石相的 SnO_2 结构, 所有样品中未观察到稀土相关的衍射峰, 且掺杂浓度对样品的形貌无明显影响。
- Tb^{3+} 离子掺杂浓度对 $\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/x\% \text{ Tb}^{3+}$ 薄膜的光吸收性能没有明显影响, 所得薄膜的禁带宽度约为 3.8 eV。
- 共掺杂 Tb^{3+} 离子可以在 SnO_2 基体和 Eu^{3+} 离子之间引入中间能级, 改善了能级之间的匹配度, 实现了 SnO_2 基体到 Tb^{3+} 离子再到 Eu^{3+} 离子的能量阶梯传递过程。
- $\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}/x\% \text{ Tb}^{3+}$ 薄膜中 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度为 0.5 at.% 时能量传递效果最好, 能量传递效率达 81.6%, Eu^{3+} 离子的发光性能比 $\text{SnO}_2:1\% \text{ Eu}^{3+}$ 薄膜提高约 3 倍, 进一步提高 Tb^{3+} 离子的掺杂浓度将会导致能量传递效率的降低。

本文为构建高效的宽光谱 $\text{SnO}_2:\text{RE}^{3+}$ 发光薄膜提供了新的思路, 拓展了 $\text{SnO}_2:\text{RE}^{3+}$ 发光薄膜在电致发光器件和平面显示领域的应用潜力。

参考文献:

[1] Chen P, Mao Y W, Hou S D, et al. Growth of SnO_2 nanocrystals co-doped with Er^{3+} for highly enhanced

- photoluminescence in mesoporous silica glasses [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(6): 1568-1574.
- [2] Andrews N L P, Fan J Z, Forward R L, et al. Determination of the thermal, oxidative and photochemical degradation rates of scintillator liquid by fluorescence EEM spectroscopy [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 19(1): 73-81.
- [3] 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, 118(5): 93-97.
- [4] Wang D Y, Chen T M, Cheng B M. Host sensitization of Tb^{3+} ions in tribarium lanthanide borates $Ba_3Ln(BO_3)_3$ ($Ln=Lu$ and Gd) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(5): 2961-2965.
- [5] Cascales C, Balda R, García-Revilla S, et al. Site symmetry and host sensitization-dependence of Eu^{3+} real time luminescence in tin dioxide nanoparticles[J]. *Optics Express*, 2018, 26(13): 16-32.
- [6] Yadav R S, Rai S B. Structural analysis and enhanced photoluminescence via host sensitization from a lanthanide doped $BiVO_4$ nano-phosphor[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 110: 211-217.
- [7] Gao Y, Sun X, Feng Z, et al. Tb^{3+} and Eu^{3+} co-doped $Ba_6Bi_9B_{79}O_{138}$: color-tunable phosphors by utilizing the host-sensitization effect of Bi^{3+} and enhancement of red emission upon heating[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(5): 2037-2045.
- [8] Sefardjella H, Boudjema B, Kabir A, et al. Structural and photoluminescence properties of SnO_2 obtained by thermal oxidation of evaporated Sn thin films [J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(9): 1971-1974.
- [9] Moraes E A, Ribeiro S J L, Scalvi L V A, et al. Optical characteristics of Er^{3+} - Yb^{3+} doped SnO_2 xerogels[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 344(1-2): 217-220.
- [10] Bastami H, Taheri-Nassaj E. Synthesis of nanosized (Co, Nb, Sm)-doped SnO_2 powders using co-precipitation method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 495(1): 121-125.
- [11] Matsuoka T, Tohda T, Nitta T. The Low-energy-electron (LEE) excitation of SnO_2 : Eu powder phosphor; fundamental characteristics[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1983, 130(2): 417-423.
- [12] Weber I T, Maciel A P, Lisboa-Filho P N, et al. Effects of synthesis and processing on supersaturated rare earth-doped nanometric SnO_2 powders[J]. *Nano Letters*, 2002, 2(9): 969-973.
- [13] Aragón F H, Coaquira J A H, Hidalgo P, et al. Experimental evidences of substitutional solution of Er dopant in Er-doped SnO_2 nanoparticles [J]. *Journal of Nanoparticles Research*, 2013, 15(1): 1343-1353.
- [14] 朴虹婧,徐凌波,崔灿.热处理温度对掺铽氧化锡薄膜发光性能的影响[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(2): 203-210.
- [15] Kong J T, Zhu H M, Li R F, et al. Carrier-mediated 1.55 μm photoluminescence from single Er^{3+} center in SnO_2 nanocrystals[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(12): 1873-1875.
- [16] 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 co-doped silica thin films[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 452: 96-101.
- [17] Sundaram K B, Bhagavat G K. Optical absorption studies on tin oxide films[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1981, 14(5): 921-925.
- [18] Kılıç Ç, Zunger A. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(9): 95-101.
- [19] Terrier C, Chatelon J P, Berjoan R, et al. Sb-doped SnO_2 transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 263(1): 37-41.
- [20] Ren J, Huang Y, Li K, et al. Preparation of rare-earth thulium doped tin-oxide thin films and their applications in thin film transistors[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 493(2019): 63-69.
- [21] Blasse G, Bril A. Study of Energy Transfer from Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{3+} to Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1967, 47(6): 1920-1926.
- [22] Yang W L, Zhang Z Y, Zhang T Q, et al. White light emission and fluorescence enhancement of rare earth RE^{3+} (Tb, Eu, Dy) doped CeF_3 nanoparticles [J]. *Journal of Luminescence*, 2022, 242(2022): 11-35.
- [23] Sheng T Q, Fu Z L, Wang X J, et al. Solvothermal synthesis and luminescence properties of $BaCeF_5$, and $BaCeF_5: Tb^{3+}$, Sm^{3+} nanocrystals; an approach for white light emission [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(36): 19597-19603.
- [24] Yu N, Liu F, Li X, et al. Near infrared long-persistent phosphorescence in $SrAl_2O_4: Eu^{2+}$, Dy^{3+} , Er^{3+} phosphors based on persistent energy transfer [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95(23): 231-240.
- [25] Reddy G V L, Moorthy L R, Chengaiah T, et al. Multi-color emission tunability and energy transfer

