文章编号: 1000-324X(2009)06-1105-05 DOI: 10.3724/SP.J.1077.2009.01105

硅衬底 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜的制备及其发光性能

石 涛[1,2], 周 箭[1], 申乾宏[1], 杨 辉[1]
(1. 浙江大学 材料科学与工程学系, 杭州 310027; 2. 浙江林学院 理学院, 临安 311300)

摘 要: 采用溶胶-凝胶法在硅衬底上制备了 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜; 并采用 DTA-TG、XRD、SEM、AFM 及光致发光光谱对其进行了一系列表征; 分析了 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜的发光机理, 探讨了热处理温度和 Tb^{3+} 掺杂浓度对发光性能的影响规律. 研究结果表明, 采用溶胶-凝胶法制备工艺, 制备了高发光强度的 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜, 薄膜的最佳激发波长为 240nm, Tb^{3+} 的最佳掺杂浓度为 5mol% (Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%), 在 240nm 光激发下, 最强的发射峰出现在 544nm 附近; 并且制备的 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜表面致密、平整且无裂纹产生, 表面粗糙度约为 1.3nm, 有利于硅基光电子器件的制备和应用.

关 键 词: 溶胶-凝胶法; $Al_2O_3:Tb^{3+}$; 薄膜; 光致发光
中图分类号: O648 **文献标识码**: A

Preparation and Photoluminescence Properties of Tb^{3+}-doped Al_2O_3 Films on Silicon Substrates

SHI Tao[1,2], ZHOU Jian[1], SHEN Qian-Hong[1], YANG Hui[1]
(1. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2. School of Science, Zhejiang Forest University, Lin'an 311300, China)

Abstract: Tb^{3+}-doped Al_2O_3 films on silicon substrates were prepared by the sol-gel method. The Tb^{3+}-doped Al_2O_3 films were characterized by differential thermal analysis/thermogravimetric analysis, X-ray diffraction, scanning electron microscope, atomic force microscope and photoluminescence spectra as well. The photoluminescence mechanism of Tb^{3+}-doped Al_2O_3 films was analyzed. The effects of heat-treatment temperature and Tb^{3+} ion concentration on the luminescence property of $Tb^{3+}:Al_2O_3$ films were discussed. The results show that the prepared $Al_2O_3:Tb^{3+}$ film has high luminescence intensity, the optimum excitation wavelength is 240nm, the optimum concentration of Tb^{3+} dopant is 5mol%, and the main emission is at 544nm under excitation at 240nm. And the prepared $Al_2O_3:Tb^{3+}$ film has a dense, smooth and crack-free surface texture with a roughness of less than 1.3nm. It is suggested that the film is good enough for fabrication and application of silicon based photoelectronic devices.

Key words: sol-gel; $Al_2O_3:Tb^{3+}$; film; photoluminescence

稀土发光材料在照明、显示显像、固体激光器、光存储及光通讯等领域已获得广泛应用[1]. 近年来, 对基质材料进行探索研究以提高发光效率、机械性能、化学稳定性及使用寿命成为该领域研究的热点. Al_2O_3 因具有透明性好、机械强度高、热传导性好、化学稳定性优良以及与稀土氧化物具有相同的价位及相似的晶体结构, 有利于实现稀土离子的高浓度掺杂, 是稀土离子掺杂较为理想的基质材料. 其中, 稀土掺杂的 Al_2O_3 薄膜发光材料因其在平板显示中的诱人前景受到研究人员的广泛关注[2-6].

许多薄膜沉积技术, 如射频磁控溅射、脉冲激光沉积、热分解喷射法和溶胶-凝胶方法都被应用于发光薄膜材料的制备. 与其它方法相比, 溶胶-凝胶法具有合成温度低、反应过程易于控制、掺杂均匀度和

收稿日期: 2009-03-11, **收到修改稿日期**: 2009-06-19
基金项目: 浙江省重大科技计划项目(2006C11029)
作者简介: 石 涛(1976 -), 男, 博士研究生. E-mail: shitaon@126.com **通讯联系人**: 杨 辉, 教授. E-mail: yanghui@zju.edu.cn

