

文章编号: 1000-324X(2008)05-0902-05

# 掺 $\text{Ho}^{3+}$ 钛酸锶钡薄膜的结构及发光性能研究

潘瑞琨, 王 军, 董秀梅, 章天金, 胡 兰, 江 娟

(湖北大学 材料科学与工程学院 铁电压电材料与器件湖北省重点实验室, 武汉 430062)

**摘 要:** 采用溶胶-凝胶法制备了 1mol%、3mol%、5mol%、8mol%  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的  $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$  薄膜, 研究了薄膜的表面 AFM、XRD 谱、光学透射谱和光致发光谱. 结果表明:  $\text{Ho}^{3+}$  浓度从 1mol% 增加到 8mol% 时, BST 薄膜的晶格常数先增大后减小; 位于 615、650 和 750nm 处的发光, 分别对应  $^5F_3 \rightarrow ^5F_7$ 、 $^5F_5 \rightarrow ^5F_8$  和  $^5S_2$ 、 $^5F_4 \rightarrow ^5F_7$  的跃迁, 发光谱和  $^5S_2$ 、 $^5F_4$  的寿命谱分析表明, 在  $\text{Ho}^{3+}$  浓度为 3mol% 时三个发光带强度均最大. 并分析了  $\text{Ho}^{3+}$  与  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  的离子位置替代机制及交叉弛豫机制.

**关 键 词:** BST 薄膜; 稀土掺杂; 光致发光

**中图分类号:** TB321 **文献标识码:** A

## Study on the Structure and Photoluminescence of $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST Films

PAN Rui-Kun, WANG Jun, DONG Xiu-Mei, ZHANG Tian-Jin, HU Lan, JIANG Juan

(Key Laboratory of Ferroelectric & Piezoelectric Materials and Devices of Hubei Province, School of Materials Science & Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

**Abstract:** Barium-strontium titanate ( $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$ ) films doped with  $\text{Ho}^{3+}$  (1mol%, 3mol%, 5mol%, 8mol%) were prepared by the sol-gel technique. The AFM, XRD, UV-Vis spectra and photoluminescence (PL) spectra of BST films were investigated. Results show that the lattice parameters of BST films increase when  $\text{Ho}^{3+}$  dopant increases from 1mol% to 3mol% then decrease with  $\text{Ho}^{3+}$  dopant from 3mol% to 8mol%. The lights centered at about 615, 650 and 750nm are corresponding to the transitions of  $^5F_3 \rightarrow ^5F_7$ ,  $^5F_5 \rightarrow ^5F_8$  and  $^5S_2$ ,  $^5F_4 \rightarrow ^5F_7$ , respectively. The lifetime spectra of  $^5S_2$ ,  $^5F_4$  and three PL spectra above indicate that the luminescence intensity reach the maximum in 3mol%  $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST films. The optimized  $\text{Ho}^{3+}$  dopant in BST films is 3mol%. The crossing relaxation mechanisms and site-substituting between  $\text{Ho}^{3+}$  and  $\text{Ba}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  are analyzed.

**Key words:** BST films; rare earth-doping; photoluminescence

## 1 引言

钙钛矿结构的铁电材料具有介电常数高、介电损耗低、漏电流小、介电击穿场强高和电光系数大 ( $\sim 1700\text{pm/V}$ )、折射率高、最大声子能量低等优异的特性<sup>[1,2]</sup>. 稀土离子在钙钛矿铁电材料中的固溶性好 ( $\sim 10^{21}/\text{cm}^3$ ), 通过调整稀土离子的类型和浓度可改变材料的发光波长与发光强度, 因此近年来稀土掺杂铁电材料在固体激光器、光波导器件等领域

成为研究的热点<sup>[3]</sup>. 目前对稀土掺杂的铁电材料研究主要集中在掺  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Er}^{3+}$  的 PLZT、BT、BST 陶瓷<sup>[4-6]</sup>, 其发光波段主要在近红外区. 本工作研究在可见光波段发光的  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂 BST 薄膜, 分析不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量对掺杂 BST 薄膜的结构及发光性能的影响.

