

氧化硅稳定的氧化锡量子点薄膜的制备及其光学性能*

彭强祥, 李志杰, 祖小涛

(电子科技大学 物理电子学院, 成都 610054)

摘 要: 采用溶胶-凝胶-水热过程制备了氧化硅稳定的氧化锡量子点, 然后将其分散到氧化硅溶液中, 用旋转涂膜的方法制备光学性能良好的氧化硅稳定的氧化锡量子点薄膜。X 射线衍射和高分辨透射电镜表征显示氧化锡量子点具有良好的四方金红石晶型, 平均粒径约 4.0 nm。室温光致发光显示这种氧化硅稳定的氧化锡量子点薄膜在 356 nm 和 388 nm 处分别有很强的激子发光和缺陷态发光。根据透射谱拟合得到了氧化锡量子点薄膜的光学禁带宽度, 其值约为 3.96 eV。

关键词: 溶胶-凝胶; 薄膜; 氧化锡; 氧化硅; 量子点

中图分类号: TG146.13 **文献标志码:** A

由于量子尺寸效应、表面效应等各种物理机制, 半导体量子点材料在电、光、磁等各个领域表现出许多新颖的特性, 受到了广大科研工作者的重视。氧化锡(SnO_2)是一种典型的直接带隙宽的半导体材料, 其体带隙约为 3.6 eV, 激子束缚能 130 meV, 激子玻尔半径约为 27 nm, 有望成为短波长发光器件、激光器、固态平面显示、光存储、气敏等方面的重要应用材料^[1-2]。目前, 制备量子点薄膜的方法有很多种, 如离子注入法^[3], 射频磁控溅射^[4]等。溶胶-凝胶法具有成膜均匀性好、与衬底附着力强、易于原子级掺杂、可精确控制掺杂水平且不需要大型设备等优点, 成为广大薄膜科研工作者的重要制膜方法。但是这种方法制备的量子点薄膜一般是无定型的, 需要进行后期高温热处理进行晶化, 而高温过程往往伴随着量子点团聚长大的问题。本实验首先采用溶胶-凝胶-水热法制备了氧化硅稳定的、具有良好晶型的氧化锡量子点, 因为氧化锡被氧化硅稳定, 所以可以实现很好的分散, 将氧化锡量子点重新分散于氧化硅溶胶中, 再通过旋转涂膜的方法, 制备性能良好的氧化锡量子点薄膜, 从而避免了后期高温热处理过程中碰到的量子点团聚和颗粒长大问题。本实验采用该思路制备了不同氧化锡含量的量子点薄膜, 通过 X 射线衍射仪(XRD)和高分辨透射电镜(TEM)对其进行了表征, 并结合电子能级结构研究了该薄膜的光致发光性质。室温下测试了薄膜的透射谱, 并根据透射谱拟合得到了薄膜的光学禁带宽度。

1 实 验

1.1 制备氧化硅稳定的 SnO_2 量子点

首先, 将 5.95 mL 正硅酸乙酯加入到 55 mL 的 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的溶液中, 45°C 下, 磁力搅拌 30 min 形成溶胶。在磁力搅拌下 SnO_2 和 SiO_2 按 3 : 1 的质量比称取 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入上述溶胶中, 搅拌水解 1 h, 形成凝胶。室温下老化 0.5 h, 将此凝胶转移到聚四氟乙烯衬底的水热釜中, 150°C 下反应 10 h。即得到氧化硅稳定的 SnO_2 量子点。

1.2 配置分散有氧化锡量子点的氧化硅混合胶体

将 13.1 mL 无水乙醇和 10 mL 正硅酸乙酯混合搅拌 30 min。将 13.1 mL 无水乙醇、1.6 mL 去离子水和 0.1 mL 的盐酸混合搅拌 30 min。将搅拌好的两种溶液再混合搅拌 30 min, 所得到的透明溶胶即为 SiO_2 溶胶。然后加入一定量的 SnO_2 凝胶, 混合搅拌 2 h 形成不同 SnO_2 含量的混合凝胶。

