

# 稀土钇、镧掺杂 $\text{TiO}_2$ 薄膜的拉曼谱分析\*

杨昌虎<sup>1)2)†</sup> 马忠权<sup>1)</sup> 徐 飞<sup>1)</sup> 赵 磊<sup>1)</sup> 李 凤<sup>1)</sup> 何 波<sup>1)</sup>

1)(上海大学物理系索朗光伏材料与器件联合实验室,上海 200444)

2)(长沙理工大学物理与电子科学学院,长沙 410004)

(2009 年 11 月 25 日收到;2010 年 1 月 6 日收到修改稿)

采用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上用旋涂法制备了未掺杂、掺杂钇和掺杂镧的  $\text{TiO}_2$  薄膜样品,对样品在 700—1100 °C 范围内进行退火处理,并对样品的拉曼光谱进行了分析.分析表明:随着退火温度的升高,未掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜发生了从锐钛矿相经混相最终向金红石相的转换,掺杂钇和掺杂镧对  $\text{TiO}_2$  薄膜的晶相转换起阻碍作用,掺杂镧的阻碍作用更强;稀土掺杂能使  $\text{TiO}_2$  薄膜晶粒细化,并使晶粒内部应力增大从而阻碍晶格振动,掺杂镧比掺杂钇的效果更明显;样品表现出明显的声子局域效应,即随晶粒尺寸减小,特征拉曼峰位蓝移、半高全宽增大和峰形非对称展宽.

**关键词:**  $\text{TiO}_2$  薄膜, 稀土掺杂, 拉曼光谱, 溶胶-凝胶

**PACC:** 7360F, 7630K, 7830, 8270G

## 1. 引 言

二氧化钛薄膜因其在可见光区透射率高、折射率大、化学稳定性高、强度大、硬度高,已广泛应用于太阳能电池<sup>[1,2]</sup>、光催化<sup>[3]</sup>及环境处理<sup>[4]</sup>等方面.但  $\text{TiO}_2$  自身特性决定了其光吸收范围窄,对太阳能的利用率低,光生载流子的复合率高,这些都极大地限制了其在生产实际中的应用.为解决这些问题,研究者们采取了一系列方法对  $\text{TiO}_2$  进行改性,以期提高其对光的利用率.其中离子掺杂是一种有效的方法,如阴离子掺杂<sup>[5,6]</sup>和部分金属阳离子掺杂<sup>[7]</sup>可以使  $\text{TiO}_2$  的带隙变窄,使  $\text{TiO}_2$  的吸光范围扩展到可见光区.由于稀土元素具有未充满的 4f 电子,能吸收或发射从紫外、可见到红外光区不同波长的光,使其在新型功能材料中得到广泛应用<sup>[8]</sup>,因此,有必要对稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜所产生的效应进行深入细致的研究.拉曼光谱是一种研究物质结构的重要方法,它能从微观的角度考察晶体晶型的转变、晶粒大小变化和内部应力等规律,具有灵敏度高,不破坏样品,方便快速等特点,具有其他表征方法所没有的优越性,因此用拉曼光谱系统表征稀土

掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的研究具有重要的理论和现实意义.

在目前广泛采用的溶胶-凝胶法制备  $\text{TiO}_2$  的研究中,均有对  $\text{TiO}_2$  薄膜和稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  的拉曼谱研究.如在文献[9,10]中,通过分析锐钛矿相  $144\text{ cm}^{-1}$  特征拉曼峰的变化,研究了未掺杂纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜的声子局域效应,分析了经 200—600 °C 温度范围内退火处理后的拉曼谱,发现在 400—600 °C 温度范围内为锐钛矿相,拉曼峰位无变化,而  $144\text{ cm}^{-1}$  特征峰的半高宽随温度升高而减小;文献[11]通过对未掺杂和不同浓度掺杂 Eu 的  $\text{TiO}_2$  纳米晶的拉曼谱比较,发现未掺杂  $\text{TiO}_2$  纳米晶经 837 K 温度退火后出现锐钛矿到金红石相转换(A—R 相转换),掺杂 Eu 能使 A—R 相转换温度提高,而文献[12]通过比较未掺杂、掺杂 Tb、掺杂 Eu 和掺杂 Sm 的纳米晶  $\text{TiO}_2$  粉末在 500 °C 退火后的拉曼谱,发现均为锐钛矿相,并且掺杂的与未掺杂的比较,其拉曼峰位有较小的频移.但是这些研究还很不全面,主要还是集中在对 A—R 相转换温度上面的研究,而对 A—R 相转换时的晶粒大小、内应力、特征峰的频移和特征峰强度的大小变化方面还缺乏深入的研究.尤其是对稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的拉曼谱研究还很是欠缺,比如,Chen 等人<sup>[13]</sup>用拉曼谱表征了用溶胶-凝胶法

\* 国家自然科学基金(批准号:60876045),上海市重点学科建设项目(批准号:S30105),上海市教委创新基金(批准号:08YZ12),SHU-SOEN's PV 联合实验室基金(批准号:SS-E0700601)和上海市基础研究重点项目(批准号:09JC1405900)资助的课题.

