

Eu³⁺ 离子掺杂纳米 TiO₂ 的制备及发光性能的研究

Study on Preparation of Eu³⁺ Doped Titania Nano Crystals and Photoluminescence Property

赵斯琴^{1,3}, 郭敏¹, 张梅¹, 王习东²

(1 北京科技大学 物理化学系, 北京 100083; 2 北京大学 工学院, 北京 100871; 3 内蒙古师范大学 化学与环境科学学院, 呼和浩特 010022)

ZHAO Si qin^{1,3}, GUO Min¹, ZHANG Mei¹, WANG Xi dong²

(1 Department of Physical Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3 College of Chemistry & Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 和 Eu³⁺ 离子掺杂的 TiO₂ 纳米材料, 通过 X 射线衍射和荧光光谱分析对样品进行了表征。X 射线衍射结果表明, 少量稀土 Eu³⁺ 离子的掺杂能有效抑制 TiO₂ 纳米颗粒的增长, 进而提高晶体相变温度; 荧光光谱研究表明 TiO₂: Eu³⁺ 体系中均能得到 Eu³⁺ 离子特征发射光谱。随着 Eu³⁺ 离子含量的增加, Eu³⁺ 离子的发光性能增强; 并且 Eu³⁺ 离子以 Eu₂(樟脑酸)₃(1, 10-菲咯啉)₂ 有机配合物为前驱体掺杂到 TiO₂: Eu³⁺ 纳米晶体的发光性能优于以 Eu(NO₃)₃·6H₂O 为前驱体制备的 TiO₂: Eu³⁺ 纳米晶体。

关键词: Eu³⁺ 离子掺杂; TiO₂; 发光性能

中图分类号: 0643.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0211-04

Abstract: Titania and Eu³⁺ doped titania nanocrystals were prepared by sol-gel method. The samples were characterized by XRD and photoluminescence (PL) spectra. The XRD results showed that particle size of titania remarkably became smaller and the phase changed temperature of crystals was increased with the Eu³⁺ doping. As a result, the phase changed temperature of crystals was increased. And the PL spectra resulted revealed that the properties of Eu³⁺ doped in titania system were obviously improved. With the content of Eu³⁺ increasing, PL property was greatly improved. Furthermore, the PL property of nanocrystals synthesized by Eu₂(camphoracid)₃(1, 10-phenanthroline)₂ precursor was much better than that prepared by Eu(NO₃)₃·6H₂O precursor.

Key words: Eu³⁺-doped; TiO₂; photoluminescence

稀土 Eu³⁺ 离子具有较好的发光性能, 它能发射单色性好、量子效率高的红色荧光而被广泛应用到各种领域的发光材料中^[1-5]。研究表明稀土 Eu³⁺ 离子与 β-二酮结构的有机化合物生成荧光性能较好的有机配合物^[6-8], 并且磷酸盐^[9]、钨酸盐、钼酸盐^[10] 等含氧酸盐体系以及 SiO₂^[11]、Y₂O₃^[12]、CeO₂、TiO₂ 等无机半导体基质中都有较强的荧光性能。Pushpal Ghosh^[13] 等人和 Q. G. Zeng^[14] 等人分别制备了 Eu³⁺/TiO₂ 纳米材料, 研究其发光性能, 得出稀土 Eu³⁺ 离子在 TiO₂ 纳米体系中具有较好的发光性能。但是众多 Eu³⁺ 离子掺杂的无机材料的制备过程中, 所采用的 Eu³⁺ 离子前驱体均为稀土 Eu³⁺ 离子的无机盐, 很少以稀土 Eu³⁺ 离子有机配合物作为前驱体来制备稀土 Eu³⁺ 离子掺杂的无机材料。本工作采用溶胶-凝胶法制备了不

同含量和不同掺杂方式的 TiO₂: Eu³⁺ 纳米材料, 研究了纳米 TiO₂ 基质中 Eu³⁺ 离子荧光性能, 结果表明稀土 Eu³⁺ 离子含量的增加和焙烧温度的提高都有利于 Eu³⁺ 离子的荧光性能的增强, 特别是同等条件下稀土 Eu³⁺ 离子以 Eu₂(樟脑酸)₃(1, 10-菲咯啉)₂ 有机配合物为前驱体掺杂到纳米 TiO₂ 基质时具有较强的荧光性能。