1.3 镀膜

用旋转涂膜的方法镀膜。选择转速为 3 000 r/min, 每次滴加溶胶 2 滴, 镀膜一次以后, 在恒温干燥箱中 60°C 下干燥 10 min, 重复上述步骤至成膜为合适厚度。

* 收稿日期: 2008-07-16; 修订日期: 2008-11-24

基金项目: 国家高技术发展计划项目; 教育部新世纪优秀人才支持计划资助课题

作者简介: 彭强祥(1984—), 男, 硕士, 从事半导体纳米材料的制备及性质研究; pqxsohu@sohu.com。

通信作者: 祖小涛, 教授, 博导; xtzu@uestc.edu.cn。

2 测试表征

所得样品采用 Rigaku D/max-2400 型 X 射线衍射仪得到 XRD 图谱,管电压为 40 kV,管电流为 60 mA, CuK α 靶;用 JEOL 2010F 场发射电子枪高分辨透射电镜仪来观察量子点的结晶度和晶粒尺寸,加速电压 200 keV。高分辨透射电镜场发射电子枪加速电压为 200 keV。样品光致发光谱和紫外-可见光区透射谱分别由 Shimadzu RF-5301PC 和 Shimadzu UVP probe 获得。

3 结果与讨论

3.1 氧化硅稳定的氧化锡量子点的 XRD 测试图谱及高分辨透射电镜图

图 1 为氧化硅稳定的氧化锡量子点在不同温度热处理后的 XRD 谱,由图可以看出,水热晶化后所得样品为四方金红石晶型。其特征峰分别出现在 2θ 为 $26.5^\circ, 33.7^\circ, 37.0^\circ, 52.0^\circ, 65.0^\circ$ 处。可见水热晶化法可以不需要焙烧过程,直接制备具有良好晶型的氧化硅稳定的 SnO₂ 量子点。根据 Scherrer 公式 $L = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ (其中 $\lambda = 0.15406$ nm, 系数 $K = 0.90$, β 为半峰宽, θ 为衍射角),计算出样品的颗粒直径为 3.69 nm。氧化硅的添加有效地抑制了水热晶化制备过程中 SnO₂ 颗粒长大,原因在于无定型氧化硅纳米颗粒的存在降低了量子点互相团聚的几率。400 °C 和 800 °C 热处理后,量子点晶粒的直径分别为 5.68 nm 和 16.20 nm,这个结果证明,在煅烧过程中,氧化硅的存在可以通过阻隔晶粒的团聚来有效的抑止晶粒尺寸的长大。相对于纯的 SnO₂,氧化硅稳定的 SnO₂ 量子点具有更好的晶粒尺寸的热稳定性。

图 2 为 SnO₂ 量子点的高分辨透射电子显微镜照片。从图像中可以看出,SnO₂ 量子点具有发育整齐的晶型,颗粒平均直径在 4.0 nm 左右。选区电子衍射证明多晶环都是来自于金红石型 SnO₂ (图 2),这些电子衍射环和图 1 中粉体 XRD 谱图一致。

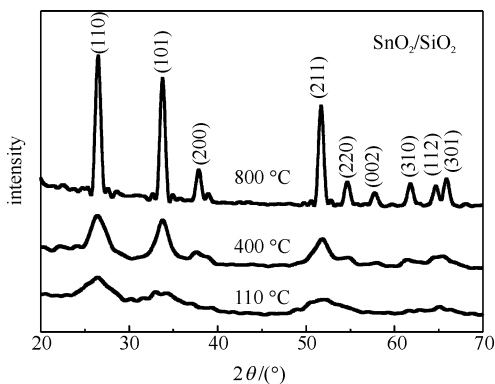


Fig. 1 XRD spectra of SnO₂/SiO₂ quantum dots calcined at different temperatures for 1 h in air