## 2 实验材料、制备及测试方法

选用分析纯的乙酸钡 ( $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )、乙酸

收稿日期: 2007-10-17, 收到修改稿日期: 2007-12-21

基金项目: 国家自然科学基金 (50672022)

作者简介: 潘瑞琨 (1974-), 男, 博士研究生. E-mail: panruikun5@yahoo.com.cn

通讯联系人: 章天金, 教授. E-mail: tj65zhang@yahoo.com.cn

锶 ( $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )、钛酸丁酯 ( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ) 和醋酸钬  $\text{Ho}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  为原料, 乙酸和乙二醇甲醚作为溶剂, 乙酰丙酮或乳酸作为稳定剂, 经充分溶解、搅拌后制得透明澄清的溶液, 再用匀胶机在石英衬底上多次甩膜, 并放入管式电阻炉中热处理和退火, 分别制备 1mol%、3mol%、5mol%、8mol%  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的  $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{TiO}_3$  薄膜。

采用日本 Rigaku 公司的 D/max-3C 型 X 射线衍射仪测试 BST 薄膜的 XRD 谱,  $\text{Cu}$  靶  $\text{K}\alpha$  射线, 扫描速率  $10^\circ/\text{min}$ 。采用 Digital Instrument Nanoscope IIIa 型原子力显微镜测试 BST 薄膜的表面 AFM 谱, 薄膜的 UV-Vis 透射谱采用 Perkin-Elmer Lambda17 UV/VIS 光谱仪测试, 采用 Edinburgh Instruments 公司的 FS920 Fluorimeter 仪测试 BST 薄膜的光致发光 (PL) 谱, PL 谱的激发光为  $\text{Ar}^+$  激光 (波长 488nm), 室温下测试。

### 3 结果和讨论

图 1 为不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的 BST 薄膜的 XRD 图谱, 从图 1(a) 中可以看出, 当掺杂量达到 8mol% 时, 薄膜仍为钙钛矿结构, 无杂峰、二次相出现, 说明  $\text{Ho}^{3+}$  在 BST 薄膜中有较高的固溶度。图 1(b) 给出了薄膜对应的 (200) 峰的放大图, 从图中可以看出: (1) 在低掺杂量 ( $<3\text{mol}\%$ ) 时, 衍射峰明显地向大角方向移动, 表明晶格常数相对于未掺杂 BST 时减小; (2) 继续增加  $\text{Ho}^{3+}$  的含量, 衍射峰向小角方向移动, 表明晶格常数有增大的趋势; (3) 在较高掺杂量的范围内, 衍射峰又稍微的向大角方向移动, 说明晶格常数有缓慢减小的趋势。

由 Bragg 公式可知, 衍射峰的漂移与晶面间距的变化直接相关<sup>[7,8]</sup>。对于钙钛矿结构的 BST 材料, A 位的 Ba/Sr 的离子半径分别为 0.135nm 和 0.113nm, B 位 Ti 的离子半径为 0.069nm, 而  $\text{Ho}^{3+}$  离子半径为 0.105nm。当  $\text{Ho}^{3+}$  掺入到钙钛矿结构的 BST 材料中时,  $\text{Ho}^{3+}$  可能替代 A 位的 Ba、Sr, 也可能替代 B 位的 Ti, 还可能处于晶界处。由于位于氧八面体中心的 Ti 被周围的原子包裹, 不易被替代, 但在溶胶-凝胶法制备的薄膜中, 原子之间可以充分混和并发生反应, 所以掺杂原子易于融入基质材料。低掺杂量 ( $<3\text{mol}\%$ ) 时,  $\text{Ho}^{3+}$  离子主要替代 A 位的 Ba 和 Sr, 由于  $\text{Ho}^{3+}$  离子半径小于  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ , 所以薄膜的晶格常数相对于未掺杂时减小, 导致相应的衍射峰向大角方向漂移; 继续增加  $\text{Ho}^{3+}$  的含量,  $\text{Ho}^{3+}$  除替代 A 位的  $\text{Ba}^{2+}$ 、

