

文章编号: 1001 - 9014(2008)03 - 0172 - 05

纳米氧化铟和稀土共掺杂二氧化硅薄膜的结构和光学性质研究

林涛¹, 万能¹, 徐骏^{1,2}, 徐岭¹, 李伟¹, 陈坤基¹

(1. 南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏 南京 210093;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 用溶胶-凝胶法制得了 In_2O_3 纳米颗粒与 Eu^{3+} 共掺的 SiO_2 薄膜. 使用 X 射线衍射证实体系中形成了 In_2O_3 纳米颗粒, 其数密度可以通过改变铟的掺杂浓度来进行良好的控制. 在薄膜的光致发光光谱中观察到 Eu^{3+} 离子的 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($J=0-4$) 特征发射峰, In_2O_3 纳米颗粒的掺入使 Eu^{3+} 的光致发光得到显著增强. 通过光致发光激发光谱的测量进一步研究了 In_2O_3 纳米颗粒对 Eu^{3+} 的光致发光增强的机制.

关键词: 稀土发光材料; 纳米颗粒; 溶胶-凝胶法; 光致发光

中图分类号: O614.33 **文献标识码:** A

STUDY ON THE STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE PROPERTIES OF In_2O_3 NANO-PARTICLE AND Eu^{3+} CO-DOPED SiO_2 FILMS

LIN Tao¹, WAN Neng¹, XU Jun^{1,2}, XU Ling¹, LI Wei¹, CHEN Kun-Ji¹

(1. National Laboratory of Solid State Microstructure and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai 200083, China)

Abstract: SiO_2 films co-doped with Eu^{3+} and In_2O_3 nano-particle were prepared by sol-gel method. The formation of In_2O_3 nano-particle was demonstrated by X-ray diffraction technique. The density of In_2O_3 nano-particle can be tuned by changing the doping concentration of indium. The characteristic emissions of Eu^{3+} ion induced by ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_j$ ($J=0-4$) transition were observed in the photoluminescence spectra. With increasing the density of In_2O_3 nano-particles, the photoluminescence (PL) intensity of Eu^{3+} was greatly increased. The mechanism of the PL enhancement was discussed. Our results show that it is correlated with In_2O_3 nano-particles.

Key words: rare earth luminescent materials; nano-particle; sol-gel method; photoluminescence

引言

近年来,随着纳米材料的光学性质被越来越多的研究,以及其在光电集成方面的重要应用,纳米发光材料引起了广泛的重视.同时,随着人们对过渡金属和稀土离子掺杂的纳米晶体的深入研究,稀土离子掺杂的纳米材料被证明是一种有效增强材料可见发光的方法^[1,2].由此产生的一种新想法是,在硅基材料中同时嵌入掺杂稀土离子的金属氧化物纳米颗粒,同时运用稀土离子特殊的 $4f-4f$ 跃迁和纳米晶体

的限域效应进行调制,形成具有优良性质的发光材料. M. Nogami 等人在这方面的研究做出了有益的尝试,他们在玻璃衬底中同时掺入 SnO_2 纳米晶体与 Eu^{3+} 离子,观察到 Eu^{3+} 的发光增强了 150 倍^[3]. 类似地, Bhargava 等人在 Mn^{2+} 离子掺杂的 ZnS 纳米晶中观察到了强橙光发射,他们将这种发光解释为限制在纳米颗粒中的载流子将能量传递给杂质离子,从而增强了杂质离子的发光^[4].

本文用溶胶-凝胶法制备了 In_2O_3 纳米颗粒和稀土 Eu^{3+} 共掺杂的 SiO_2 薄膜,初步研究了薄膜的结构

收稿日期: 2007 - 11 - 21, 修回日期: 2008 - 03 - 18

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2007CB613401)

作者简介: 林涛 (1983-), 男, 广西柳州人, 南京大学物理系硕士研究生, 主要研究方向: 半导体硅基材料的光学性能.