图 1 空气中不同温度退火条件下二氧化硅稳定的 SnO₂ 量子点的 XRD 图谱

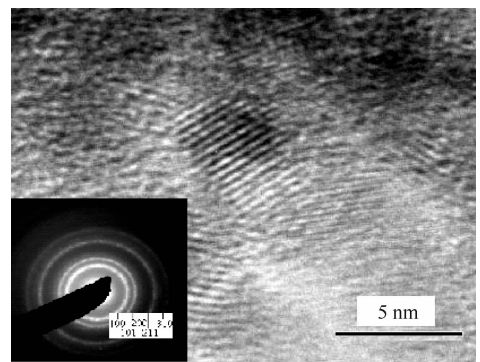


Fig. 2 High resolution TEM image of SnO₂/SiO₂ quantum dots

图 2 氧化硅稳定的 SnO₂ 量子点的高分辨透射电镜图

3.2 光学性质及电子跃迁机制

图 3 为 SnO₂ 质量分数 5% 和 10% 的量子点薄膜透射谱的温度特性。从图中可以看到,样品具有陡峭的吸收边,200 °C 保温 2 h 后,薄膜在可见光区的透射特性变好。退火后,薄膜中的物理吸附状态的水和醇迅速挥发^[5],氧化硅稳定的量子点表面与基体 SiO₂ 之间进一步交联,薄膜致密性变好,入射光子受到的量子点表面散射减弱,透射率增大。另外,由图 3 还可以计算出量子点薄膜的光学禁带宽度 E_g 。SnO₂ 量子点薄膜是一种直接带隙半导体材料,其吸收系数 α 满足

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

$$\alpha^2 = A(\hbar\nu - E_g) \quad (2)$$

式中: d 为样品厚度; T 为透射率; A 为常数; $\hbar\nu$ 为光子能量。图 4 是根据透射谱得到 α^2 与 $\hbar\nu$ 的函数曲线,将图中线性部分拟合,延长至 $\alpha^2 = 0$,即可得到光学禁带宽度。可见 SnO₂ 量子点薄膜样品光学禁带宽度约为 3.96 eV,保温 2 h 后,带隙减小了约 10 meV,这是量子点半径增大所致,与量子点光学禁带宽度 E_g 和粒子半径 R 的理论推导定性一致。禁带宽 E_g 和粒子半径 R 的关系为

$$E_g = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] \frac{1.8e^2}{\epsilon R} + E_{gb} \quad (3)$$

式中: E_{gb} 为半导体晶体材料的体带隙; ϵ 为半导体纳米晶的相对介电常数; h 为普朗克常数; e 为电子的电量; m_e^* 的 m_h^* 分别为电子有效质量和空穴有效质量。

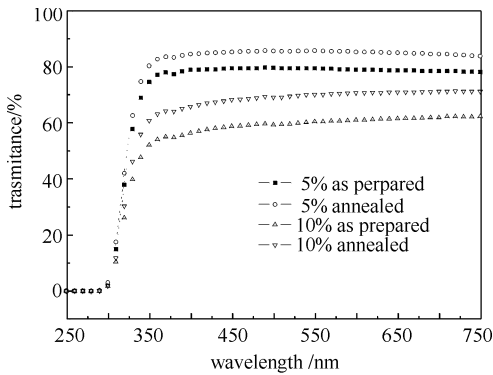


Fig. 3 Transmission spectra of SnO₂ quantum dot thin films unannealed and annealed in 200 °C