Journal of Inorganic Materials

纯度高、可精确控制掺杂水平等优点，而且无需真空设备，工艺简单，可获得理想厚度和组分的薄膜，因而具有工业应用的潜力. 目前，对掺杂 Tb^{3+} 的 Al_2O_3 基发光材料的制备方法和光学性质的研究已经获得了一些有益的结果[7-12]. 但在采用溶胶-凝胶法制备 Tb^{3+} 掺杂 Al_2O_3 发光薄膜方面，却鲜见报道. Ishizaka 等[11-12]以无机盐 $AlCl_3$ 为原料，采用溶胶-凝胶法制备了 Tb^{3+} 掺杂 Al_2O_3 薄膜，并对其发光性能进行了研究. 无机盐法的缺点是易引入杂质，制备过程需反复洗涤、过滤去除 Cl^- 离子，制备工艺较繁琐. 本工作以高纯异丙醇铝为原料，乙二醇为稳定剂制备了掺杂 Tb^{3+} 的透明勃姆石溶胶. 采用旋涂技术和热处理工艺在硅衬底上制备了 Al_2O_3:Tb^{3+} 发光薄膜，利用 XRD、SEM、AFM 和发光光谱等测试方法对样品的结构、形貌及光致发光性能进行分析；同时研究 Tb^{3+} 掺杂浓度和煅烧温度对薄膜发光性能的影响规律.

1 实验

1.1 样品的制备

实验试剂采用化学纯异丙醇铝(99.5%)、$Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$(99.9%)，分析纯浓硝酸、乙二醇和去离子水. 图1给出了溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3:Tb^{3+} 发光薄膜的工艺流程图. 按照文献[13-14]报道的方法制备勃姆石溶胶. n(异丙醇铝):n(水):n(乙二醇):n(硝酸)=1:100:1:0.1 取量. 在80℃水浴下，将异丙醇铝 $Al(OC_3H_7^i)_3$ 缓慢加入去离子水进行水解，在回流装置中充分搅拌1h，使 $Al(OC_3H_7^i)_3$ 完全水解，形成白色沉淀，加定量的 HNO_3 进行胶溶，加乙二醇作为稳定剂，继续搅拌4h形成稳定透明的勃姆石溶胶. 按照不同摩尔比再将 $Tb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 加入到溶胶中，继续回流搅拌10h，得到不同 Tb^{3+} 掺杂浓度的透明溶胶. 采用旋涂技术和热处理工艺制备薄膜，在4000r/min的转速下，在硅衬底上滴加涂膜溶胶旋转40s，涂膜后在红外灯下烘干15min，再置于热处理炉中以5℃/min的升温速率缓慢升温，在不同热处理温度下保温4h，并随炉自然冷却，最后得到 Al_2O_3:Tb^{3+} 发光薄膜.

1.2 测试表征

采用日本 Rigaku 的 D/max-RA 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品的晶型结构进行分析；用荷兰 FEI 的 SIRION 型场发射扫描电镜(SEM)和美国 VECCO/PI 的 NAHOSCPEIVA 型原子力显微镜(AFM)对薄膜样品的表面形貌和粗糙度进行表征；用日本 Hitachi-F4500 荧光光谱仪测试薄膜样品的激发光谱和发射光谱.

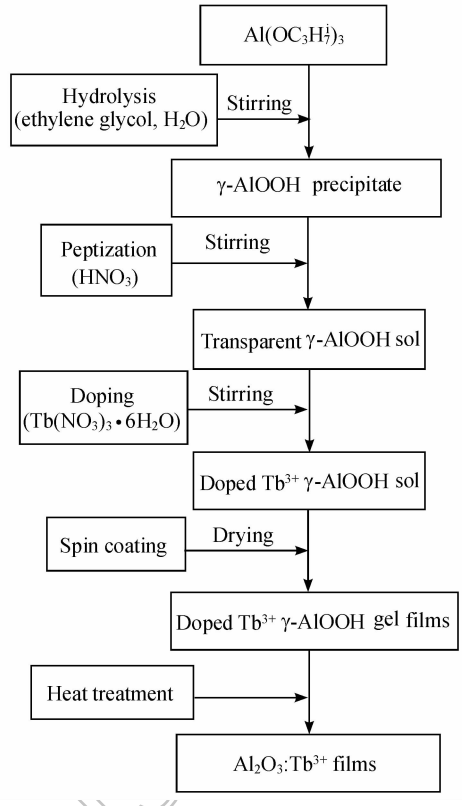

图1 溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3:Tb^{3+} 发光薄膜的工艺流程

Fig. 1 Flow chart of experimental procedure for preparing Al_2O_3:Tb^{3+} luminescent films by the sol-gel method

