文章编号:1007 - 4252(2021)05 - 0005 - 475

退火温度对 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜光致发光性能的影响

王丹红[1,*], 章　迁[2]

(1. 咸阳职业技术学院,陕西咸阳 712000; 2. 西北工业大学 超常条件材料物理与化学教育部重点实验室,西安 710129)

摘要:采用溶胶-凝胶法在普通载玻片上制备出稀土 Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜,研究了退火温度对 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜的光致发光性能的影响,以及对 TiO_2 晶体结构的影响。结果表明:随着退火温度的升高,$TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜光致发光光谱(Photoluminescence Spectroscopy, PL 谱)增强,并在 550 ℃退火时达到最强;XRD 显示,在 550 ℃退火时 TiO_2 的(101)衍射峰强度最强,且取向性最好。

关键词: 溶胶-凝胶法;光致发光;Eu^{3+} 掺杂;氧化钛

中图分类号:O484.4　　**文献标识码**:A

Influence of annealing temperature on the photoluminescence property of $TiO_2:Eu^{3+}$ thin films

WANG Dan-hong[1,*], ZHANG Qian[2]

(1.Xianyang Vocational Technical College, Xianyang 712000, China; 2. MOE Key Laboratory of Material Physics and Chemistry under Extraordinary Conditions, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: TiO_2 thin films doped with Eu^{3+} were synthesized by the sol-gel process. The influence of annealing temperature on the physical properties was analyzed using different characterization techniques such as X-ray diffraction, SEM analysis and photoluminescence. The photoluminescence emission spectra showed that the PL intensity of the $TiO_2:Eu^{3+}$ films increased with the annealing temperature rising, and reached the maximum at 550 ℃. The X-ray diffraction revealed that the (101) diffraction peaks of TiO_2 were very strong, and have the best orientation at 550 ℃.

Key words: Sol-gel; Photoluminescence; Eu^{3+}-doped; TiO_2

0　引言

稀土离子掺杂半导体具有独特的光谱特性[1-5],使其在电子、光电子和光子学领域得到广泛的应用,如太阳能电池、光致发光器件、光催化、传感器、激光和显示器等。稀土离子掺杂制备的发光薄膜同传统的发光粉制作的显示屏相比,在对比度、分

收稿日期:2021-06-29;　　**修订日期**:2021-09-28

基金项目:咸阳职业技术学院 2021 年度科研基金项目(科技类)(2021KJC04).

通信作者:王丹红(1985-), 女, 博士在读, 讲师, 主要研究方向为半导体薄膜光致发光(E-mail:wangdh123@yeah.net)

辨率、热传导、均匀性与基底的附着性、释气速率等方面都显示出较强的优越性,因此在平板显示和场发射显示等领域越来越受到人们的重视。稀土离子掺入可以将半导体的吸收边向低能量移动,通过产生临时陷阱来减慢电子-空穴对的复合速率,并减小半导体颗粒的尺寸和团聚。同时,稀土离子的上转换特性可以将多个低能光子转换为高能光子。稀土 Eu^{3+} 具有丰富的电子能级和长寿命激发态[6-11],在紫外光照射下具有 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 特征红色光谱,是一种理想的纯红色发射体,可被用作金属氧化物基体局部位点结构的光谱探针。而为了更好地体现稀土离子的诸多优点,必须选择合适的基质材料,LaF_3、ZnO、TiO_2、$BaZrO_3$、ZnSe、GaN 等材料都已作为基质材料被大量研究。其中 TiO_2 具有优良的光学特性,热稳定性,化学稳定性,以及良好的抗机械性能,抗腐蚀性能以及低毒与低成本等优点,是良好的基质材料[12-15]。