- studies of $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$: $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ phosphors[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(2): 3399-3410.
- [26] Sun J Y, Zhang X Y, Xia Z G, et al. Luminescent properties of LiBaPO_4 :RE (RE= Eu^{2+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) phosphors for white light-emitting diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 111(1): 1-7.
- [27] Back M, Marin R, Franceschin M, et al. Energy transfer in color-tunable water-dispersible Tb-Eu co-doped CaF_2 nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(9): 1906-1913.
- [28] Tsunekawa S, Fukuda T, Kasuya A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_2 -x nanoparticles[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(3): 1318-1321.
- [29] 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.
- [30] Gomes F C A, Maia C G, De Menezes J R L, et al. Cerebellar astrocytes treated by thyroid hormone modulate neuronal proliferation[J]. *Glia*, 1999, 25(3): 247-255.
- [31] Lieberman D Z, Goodwin F K. Separate and concomitant use of lamotrigine, lithium, and divalproex in bipolar disorders[J]. *Current Psychiatry Reports*, 2004, 6(6): 459-465.
- [32] Dexter D L. A Theory of sensitized luminescence in solids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(5): 836-850.
- [33] Dabboussi S, Elhouichet H, Ajlani H, et al. Excitation process and photoluminescence properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} ions in SnO_2 and in SnO_2 : Porous silicon hosts [J]. *Journal of Luminescence*, 2006, 121(2): 507-516.
- [34] Faustino B M M, Foot P J S, Kresinski R A. Synthesis and photoluminescent properties of Sm^{3+} -doped SnO_2 nanoparticles [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(16): 18474-18478.
- [35] Jayapandi S, Packiyaraj P, Premkumar S, et al. Influence of pH in La-doped SnO_2 nanoparticles towards sensor applications[J]. *Ionics*, 2017, 23(10): 2909-2917.
- [36] Rani S, Roy S C, Karar N, et al. Structure, microstructure and photoluminescence properties of Fe doped SnO_2 thin films[J]. *Solid State Communications*, 2007, 141(4): 214-218.
- [37] Raj I L P, Revathy M S, Christy A J, et al. Study on the synergistic effect of terbium-doped SnO_2 thin film photocatalysts for dye degradation [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, 22(12): 359-362.

(责任编辑:廖乾生)