Received date: 2007 - 11 - 21, revised date: 2008 - 03 - 18

和光学性质,讨论了 In_2O_3 纳米颗粒和稀土 Eu^{3+} 之间的能量传递过程以及稀土离子发光增强的机制。

1 实验过程与测量

本文采用溶胶-凝胶法结合旋涂技术来制备 SiO_2 薄膜。以 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和去离子水为溶剂。使用适当比例的溶剂将原料完全溶解后用 0.01 M 的 HCl 调节其 pH 值为 2.0, 随后将混合液在 65 °C 下搅拌回流 4 小时制得前驱液, 此前驱液在室温下静置 24 小时后可以用于薄膜制备。实验中 Eu^{3+} 的掺杂浓度固定在 4 mol%, In^{3+} 的掺杂浓度从 1 mol% 到 20 mol%。薄膜制备使用了旋涂的方法, 使用 KW-4A 甩胶机, 旋涂速度为 4000 转/分。旋涂得到的湿膜经过 400 °C 热处理后在其上旋涂下一层薄膜, 重复此过程 3 次后得到足够厚度的薄膜, 薄膜最后退火在 900 °C 空气气氛下进行, 样品随炉冷却后取出进行测试。

样品结构采用 X 射线衍射 (XRD) 来表征, 测试使用了 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 波长为 1.5418 埃, 采用 θ - 2θ 扫描模式。样品光致发光谱 (PL) 及光致发光激发光谱 (PLE) 的测量采用 FluorMax-2 型光致发光谱仪, 激发光源为 450 W 的 Xe 灯。光致发光谱的测量中激发波长使用 260 nm, 测量范围为 560 ~ 720 nm; 光致发光激发光谱测量中监测波长为 612 nm, 测量范围为 200 ~ 560 nm。

2 实验结果与讨论

图 (1) 给出了分别掺杂 1 mol% 和 20 mol% In^{3+} 的 Eu^{3+} 掺杂 SiO_2 薄膜样品的 XRD 图谱。由图中可以看出两种不同掺杂浓度的样品的 XRD 图谱的谱线形状、峰位和宽度都基本相同, 都对应于六角菱形结构的 In_2O_3 (JCPDF No.: 72-0683)。所有样品均显示了宽化的衍射峰, 使用 Debye-Scherrer 公式: $d = k / \cos \theta$, 用 $2\theta = 34^\circ$ 的衍射峰的半高宽代入计算, 得到 In_2O_3 的平均晶粒尺寸约为 5 nm。同时, 从图 1 插入图中 $2\theta = 22^\circ$ 的衍射峰的放大图可以看到, 随着掺杂浓度的提高衍射峰的强度逐渐增强, 这说明随着 In^{3+} 的掺杂浓度的提高, 薄膜中 In_2O_3 纳米颗粒的数密度增大, 而 In_2O_3 纳米颗粒的大小基本保持不变。图 (2) 给出了 In^{3+} 掺杂 SiO_2 薄膜典型的原子力显微图片 (AFM)。从图上可以看到薄膜表面粗糙度较小, 局部区域存在小的突起, 可以认为是有一部分 In_2O_3 纳米颗粒在薄膜表面附近析出导致。

图 (3) 给出了在 Xe 灯 270 nm 激发下样品的

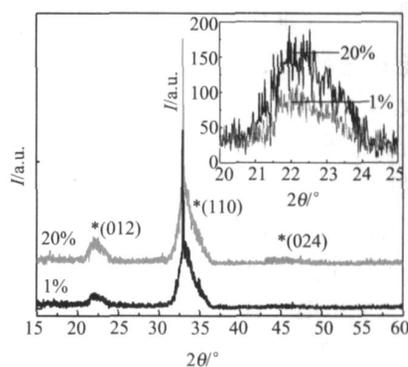


图 1 掺杂 1 mol% 和 20 mol% In^{3+} 样品的 XRD 图谱, 插入图为 $2\theta = 22^\circ$ 的衍射峰的放大图

Fig 1 XRD pattern of SiO_2 film doped with 1 mol% and 20 mol% In^{3+} , the inset is the magnified diffraction peak at around $2\theta = 22^\circ$.