图3 SnO₂ 量子点薄膜未退火和 200 °C 退火时的透射谱

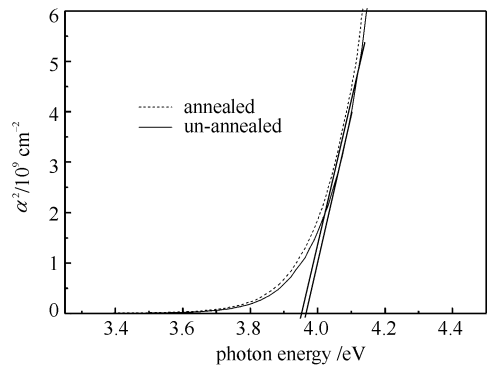


Fig. 4 Optical energy band gap derived from transmission spectra

图4 SnO₂ 量子点材料光学禁带宽度图

量子尺寸效应、界面效应等因素造成的能级复杂化使量子点材料的光学性质呈现出前所未有的丰富性。发光光谱,尤其是提供近表面信息的光致发光光谱,已成为检测和研究半导体性质最常用的一种非破坏性的光谱方法。图5为不同 SnO₂ 含量样品的室温光致发光谱,激发波长为 270 nm。可见 356 nm 处及其 338 nm 处的肩峰值随 SnO₂ 含量升高而逐渐增强。室温下,SnO₂ 块材的直接带隙高度约为 3.6 eV,激子束缚能为 130 meV^[6]。由于量子尺寸效应,量子点导带离散形成一系列分立的电子能级,带隙变宽。因此我们认为,338 nm 处的发光峰是 SnO₂ 量子点能级劈裂后所形成的类带-带跃迁发光。根据量子限域理论,量子点材料中,基态限域激子复合辐射的光子能量不仅仅决定于材料的体带隙,量子点颗粒尺寸会导致其发生蓝移 ΔE_g ^[2,4,8-9]。在有效质量近似条件下

$$\Delta E_g = \frac{2h^2 \pi^2}{\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} \quad (4)$$

式中:第一项对应激子的限域动能;第二项为电子和空穴间的库仑作用能; μ 为电子-空穴对的折合质量。356 nm 处是与 SnO₂ 相关的激子发光峰,符合量子限域理论的结论。随着 SnO₂ 含量增加,有几个峰强度逐渐得到体现。450 nm 有一明显的微弱峰,这是由 Si 的双重配位态所致^[10]; 468 nm 与 495 nm 处的多峰状态可能归因

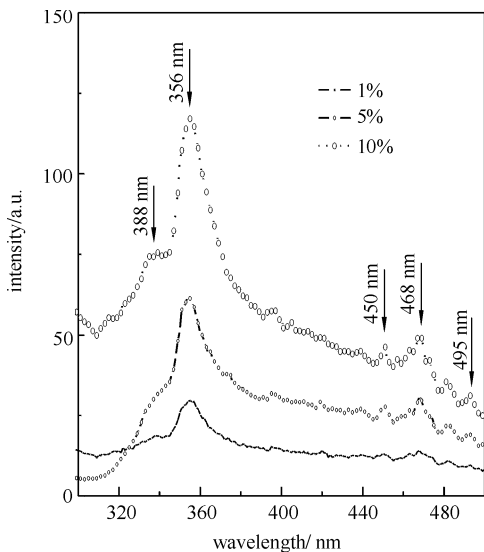


Fig. 5 Photoluminescence spectra of SnO₂ quantum dot films with different SnO₂ content under 270 nm laser excitation

图5 270 nm 激发波长下,不同 SnO₂ 含量的量子点薄膜的光致发光谱

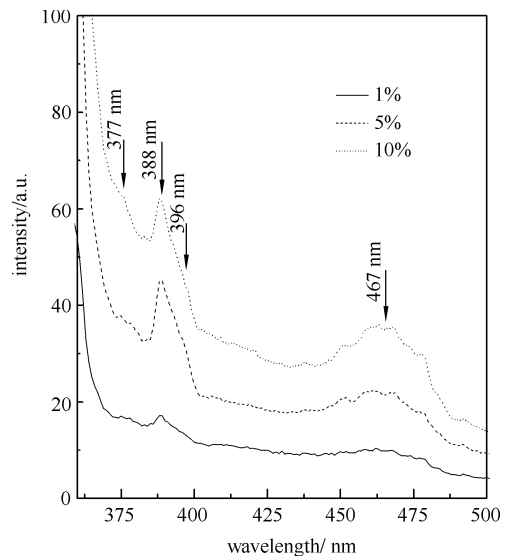


Fig. 6 Photoluminescence spectra of SnO₂ quantum dot films with different SnO₂ content under 350 nm laser excitation

