



稀土发光铁电薄膜的研究进展

包定华

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

Bao Ding-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 127712 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200738

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氧空位缺陷对PbTiO₃铁电薄膜漏电流的调控

Effect of oxygen vacancy defect on leakage current of PbTiO₃ ferroelectric thin film

物理学报. 2018, 67(18): 187701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181130>

锂离子电池正极材料Li₂MnO₃稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li₂MnO₃ in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

氧化对单颗粒层纳米金刚石薄膜硅空位发光和微结构的影响

Effects of oxidation on silicon vacancy photoluminescence and microstructure of separated domain formed nanodiamond films

物理学报. 2019, 68(16): 168101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190422>

Al纳米颗粒表面等离激元对ZnO光致发光增强的研究

Enhancement of photoluminescence from zinc oxide by aluminum nanoparticle surface plasmon

物理学报. 2019, 68(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190062>

β -Ga₂O₃纳米材料的尺寸调控与光致发光特性

Size Regulation and Photoluminescence Properties of β -Ga₂O₃ Nanomaterials

物理学报. 2020, 69(10): 108102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200158>

专题：电介质材料和物理

稀土发光铁电薄膜的研究进展*

包定华†

(中山大学材料科学与工程学院, 光电材料与技术国家重点实验室, 广州 510275)

(2020年5月17日收到; 2020年6月5日收到修改稿)

稀土掺杂是提高光电功能材料性能的重要途径. 把稀土掺杂铁电材料与稀土发光相结合, 还可拓展出铁电材料的新性能, 比如, 选择合适的稀土元素掺入钛酸铋铁电材料, 可使之在保持较好的铁电性能的同时, 又显示良好的发光性能. 近年来, 这类在氧化物铁电材料中由于稀土离子掺杂产生光致发光特性的研究引起了人们的关注, 有望研制集成发光铁电器件. 本文简要介绍了稀土发光铁电材料的研究状况, 重点介绍我们在稀土发光铁电薄膜方向的研究进展. 我们的研究表明, 稀土掺杂钛酸铋铁电薄膜同时具有较好的发光特性和铁电特性, 这与其独特的成分构成和层状钙钛矿结构密切相关; Eu^{3+} 离子荧光结构探针可以为进一步研究 Eu^{3+} 掺杂铁电薄膜材料的结构与性能关系提供新思路; 在某些铁电薄膜(如 Pr 离子掺杂的 $x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 薄膜等)中掺入稀土离子后, 稀土离子的发光可用于检测铁电薄膜中是否存在准同型相界; 将 ZnO 纳米材料和金、银纳米颗粒与掺铋钛酸铋薄膜复合, 可显著增强稀土发光.

关键词: 铁电薄膜, 稀土掺杂, 光致发光

PACS: 77.55.fp, 68.55.Ln, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.69.20200738

1 引言

铁电材料具有铁电、压电、介电、热释电、电光、声光、光折变、非线性光学效应等许多独特的性质, 利用其不同的特性, 可用于制作各种功能器件^[1-3]. 例如, 利用其铁电极化开关特性, 可以制作铁电存储器; 利用其压电效应, 可以制作压电传感器和致动器、压电换能器; 利用其热释电性, 可以制作红外热释电探测器; 而透明铁电陶瓷的出现, 使得铁电体的光学效应有了更广阔的应用, 如集成光波导、电光开关、电光调制器等. 从铁电材料表现出的各种优良的特性来看, 其与生俱来就是一种多功能材料, 受到工业界及科技界的广泛关注和重视. 广泛研究的铁电材料主要有 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $(\text{Bi}, \text{Ln})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, BaTiO_3 .