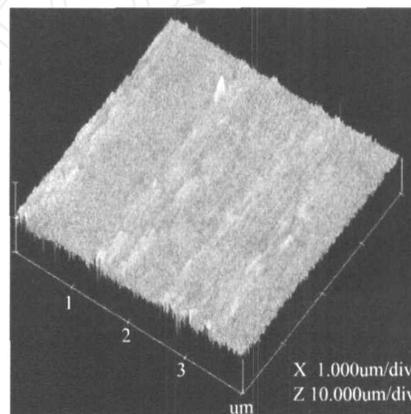


图 2 In^{3+} 掺杂 SiO_2 薄膜典型的原子力显微图片

Fig 2 Typical AFM image of In^{3+} doped SiO_2 film

PL 光谱。从图中可以看到对应于 Eu^{3+} 的强的特征发射峰, 其中位于 573 nm, 585 nm, 610 nm, 650 nm 和 700 nm 的峰分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_3$ 和 ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_4$ 的特征发射^[5]。随着薄膜中 In_2O_3 纳米颗粒数密度的提高, 薄膜的 PL 光谱峰位保持不变而峰强得到显著增强。以 610 nm 处的发射峰为例, 20 mol% In^{3+} 掺杂的样品的峰强大约为 1 mol% In^{3+} 掺杂样品 PL 峰强的 20 倍。结合前面 XRD 的结果, 可以认为 Eu^{3+} 的发光强度是与薄膜中 In_2O_3 纳米颗粒的数密度相联系的。根据相关文献的报道^[3], 氧化物纳米颗粒可以将激发能量有效地传递给其周围的稀土离子, 使稀土的发光得到增强。由于两者之间的能量传递通常是与其之间的距离直接相关的, 薄膜中 In_2O_3 纳米颗粒的数密度增大导致其与稀土离子间的距离减小, 这有利于两者之间的能量传递, 从而可以使稀土离子的发光得到逐渐增强。

图(4)给出了薄膜的 PLE 光谱的测试结果,测量时固定探测波长在 610nm. 从图(4)可以看到在 260nm 处的一个强而宽的激发峰,同时在长波区可观察到比较弱的处于 363nm, 380nm, 395nm 和 455nm 处的激发峰,分别对应于 Eu^{3+} 的 ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{G}_{2-6}$, ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{L}_6$ 和 ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_2$ 跃迁^[5]. 图中阴影处对应于发射光的衍射增强位置. 根据文献的报道, $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带通常位于 220 ~ 290nm 范围内,且其峰位随着具体实验条件和所使用的宿主不同而变化^[6,7]. 本文的 PLE 谱图中 260nm 处的激发峰处于此范围内,所以其有可能对应于 $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带激发. 联系前面关于 In_2O_3 纳米颗粒的数密度和 Eu^{3+} 的 PL 发光强度的关系,我们也猜测 260nm 处的激发峰可能也有来自 In_2O_3 纳米颗粒的贡献^[3]. 根据文献报道的 In_2O_3 体材料的带边吸收波长值^[8],考虑到量子限制作用的影响,估计粒径 5nm 的 In_2O_3 纳米颗粒的带边波长在稍大于 260nm 的位置,所以我们认为 260nm 处强的激发峰可能来源于 $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 电荷迁移带和 In_2O_3 纳米颗粒两者共同的贡献,这与 M. Nogami 等人的报道有所差别. 在后文中我们可以看到, In_2O_3 纳米颗粒的带间吸收和 $\text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 的电荷迁移带的重叠对 Eu^{3+} 的发光增强起到了非常重要的作用.