1 实验

1.1 化学试剂及仪器

N, N-二甲基甲酰胺(DMF)和无水乙醇均为分析纯, 钛酸四丁酯为化学纯, Eu₂(樟脑酸)₃(1, 10-菲咯啉)₂ 为自己合成, 硝酸为优级纯, 硝酸钬为用硝酸溶解包头稀土研究院 99.9% 氧化钬而制得, 所用水溶液

均以二次蒸馏水配制。

荧光光谱仪为日本日立公司 F-4500 型荧光光谱仪,使用 390nm 滤光片,入射和出射狭缝(带通)均为 5nm,扫描速度 $240\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$,光电倍增管电压 400 V。X 射线衍射采用日本理光 Rigaku 型 D/max22000 测定,辐射源为 $\text{Cu}\alpha\text{-K}\alpha$ 线,利用谢乐公式: $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ 计算平均粒径尺寸;其中, D 是晶粒尺寸; λ 是 X 射线波长; K 通常为 0.89; β 为半高宽; θ 为衍射角。

1.2 实验部分

1.2.1 TiO_2 纳米晶体的制备

将 17mL 钛酸四丁酯和 60mL 无水乙醇的混合溶液,在剧烈搅拌下缓慢滴加到 17mL 二次水、20mL 无水乙醇和 10mL 硝酸的混合溶液中开展水解,继续搅拌 5h,得到淡黄色的透明 TiO_2 溶胶。将此溶胶在室温下自然陈化 2d, 80°C 干燥 2h。接着在不同温度下焙烧 2h,制得了 TiO_2 纳米晶体。

1.2.2 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体的制备

重复制备 TiO_2 纳米晶体过程,只是将 17mL 二次水换成不同浓度的硝酸铈水溶液,即可制得一系列不同摩尔比掺杂的 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体,这种以硝酸铈为前驱体而制得的 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体表示为: A 晶体;稀土 Eu^{3+} 离子掺杂比为 0.5% (摩尔分数,下同)的表示为 0.5%-A 晶体,以此类推 1%-A, 2%-A, 4%-A 分别表示 Eu^{3+} 离子掺杂比为 1%, 2%, 4% 的 A 晶体。

将 17mL 钛酸四丁酯和 60mL 无水乙醇的混合溶液在剧烈搅拌下缓慢滴加到 17mL 二次水、20mL 无水乙醇、10mL 硝酸和一定体积的以 DMF 溶解的 $\text{Eu}_2(\text{樟脑酸})_3(1, 10\text{-菲咯啉})_2$ 的混合溶液中开展水解,继续搅拌 5h,得到淡黄色的透明铈离子掺杂的 TiO_2 溶胶。将此溶胶在室温下自然陈化 2d, 80°C 干燥 2h。接着在 600°C 温度下焙烧 2h,制得 Eu^{3+} 离子以有机配合物为前驱体而掺杂的并且掺杂量为 1% 的 $\text{TiO}_2 : \text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体,表示为 1%-B 晶体。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果与分析

图 1 给出了 600°C 烧结 2h 后的 TiO_2 , 1%-A 和 1%-B 晶体的 XRD 谱图,由图 1 可知,未掺杂的 TiO_2 前驱体 600°C 烧结 2h 后, $2\theta = 27.4^\circ$ 处金红石相特征峰强度明显强于 $2\theta = 25.3^\circ$ 处锐钛矿相特征峰强度,样品是金红石为主的混相 TiO_2 纳米晶体。用谢乐公式计算得到的 TiO_2 一次粒径为 35nm;当 Eu^{3+} 离子以硝酸