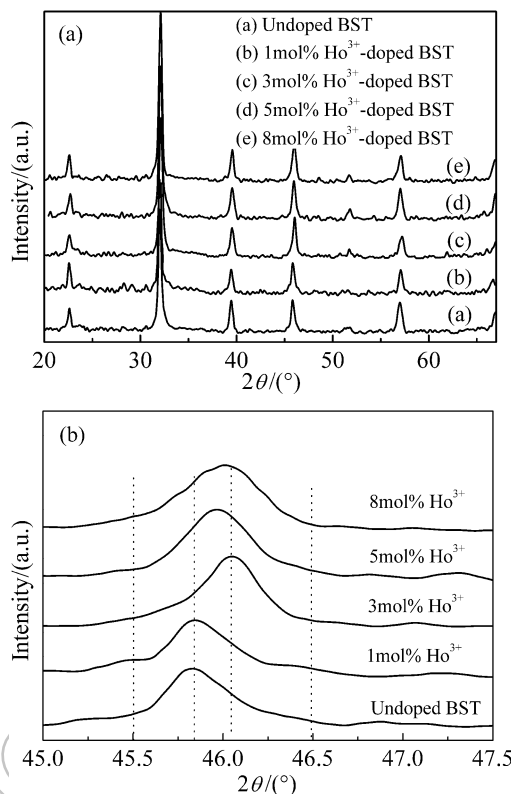


图 1 不同  $\text{Ho}^{3+}$  含量 BST 薄膜的 XRD 图谱

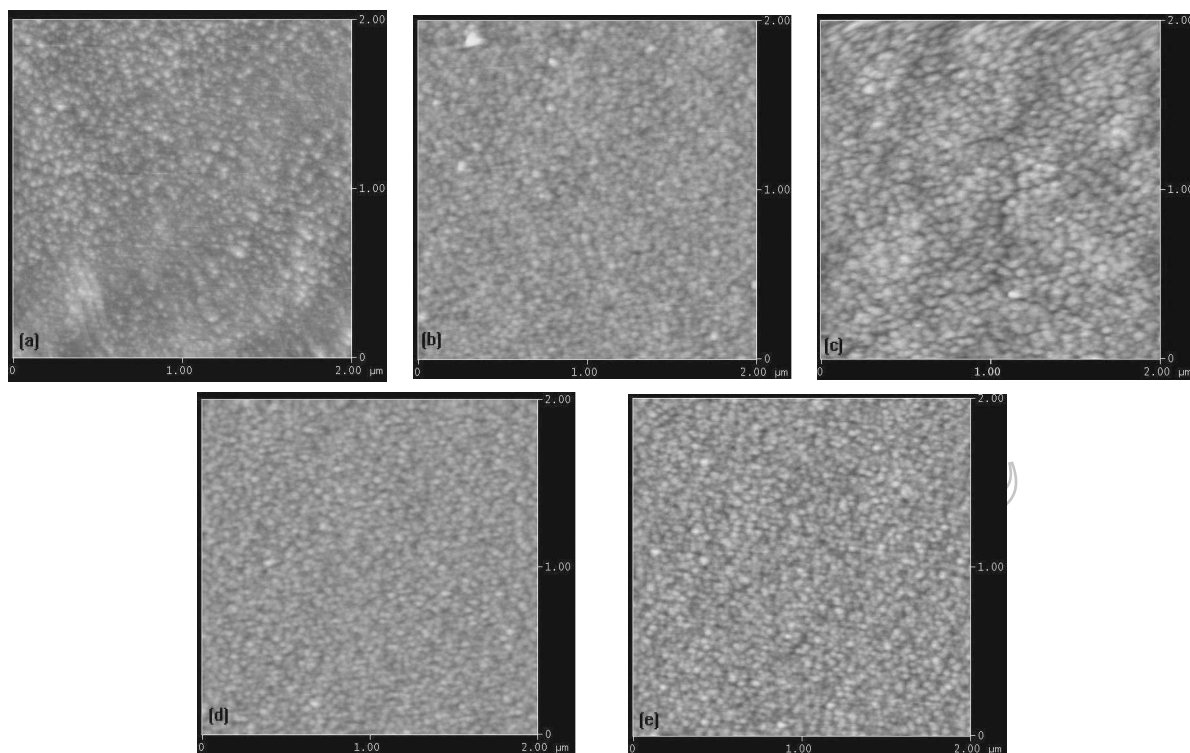
Fig. 1 XRD patterns of BST films with different concentrations of  $\text{Ho}^{3+}$