† E-mail: ychty@shu.edu.cn

在石英衬底上制备的铟-镱和铟-钇共掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火温度时的晶相,认为是锐钛矿和金红石的混相; Battisha<sup>[14]</sup> 用傅里叶拉曼谱表征了用溶胶-凝胶法制备的铟-镱共掺杂  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  复合薄膜在不同退火温度时的晶相变化. 目前对稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的研究大多是采用 XRD 来进行分析<sup>[15-19]</sup>, 并且也仅是用于对其晶相和晶粒大小的表征. 本文用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上用旋涂法制备了未掺杂、掺杂钇(离子半径较小的稀土)和掺杂镧(离子半径较大的稀土)的  $\text{TiO}_2$  薄膜,并在  $700\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$  不同的退火温度下(发生 A—R 相转换的温度范围)对样品进行热处理,采用拉曼光谱对样品进行表征. 通过对稀土钇和稀土镧掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜的拉曼谱与未掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜的拉曼谱的对比分析,系统地研究了稀土钇和稀土镧掺杂对  $\text{TiO}_2$  薄膜的晶相转换、晶粒大小、内部应力和声子局域效应的影响. 为稀土掺杂改性  $\text{TiO}_2$  薄膜的研究提供了理论和实验依据.

## 2. 实 验

### 2.1. $\text{TiO}_2$ 薄膜的配制

溶胶配制:实验采用钛酸丁酯( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )为原料,准确量取一定量的钛酸丁酯溶于无水乙醇( $\text{EtOH}$ )中(所需无水乙醇的量为总无水乙醇量的三分之二),加入乙酰丙酮( $\text{AcAc}$ )作为抑制剂,延缓钛酸丁酯的强烈水解,此溶液称为 A 溶液,在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下强烈搅拌 30 min. 将硝酸和去离子水和剩余三分之一的无水乙醇混合成 B 溶液. 在  $40\text{ }^\circ\text{C}$  下强烈搅拌下,将 B 溶液缓慢滴加入 A 溶液中,之后继续搅拌 1 h,得到未掺杂的稳定的  $\text{TiO}_2$  溶胶,室温下放置 24 h 备用. 上述物质的量之比为  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{AcAc}=1:18:2:0.2:0.5$ , 所用试剂均为分析纯. 为了得到掺杂 1% 钇和掺杂 1% 镧的  $\text{TiO}_2$  溶胶,在 B 溶液中分别加入适量的醋酸钇和硝酸镧即可.

薄膜制备:采用石英玻璃作为衬底,衬底依次用丙酮、乙醇和去离子水超声振荡各 10 min,用去离子水冲洗干净后在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  温度下干燥 1 h,待衬底冷却后备用. 采用数显匀胶台(KW-4A 型)在衬底上旋涂镀膜. 为了得到均匀性更好的涂膜,每次涂膜先在低速( $500\text{--}700\text{ r/min}$ )下向衬底滴加溶胶,然后

在高速( $3000\text{ r/min}$ )下进行涂膜,高速涂膜的时间为 30 s. 形成的湿膜在  $80\text{ }^\circ\text{C}$  下烘干 5 min,然后放在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  的烤胶机上烘烤 10 min. 冷却至室温后重复以上操作,即得到所需层数. 本实验涂膜层数为两层. 薄膜分别在  $700, 800, 900, 1000$  和  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  等不同温度下恒温 1 h,为保证薄膜的均匀性,退火时升、降温速率均控制在  $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ .

### 2.2. $\text{TiO}_2$ 薄膜的拉曼谱测试

使用 Uv-Vis Raman System 1000 型共焦显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司),以波长为  $785\text{ nm}$  的半导体激光器作为激发光源,利用 50 倍显微物镜聚焦到样品表面,光斑半径大约在  $1\text{ }\mu\text{m}$  左右,在室温下测量薄膜样品的拉曼光谱,观测的范围在  $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ ,拉曼谱的分辨力小于  $1\text{ cm}^{-1}$ ,光谱重复性好于  $0.2\text{ cm}^{-1}$ ,光谱的空间分辨小于  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 掺杂对 $\text{TiO}_2$ 薄膜物相转换的拉曼分析

锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  属于  $D_{4h}^{19}$  空间群,每个晶胞中含有两个  $\text{TiO}_2$  分子,拉曼活性光学模为  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ , 共有六个拉曼激活模式<sup>[20,21]</sup>. 三个  $E_g$  模式中心大约是在  $144, 197$  和  $640\text{ cm}^{-1}$  位置(我们分别用  $E_g(1), E_g(2)$  和  $E_g(3)$  表示),两个  $B_{1g}$  模式中心大约是在  $400$  和  $515\text{ cm}^{-1}$ (我们分别用  $B_{1g}(1)$  和  $B_{1g}(2)$  表示),  $A_{1g}$  和  $B_{1g}(2)$  的位置相差不大,这里不作区分. 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  这六个拉曼峰中,以  $E_g(1)$  峰最强,对应于对称类型的 O—Ti—O 变角振动峰,是其特征峰. 金红石相  $\text{TiO}_2$  属于  $D_{4h}^{14}$  空间群,每个晶胞中也是含两个  $\text{TiO}_2$  分子,拉曼活性光学模为  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ , 共有 4 个拉曼激活模式<sup>[20,21]</sup>.  $B_{1g}$  模式中心大约是在  $143\text{ cm}^{-1}$  位置,  $E_g$  模式中心大约是在  $447\text{ cm}^{-1}$  位置,  $A_{1g}$  模式中心大约是在  $612\text{ cm}^{-1}$  位置,  $B_{2g}$  模式中心大约是在  $826\text{ cm}^{-1}$  位置,其中  $E_g$  和  $A_{1g}$  峰较强,是金红石相的特征峰,而  $B_{1g}$  和  $B_{2g}$  峰很弱.

图 1 为未掺杂  $\text{TiO}_2$  薄膜样品在不同退火温度下的拉曼光谱图. 由图 1 可见,当退火温度为  $700\text{ }^\circ\text{C}$  和  $800\text{ }^\circ\text{C}$  时,锐钛矿相的六个拉曼峰全部出现,说明此时的  $\text{TiO}_2$  薄膜即为锐钛矿相(A 相),其特征峰  $E_g(1)$  强度非常大;当退火温度为  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时, A 相特

征峰  $E_g(1)$  大小急剧减小, 而 A 相的其余五个拉曼峰全部消失, 同时出现了金红石相 (R 相) 的  $E_g$  和  $A_{1g}$  特征峰, 说明此时的 TiO<sub>2</sub> 薄膜是由 A 相和 R 相组成的混相; 当退火温度达到 1000 °C 时, A 相特征峰完全消失, 出现了 R 相的两个特征峰, 而  $B_{1g}$  峰强度很弱,  $B_{2g}$  峰因为强度太弱并未显现, 说明此时 TiO<sub>2</sub> 薄膜已完全转换成了 R 相, 当退火温度达到 1100 °C 时,  $B_{1g}$  和  $B_{2g}$  峰因为强度太弱均未显现. 需要说明的是, 薄膜的相转换温度要高于粉体, 如 Orendorz 等人<sup>[22]</sup> 用拉曼谱研究了用喷涂法在硅衬底上制备的 TiO<sub>2</sub> 薄膜的相转换, 认为 A—R 相转换温度发生在 1220—1320 K 范围内. 图 1 标出了 700 °C 退火下 A 相的六个拉曼峰的位置, 1000 °C 退火下 R 相  $B_{1g}$  峰的位置和 1100 °C 退火下 R 相的二个拉曼特征峰的位置.