稀土掺杂改性或离子取代一直是提高光电功

能材料性能的重要途径^[4-6]. 在几乎所有的无机铁电材料研究中, 人们已广泛采用稀土掺杂改性的方法提高材料的功能特性. 一个典型的例子是 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 铁电薄膜的稀土掺杂研究. Park 等^[7]研究发现在 A 位通过稀土镧离子 La^{3+} 掺杂可显著改善 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的铁电性能, 不仅提高了薄膜的剩余极化, 而且使薄膜显示出很好的抗疲劳特性; 不仅 La^{3+} 离子, Nd^{3+} , Pr^{3+} 等稀土离子也可以明显改善 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜的铁电性能^[8,9]. 在近几年的 BiFeO_3 多铁材料研究中, 稀土离子的掺杂改性也同样受到重视^[10,11]. 除了提高铁电材料的性能, 稀土离子在晶格中的占位及其对畴结构的影响等物理问题也是人们研究的课题^[12]. 可以预期, 稀土掺杂铁电材料的改性研究还有很大的发展空间. 稀土离子除了用作掺杂改性外, 还可拓展出铁电材料新的功能^[13,14]. 如 La 掺杂的 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 透明铁电陶瓷具有很好的电光特性^[15], 其光学特性如折射

* 国家自然科学基金(批准号: 51172289, 50872156)和广东省自然科学基金(批准号: 10251027501000007)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: stsbdh@mail.sysu.edu.cn

率可由电场进行调制, 已用于制作光电存储器和电光调制器. 在稀土掺杂的 BaTiO_3 中, 由于三价的稀土离子 La^{3+} 取代二价的 Ba^{2+} 离子, 使 BaTiO_3 成为半导体, 也得到了广泛应用^[16].

我们知道, 稀土离子的掺杂还可以用于高性能稀土发光材料的制备. 稀土发光材料具有发光谱带窄、色纯度高、光吸收能力强、发射波长分布区域宽、物理和化学性能稳定等优点, 已广泛应用于照明、显示和显像等领域. 相应地, 稀土发光薄膜有更高的对比度、分辨率、热传导和均匀性, 在集成发光显示器件方面具有良好的应用前景.

因此, 把稀土掺杂铁电材料与稀土发光的研究相结合, 将有助于拓展出铁电材料的发光性能, 比如, 选择合适的稀土元素掺入钛酸铋铁电材料, 使之在保持较好的铁电性能的同时, 又显示良好的发光性能. 近年来, 在氧化物铁电材料中有关稀土离子掺杂产生光致发光特性的研究引起了人们的关注, 并有望研制集成发光铁电器件. 本文简要介绍稀土发光铁电材料的研究状况, 重点介绍我们在稀土发光铁电薄膜方向的研究进展.

2 稀土发光铁电材料的研究

由于早期稀土离子主要用于改善铁电材料的电学性能, 稀土离子本身常用作发光材料的激活剂或发光中心, 在很大程度上被铁电领域的研究人员忽视. 实际上, 稀土离子在发光领域已有广泛应用, 其发光具有发射光谱呈线状、色纯度高、荧光寿命长等特点. 但通常来说, 稀土发光的基质材料功能单一, 难以实现性能的有效调控或多功能耦合. 不同的是, 如果在铁电材料中产生稀土发光, 则可以利用其多功能特点, 实现发光的有效调控或多功能耦合.

近年来稀土发光铁电材料研究发展迅速. 早期, 研究人员在 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT) 透明陶瓷及薄膜中掺入稀土 Er^{3+} 离子, 探测到 1.5 和 3 μm 的近红外和中红外发光^[17], 在 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT): Er^{3+} 薄膜中观察到 1.54 μm 的近红外发光及电光效应^[18]. 然而, 含铅铁电材料会破坏环境、损害人体健康, 国际上许多国家已开始通过法律、法规限制或禁止使用. 故而, 近年来人们开展一些无铅铁电材料的稀土发光研究, 比如 Er^{3+} 掺杂以及 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 共掺杂的 BaTiO_3 材