2 结果与讨论

2.1 DTA-TG 分析

图2为掺杂 Tb^{3+} 干凝胶薄膜样品的 DTA-TG 曲线(Tb_2O_3/Al_2O_3=5mol%)，从图可看出，干凝胶的失重主要分为三个阶段：第一阶段为100℃之前，失重约为7%；第二阶段为100~600℃之间，失重约为34%；第三阶段为600℃之后，失重约为1%. 结合差热分析可知，在108.1℃处出现一个小的吸热峰，归属为干凝胶中物理吸附水脱出；第二阶段分别在185.0、247.5和322.8℃处出现三个放热峰和在400℃左右处出现一个小的吸热峰，分别应归属为有机物的燃烧分解和干凝胶中化学结构水的脱除；510℃处出现一个小的放热峰，归属为 Al_2O_3 晶型的形成转变造成的；600℃之后失重约1%，归属为 Al_2O_3 中存在残余羟基脱除造成的，800℃左右失重基本达到平衡.

2.2 XRD 分析

为了确定薄膜的相结构，用制备的粉末样品作为参考. 将掺杂 Tb^{3+} 溶胶样品置入玻璃容器在100℃烘箱中烘干，将得到的干凝胶粉末与薄膜样品采用相同的热处理工艺. 图3为掺杂 Tb^{3+} ($Tb_2O_3/$

Journal of Inorganic Materials

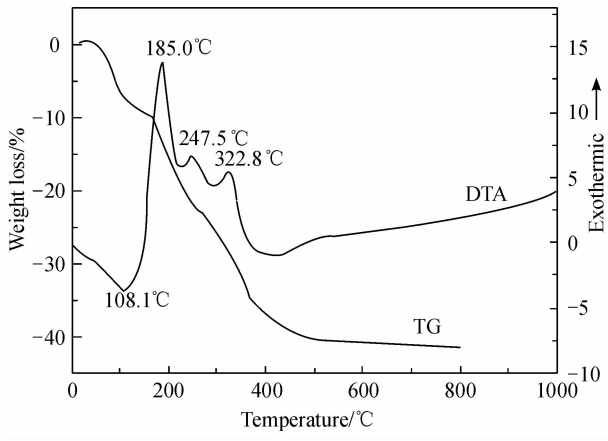

图 2　干凝胶样品的 DTA-TG 曲线

Fig. 2　DTA-TG curves of the dried gel samples (Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%)

Al_2O_3 = 5mol%)凝胶样品在不同温度热处理 4h 后粉末的 XRD 图谱，从衍射图谱分析可知，随着热处理温度的升高，各衍射峰强度逐渐增强，表明结晶逐渐完善，晶粒逐渐长大. 掺杂 Tb^{3+} 的凝胶样品在 600 ~ 800℃热处理后均得到 γ-Al_2O_3 相(JCPDS 29-0063)，各衍射峰强度变化不大，表明 γ-Al_2O_3 相晶粒变化很小；当热处理温度达到 900 ℃时，衍射峰主要以 γ-Al_2O_3相为主，但在 2θ = 32.9°处出现 θ-Al_2O_3 相(JCPDS 11-0517)的衍射峰；从衍射图谱分析可看出，掺杂后各衍射峰均存在一定的宽化现象，主要存在两方面原因:一方面是由于 Tb^{3+} 半径大于 Al^{3+} 半径，掺杂 Tb^{3+} 后 Al_2O_3 相结构出现一定程度的晶格畸变；另一方面是由于 Al_2O_3:Tb^{3+} 晶粒纳米化后的表面效应导致晶粒表面处于无序状态的原子增多. 在衍射图谱中未发现 Tb^{3+} 的单独化合物存在，说明 Tb^{3+} 已经固溶到 Al_2O_3 基体中.