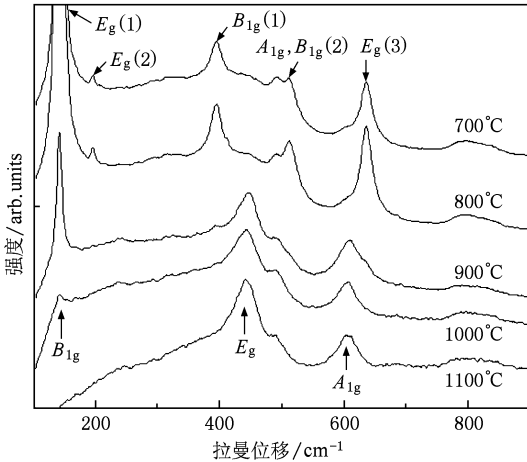


图 1 不同退火温度下未掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜拉曼谱

图 2 为掺杂钇 TiO<sub>2</sub> 薄膜样品在不同退火温度下的拉曼光谱图. 由图 2 可见, 当退火温度为 700, 800 和 900 °C 时, TiO<sub>2</sub> 薄膜均为 A 相; 当退火温度达到 1000 °C 以上时, TiO<sub>2</sub> 薄膜为 R 相. A 相与 R 相的混相显然是出现在 900—1000 °C 之间, 与未掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜比较, 相转换的温度得到了提高. 也就是说, 掺杂钇起到了阻碍 TiO<sub>2</sub> 薄膜从 A 相向 R 相的转换, 这与文献[11]中掺杂 Eu 能使 TiO<sub>2</sub> 的 A—R 相转换温度提高的结论也是一致的. 图 2 也标出了 700 °C 退火下 A 相的六个拉曼峰的位置, 1000 °C 退火下 R 相  $B_{1g}$  峰的位置和 1100 °C 退火下 R 相的二个拉曼特征峰的位置.

图 3 为掺杂镧 TiO<sub>2</sub> 薄膜样品在不同退火温度下的拉曼光谱图. 由图 3 可见, 退火温度在 700—

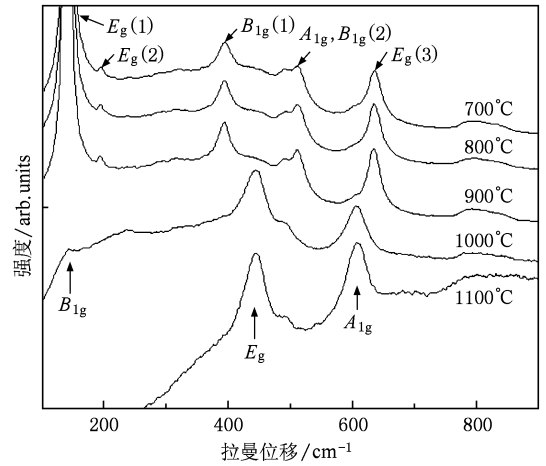


图 2 不同退火温度下掺杂钇的 TiO<sub>2</sub> 薄膜拉曼谱

1100 °C 范围内, TiO<sub>2</sub> 薄膜均为 A 相, 比起掺杂钇来, 阻碍 TiO<sub>2</sub> 薄膜从 A 相向 R 相的转换的作用更强. 图 3 标出了 700 °C 退火下 A 相的六个拉曼峰的位置.

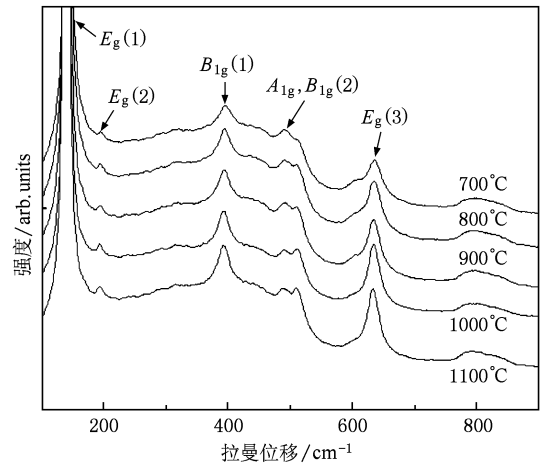


图 3 不同退火温度下掺杂镧的 TiO<sub>2</sub> 薄膜拉曼谱

由于镧的离子半径 (0.106 nm) 比钛离子半径 (0.061 nm) 大得多, 因此掺杂的镧离子除了可能取代二氧化钛晶格中的钛离子形成 La—O—Ti 键外, 也有可能存在于二氧化钛晶隙中. 二氧化钛在发生相转化时需要经过一个在锐钛矿颗粒上形成金红石的成核过程, La—O—Ti 键的形成和隙间 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在都会有阻隔这种成核作用, 从而起到抑制二氧化钛相转化的作用<sup>[23,24]</sup>. 而钇与钛处在对角线位置, 具有相似的性能, 钇离子半径 (0.089 nm) 与钛离子半径较相近, 使 Y<sup>3+</sup> 更容易进入 TiO<sub>2</sub> 晶格间隙, 在 TiO<sub>2</sub> 中分布得更均匀, 其形成的 Y—O—Ti 键

和隙间  $Y_2O_3$  对在锐钛矿颗粒上形成金红石的成核过程的阻隔作用也会减弱,从而使抑制二氧化钛 A—R 相转化的作用也减弱.