由于 In_2O_3 纳米颗粒的尺寸只有 5nm,在不能和 Eu^{3+} 离子形成化学计量比的化合物的情况下,一般认为 Eu^{3+} 离子很难掺杂进入 In_2O_3 纳米颗粒形成缺陷,因为 Eu^{3+} 离子的掺入可能会导致 In_2O_3 纳米颗粒的结构的不稳定. 排除这一点,则 Eu^{3+} 离子只有可能分散在 SiO_2 基质中和 In_2O_3 纳米颗粒的表面两种位置. 在 In_2O_3 纳米颗粒的表面上, $(\text{In}^{3+} - \text{O}^{2-}) - \text{Eu}^{3+}$ 是一种比较倾向的键合方式;而在区别于 In_2

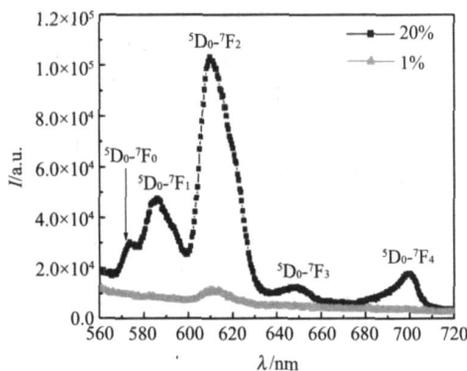


图3 掺杂 1mol% 和 20mol% In^{3+} 样品的 PL 光谱图
Fig 3 PL spectra of 1mol% and 20mol% In^{3+} doped SiO_2 film

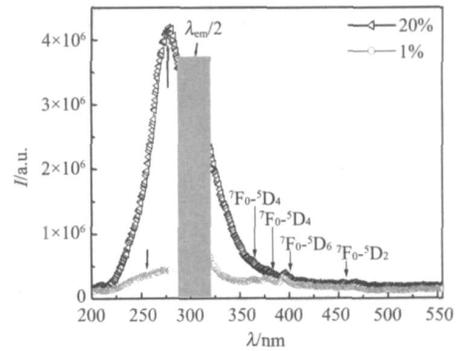


图4 掺杂 1mol% 和 20mol% In^{3+} 样品的 PLE 光谱图
Fig 4 PLE spectra of 1mol% and 20mol% In^{3+} doped SiO_2 film

O_3 纳米颗粒析出相的 SiO_2 基质中也有 In^{3+} 离子参与了 SiO_2 网络的成键,即 $\text{In}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Si}$, $\text{In}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Eu}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Si}$ 经过以上分析可以知道,参与发光并与掺杂的 In^{3+} 相关的 Eu^{3+} 离子大体上可以分为两种,分别对应于 $(\text{In}^{3+} - \text{O}) - \text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{In}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Eu}^{3+}$ 两种成键方式. 对于后者,从 XRD 的结果可以知道,900 退火后,1mol% In^{3+} 掺杂的样品就有较多的 In^{3+} 以 In_2O_3 纳米颗粒的形式析出,说明在 1mol% In^{3+} 掺杂的掺杂浓度下 In^{3+} 在 SiO_2 基质中即达到了饱和溶解,所以可以认为在掺杂 1mol% 和 20mol% In^{3+} 的样品中这一部分 Eu^{3+} 离子对发光的贡献是相同的. 因此,最终决定 PL 光谱强度的是分布在 In_2O_3 纳米颗粒周围的那一部分 Eu^{3+} 离子的发光.

基于以上的分析结果,我们可以进一步结合实验对能量传递的过程和 PL 增强的机制进行讨论. 对于分布在相分离产生的 In_2O_3 纳米颗粒周围的 Eu^{3+} 离子,其与占据其他位置的 Eu^{3+} 离子的不同在于成键方式或晶格场,以及局域的折射率. 根据 Judd - Ofelt 理论,稀土离子的谱线强度是与其周围的晶格场和折射率直接相关的,由于 In_2O_3 颗粒周围的晶格场和折射率的不同可能使 Eu^{3+} 离子的发光增强. 同时,随着 In_2O_3 纳米颗粒数密度的增加,处于 In_2O_3 纳米颗粒周围的 Eu^{3+} 离子数目增加,这也就是为什么随着 In_2O_3 颗粒数密度的增加可以观察到 Eu^{3+} 离子的发光增强的现象,由于 In_2O_3 颗粒具有纳米级尺寸,其对光生电子可以起到有效的限制作用,处于激发态的光生电子被限制在 In_2O_3 纳米颗粒内使得其寿命得到延长,这有利于其将能量传递给其周围的 Eu^{3+} 离子,从而提高 Eu^{3+} 离子的发光效率和发光强度. 注意到 PLE 光谱图中对应 $\text{O}^{2-} -$