近年来,对于 Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 的研究越来越多,Wojcieszak[16] 使用磁控溅射法制备了 Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜,研究了退火温度对薄膜的晶体结构和光致发光特性的影响,结果显示 Eu^{3+} 抑制了晶体向金红石相的转变,使 TiO_2 保持锐钛矿结构,同时高温退火使得薄膜缺陷降低,并出现孔洞,这对于薄膜光致发光谱的增强有促进作用。Stevan[17] 采用等离子体电解法(PEO)制备了 $TiO_2:Eu^{3+}$ 涂层,研究了涂层的结构、光致发光、光催化等特性。研究表明该涂层中包含氧化钛的金红石和锐钛矿相结构,以锐钛矿为主,通过光学吸收谱发现,相对于纯 TiO_2 涂层,$TiO_2:Eu^{3+}$ 涂层的吸收谱表现出明显的红移;由于 Eu^{3+} 的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 电子跃迁,该涂层在橙-红区域表现出明显的光致发光带,而电偶极跃迁 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 强度高于磁偶极跃迁 $^5D_0\rightarrow{}^7F_1$,表明 Eu^{3+} 处于高度不对称的环境中。Damian[18] 采用高能磁控溅射法制备了 Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜,研究了 Eu^{3+} 对薄膜结构修饰性能的影响。Eu^{3+} 的引入使得薄膜的结构由锐钛矿向金红石转变,同时随着 Eu^{3+} 掺杂量的增加,薄膜中空穴增多,并通过 TiO_2 缺陷态的非辐射复合降低了 Eu^{3+} 的 PL 谱强度。

纵观近年来的研究,Eu^{3+} 的加入可以改变 TiO_2 薄膜的晶体结构,而目前对于 Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜光致发光现象的研究多集中于磁控溅射法,关注点也集中在 Eu^{3+} 掺杂浓度对于薄膜的晶体结构和光致发光谱的影响,关于溶胶-凝胶制备方法的研究较少。本文采用溶胶-凝胶法,在玻璃基片上制备了稀土 Eu^{3+} 掺杂的 TiO_2 薄膜,研究了退火温度对薄膜晶体结构和光致发光性能的影响。

1 实验

1.1 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜的制备

以钛酸丁酯为原料、无水乙醇为溶剂、乙酰丙酮为螯合剂、乙酸为催化剂,各物质摩尔比为 $Ti(OC_4H_9)_4$:乙酸:H_2O:乙酰丙酮 = 1:0.25:6:0.5。取6.9 g 钛酸丁酯溶于 30 ml 无水乙醇中,室温下搅拌 1 h 得到 A 溶液,然后将乙酸(0.3 g)、去离子水(2.1 g)、乙酰丙酮(1.0 g)以及 $Eu(NO_3)_3\cdot 6H_2O$ 溶于 20 ml 的无水乙醇中并在室温下搅拌 10 min 得到 B 溶液(其中 $Ti^{4+}:Eu^{3+}=1:0.01$(摩尔比),Ti^{4+} 源于 $Ti(OC_4H_9)_4$),将 B 溶液逐滴加入到 A 溶液中,混合后再搅拌 1 h,静置陈化 24 h 后即可得到 Eu^{3+} 掺杂浓度为 1.0% 的 TiO_2 凝胶。

基片采用普通的载玻片,其洁净度和干燥度会影响到薄膜与基片之间结合的牢固性和均匀性,基片表面的灰尘、油污等都会大大降低薄膜的附着力,并使薄膜出现花斑和过多的针孔,甚至会引起薄膜的局部开裂影响制备薄膜的质量,所以使用之前应该依次用稀盐酸、去离子水、丙酮和无水乙醇对基片进行清洗,并置于 100 ℃ 烘箱内烘干方可使用。采用浸渍-提拉法制备薄膜,将基片置于溶胶中 60 s,使其在基片上达到吸附平衡,以 4 cm/min 的速度提拉上来,然后在 100 ℃ 的烘箱内干燥 10 min,再在 300 ℃ 下预烧 15 min,降至室温后重复镀膜至 6 层,最后将样品放入马弗炉中分别在 300 ℃、400 ℃、500 ℃ 和 550 ℃ 下退火 4 h(由于玻璃衬底只能加热到 550 ℃,所以最高退火温度选为 550 ℃),自然冷却后即得薄膜。流程图如图 1 所示。