### 3.2. 掺杂对 $TiO_2$ 薄膜晶粒大小、内部应力和晶格振动的拉曼分析

低频非弹性拉曼散射近来受到人们的关注,对纳米材料小于  $100\text{ cm}^{-1}$  的低频段出现的拉曼峰,解释为涉及纳米形状畸变的振动模,低频峰位  $\nu$  与其晶粒直径  $d$  和晶粒内纵向声子的传播速度  $v_L$  有关,可简单表示为<sup>[25,26]</sup>

$$\nu \approx K v_L / d c, \quad (1)$$

其中  $c$  为真空中的光速,  $K$  为一常数,对孤立球形粒子计算其一级振动模得到  $K = 0.7$ . Musić 等人<sup>[27]</sup> 利用纳米  $TiO_2$  低频拉曼谱(小于  $100\text{ cm}^{-1}$ ),并根据(1)式估算了纳米晶粒尺寸的大小,其结果与 XRD 测试结果基本相符; Turković 等人<sup>[26]</sup> 利用二氧化钛锐钛矿相波数最小的  $E_g(1)$  模式的峰位值和金红石相波数最小的  $B_{1g}$  的峰位值,并利用(1)式对二氧化钛的晶粒大小也做了计算,获得了比较满意的结果. 我们认为利用(1)式分析  $TiO_2$  薄膜晶粒大小的变化趋势是合理的. 表 1 为未掺杂、掺杂钇和掺杂镧的三种  $TiO_2$  薄膜样品经  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火后 A 相  $E_g(1)$  模的峰位值和  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  退火后 R 相  $B_{1g}$  模的峰位值.

表 1 三种  $TiO_2$  薄膜样品的拉曼位移  $\nu/\text{cm}^{-1}$

晶相	未掺杂	掺杂钇	掺杂镧
$700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 A 相 ( $E_g(1)$ 模)	141	141	141
$1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的 R 相 ( $B_{1g}$ 模)	141	142	—

从表 1 可以看出,掺杂对 A 相  $E_g(1)$  的峰位几乎没什么影响,根据(1)式可知掺杂对其晶粒的大小影响也是很小的. 而掺杂使金红石相  $B_{1g}$  的峰位增加,根据(1)式可知掺杂能使其晶粒变小. 已有文献报道<sup>[28,29]</sup>, 稀土掺杂能使晶粒细化,我们的研究与此也并不矛盾. 实际上,随着退火温度升高,  $TiO_2$  薄膜发生 A—R 相转换同时,晶粒尺寸也增大. 晶粒平均直径与退火温度的关系为<sup>[30]</sup>

$$d = C \cdot \exp(-Q_m/RT) \quad (2)$$

式中  $Q_m$  为晶界移动激活能,  $R$  为气体常数. 因此,伴随着退火温度的提高,  $TiO_2$  薄膜样品的晶型由锐钛矿向金红石转化,晶粒也随之长大. 由于锐钛矿相对应于较低的退火温度,晶粒尺寸很小,稀土掺杂对晶粒的细化效果不明显,体现在其  $E_g(1)$  模式的

峰位几乎就没什么变化. 而金红石相对应于较高的退火温度,晶粒尺寸变大,稀土掺杂对晶粒的细化效果就体现出来,表现在其  $B_{1g}$  模式的峰位增加. 这也与上面稀土掺杂阻碍  $TiO_2$  薄膜晶相转换的结论也是一致的.

晶粒内部的应力可用下面的式子表示<sup>[28]</sup>:

$$p = 2\gamma/r, \quad (3)$$

式中,  $r$  为粒子半径,  $\gamma$  为表面张力. 由(3)式可以知道,稀土掺杂导致晶粒细化的同时,晶粒内部的应力必然增大. 由于稀土掺杂引起的微观内应力增强,抑制了晶格的振动,由晶格振动造成的晶格散射因此减弱. 图 4 为在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火温度下,未掺杂、掺杂钇和掺杂镧三种  $TiO_2$  薄膜锐钛矿特征峰  $E_g(1)$  模式的拉曼谱比较. 从图(4)可以看出,掺杂使  $E_g(1)$  模式的拉曼峰强度下降,掺杂镧的峰强下降更甚. 这正是因为稀土掺杂阻碍了二氧化钛薄膜的晶粒生长,使晶粒细化,导致晶粒内部的应力增大,抑制了晶格振动的结果. 由于掺杂镧对晶粒生长的阻碍作用比掺杂钇的要强,因此图(4)中掺杂镧的拉曼特征峰强下降的更甚.