料, Pr^{3+} , Eu^{3+} 掺杂的 $(\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23})\text{TiO}_3$ 铁电材料以及层状铋系钙钛矿结构铁电材料. 结果显示, $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ 薄膜具备作为良好的非线性光波导介质的潜力^[19]; Pr^{3+} 掺杂的 $(\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23})\text{TiO}_3$ 铁电陶瓷有良好的应力发光效应及发光的极化依赖特性^[20,21]; 高居里点 $\text{Er-CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, $\text{Er-CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷具有优良的上转换发光特性^[22,23]; Eu^{3+} , Tm^{3+} 掺杂层状钛酸铋材料则同时具有良好的铁电和发光特性^[24,25]. 由于稀土离子掺杂的铁电氧化物薄膜既有强的发光特性, 可用于制作发光、显示、传感器以及集成有源光通信器件等重要器件, 又由于铁电材料原本具有的多功能特性如压电效应、铁电效应、介电效应、电光效应, 因此, 稀土离子的掺杂有可能实现铁电材料的光、电性能的调控与耦合并导致新型光电器件的出现.

3 稀土发光铁电薄膜的研究

铁电氧化物材料中, PZT 是目前最重要的压电材料. PZT、PLZT 透明陶瓷、弛豫铁电材料 PMN-PT 含铅量高, 极大限制了其今后的发展. 与之相比, 层状铋系钙钛矿铁电材料则不存在这一问题.

层状铋钙钛矿结构铁电材料已得到广泛的研究, 这里以 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 为例简单说明其晶体结构和基本性质. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 具有层状钙钛矿结构, 由铋氧层 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 与钙钛矿层 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 沿 c 轴交替堆叠而成, 居里温度为 675 $^\circ\text{C}$, 其自发极化沿 a 轴方向和 c 轴方向的分量分别为 50 和 4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. 通过稀土离子掺杂, 其电性能可得到明显改善, 同时, 这类材料也具备良好的压电以及光学非线性.

在层状铋钙钛矿结构铁电材料中, 由于三价稀土离子主要取代 $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ 中的 Bi^{3+} 离子, 且 Bi^{3+} 与三价稀土离子半径相近, 价态相同, 因此无需电荷补偿, 这样稀土离子的掺杂浓度可以很大. 而典型的无铅钛酸钡铁电材料, 稀土掺杂量比较小, 一般不超过 10 mol%, 这对于稀土发光材料而言是不利的. 另外, 层状铋钙钛矿结构铁电材料居里点高, 化学稳定性好, 声子能量相对较低, 故适合用作稀土发光的基质材料.

我们的研究发现, Eu^{3+} 掺杂钛酸铋铁电薄膜同时具有较好的发光特性和铁电特性^[24,26]. 我们认为, 这与其独特的成分构成和层状钙钛矿结构密切

相关. 由于在薄膜中 Eu^{3+} 离子以正三价的形式存在 (取代钛酸铋中的部分 Bi^{3+} 离子), 与通常稀土发光材料中 Eu^{3+} 作为发光中心的激活离子的作用类似, 在 Eu 掺杂钛酸铋薄膜材料体系中, 掺杂的 Eu^{3+} 离子同样作为激活离子, 起到发光的作用. 而作为发光基质材料的层状钙钛矿结构钛酸铋薄膜, 也满足易于掺入发光激活离子、具有良好的光学透射率和热化学稳定性等发光基质材料的基本条件. 另外, 材料中含有的 Bi^{3+} 离子还可能用作发光敏化剂增强发光. 因此, Eu 掺杂钛酸铋薄膜很有希望成为一类新型的发光铁电材料. 采用溶胶凝胶法在 ITO 玻璃衬底上制备了高度透明的铋掺杂钛酸铋 (BEuT) 铁电薄膜, 研究了薄膜的结构、发光特性和铁电特性. 图 1 和图 2 分别给出了不同退火温度下 BEuT 薄膜的光学透射率及激发谱和发射谱^[24].