铈为前驱体掺杂的 1%-A 晶体 600°C 烧结 2h 后, $2\theta = 27.4^\circ$ 处的金红石相 110 晶面的衍射峰强度明显减弱,锐钛矿相 $2\theta = 25.3^\circ$ 处特征峰强度变强,样品是以锐钛矿相为主的混相 TiO_2 纳米晶体。用谢乐公式计算得到的掺杂 TiO_2 的一次粒径为 25nm;当 Eu^{3+} 离子以 $\text{Eu}_2(\text{樟脑酸})_3(1, 10\text{-菲咯啉})_2$ 有机配合物为前驱体而掺杂的 1%-B 晶体 600°C 烧结 2h 后,没有出现金红石相的特征峰,只出现了 TiO_2 锐钛矿相 2θ 为 25.3, 38.0, 48.2, 54.1, 55.1, 62.9° 的特征峰,即晶体为纯的锐钛矿相 TiO_2 纳米晶体。用谢乐公式计算得到的掺杂 TiO_2 的一次粒径为 12nm。三个 XRD 图谱中均没有出现氧化铈的特征峰,这可能是掺杂的稀土 Eu^{3+} 离子含量极少而 X 射线衍射未能检测到。

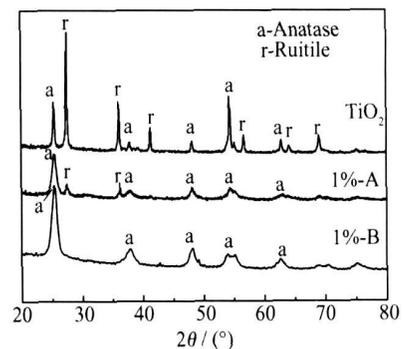


图 1 600°C 烧结 2h 后的不同样品 XRD 谱图

Fig 1 XRD patterns of different samples sintered at 600°C for 2h

以上 XRD 结果表明,少量稀土 Eu^{3+} 离子的掺杂能有效抑制 TiO_2 晶体的相变和颗粒度的增长,而且稀土 Eu^{3+} 离子以 $\text{Eu}_2(\text{樟脑酸})_3(1, 10\text{-菲咯啉})_2$ 有机配合物为前驱体来掺杂时这种效应更为显著。

TiO_2 晶体是八面体结构晶体,一定量的 Eu^{3+} 离子进入到 TiO_2 晶格时,有可能 Eu^{3+} 离子替代了部分 Ti^{4+} 离子,形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Eu}$ 键,因为 Eu^{3+} 离子半径 (0.095nm) 大于 Ti^{4+} 离子半径 (0.064nm) 而使 TiO_2 晶格产生膨胀,使其畸变, Ti 和 O 离子的能量传递和重排受到了阻碍,使 TiO_2 纳米粒子的生长受到抑制,进而导致 TiO_2 纳米粒子粒径减小,并提高 TiO_2 从锐钛矿相向金红石相的相变温度^[15-17]。稀土 Eu^{3+} 离子以具有大共轭 π 键的 $\text{Eu}_2(\text{樟脑酸})_3(1, 10\text{-菲咯啉})_2$ 有机配合物为前驱体掺杂到 TiO_2 纳米晶体时,与以硝酸铈为前驱体掺杂到 TiO_2 纳米晶体的效应一样使 TiO_2 晶格产生膨胀和畸变,抑制 TiO_2 纳米粒子的生长之外,大共轭 π 键的有机配体分解时产生大量的气体,而产生的大量气体扩散时,使 TiO_2 纳米晶体表面环境更为复杂,进而使晶粒表面的扩散能垒升高^[18],

导致晶粒增长再次受到抑制,也许是这两个方面的原因,晶体 B 在 600 °C 烧结 2h 后仍能保持纯的锐钛矿晶相。

2.2 荧光性能研究

2.2.1 掺杂量对发光性能的影响

图 2 为 1%-A 晶体的激发光谱图,最佳激发峰为 Eu³⁺ 离子 $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ 跃迁而产生的 465nm 处的吸收峰。其余不同掺杂量、不同焙烧温度和不同掺杂方式的 TiO₂:Eu³⁺ 纳米晶体的激发光谱图均与图 2 相似,只是激发峰的强度有所变化。从图 2 可知, TiO₂:Eu³⁺ 纳米晶体中的 Eu³⁺ 离子最佳激发波长不是通常的 $^7F_0 \rightarrow ^5L_0$ 跃迁而产生的 395nm 处的吸收峰,而是 $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ 跃迁而产生的 465nm 处吸收峰,说明 TiO₂ 晶体和 Eu³⁺ 离子之间有一定的能量传递效应,即 TiO₂ 基质中激子吸收的能量向 Eu³⁺ 离子传递,从而使 Eu³⁺ 离子的最佳激发波红移至 465nm 处^[19]。