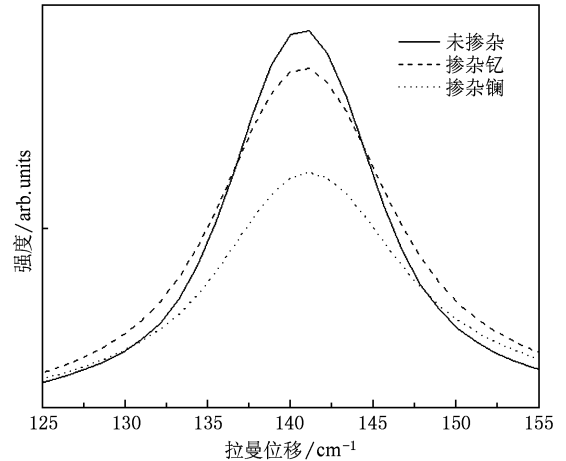


图 4  $700\text{ }^\circ\text{C}$  退火温度下  $TiO_2$  薄膜  $E_g(1)$  模拉曼峰比较

### 3.3. 掺杂 $TiO_2$ 薄膜纳米尺寸效应的拉曼谱分析

在理想晶体中,由于动量守恒,只有靠近布里渊区中心(波矢  $q \approx 0$ ) 的光学声子才能够产生第一级拉曼散射. 但是在纳米材料中,由于缺乏长程有序,动量守恒定律失效,动量发生了弥散,尺寸越小,动量的弥散程度越大,远离布里渊区中心的光学声子也参与到第一级拉曼散射. 为此,可用 WRL 模型表示一级声子拉曼散射光谱强度  $I(\nu)$

如下<sup>[31,32]</sup>:

$$I(\nu) = \int_{BZ} \frac{\exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right)}{[\nu - \nu(q)]^2 + \Gamma_0^2/2} d^3q, \quad (4)$$

式中  $d$  为球形晶粒直径,  $\nu(q)$  为相应体材料的声子色散曲线,  $\Gamma_0$  为体材料拉曼峰的自然线宽 (TiO<sub>2</sub> 为  $7 \text{ cm}^{-1}$ ). TiO<sub>2</sub> 锐钛矿特征峰  $E_g(1)$  模式的声子色散曲线可以下式表示<sup>[31]</sup>:

$$\nu(q) = \nu_0 + \Delta[1 - \cos(qa)], \quad (5)$$

式中  $\nu_0 = 144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta = 20 \text{ cm}^{-1}$ ,  $a = 0.3768 \text{ nm}$ . 在晶粒尺寸为纳米级时, 运用该模型计算的结果与实验结果非常符合. 即随纳米晶粒尺寸减小, 拉曼位移  $\nu$  发生蓝移 (向高波数方向移动), 半高全宽  $\Gamma$  增大, 并且峰形发生非对称展宽, 这就是所谓的声子局域效应.

由于掺杂镧对 TiO<sub>2</sub> 薄膜的相转换阻碍作用最强, 以至于在我们实验的退火温度范围内不发生 A—R 相转换, 保持锐钛矿相不变, 因此可以比较不同退火温度下掺杂镧 TiO<sub>2</sub> 薄膜的  $E_g(1)$  模拉曼峰 (如图 5 所示). 表 2 是它们的拉曼位移  $\nu$  和半高全宽  $\Gamma$  的数据.

表 2 不同退火温度下掺杂镧 TiO<sub>2</sub> 薄膜  $E_g(1)$  模拉曼位移  $\nu$  和半高全宽  $\Gamma$

退火温度 $t/^\circ\text{C}$	700	900	1100
$\nu/\text{cm}^{-1}$	141	140	139
$\Gamma/\text{cm}^{-1}$	13.0	11.5	10.8

由 (2) 式可知, 退火温度越高晶粒尺寸就越大. 从图 5 和表 2 可以看出, 随晶粒尺寸减小, 拉曼位移  $\nu$  发生蓝移, 半高全宽  $\Gamma$  增大, 峰形发生非对称展宽, 表现出明显的纳米晶粒的声子局域效应. 而拉曼峰强度随晶粒尺寸的减小而降低, 这正是由于晶