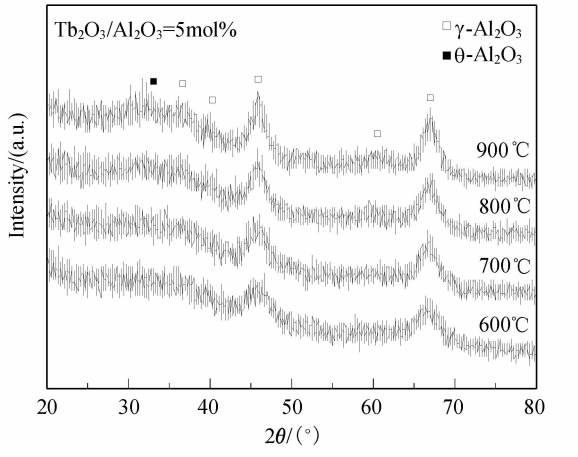

图 3　掺杂 Tb^{3+} 凝胶样品在不同温度热处理 4h 后粉末的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of the powder from the Tb^{3+} doped gel heat-treated at different temperatures for 4h (Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%)

图 4 为不同掺杂浓度凝胶样品在 800℃热处理 4h 后粉末的 XRD 图谱(Tb_2O_3/Al_2O_3 = x mol%)，从衍射图谱分析可知，在相同的热处理温度下，随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大，各衍射峰强度逐渐减弱，说明 Al_2O_3 相结构的非晶化趋势明显，这是由于随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大，Al_2O_3 晶粒表面处于无序状态的原子增多，导致 Al_2O_3 相结构的晶体点阵更加无序化，非晶化趋势加剧.

2.3　光致发光谱分析

图 5 为 Al_2O_3:Tb^{3+} 薄膜在 800℃热处理 4h 后的激发光谱(Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%)，监测波长 544nm，该激发谱探测的发光峰是 Tb^{3+} 离子的 $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ 电子跃迁产生的，激发波长从 200nm 到 500nm 进行扫描. 从激发图谱可以看出，激发光谱主要是由两部分组成:在200 ~ 300nm范围内产生一个强度很大的峰，

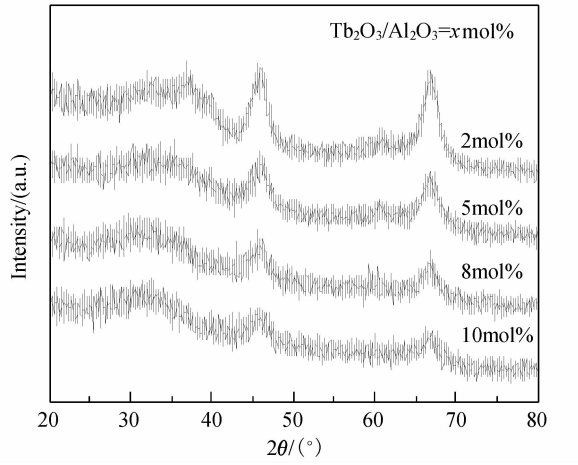

图 4　不同掺杂浓度凝胶样品在 800℃热处理 4h 后粉末的 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of the powder from the various Tb^{3+} dopants gel heat-treated at 800℃ for 4h

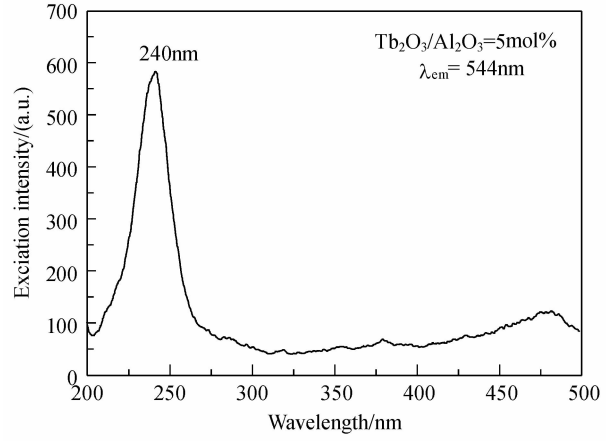

图 5　Al_2O_3:Tb^{3+} 薄膜在 800℃热处理 4h 后的激发光谱

Fig. 5　Excitation spectrum of the Al_2O_3:Tb^{3+} film heat-treated at 800℃ for 4h(Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%，λ_{em} = 544nm)