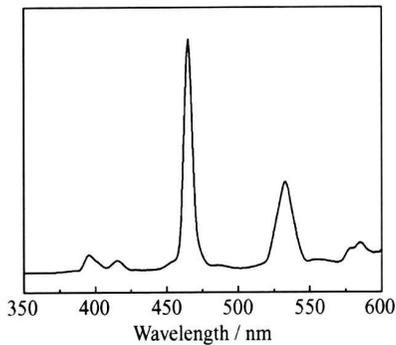


图 2 600 °C 烧结 2h 后的 1%-A 纳米晶体激发光谱图

Fig. 2 Excitation spectra of 1%-A sintered at 600 °C for 2h

图 3 为以最佳激发波长 465nm 来激发的 600 °C 焙烧 2h 后的不同掺杂量(摩尔分数)的 A 纳米晶体发射光谱图,均产生了 Eu³⁺ 离子 578nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$), 590nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 612nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) 处的特征发射光谱峰,其中最强的为 612nm 处的红色发射光谱峰。从图 3 可知, A 纳米晶体中,随着 Eu³⁺ 离子浓度的提高而发射峰强度变强,说明有更多的 Eu³⁺ 离子接收到激发能而使发射峰强度变强^[20]。

2.2.2 焙烧温度对发光性能的影响

图 4 为 1%-A 纳米晶体不同温度烧结 2h 后的发射光谱图,从图 4 可知,随着焙烧温度的提高,吸收峰强度变强,600 °C 时具有较强的发光性能。由于水分子和有机物对 Eu³⁺ 离子的发光性能有一定的淬灭作用^[21],当干凝胶粉末在低温烧结时部分有机物和水分子未能完全除去,而当焙烧温度达到 600 °C 时样品表面水分子和有机物基本完全被排除到体系外,所以随着温度的提高, Eu³⁺ 离子在 TiO₂ 纳米体系中发光性

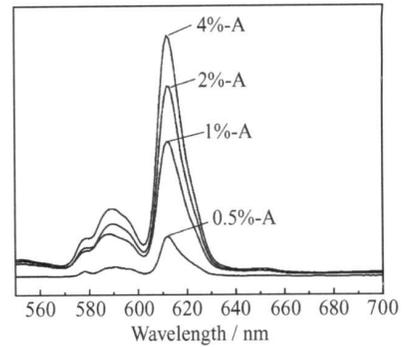


图 3 Eu³⁺ 不同掺杂浓度(摩尔分数)的 A 晶体发射光谱图

Fig. 3 Emission spectra of A crystal at different concentration (molar fraction)

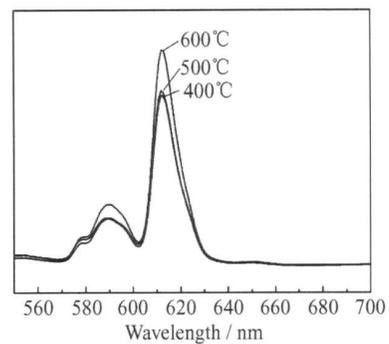


图 4 不同温度烧结的 1%-A 晶体发射光谱图

Fig. 4 Emission spectra of 1%-A crystal at different temperatures

能变强。

2.2.3 不同掺杂形式对发光性能的影响

Eu³⁺ 离子发射光谱中 590nm 处的吸收峰归属于 Eu³⁺ 离子 f 电子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 磁偶极跃迁,612nm 处的吸收峰归属于 Eu³⁺ 离子 f 电子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁,如果 Eu³⁺ 离子处于不对称性位置,那么 Eu³⁺ 离子发射光谱峰以 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁峰为主峰,而且所处环境的不对称越强,对此发射峰强度的影响越大^[22]。从以上 TiO₂:Eu³⁺ 纳米晶体发射光谱图可知, Eu³⁺ 离子最强吸收峰均为 612nm 处 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁所对应的吸收峰,表明在 TiO₂:Eu³⁺ 晶体中 Eu³⁺ 离子所处的环境均为非对称性环境。