图6 350 nm 激发波长,不同 SnO₂ 含量的量子点薄膜的光致发光谱

于 SiO₂ 中氧空位处 Si-Si 的三重高能态向单重低能态的跃迁和自陷激子作用^[11-12]。

当激发波长采用 350 nm 时样品的光致发光谱,如图 6 所示。388 nm 及 396 nm 的荧光峰得到了明显的体现,并出现了 467 nm 附近的蓝光带,强度规律与 270 nm 激发时一致。对于二氧化硅基体氧化物半导体量子点材料而言,在量子点与氧化硅过渡区,存在着丰富的表面缺陷。与这些缺陷相关的发光机制在材料的光致发光中占有极其重要的作用^[13-15]。我们认为,388 nm 及 396 nm 处的发光是 SnO₂ 量子点表面氧缺陷和间隙锡产生的缺陷能级所致^[16]。SiO₂ 中的氧缺位是 467 nm 左右出现宽的蓝光带的主要因素。在 377 nm 处出现的一个弱峰,可能是试验过程中的污染杂质引起的,更确定的结果有待进一步研究。

图 7 为不同的荧光峰值处的发射波长对应的激发谱峰值,图中标示数值为荧光峰的波长。图 8 为氧化硅包覆 SnO₂ 量子点薄膜的电子能级示意图。可以看到,对于所有发射波长,5.34 eV 和 1.93 eV 都有比较强的激发作用。1.93 eV 和 2.5 eV 的光子能量之所以能激发出能量更高的荧光,实现上转换,可能涉及到双光子甚至多光子吸收过程。当用低能量光子激发时,通过一个虚中间态吸收两个光子直接跃迁至更高能级的过程称为双光子吸收^[17],从图 7 中我们可以清楚地看到,SnO₂ 量子点 338 nm 荧光光子能量比体带隙 3.6 eV 高 0.7 eV,具体到本实验是无施主掺杂的半导体 SnO₂ 量子点薄膜,可以认为这是量子点材料所具有的量子尺寸效应引起带隙增宽现象的结果。当 1.93 eV 光子激发时,至少要发生两级跃迁才能使电子跃迁至 3.67 eV 以上。如图 8 所示:当跃迁发生后,电子通过电子-声子、电子-电子等过程弛豫到较低能级,再通过电子-空穴复合产生荧光;当采用 5.3 eV 的激发源时,则电子跃迁至高能级只需吸收一个光子能量发生直接跃迁。从光致发光谱和电子能级示意图我们可以看到,356 nm 和 388 nm 发光分别来源于类施主激子跃迁和缺陷态能级跃迁。