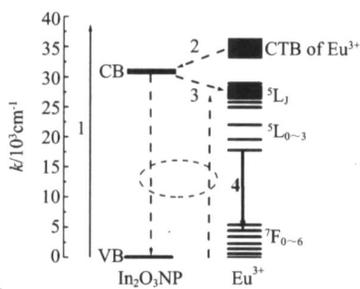


图5 In_2O_3 纳米颗粒和 Eu^{3+} 的能量传递和发光过程示意图,纵坐标是波数 k

Fig 5 Sketch map for the energy transfer between In_2O_3 nanoparticle and Eu^{3+} and the luminescence processes

Eu^{3+} 电荷迁移带的峰很强而其他对应于 Eu^{3+} 离子4f能级之间跃迁的吸收却比较弱,这说明了 Eu^{3+} 离子的发光主要是靠对其电荷迁移带的激发来完成.我们将此过程表示在图(5)中.图中260nm的激发光将电子从基态激发到 Eu^{3+} 离子的电荷迁移带和 In_2O_3 纳米颗粒的导带(对应激发过程1),随后部分被激发到电荷迁移带的电子弛豫到 In_2O_3 纳米颗粒的导带(对应过程2),由于 In_2O_3 纳米颗粒的中介作用,处于 In_2O_3 纳米颗粒导带中的电子在声子辅助下无辐射地将能量传递给其周围的 Eu^{3+} 离子的低激发能级(过程3),最后得到能量的 Eu^{3+} 离子通过其 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ 特征辐射跃迁产生光发射(过程4).

3 结论

本实验用Sol-Gel法制得了纳米 In_2O_3 与 Eu^{3+} 共掺的 SiO_2 薄膜.通过XRD证实 SiO_2 体系中形成了 In_2O_3 纳米颗粒,并估算出其平均粒径约为5nm,同时发现 In_2O_3 纳米颗粒的数密度随 In^{3+} 掺杂浓度的增加而增加.通过PL与PLE光谱的测量发现 In_2O_3 纳米颗粒对 Eu^{3+} 的发光有很大的增强作用.研究表

明处于 In_2O_3 纳米颗粒表面及其附近的 Eu^{3+} 对发光起很大的贡献.体系发光增强的机制来源于 In_2O_3 纳米颗粒对光生电子的限制作用以及 In_2O_3 纳米颗粒和 Eu^{3+} 离子之间有效的能量传递. In_2O_3 纳米颗粒在其中起到了增强光生电子的产生和提高能量传递效率的媒介作用.