位置在240nm左右，该激发峰属于 $Tb^{3+}\rightarrow O^{2-}$ 之间的电荷迁移跃迁引起的，对应于 Tb^{3+} 的 $4f\rightarrow 5d$ 跃迁；在300～500nm范围内产生许多强度很小的激发峰，属于 Tb^{3+} 的 $4f\rightarrow 4f$ 电子跃迁，符合稀土离子 Tb^{3+} 的激发规律，分别对应于从基态 $^7F_6$ 到邻近能级的跃迁，即 $^7F_6\rightarrow{}^5D_1$（319nm）、$^7F_6\rightarrow{}^5L_9$（353nm）、$^7F_6\rightarrow{}^5L_{10}$（371nm）、$^7F_6\rightarrow{}^5D_3$（379nm）和 $^7F_6\rightarrow{}^5D_4$（484nm）.

图6为 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在不同温度热处理4 h后的发射光谱（$Tb_2O_3/Al_2O_3=5mol\%$），激发波长为240nm. 从图谱可以看出，发射光谱为典型 Tb^{3+} 的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_J$（$J=6,5,4,3$）跃迁发射，峰值位于492、544、589、622nm，分别对应着 Tb^{3+} 的 $^5D_4\rightarrow{}^7F_6$（492nm）、$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$（544nm）、$^5D_4\rightarrow{}^7F_4$（589nm）、$^5D_4\rightarrow{}^7F_3$（622nm）能级跃迁. 其中以544nm发光峰强度为最大，这一现象可以用Judd-Ofelt理论解释，在这一系列跃迁中，$^5D_4\rightarrow{}^7F_5$（544nm）总比其它发光峰更强. 随着热处理温度由600℃升高到900℃，$Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜的发光强度呈现先增大后减小的趋势，当热处理温度为800℃时发光强度最大. 这主要是因为在600～800℃热处理后均得到 γ-Al_2O_3 相，γ-Al_2O_3 相属于一种有缺陷的尖晶石结构，结晶性相对较差，固溶到 γ-Al_2O_3 相中 Tb^{3+} 容易发生团聚而造成发光强度下降，随着热处理温度的升高，γ-Al_2O_3 相的结晶状况逐渐变好，Tb^{3+} 在 γ-Al_2O_3 相中的分散度提高，从而提高了发光强度；当热处理温度达到900℃时，$Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜的发光强度反而降低，这是因为 Al_2O_3 相结构发生了从 γ 相→θ 相结构转变，θ-Al_2O_3 相属于一种结构相对紧密，结晶状况相对较好的相结构，晶格能较大，Tb^{3+} 取代 Al^{3+} 更加困难而导致发光强度降低[15].

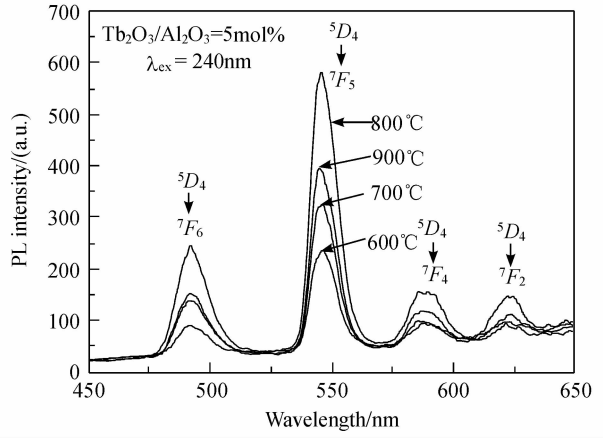

图6 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在不同温度热处理4h后的发射光谱

Fig. 6 Emission spectra of the $Al_2O_3:Tb^{3+}$ film heat-treated at different temperatures for 4h（$Tb_2O_3/Al_2O_3=5mol\%$，$\lambda_{ex}=240nm$）