图 5 为 600 °C 焙烧 2h 后的 Eu³⁺ 离子以不同前驱体来制备的 TiO₂:Eu³⁺ 纳米晶体发射峰强度的比较图。从图 5 可知,虽然掺杂稀土 Eu³⁺ 离子的含量相同,但稀土 Eu³⁺ 离子以 Eu₂(樟脑酸)₃(1, 10-菲啰啉)₂ 配合物为前驱体掺杂时发射峰强度明显增强。从 XRD 结果得知, 1%-B 纳米晶体在 600 °C 焙烧 2h 仍能保持纯的锐钛矿相。从结构角度来分析锐钛矿和金

红石型 TiO_2 虽然都是八面体结构, 但是前者的对称性不如后者, 是个畸变八面体结构的亚稳态 TiO_2 相。由于 Eu^{3+} 离子所处的环境对称越差 Eu^{3+} 离子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁对应的发射峰强度越强, 所以 1%-B 晶体发射峰强度强于 1%-A 晶体发射峰强度。

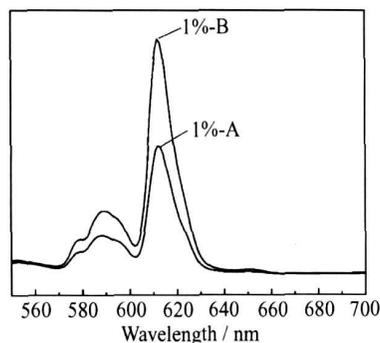


图 5 $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体的发射光谱图

Fig 5 Emission spectra of $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals

从图 3-5 可知, Eu^{3+} 离子 f 电子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁对应的发射峰的位置均从体态材料中的 618nm 蓝移至 612nm 处, 说明本文中合成的 $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 晶体均为纳米晶体, 纳米材料的这种蓝移现象可能是纳米颗粒的量子尺寸效应, 使其带隙变宽引起的^[22], 这与 XRD 计算结果相符合。

3 结论

(1) 稀土 Eu^{3+} 离子的掺杂能抑制 TiO_2 纳米粒子的增长, 提高相变温度, 而且稀土 Eu^{3+} 离子以配合物为前驱体掺杂时的影响更为显著, 原因是更容易引起 TiO_2 纳米晶体的畸变。

(2) 对 $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体发光性能的研究表明, Eu^{3+} 离子在 TiO_2 纳米晶体中有很强的发光性能, 并且与 TiO_2 基质有一定能量传递关系, 随着稀土 Eu^{3+} 离子含量的增多和烧结温度的提高 Eu^{3+} 离子发光性能变强。

(3) $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ 纳米晶体中 Eu^{3+} 离子的发光性能, 在同等条件下以 $\text{Eu}_2(\text{樟脑酸})_3(1,10\text{-菲咯啉})_2$ 有机配合物为前驱体掺杂时更为优越。这有可能是由于 Eu^{3+} 离子以 $\text{Eu}_2(\text{樟脑酸})_3(1,10\text{-菲咯啉})_2$ 有机配合物的形式掺杂时, 更容易引起体系的不对称性而使 Eu^{3+} 离子 f 电子 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 电偶极跃迁变强。

参考文献

[1] 张希艳, 卢利平, 柏朝晖, 等. 稀土发光材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005. 101-104.