1.2 样品的性能及表征

$TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜的 PL 谱采用 horiba jobin yvon 公司的 fluoro max-4 荧光光谱仪(氙灯,激发波长为 300 nm)进行测试,晶体结构分析采用荷兰 X'Pert MPD PRO X 射线衍射仪(XRD)。薄膜结构和表面

形貌分析采用 SUPRA55/FESEM 扫描电镜。

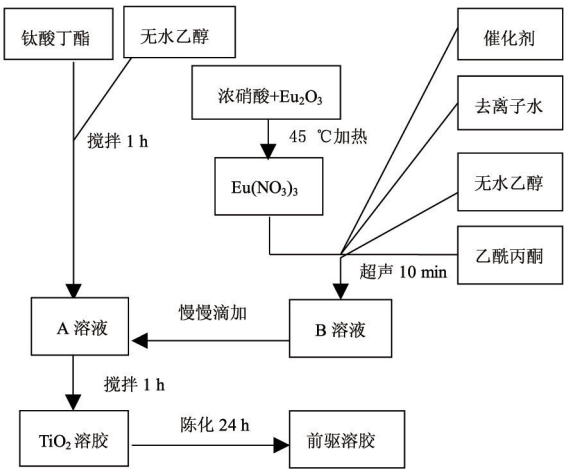


图 1　Eu^{3+} 掺杂 TiO_2: Eu^{3+} 溶胶的制备流程图

Fig. 1 Flowchart for the preparation of Eu^{3+}-doped TiO_2: Eu^{3+} solution

2　结果与讨论

2.1　薄膜的晶体结构

图 2 为 1.0 mol% $TiO_2:Eu^{3+}$ 纳米薄膜在不同温度下退火的 XRD 图,由图可以看出,在 300 ℃退火温度下,$TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜中没有晶体形成,为无定型状态;在 400~550 ℃退火温度处理下,薄膜在25.3°和 48.1°处各有一个衍射峰,它们分别对应锐钛矿相的(101)和(200)晶面,并可观察到薄膜沿(101)面择优取向生长。由上图中还可明显地看到薄膜的(101)晶面衍射峰的强度随着退火温度的升高而增强,在 550 ℃退火时最强,这说明乙酸催化能够使 TiO_2 薄膜在 400~550 ℃退火时以锐钛矿形式结晶生长,并且 Eu^{3+} 的掺杂抑制了金红石相的产生。由此可知当退火温度为 550 ℃时,(101)衍射峰的强度最强,且取向性最好。

根据 Scherrer 公式可以大致计算出不同退火温度下,ZnO 晶粒的平均尺寸 D:

$$D=0.9\lambda/(B\cos\theta) \qquad (1)$$

式中:λ 为 X 射线源 CuK_α 的波长,为0.154 nm;B 为衍射峰的半高宽,单位为°;θ 为布拉格衍射角,单位为°。计算结果如表 1 所示。

由表 1 可看出,随着退火温度的升高,薄膜中 TiO_2 的锐钛矿相的结晶质量越来越好,晶粒尺寸也逐渐增大。由于温度差比较小,因此 500 ℃和 550 ℃时晶粒尺寸相差不大,但通过 XRD 谱图可以预测当退火温度继续升高,薄膜中的锐钛矿结晶度会继续升高,晶粒尺寸也会继续增大,这对于薄膜的光致发光有重要影响。

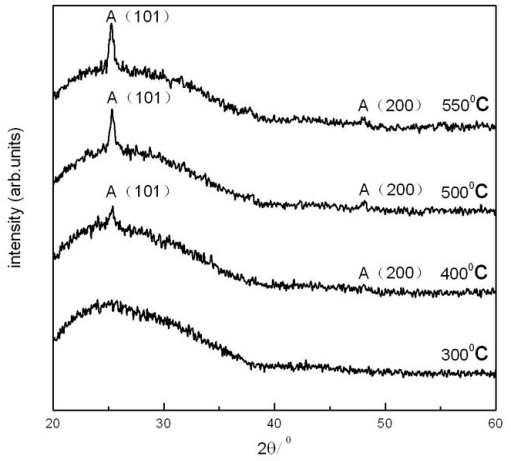


图 2　不同退火温度下 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of $TiO_2:Eu^{3+}$ thin films annealed at different temperature