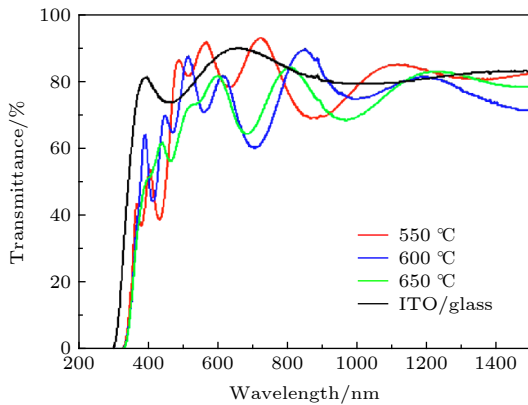


图 1 不同退火温度下 BEuT ($x = 0.85$) 薄膜的光学透射率^[24]

Fig. 1. Optic transmittance of BEuT ($x = 0.85$) thin films annealed at different temperatures^[24].

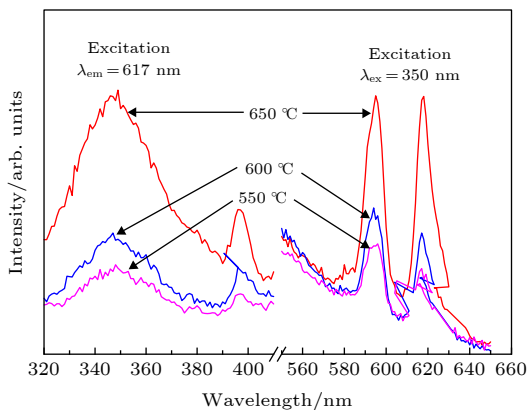


图 2 不同退火温度下 BEuT ($x = 0.85$) 薄膜的激发谱和发射谱^[24]

Fig. 2. Excitation and emission spectra of BEuT ($x = 0.85$) thin films annealed at different temperatures^[24].

图 1 表明薄膜具有很高的可见光透明度. 从图 2 可以看到, 随着退火温度升高, 薄膜的发光增强, 这与薄膜的结晶增强有关.

由于 Eu^{3+} 取代钛酸铋的部分 Bi^{3+} 后成为基质组分的一部分, 显然, Eu^{3+} 的掺杂会引起薄膜的晶格结构发生畸变, 相应地, 激活离子周围的晶场或化学键也会发生改变, 因此, Eu^{3+} 掺杂量不同, 薄膜的结构和性能会随之变化. 图 3 的结果显示, BEuT 薄膜的发光存在异常的 Eu 浓度猝灭效应, 猝灭浓度高达 0.4, 即 BEuT 薄膜的发光在 Eu 掺杂量为 0.4 时发光最强^[24]. 这是由于 Eu^{3+} 的离子半径与 Bi^{3+} 离子接近, 且两者化合价态相同, 这样 Eu^{3+} 离子的掺杂浓度可以较高, 在层状钙钛矿结构晶格中分布均匀. 而 BEuT 中的 Eu^{3+} 离子主要替换钙钛矿层中的 Bi^{3+} 离子而不是 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层中的 Bi^{3+} 离子, 能量传递会在钙钛矿层中的邻近 Eu^{3+} 离子间产生, 导致当掺杂量为 0.4 时薄膜的发光最强.

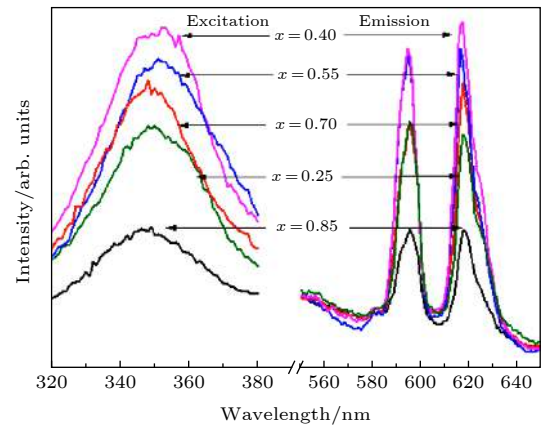


图 3 不同 Eu 掺杂浓度的 BEuT 薄膜的光致发光谱^[24]

Fig. 3. Photoluminescence spectra of BEuT thin films with different Eu^{3+} concentrations^[24].