图7为不同掺杂浓度 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在800℃热处理4h后的发射光谱（$Tb_2O_3/Al_2O_3=x$ mol%），激发波长为240nm. 从图谱可以看出，随着 Tb^{3+} 掺杂浓度的增大，$Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜的发光强度呈先增大后减小的趋势，当掺杂浓度为5mol%时发光强度最大. 当掺杂量超过5mol%时，发光强度反而下降，这是由于 Tb^{3+} 是发光中心离子，当 Tb^{3+} 掺杂浓度低时，激活离子过少，没有足够的发光中心，导致发光强度低；而 Tb^{3+} 掺杂浓度过高，Tb^{3+} 在 Al_2O_3 晶格中的位置靠得太近，Tb^{3+} 之间通过电偶极-偶极相互作用引起非辐射驰豫，即一个激活 Tb^{3+}（施主）把能量部分传递给一个邻近的非激活 Tb^{3+}（受主）. 因此，随着 Tb^{3+} 掺杂浓度增加出现了浓度猝灭现象，从而导致发光强度下降.

2.4 薄膜表面形貌表征

采用场发射扫描电镜（SEM）和原子力显微镜（AFM）对薄膜样品的表面形貌进行了观察. 图8为 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在800℃热处理4h后的SEM照片

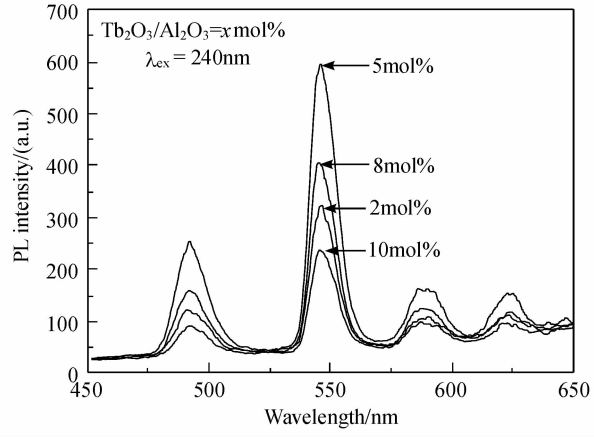

图7 不同掺杂浓度 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在800℃热处理4h后的发射光谱

Fig. 7 Emission spectra of the $Al_2O_3:Tb^{3+}$ films with various doped concentrations heat-treated at 800℃ for 4h（$Tb_2O_3/Al_2O_3=x$ mol%，$\lambda_{ex}=240nm$）

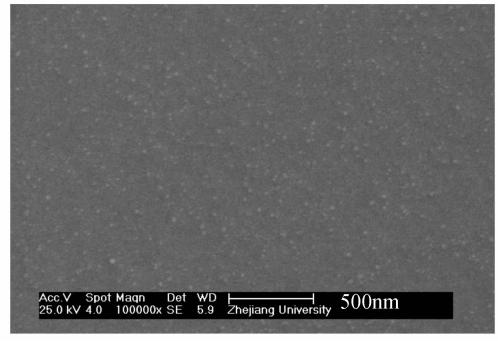

图8 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在800℃热处理4h后的SEM照片

Fig. 8 SEM image of $Al_2O_3:Tb^{3+}$ film heat-treated at 800℃ for 4h（$Tb_2O_3/Al_2O_3=5mol/\%$）