(a) Full XRD pattern; (b) (200) peak

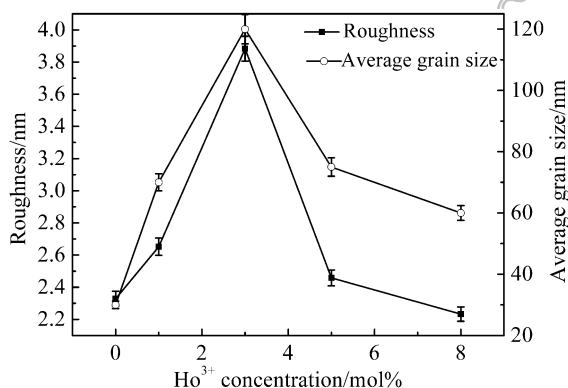
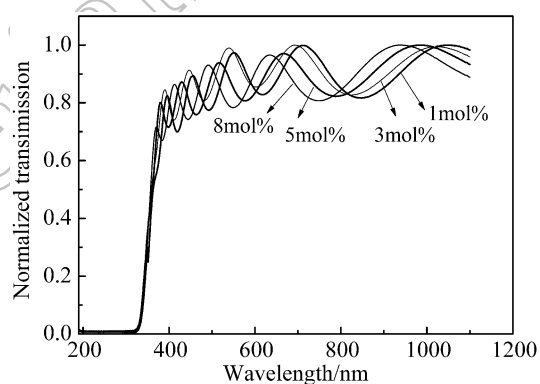
$\text{Sr}^{2+}$  外, 还替代 B 位的  $\text{Ti}^{4+}$ , 由于  $\text{Ho}^{3+}$  离子半径大于  $\text{Ti}^{4+}$ , 所以晶格常数增大, 对应的衍射峰向小角方向漂移; 当  $\text{Ho}^{3+}$  的含量达到 8mol% 时, 由于 B 位对  $\text{Ho}^{3+}$  的溶解性有限, 大部分  $\text{Ho}^{3+}$  仍然替代 A 位, 小部分替代 B 位, 总的效果是晶格常数减小, 所以衍射峰向大角方向移动。

图 2(a)~(e) 显示了不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的 BST 薄膜的表面 AFM 图。由图可以看出, 随着掺杂量的变化, 薄膜的表面平整度和晶粒大小都有明显的变化, 图 3 给出了薄膜的表面均方根粗糙度 (RMS) 和晶粒大小随掺杂量变化的关系, 在掺杂量达到 3mol% 前, BST 薄膜的平均晶粒大小和均方根粗糙度都随  $\text{Ho}^{3+}$  含量的增加而增大; 在掺杂量  $>3\text{mol}\%$  后继续增加  $\text{Ho}^{3+}$  的含量, 则导致平均晶粒和均方根粗糙度减小。