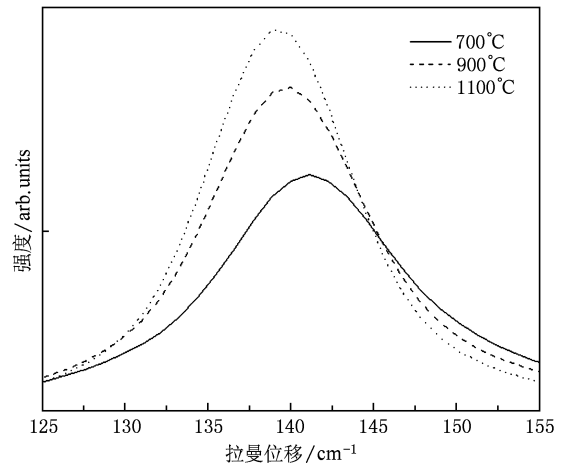


图 5 不同退火温度下掺杂镧 TiO<sub>2</sub> 薄膜  $E_g(1)$  模拉曼峰比较

粒尺寸减小导致晶粒内应力增大, 从而抑制了晶格振动的结果.

## 4. 结 论

用溶胶-凝胶法在石英玻璃衬底上用旋涂法制备了未掺杂、掺杂钇和掺杂镧的 TiO<sub>2</sub> 薄膜, 随退火温度从  $700^\circ\text{C}$  升高到  $1100^\circ\text{C}$ , 未掺杂 TiO<sub>2</sub> 薄膜发生了从锐钛矿相经混相最终向金红石相转换, 而掺杂钇和掺杂镧对晶相的转换起阻碍作用, 掺杂镧对晶相的转换起阻碍作用更强; 稀土掺杂能使 TiO<sub>2</sub> 薄膜晶粒细化, 使晶粒内部应力增大从而阻碍晶格振动, 使拉曼特征峰幅度下降. 掺杂镧比掺杂钇的效果更明显; 纳米尺寸的 TiO<sub>2</sub> 薄膜具有明显的声子局域效应, 即当晶粒为纳米尺寸时, 随晶粒尺寸减小, 会发生拉曼位移蓝移、半高全宽增大和峰形非对称展宽.

[1] Zhang Y, Zhao Y, Cai N, Xiong S Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5806 (in Chinese) [张苑、赵颖、蔡宁、熊绍珍 2008 物理学报 **57** 5806]

[2] Liang L Y, Dai S Y, Hu L H, Dai J, Liu W Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1338 (in Chinese) [梁林云、戴松元、胡林华、戴俊、刘伟庆 2008 物理学报 **58** 1338]

[3] Kashif N, Ou Y F 2009 *J Environ. Sci-China* **21** 527

[4] Kaegi R, Ulrich A, Sinnet B, Vonbank R, Wichser A, Zuleeg S, Simmler H, Brunner S, Vonmont H, Burkhardt M, Bollner M 2008 *Environ. Pollut.* **156** 233

[5] Uroebayashi T, Yamaki T, Itoh H, Asai K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 454

[6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269

[7] Wu J C S, Chen C H 2004 *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **163** 509

[8] Zhang C Q, Zhang X 1997 *Rare Earth Metallurgy Principles and Processes* (Beijing: Metallurgical Industry Press) p58 (in Chinese) [张长鑫、张新 1997 稀土冶金原理与工艺 (北京: 冶金工业出版社) 第 58 页]