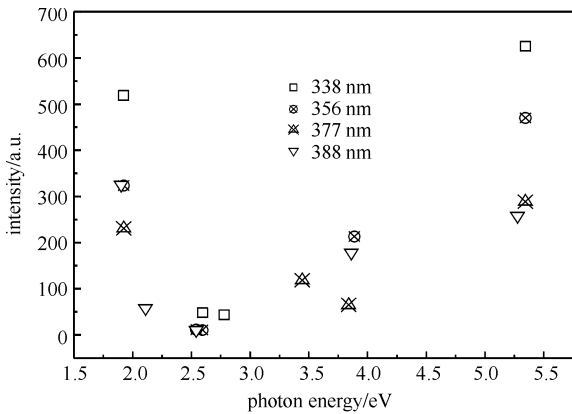


Fig. 7 Excitation spectrum peaks for different emission wavelengths

图 7 不同荧光峰波长对应的激发谱的峰值图

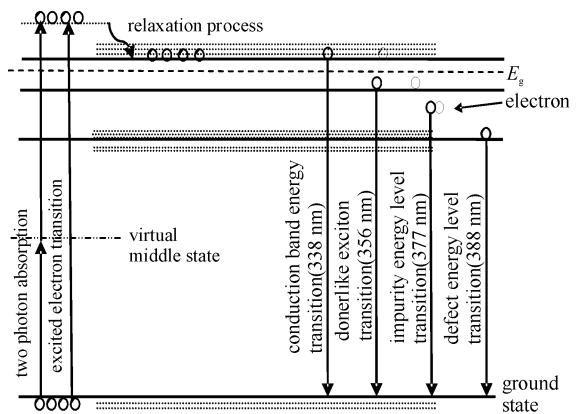


Fig. 8 Electron energy level diagrammatic sketch of SnO₂/SiO₂ quantum dots film

图 8 氧化硅包覆 SnO₂ 量子点薄膜的电子能级示意图

4 结 论

采用溶胶-凝胶-水热法可以在低温下直接制备晶粒尺寸极小的二氧化硅稳定的 SnO₂ 量子点,然后通过在氧化硅溶胶中分散镀膜,从而可以得到氧化硅稳定的 SnO₂ 量子点薄膜。避免了高温热处理带来的量子点团聚长大的问题。XRD 和 TEM 表征显示 SnO₂ 量子点具有良好的四方金红石晶型,平均粒径约 4.0 nm。由于量子尺寸效应、界面效应、各种缺位、间隙原子等因素造成 SnO₂ 量子点薄膜电子能级结构复杂化,从而表现出以激子和缺陷态发光机制为主的丰富的光致发光特性。室温光致发光显示这种氧化硅稳定的 SnO₂ 量子点薄膜在 356 nm 和 388 nm 处分别有很强的激子发光和缺陷态发光。根据透射谱拟合得到了 SnO₂ 量子点薄膜的光学禁带宽度,其值约为 3.96 eV。

参考文献:

[1] Batzill M, Diebold, Prog U. The surface and materials science of tin oxide[J]. *Surf Sci*, 2005, **79**:47-154.
 [2] 郭锐,张华利. 溶胶凝胶法制备 Sb 掺杂 SnO₂ 透明导电膜的结构与性能研究[J]. 科学技术与工程, 2007, **7**(3):360-363. (Guo Rui, Zhang Huali. Structure and properties of Sb-doped SnO₂ transparent and conductive thin films prepared by sol-gel process. *Science Technology and*