图 4 给出了不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量的 BST 薄膜透射谱, 从图中可以看出, 在可见及近红外光区域, 薄膜透明度高, 不同浓度  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂几乎不改变 BST 薄膜的光学带隙。图中干涉峰的漂移是由于薄膜厚度的差别等因素造成的。

图2 不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂 BST 薄膜的 AFM 表面形貌Fig. 2 AFM surface morphologies of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST films

(a) Undoped; (b) 1mol%; (c) 3mol%; (d) 5mol%; (e) 8mol%

图3 不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂 BST 薄膜的表面粗糙度和晶粒尺寸的变化Fig. 3 Variation of roughness and average grain sizes of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST films图4 不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的 BST 薄膜的紫外可见透射谱Fig. 4 UV-Vis transmission spectra of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST films

$\text{Ho}^{3+}$  的部分能级如图 5 所示<sup>[9-13]</sup>.  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂 BST 薄膜的发光谱如图 6 所示, 在发光谱中有三个位于 615、650 和 750nm 的发光带, 分别对应于  $^5F_3 \rightarrow ^5F_7$ 、 $^5F_5 \rightarrow ^5F_8$  和  $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5F_7$  的跃迁. 发光峰的强度与  $\text{Ho}^{3+}$  的浓度有关, 当  $\text{Ho}^{3+}$  的浓度为 1mol% 时, 发光峰很弱, 而且主要集中在 650nm 附近; 当  $\text{Ho}^{3+}$  的含量增加 (>1mol%) 时, 650nm 附近的发光带的强度没有明显的变化, 并且为主要的发光带, 另外两个发光带  $^5F_3 \rightarrow ^5F_7$  和  $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5F_7$  的强度随  $\text{Ho}^{3+}$  的浓度有明显的变

化,  $^5F_3 \rightarrow ^5F_7$  主要发生在 3mol%  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂的 BST 样品中,  $^5S_2$  和  $^5F_4 \rightarrow ^5F_7$  对应的发光峰的强度随  $\text{Ho}^{3+}$  的增加而逐渐减弱. 这说明  $\text{Ho}^{3+}$  的浓度对  $^5F_3$  和  $^5F_4$  能级的跃迁有较大影响.

发光强度的变化还可能与掺杂后导致材料晶胞变化有关, 图 7 给出了 BST 薄膜的晶胞参数  $a$ 、 $c$  以及  $c/a$  随  $\text{Ho}^{3+}$  浓度的变化曲线. 实验发现, 当  $\text{Ho}^{3+}$  的浓度为 3mol% 时, BST 薄膜材料中  $c/a$  值比掺杂量高的样品要大, 因此有利于  $^5F_3$  和  $^5F_4$  能级向  $^5F_7$  的跃迁.