- [2] 李建宇. 稀土发光材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 213-214.
- [3] 张中太, 张俊英. 无机光致发光材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 178-179.
- [4] MACEL G S, BISWAS A, PRASAD P N. Infrared-to-visible Eu^{3+} energy upconversion due to cooperative energy transfer from an Yb^{3+} ion pair in a sol-gel processed multi-component silica glass[J]. Optics Communication, 2000, 178: 65-69.
- [5] TEPHENS R R, MCFARLANE R A. Diode-pumped up-conversion laser with 100 mW output power[J]. Optics Letters, 1993, 18(1): 34-36.
- [6] 冯林江, 崇球, 石敬民, 等. 铽、铈-1-环丙基-6-氟-7(1-哌嗪基)-1,4-二氢-4-氧喹啉-3-羧酸-乙酰丙酮三元固体荧光配合物的合成与光谱表征[J]. 无机化学学报, 2007, 23(9): 1635-1638.
- [7] ZHANG T T, JU Y L, WANG C H, et al. Synthesis, crystal structure and operties of europium complex with 3-idobenzoic acid 2,2'-bipyridine[J]. Chinese Journal Structure Chemistry, 2007, 26(7): 838-842.
- [8] ZHAO N, WANG S P, XU L J, et al. Synthesis and properties of $\text{Eu}(\text{III})$ complexes with aromatic carboxylic acid, dibenzoyl-methane and 1,10-phenanthroline[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(12): 37-40.
- [9] 张文文, 孟建新, 曹利伟, 等. $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 的 PEG2000 辅助水热法制备及发光特性[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5): 1023-1025.
- [10] 赵晓霞, 王晓君, 陈宝玖, 等. 白光 LED 用红色荧光粉 $\text{CaGd}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Eu}$ 的制备及其发光性能研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(5): 629-633.
- [11] 王喜贵, 吴红英, 赵斯琴, 等. 以 Eu_2 苯甲酸₂·1,10-菲咯啉为掺杂剂的 SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 体系材料的结构及 Eu^{3+} 的发光性质[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(5): 805-808.
- [12] LIU G X, HONG G Y, DONG X T, et al. Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow spheres using silica as templates[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25: 407-411.
- [13] PUSHPAL G, AMITAVA P. Influence of surface coating on physical properties of $\text{TiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111: 7004-7010.
- [14] ZENG Q G, DING Z J, ZHANG Z M. Synthesis structure and optical properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{TiO}_2$ nanocrystals at room temperature[J]. Journal of Luminescence, 2006, 118: 301-307.
- [15] 杨秋景, 徐自力, 谢超, 等. 铈掺杂对纳米 TiO_2 的光催化活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(9): 1711-1714.
- [16] CHEN Y, CAI W M, YU Y N, et al. Preparation and fluorescence properties of $\text{TiO}_2:\text{Eu}$ nanomaterials[J]. Journal of Rare Earths, 2003, 21(1): 26-30.
- [17] 张俊平, 王艳, 戚慧心. 铈、铈、钇离子对 TiO_2 催化剂的改性作用[J]. 中国稀土学报, 2002, 20(5): 478-480.
- [18] 杨武, 郭昊, 张文皓, 等. Pr 掺杂 TiO_2 光催化剂的制备及对酸性品红降解反映的催化性能[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(4): 922-925.

火后异类原子可能获得更高的能量, 通过扩散进入晶格, 形成杂质能级, 增加载流子浓度而降低电阻率。由

表 1 可知, 溅射时间为 60min 的薄膜样品退火后的方块电阻低至 $18.80 \Omega/\square$ 。

表 1 ZAO 薄膜的光电性能参数

Table 1 Photoelectric property parameters of ZAO films

Sample No.	Band gap/eV (Unannealed)	Resistivity/($\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)		Square resistance/(Ω/\square)	
		Unannealed	Annealed	Unannealed	Annealed
1	-	> 1000	> 1000	> 10^6	> 10^6
2	3.44	61.10	1.55	1455.50	55
3	3.38	50.10	1.43	1259.00	35.70
4	3.30	17.80	0.94	355.00	18.80
5	3.26	19.30	3.74	160.61	31.13