- Engineering*, 2007, **7**(3):360-363)
- [3] Muntele I, Muntele C, Thevenard P, et al. ZnO nanocluster formation in SiO₂ by low energy ion implantation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**:8557-8559.
- [4] 石旺舟, 梁厚蕴. 纳米 GaAs - SiO₂ 镶嵌复合薄膜的发光特性[J]. 功能材料, 2000, **31**(3):276-277. (Shi Wangzhou, Liang Houyun. Luminous characteristics of mosaic thin film with GaAs microcrystallites embedded in SiO₂ matrix. *Functional materials*, 2000, **31**(3):276-277)
- [5] 何飞, 赫晓东, 李垚. 热处理对二氧化硅干凝胶组织结构的影响[J]. 材料工程, 2006, (s0):338-340. (He Fei, He Xiaodong, Li Yao. Effect of heat treatment on texture and structure of silica xerogels. *Journal of Materials Engineering*, 2006, (s0):338-340)
- [6] 沈学础. 半导体光谱和光学性质[M]. 北京: 科学出版社, 2002:365-267. (Shen Xuechu. Spectrum and optical properties for semiconductors. Beijing: Science Press, 2002:365-267)
- [7] 刘冬, 施哲, 朱云. 凝胶水热法制备纳米二氧化锡[J]. 云南冶金, 2003, **32**(1):26-29. (Liu Dong, Shi Zhe, Zhu Yun. Preparation of nanometer-sized SnO₂ with colloid-hydrothermal process. *Yunnan Metallurgy*, 2003, **32**(1):26-29)
- [8] 冯先进, 马瑾, 杨帆, 等. MOCVD 法制备 SnO₂ 单晶薄膜的结构和光学性质[J]. 功能材料, 2007, **38**(A01): 298-299. (Feng Xianjin, Ma Jin, Yang Fan, et al. Structural and optical characters of single crystalline SnO₂ films prepared by MOCVD. *Journal of Functional Materials*, 2007, **38**(A01): 298-299)
- [9] 余保龙, 吴晓春, 陈文驹, 等. 半导体 SnO₂ 纳米微粒的光学性质[J]. 物理学报, 1995, **44**(4): 660-665. (Yu Baolong, Wu Xiaochun, Chen wenju, et al. Optical properties of SnO₂ nanometer particles. *Acta Physica Sinica*, 1995, **44**(4):660-665)
- [10] Skuja L. Direct singlet-to-triplet optical absorption and luminescence excitation band of the twofold-coordinated silicon center in oxygen-deficient glassy SiO₂[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1992, **167**(3):229-238.
- [11] Hiroyuki Nishikawa, Taiji shiroyama, Nakamura, et al. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation[J]. *Phys Rev B*, 1992, **45**(2):586-591.
- [12] Tanimura K, Tanaka T, Itoh Noriaki, et al. Creation of quasistable lattice defects by electronic excitation in SiO₂[J]. *Phys Rev Lett*, 1983, **51**:423-426.
- [13] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q, et al. Blue luminescence from Si⁺-implanted SiO₂ films thermally grown on crystalline silicon[J]. *Appl Phys Lett*, 1995, **68**(6):580-582.
- [14] Nishikawa H, Shiroyama T, Nakamura R, et al. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses observed under 7.9-eV excitation[J]. *Phys Rev B*, 1992, **45**: 586-591.
- [15] Kim T W, Lee D U. Microstructural, electrical, and optical properties of SnO₂ nanocrystalline thin films grown on InP (100) substrates for applications as gas sensor devices[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, **88**(6):3759-3761.
- [16] 李成斌, 徐至展, 贾天卿, 等. 氧化锌纳米颗粒缺陷能级发光特性研究[J]. 液晶与显示, 2004, **19**(6):431-433. (Li Chengbing, Xu Zizhan, Jia Tianqing, et al. Photoluminescence characterization of zinc oxide nanoparticle defects. *Liquid Crystals and Displays*, 2004, **19**(6):431-433)
- [17] 钱鹰, 林保平, 孙岳明, 等. 双光子诱导荧光材料的研究进展[J]. 精细化工, 2006, **23**(12):1155-1158. (Qian Ying, Lin Baoping, Sun Yueming, et al. Progress in two-photon excited fluorescence materials. *Fine Chemicals*, 2006, **23**(12):1155-1158)

Preparation and optical properties of SiO₂ stablized SnO₂ quantum dot films

Peng Qiangxiang, Li Zhijie, Zu Xiaotao

(Department of Physics and Electrons, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: SiO₂ stabilized SnO₂ quantum dot were prepared by sol-gel-hydrothermal process. Then SnO₂ quantum dot thin films were obtained by spin-coating with preprocess of well dispersing SnO₂ quantum dots in SiO₂ sol. The as-prepared SnO₂ quantum dots showed tetragonal rutile crystal structure and quantum dot radius of about 4.0 nm. The optical band gap of the thin films was derived from UV-vis transmission spectra, with value of about 3.96 eV. The SnO₂ quantum dot thin films showed multi-peak photoluminescence properties at room temperature, mainly excitation emission at 356 nm and defect emission at 388 nm.

Key words: sol-gel; film; SnO₂; SiO₂; quantum dot