- [9] Ivanda M, Musić S, Gotić M, Turković A, Tonejc A M, Gamulin O 1999 *J. Mol. Struct.* **480-481** 641
- [10] Mathews N R, Morales E R, Cortés-Jacome M A, Toledo Antonio J A 2009 *Solar Energy* **83** 1499
- [11] Zeng Q G, Ding Z J, Zhang Z M 2006 *J. Lumin.* **118** 301
- [12] Saif M, Abdel-Mottaleb M S A 2007 *Inorg. Chim. Acta* **360** 2863
- [13] Chen S Y, Ting C C, Hsieh W F 2003 *Thin Solid Films* **434** 171
- [14] Battisha I K 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 1748
- [15] Wang S F, Hsu Y F, Lee R L, Lee Y S 2004 *Appl. Surf. Sci.* **229** 140
- [16] Wu X H, Qin W, Wang S, Jiang Z H, Guo Y, Xie Z Y 2006 *Rare Metals* **25** 169
- [17] Prociow E L, Domaradzki J, Podhorodecki A, Borkowska A, Kaczmarek D, Misiewicz J 2007 *Thin Solid Films* **515** 6344
- [18] Zhang W J, Wang K L, Zhu S L, Li Y, Wang F H, He H B 2009 *Chem. Eng. J.* **155** 83
- [19] Huang H, Luo H J, Yao X 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1881 (in Chinese) [黄 晖、罗宏杰、姚 熹 2002 物理学报 **51** 1881]
- [20] Balachandran U, Erer N G 1982 *J. Solid State Chem.* **42** 276
- [21] Swamy V, Kuznetsov A, Dubrovinsky L S, Caruso R A, Shchukin D G, Muddle B C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 184302
- [22] Orendorz A, Brodyanski A, Löscher J, Bai L H, Chen Z H, Le Y K, Ziegler C, Gnaser H 2007 *Surf. Sci.* **601** 4390
- [23] Fogger K, Anderson J R 1986 *Appl. Catal.* **A23** 139
- [24] Xia B, Huang H, Xie Y 1999 *Mater. Sci. Eng. B* **57** 150
- [25] Hyun C C, Young M J, Seung B K 2005 *Vib. Spectrosc.* **37** 33
- [26] Turković A, Ivanda M, Popović S, Tonejc A, Gotić M, Dubček P, Musić S 1997 *J. Mol. Struct.* **410** 271
- [27] Musić S, Gotić M, Ivanda M, Popović S, Turković A, Trojko R, Sekulić A, Furić K 1997 *Mater. Sci. Eng. B* **47** 33
- [28] Yin L S, Tan M, Chen Y P, Li T, Fan H L 2008 *J. Cent. South Univ. (Science and Technology)* **39** 665 (in Chinese) [尹荔松、谭 敏、陈永平、李 婷、范海陆 2008 中南大学学报(自然科学版) **39** 665]
- [29] Ya J, Jia D, Liu Y Z 2001 *Journal of the Chinese Ceramic Society* **29** 90 (in Chinese) [雅 菁、贾 堤、刘云兆 2001 硅酸盐学报 **29** 90]
- [30] Xu Z Y, Li P X 1986 *Introduction to Material Science* (Shanghai: Shanghai scientific & Technical Publishers) p326 (in Chinese) [徐祖耀、李鹏兴 1986 材料科学导论(上海:上海科技出版社)第326页]
- [31] Zhang S L 2008 *Raman spectroscopy and Low-dimensional Nanometer Semiconductor* (Beijing: Science Press) p218 (in Chinese) [张树霖 2008 拉曼光谱学与低维纳米半导体(北京:科学出版社)第218页]
- [32] Bersani D, Lottici P P, Ding X Z 1997 *Appl. Phys. Lett.* **72** 73

# Raman spectral analysis of TiO<sub>2</sub> thin films doped with rare-earth yttrium and lanthanum\*

Yang Chang-Hu<sup>1)2)†</sup> Ma Zhong-Quan<sup>1)</sup> Xu Fei<sup>1)</sup> Zhao Lei<sup>1)</sup> Li Feng<sup>1)</sup> He Bo<sup>1)</sup>

1) (SHU-SOEN's R&D Lab, Department of Physics, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China)

(Received 25 November 2009; revised manuscript received 6 January 2010)

## Abstract

TiO<sub>2</sub> thin films doped with rare-earth yttrium and lanthanum were prepared on quartz plate by sol-gel/spin-coating technique. The samples were annealed at 700 to 1100 °C and the Raman spectra of the samples were obtained. Analysis of Raman spectra shows that with increasing annealing temperature, the anatase form of undoped TiO<sub>2</sub> thin film transforms eventually into the rutile phase with mixed anatase/ rutil phase as an intermediate. Yttrium doping and lanthanum doping of TiO<sub>2</sub> thin films can inhibit the phase transformation, and the latter effect is stronger. Rare-earth doping refines grain size of TiO<sub>2</sub> thin films and increases the internal stress, thereby preventing lattice vibration. The effect of La doping is stronger than yttrium doping. The samples show significant phonon confinement effect. That is to say, the characteristic Raman peaks blue shift and the full widths at half height increase and the peak shap easymetrically stretches with decrease of grain size.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub> thin film, rare-earth doping, Raman spectroscopy, sol-gel method

**PACC:** 7360F, 7630K, 7830, 8270G

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60876045), Shanghai Leading Academic Discipline Project (Grant No. S30105), the Innovation Foundation of Shanghai Education Committee (Grant No. 08YZ12), the R&D Foundation of SHU-SOEN's PV Joint Lab. (Grant No. SS-E0700601), and Shanghai Leading Basic Research Project (Grant No. 09JC1405900).

† E-mail: ychty@shu.edu.cn