3 结论

(1) 溅射时间与退火处理对薄膜的结构、光电性能有显著的影响。随溅射时间的增加, 样品由非晶态向晶态转变, 起初随溅射时间的延长, 结晶化程度明显增加, 且样品具有强烈的(002)择优取向, 但当溅射时间增至 60 min 以上时, 择优取向性减弱, 出现多峰并存现象。退火虽然没能显著促进溅射态为非晶的 ZAO 薄膜的形核与生长, 却促进了溅射时间较长的薄膜的结晶质量的提高。

(2) 溅射时间使溅射态 ZAO 薄膜样品的光学带隙宽度减小, 但退火处理则使光学禁带宽度增大。溅射时间的增加以及退火处理均使薄膜的透光率稍有下降, 但所有 ZAO 薄膜的透光率均在 90% 以上。

(3) 退火前后薄膜的电阻率均随溅射时间的增加而降低, 但当溅射时间为 75min 时, 薄膜的电阻率均有不同程度的回升。退火使薄膜的电阻率显著降低, 当溅射时间为 60min 时, 退火后的薄膜电阻率达到最低值, 为 $9.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 其方块电阻低至 $18.80 \Omega/\square$, 所制备的 ZAO 薄膜具有优良的光电性能。

参考文献

[1] 裴志亮, 张小波. ZnO:Al(ZAO) 薄膜的制备与特性研究[J]. 金属学报, 2005, 41(1): 84- 88.

[2] 傅竹西, 林碧霞. 氧化锌薄膜光功能材料研究的关键问题[J]. 发光学报, 2004, 25(2): 117- 122.

[3] FORTUNATO E, BARQUINHA P, PIMENTAL A, et al. Recent advances in ZnO transparent thin film transistors [J]. Thin Solid Films, 2005, 487: 205- 211.

[4] 范志新, 陈玖琳, 孙以材. AZO 透明导电薄膜的特性、制备与应用[J]. 真空, 2000, 5: 10- 13.

[5] SHAO W, MA R X, LIU BIN. Fabrication and properties of ZAO powder, sputtering target materials and the related films [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material [J]. 2006, 13(4): 346- 349.

[6] 王涛, 刁训刚, 丁芑, 等. 磁控溅射低温制备 ZnO:Al 透明导电膜及其特性研究[J]. 真空科学与技术学报, 2007, 27(6): 511- 516.

[7] SARKARA, GHOSH S, CHAUDHURI S, et al. Grain boundary scattering in aluminum-doped ZnO films [J]. Thin Solid Films, 1991, 204(2): 255- 264.

[8] SWANEPOEL R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon [J]. Journal of Physics E: Scientific Instruments, 1983, 16(12): 1214- 1222.

基金项目: 桂林电子科技大学学科软环境建设项目 (No. 54)

收稿日期: 2008-06-30; 修订日期: 2008-08-15

作者简介: 江民红(1978—), 男, 讲师, 在读博士, 从事电子信息材料与通讯薄膜材料研究, 联系地址: 桂林电子科技大学, 信息材料科学与工程系(541004)。E-mail: jmhsir@tom.com

(上接第 214 页)

[19] 张琳丽, 凌亚文, 张玲, 等. Eu^{3+} 掺杂纳米 ZnO 的制备和发光特性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 370- 373.

[20] LV Y G, ZHANG J C, CAO W L, et al. Luminescent properties of complexes $\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2$ in $\text{nan}\alpha\text{-TiO}_2$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462: 153- 156.

[21] 王喜贵, 于振友, 娜米拉, 等. Eu^{3+} 、 Ga^{3+} 共掺杂 SiO_2 基质材料的制备及其发光性质[J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 571- 575.

[22] 夏天, 曹望和, 田莹, 等. Eu^{3+} 掺杂 TiO_2 纳米晶的制备及光致

发光研[J]. 稀有金属, 2004, 28(4): 992- 995.

基金项目: 国家自然科学基金(50672006, 50402022, 50425415, 50772004)和 973 计划(2007CB613608)的资助项目

收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-08-14

作者简介: 赵斯琴(1973—), 女, 博士研究生, 副教授, 从事半导体纳米材料的制备与性能研究, 联系地址: 北京科技大学物理化学系, 郭敏转(100083)。E-mail: guomin@metall.ustb.edu.cn