表 1　　不同退火温度下薄膜中 TiO_2 的晶粒尺寸

Table 1 The grain size of TiO_2 annealed at different temperature

退火温度/℃	衍射峰/°	半高宽/°	晶粒尺寸/nm
400	25.2713	0.5760	13.98
500	25.3700	0.3840	20.97
550	25.2703	0.3840	20.96

2.2　薄膜的 SEM 测试及分析

图 3 所示为不同退火温度下 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜的 5 万倍 SEM 图。可以明显地看到随着退火温度的升高,薄膜的结晶性能明显改善,晶粒尺寸显著变大,与 XRD 测试结果一致。当温度到达 550 ℃时,可以观察到,相比其他两个退火温度下的薄膜,该薄膜表面平滑,晶粒生长均匀且致密。由此可知,在其他条件不变的情况下薄膜的退火温度越高其晶粒尺寸越大,结晶化程度越好。

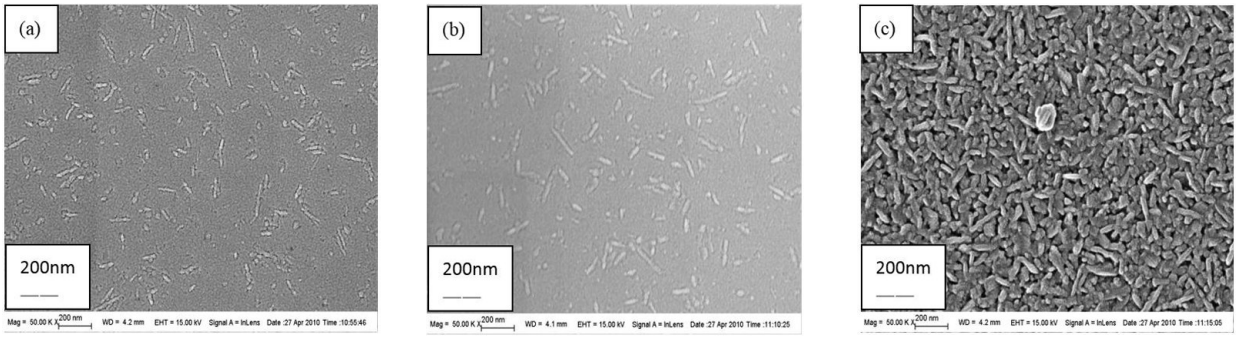


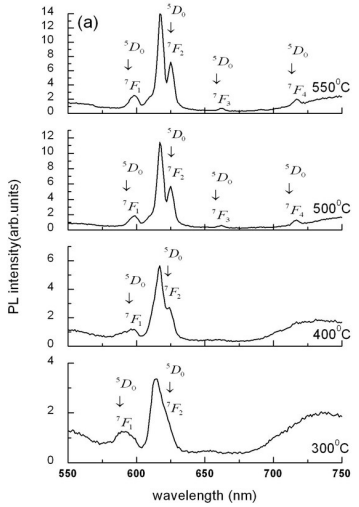
图 3 不同退火温度下 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜的 SEM 图,(a) 400 ℃;(b) 500 ℃;(c) 550 ℃

Fig.3 The SEM pictures of $TiO_2:Eu^{3+}$ thin films annealed at different temperature, (a) 400 ℃; (b) 500 ℃; (c) 550 ℃