Journal of Inorganic Materials

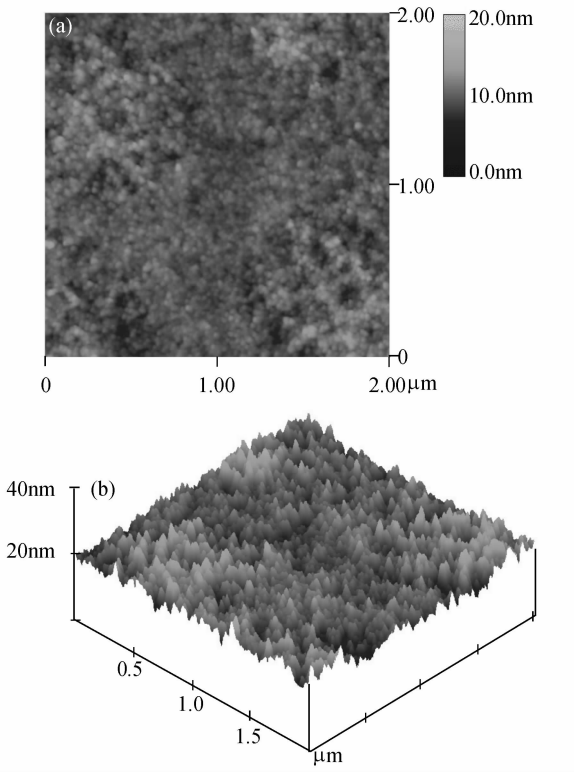

图 9　$Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在 800℃热处理 4h 后的 AFM 照片

Fig. 9　AFM images of $Al_2O_3:Tb^{3+}$ film heat-treated at 800℃ for 4h

(Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%), 从照片可以看出, 采用旋涂法在硅衬底上制备的 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在纳米尺度范围未出现裂纹和微孔, 整个薄膜表面致密和完整; 图 9 为 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜在 800℃热处理 4h 后的 AFM 表面形貌照片(Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%), 从照片可以看出, 薄膜由致密分布的晶粒组成, 尺寸分布均匀, 约为 20 ~ 30nm, 薄膜表面粗糙度约为1.3nm. 由此可知, 在硅衬底上制备的 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜具有优良的结晶质量和表面形貌, 这将有利于制备集成硅基光电子器件.

3　结论

以异丙醇铝为原料, 采用溶胶-凝胶法在硅衬底上制备了 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜, 薄膜表面致密、平整且无裂纹产生, 表面粗糙度约为 1.3nm, 薄膜具有优良的结晶质量和表面形貌, 经 800℃热处理 4h 后得到的 $Al_2O_3:Tb^{3+}$ 薄膜发光强度高, 薄膜的最佳激发波长为 240nm 左右, Tb^{3+} 的最佳掺杂浓度为 5mol% (Tb_2O_3/Al_2O_3 = 5mol%), 在 240nm 光激发下, 最强的发射峰出现在 544nm 附近.

参考文献:

[1] 徐叙路, 苏勉增. 发光学与发光材料. 北京:化学工业出版社, 2004.

[2] De Castro M J, Suarez-Garcia A, Serna R, *et al*. *Optical Materials*, 2006, **29**(**5**): 539-542.

[3] Gaponenko N V, Malyarevich G K, Tsyrkunou D A, *et al*. *Optical Materials*, 2006, **28**(**6/7**): 688-692.

[4] 王 辉, 雷明凯(WANG Hui, *et al*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(**4**): 803-808.

[5] Wang X J, Lei M K. *Thin Solid Films*, 2006, **497**(**1/2**): 254-258.

[6] Kobayashi Y, Ishizaka T, Kurokawa Y. *Journal of Materials Science*, 2005, **40**(**2**): 263-283.

[7] Gaponenko N V, Molchan I S, Sergeev O V, *et al*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149**(**2**): H49-H52.

[8] Zawadzki M, Hreniak D, Wrzyszcz J, *et al*. *Chem. Phys.*, 2003, **291**(**3**): 275-285.

[9] Kim CH, Park SM, Park JK, *et al*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149**(**12**): H183-H187.

[10] Falcony C, Ortiz A, Dominguez M J, *et al*. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, **139**(**1**): 267-271.

[11] Ishizaka T, Kurokawa Y, Makino T, *et al*. *Optical Materials*, 2001, **15**(**4**): 293-299.

[12] Ishizaka T, Nozaki R, Kurokawa Y. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2002, **63**(**4**): 613-617.

[13] 石 涛, 郭兴忠, 杨 辉. 稀有金属材料与工程, 2008, **37**(**s2**): 73-75.

[14] 石 涛, 郭兴忠, 杨 辉. 武汉理工大学学报, 2007, **29**(**s1**): 193-197.

[15] Levin I, Bendersyk L A, Brandon D G, *et al*. *Acta Materialia*, 1997, **45**(**9**): 3659-3669.

Journal of Inorganic Materials