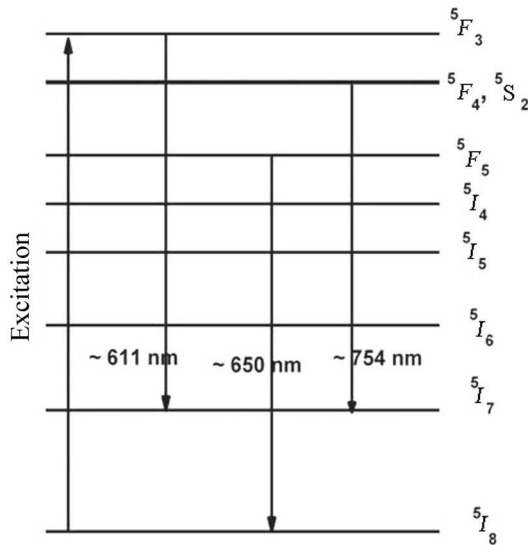


图 5  $\text{Ho}^{3+}$  的部分能级示意图  
Fig. 5 Some energy levels of  $\text{Ho}^{3+}$

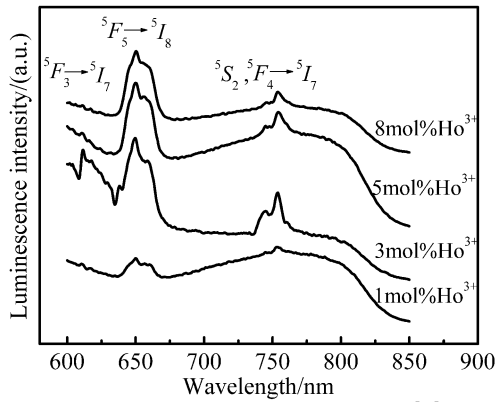


图 6 不同  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂 BST 薄膜的光致发光谱  
Fig. 6 PL spectra of  $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST films

$^5S_2$ 、 $^5F_4 \rightarrow ^5F_7$  发光强度随  $\text{Ho}^{3+}$  含量发生变化, 主要是由于  $\text{Ho}^{3+}$  之间距离太小导致的交叉弛豫。对应于 1mol%、3 mol%、5 mol%、8mol% 掺杂的 BST 薄膜, 计算出其  $\text{Ho}^{3+}$  的密度  $N$  分别为  $1.4 \times 10^{20}$ 、 $4.2 \times 10^{20}$ 、 $7.0 \times 10^{20}$  和  $11 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , 因此当掺杂量高于 3mol% 时, 高的离子密度使得交叉弛豫的几率大大增加<sup>[14]</sup>, 发光强度随  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂量的增加而降低。

测试  $^5S_2$ 、 $^5F_4$  能级的寿命谱如图 8 所示。发射光的强度随时间的衰减关系可以用双指数函数曲线模拟 (如图中实线所示), 与之对应的  $^5S_2$ 、 $^5F_4$  能级寿命的数值 ( $\tau_1$  和  $\tau_2$ ) 如表 1 所示。3mol% $\text{Ho}^{3+}$  掺杂 BST 薄膜的  $^5S_2$ 、 $^5F_4$  能级寿命分别为 2.7 $\mu\text{s}$  和 32.1 $\mu\text{s}$ 。表中数值显示  $\tau_1$  随  $\text{Ho}^{3+}$  的含量的增加没有明显变化, 而  $\tau_2$  则随  $\text{Ho}^{3+}$  浓度的增加而减小, 这主要是由于掺杂含量过高时,  $\text{Ho}^{3+}$  间的距离过小, 使交叉弛豫的几率增大, 导致了  $^5S_2$ 、

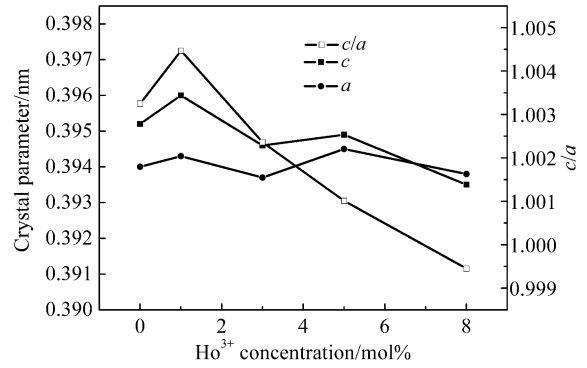


图 7 BST 薄膜的晶胞参数  $a$ 、 $c$  及  $c/a$  随  $\text{Ho}^{3+}$  浓度的变化  
Fig. 7 Variation of  $c, a$  and  $c/a$   $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST films with  $\text{Ho}^{3+}$  concentration