2.3 薄膜的光致发光谱的分析

由图 4(a)可知,在 325 nm 波长的激发下,300~550 ℃退火温度下的 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜都有由 Eu^{3+} 离子内层 4f 电子层的 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁产生的特征红光发射峰,只是 300 ℃退火时,对应的红光发射峰为 613 nm,而其他退火温度下的薄膜其红光发射峰位置处于 616 nm 处。该现象主要和 Eu^{3+} 在 TiO_2 中所处的环境有关[19-20],400~550 ℃退火时,$TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜中锐钛矿相结晶良好,晶粒密度大,Eu^{3+} 所处的晶体环境好;而 300 ℃退火时,$TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜中并未出现锐钛矿的结晶,呈现无定形态,Eu^{3+} 处于非晶的环境中,因此对 Eu^{3+} 的光致发光性能产生了影响。由此可以预测随着退火温度的继续升高,薄膜中的锐钛矿结晶程度得以持续提高,将使得薄膜的 PL 谱强度继续提高。

图 4(b)为薄膜的特征红光发射强度随薄膜的退火温度的变化图,由图可知,$^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 的跃迁强度随退火温度的升高而增大,在预烧温度为 550 ℃时最强。



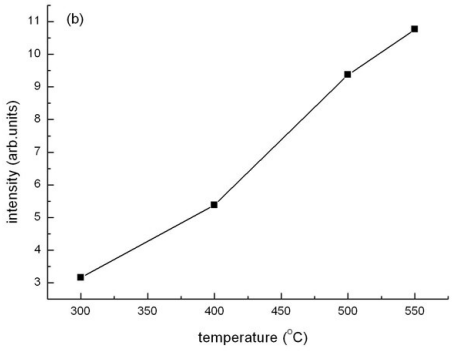


图 4 (a) 不同退火温度下 $TiO_2:Eu^{3+}$ 薄膜的光致发光谱;(b) $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 跃迁强度随退火温度的变化示意图

Fig. 4 (a) PL spectra of $TiO_2:Eu^{3+}$ thin films annealed at different temperature; (b) PL intensities of different annealing temperature for $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ transition

出现该现象有以下几方面的原因:

1、经过预退火处理后,薄膜中还含有部分的水分或者乙醇,其中的-OH 的高能振动强烈地抑制了样品的特征红光发射,随着退火温度的升高,水分不断挥发,而乙醇中的羟基由于缩聚反应的不断进行而逐渐减少;

2、随着处理温度升高,晶体尺寸不断增大,结晶趋于完整,缺陷态对电子-空穴对俘获的数量迅速减少;

3、薄膜中的晶体完全是锐钛矿相,而且锐钛矿相是发光最好的基质,所以发光较好;

4、随着温度的升高锐钛矿的晶粒尺寸增大,从而使单位体积内 Eu^{3+} 浓度升高。

因此,以上四点促使 $^5D_0\rightarrow{}^7F_2$ 的跃迁强度随着热处理温度的升高而增强。

3　结论

本文采用溶胶-凝胶法,在玻璃基片上制备了 Eu^{3+} 掺杂浓度为 1.0%的 TiO_2 薄膜,并研究了退火温度对薄膜晶体结构和光致发光性能的影响。研究发现:

(1)薄膜的(101)晶面衍射峰的强度随着退火温度的升高而增强,在 550 ℃退火时最强;

(2)随着退火温度的升高,薄膜中 TiO_2 的锐钛矿相的结晶质量越来越好,晶粒尺寸也逐步变大,这说明乙酸催化能够使 TiO_2 薄膜在 400~550 ℃退火时以锐钛矿形式结晶生长,并且 Eu^{3+} 的掺杂抑制了金红石相的产生;

(3)薄膜中 Eu^{3+} 的 616 nm($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$)的跃迁强度随退火温度的升高而增大,在预烧温度为 550 ℃时最强。

参考文献:

[1] Durgam K, Eppa R, James J, et al. Effect of particle size and dopant concentration on the Raman and the photoluminescence spectra of TiO_2:Eu^{3+} nanophosphor thin films [J]. Journal of Luminescence, 2019, 211: 320-333.

[2] Abbas F, Bensaha R, Taroré H. The influence of Zn^{+2} doping and annealing temperature on grown-up of nanostructures TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating method and their photocatalytic application [J]. Optik, 2019, 180: 361-369.