REFERENCES

- [1] XU Zhi-Cheng, YAN Mi, WU Yong-Jun, *et al* Growth and magneto-optical properties in optical communication band for $(\text{TbBi})_3\text{Ga}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ film / $(\text{TbYbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ crystal composite structure [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (徐志成, 严密, 吴勇军, 等. $(\text{TbBi})_3\text{Ga}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ 薄膜 / $(\text{TbYbBi})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 晶体复合结构的生长和在光通信波段的磁光性能, *红外与毫米波学报*) 2007, **26**(2): 85—88.
- [2] HUANG Li-Qing, ZHAO Jun-Wu, WANG Yong-Chang Up conversion luminescence decay characteristics of electron trapping materials CaS: Eu, Sm [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (黄丽清, 赵军武, 王永昌. 电子俘获材料 CaS: Eu, Sm 红外上转换光衰减特性的研究. *红外与毫米波学报*) 2002, **21**(3): 225—228.
- [3] Nogami Masayuki, Enomoto, Takehiro, *et al* Enhanced fluorescence of Eu^{3+} induced by energy transfer from nano-sized SrO_2 crystals in glass [J]. *J. Lum in*, 2002, **97**: 147—152.
- [4] Bhargava R N, Gallagher D, Hong X, *et al* Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS [J]. *Phys Rev Lett*, 1994, **72**: 416—419.
- [5] Li Yan-Hong, Liu Gui-Xia, Hong Guang-Yan Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ by combustion process [J]. *J. Lum in* 2007, **124**: 297—301.
- [6] Gao Hui, Wang Yu-Hua Photoluminescence of Eu^{3+} activated YAlO_3 under UV λ VUV excitation [J]. *Mater Res Bull*, 2007, **42**: 921—927.
- [7] Thirumalai J, Jagannathan R, Trivedi D C. $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ nanocrystals, a strong quantum-confined luminescent system [J]. *J. Lum in*, 2007, **126**: 353—358.
- [8] Korotcenkov G, Nazarov M, Zamoryanskaya M V, *et al* Cathodoluminescence emission study of nanocrystalline indium oxide films deposited by spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2007, **515**: 8065—8071.
- [9] Moss D J, Ghahramani E, Sipe J E, *et al* Band-structure calculation of dispersion and anisotropy in $^{(3)}$ for third-harmonic generation in Si, Ge, and GaAs [J], *phys Rev B*, 1990, **41**: 1542—1560.
- [10] Gutkin A A, Faradzhev F E Influence of the polarization of light on the electroabsorption in silicon [J], *Sov. Phys Semicond*, 1973, **6**: 1524—1527.
- [11] JIANG Li-Wen, WANG Lin-Jun, LU Jian-Ming, *et al* Optical properties of nano-crystalline diamond films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (蒋丽雯, 王林军, 刘建敏, 等. 纳米金刚石薄膜的光学性能研究. *红外与毫米波学报*), 2006, **25**(3): 195—198.
- [12] DU Feng-Juan, LIU Yi, TAO Ke-Yu, *et al* Structural and optical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (杜凤娟, 刘毅, 陶科玉, 等. $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜结构和光学性能研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(5): 332—335.
- [13] Soref Richard A, Bennett Brian R. Electrooptical Effects in silicon [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1987, **QE-23**(1): 123—129.
- [14] Tharmalingam K Optical absorption in the presence of a uniform field [J], *Phys Rev*, 1963, **130**: 2204—2206.

(上接 168页)

- [4] Moss D J, Ghahramani E, Sipe J E, *et al* Band-structure calculation of dispersion and anisotropy in $^{(3)}$ for third-harmonic generation in Si, Ge, and GaAs [J], *phys Rev B*, 1990, **41**: 1542—1560.
- [5] Gutkin A A, Faradzhev F E Influence of the polarization of light on the electroabsorption in silicon [J], *Sov. Phys Semicond*, 1973, **6**: 1524—1527.
- [6] JIANG Li-Wen, WANG Lin-Jun, LU Jian-Ming, *et al* Optical properties of nano-crystalline diamond films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (蒋丽雯, 王林军, 刘建敏, 等. 纳米金刚石薄膜的光学性能研究. *红外与毫米波学报*),

2006, **25**(3): 195—198.

- [7] DU Feng-Juan, LIU Yi, TAO Ke-Yu, *et al* Structural and optical properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films [J]. *J. Infrared Millim. Waves* (杜凤娟, 刘毅, 陶科玉, 等. $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜结构和光学性能研究. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(5): 332—335.
- [8] Soref Richard A, Bennett Brian R. Electrooptical Effects in silicon [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 1987, **QE-23**(1): 123—129.
- [9] Tharmalingam K Optical absorption in the presence of a uniform field [J], *Phys Rev*, 1963, **130**: 2204—2206.