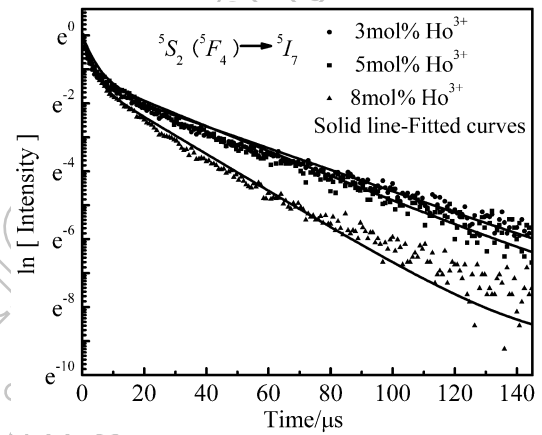


图 8 不同  $\text{Ho}^{3+}$  含量时  $^5S_2$ 、 $^5F_4$  能级的寿命谱  
Fig. 8 Lifetime spectra of  $^5S_2$ 、 $^5F_4$  levels of  $\text{Ho}^{3+}$  in  $\text{Ho}^{3+}$ -doped BST films

表 1  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂 BST 薄膜中  $^5F_4$  能级的寿命值  
Table 1 Lifetime of  $^5F_4$  level of  $\text{Ho}^{3+}$  in BST films

Concentration/mol%	Lifetime of ( $^5F_4$ )/ $\mu\text{s}$	
	$\tau_1$	$\tau_2$
3	2.7	32.1
5	2.9	27.5
8	2.6	18.4

$^5F_4 \rightarrow ^5F_7$  的跃迁几率降低, 从而使得发光强度变弱。

## 4 结论

1)  $\text{Ho}^{3+}$  掺入后可替代钙钛矿结构中不同位置的离子, 使得 BST 薄膜的晶格常数随  $\text{Ho}^{3+}$  浓度增加先增大后减小。3mol%  $\text{Ho}^{3+}$  掺杂时薄膜的表面粗糙度及平均晶粒尺寸均达到最大。

2) 位于 615、650 和 750nm 处的发光带, 分别对应于  $^5F_3 \rightarrow ^5F_7$ 、 $^5F_5 \rightarrow ^5F_8$  和  $^5S_2$ 、 $^5F_4 \rightarrow ^5F_7$

的跃迁;  $\text{Ho}^{3+}$  含量为 3mol% 时三个发光带均最强, 是由于离子浓度引起的交叉弛豫效应最小.

### 参考文献

- [1] 刘梅冬, 许毓春. 压电铁电材料与器件. 武汉: 华中理工大学出版社, 1990. 44–154.
- [2] 钟维烈, 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1996.
- [3] Hasegawa Y, Wada Y, Yanagida S. *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2004, **5** (3): 183–202.
- [4] Pazik R, Hreniak D, Strek W, *et al.* *Optical Materials*, 2006, **28** (11): 1284–1288.
- [5] Shen Cai, Liu Qian, Liu Qing-Feng. *Materials Science and Engineering: B*, 2004, **111** (1): 31–35.
- [6] Samantaray C B, Nanda Goswami M L, Bhattacharya D, *et al.* *Materials Letters*, 2004, **58** (17–18): 2299–2301.
- [7] Kim K T, Kim C. *Thin Solid Films*, 2005, **472** (1–2): 26–30.
- [8] Chen M, Liu Z L, Wang Y. *Physica B: Condensed Matter*, 2004, **352** (1–4): 61–65.
- [9] 张思远, 毕宪章. 稀土光谱理论. 吉林科学技术出版社, 1991. 31–66.
- [10] Terasako T, Hashimoto K, Nomoto Y, *et al.* *Journal of Luminescence*, 2000, **87–89** (1): 1056–1058.
- [11] Buddhudu S, Bryant F J, Xi L. *Materials Letters*, 1990, **9** (2–3): 109–112.
- [12] Zaldo C, Martín M., Solé R, *et al.* *Optical Materials*, 1998, **10** (1): 29–37.
- [13] Wu D S, Horng R H, Lin C C. *et al.* *Microelectronic Engineering*, 2003, **66** (1–4): 600–607.
- [14] Li J T, Dong X L. *Materials Letters*, 2005, **59** (23): 2863–2866.