[3] Serga V, Burve R, Krumina A, et al. Study of phase composite on, photocatalytic activity, and photoluminescence of TiO_2 with Eu additive produced by the extraction-pyrolytic method [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 13: 2350-2360.

[4] Manickam K, Manickam K, Manickam S, et al. Effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline TiO_2 thin films synthesized by sol-gel dip coating method [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 23: 68-72.

[5] Salhi R, Deschanvres J-L. Efficient green and red up-conversion emissions in Er/Yb co-doped TiO_2 nanopowders prepared by hydrothermal-assisted sol-gel process [J]. Journal of Luminescence, 2016, 176: 250-259.

[6] Javed F, Javed S, Mujahid M, et al. Modified optical characteristics of TiO_2/Au/TiO_2 thin composite films [J]. Ceramics International, 2019, 45: 22336-22343.

[7] Labreche F, Berbadj A, Brihi N, et al. Green photoluminescence, structural and optical properties of Nd-TiO_2 thin films [J]. Optik, 2018, 172: 63-71.

[8] Łysien M, Fiaczyk K, Tomala R, et al. Synthesis and luminescence of Eu^{3+} doped nanocrystalline TiO_2 spheres [J]. Rare Earths, 2019, 37: 1121-1125.

[9] Jeng J S, Yang L L, Chen J.S. Light emission and atomic coordination structure of sol-gel derived erbium-doped SiO_2 TiO_2 thin films [J]. Thin Solid Films, 2017, 640: 20-26.

[10] Ru Y, Zhang H, Pei Y L, et al. New type of γ′phase in Ni based single crystal superalloys: Its formation mechanism and strengthening effect [J]. Materials and Design, 2018, 145: 181-195.

[11] Kayani Z N, Mari, Riaz S, et al. Magnetic and antibacterial studies of sol-gel dip coated Ce doped TiO_2 thin films: Influence of Ce contents [J]. Ceramics International, 2020, 46: 381-390.

[12] Kumar V, Swami S K, Kumar A, et al. Eu^{3+}-doped down shifting TiO_2 layer for efficient dye sensitized solar cells [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 484: 24-32.

[13] Zhang B X, Song Z L, Jin J J, et al. Efficient rare earth codoped TiO_2 electron transport layer for high-performance perovskite solar cells [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 553: 14-21.

[14] Komaraiah D, Radha E, Sivakumar J, et al. Influence of Fe^{3+} on doping on the luminescence emission behavior and photocatalytic activity of Fe^{3+}, Eu^{3+}-codoped TiO_2 thin films [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 868: 159109.

[15] Almeida M P S, Nunes L M, Gonçalves R R, et al. Structural properties and visible emission of Eu^{3+}-activated SiO_2-ZnO-TiO_2 powders prepared by a soft chemical process [J]. Optical Materials, 2016, 62: 438-446.

[16] Wojcieszak D. Analysis of Eu effect on stabilization of the TiO_2 anatase structure in high temperature and photoluminescence efficiency for the coatings as-deposited in magnetron sputtering process [J]. Applied Surface Science, 2017, 421: 128-133.

[17] Stojadinovi′ S, Radi′c N, Grbi′c B, et al. Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO_2:Eu^{3+} coatings formed by plasma electrolytic oxidation [J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 218-228.

[18] Wojcieszak D, Mazur M, Gibson D, et al. Influence of europium on structure modification of TiO_2 thin films prepared by high energy magnetron sputtering process [J]. Surface

& Coatings Technology, 2017, 320: 132-137.

[19] Leroy C M, Cardinal T, Jubera V, et al. Europium-doped mesoporous titania thin films: Rare-earth locations and emission fluctuations under illumination [J]. Chemphyschem, 2008, 9(14): 2077-2084.

[20] Leroy C, Cardinal T, Jubera V, et al. Sol-gel technique for the generation of europium - doped mesoporous and dense thin films: A luminescent study [J]. Journal of Luminescence, 2009, 129(12): 1641-1645.