虽然 BEuT 薄膜的猝灭浓度高达 0.4, 但对于大多数 BLnT 薄膜而言, 仅当稀土离子的掺杂量为 0.75—0.85 时, 薄膜才具有良好的铁电特性及抗极化疲劳特性. 在这种情况下, 如果进一步选择合适的稀土元素或过渡金属元素与 Eu 组合, 在薄膜中进行共掺杂, 使共掺杂的稀土元素或过渡金属元素同时起到敏化剂和结构改性剂的作用, 并调整掺杂离子的种类和含量, 就可以使得薄膜在保持良好的铁电特性和极化疲劳特性的同时, 增强薄膜的发光性能, 从而得到发光性能和铁电性能俱佳的新型多功能薄膜材料, 这就是所谓的稀土共掺杂方法.

实际工作中,我们选择 Eu 和 Gd 共掺杂,使 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 的掺杂量均为 0.425,这样总的稀土离子掺杂量为 0.85.一方面,由于 Eu 的掺杂量为 0.425,接近 BEuT 薄膜中 Eu 的猝灭浓度值 0.4, Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 共掺杂的钛酸铋 (BEGT) 薄膜应显示良好的发光特性;另一方面,由于总的稀土离子掺杂量为 0.85,且 Eu^{3+} 和 Gd^{3+} 的离子半径接近,因此 BEGT 的电学特性应可与 $\text{Bi}_{3.25}\text{Eu}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜和 $\text{Bi}_{3.25}\text{Gd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 薄膜相比拟.另外, Gd^{3+} 也是很好的发光敏化剂, Gd^{3+} 离子可以将吸收的能量传递给 Eu^{3+} 激活离子,提高发光效率.研究结果也证实了这种稀土共掺杂的 BEGT 薄膜同时具有良好的发光特性和铁电特性^[26].这表明,通过改变稀土离子掺杂组合,可以调控能量传递效率,也是进一步探讨能量传递途径和发光机理的有效手段.

如前所述,三价稀土离子掺入钛酸铋中的掺杂量可以很大,除了 Eu-Gd 共掺外,Sm-La 共掺也可提高薄膜的发光特性^[27].

除此以外,我们知道, Eu^{3+} 离子的发光具有独特的荧光结构探针作用^[28,29].根据晶体中 Eu^{3+} 电子跃迁的规律,当 Eu^{3+} 处于有严格反演中心的晶格位置时,将以 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 磁偶极跃迁为主,发射橙红光(约 590 nm);当 Eu^{3+} 处于偏离反演中心的晶格位置时,出现 $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 电偶极跃迁,发射红光(约 610 nm).这样,人们可以通过比较 Eu^{3+} 电偶极跃迁和磁偶极跃迁的相对发射强度,了解晶格中 Eu^{3+} 周围局域环境的畸变情况,这就是所谓 Eu^{3+} 荧光结构探针.因此,在研究 Eu^{3+} 掺杂钛酸铋薄膜发光性能的同时,通过电偶极跃迁和磁偶极跃迁的发射强度比的变化,能得到 Eu^{3+} 周围局域环境的结构变化信息.如果将这种结构信息和薄膜的铁电性质对应起来,就有可能建立起稀土掺杂钛酸铋薄膜材料体系的微结构与铁电性质和发光性质之间的本质联系.也就是说, Eu^{3+} 离子荧光结构探针可以为进一步研究稀土掺杂钛酸铋薄膜材料的结构与性能关系提供一种新思路.比较图 4 中 BEGT 和 BEuT 薄膜的发射光谱可以看到, Eu^{3+} 的磁偶极跃迁和电偶极跃迁同时存在,且两者的发射强度比与衬底种类、热处理温度、 Eu^{3+} 离子掺杂量等密切相关,这表明采用 Eu^{3+} 离子荧光探针研究稀土掺杂钛酸铋铁电薄膜的微结构-性能关系是可能的.

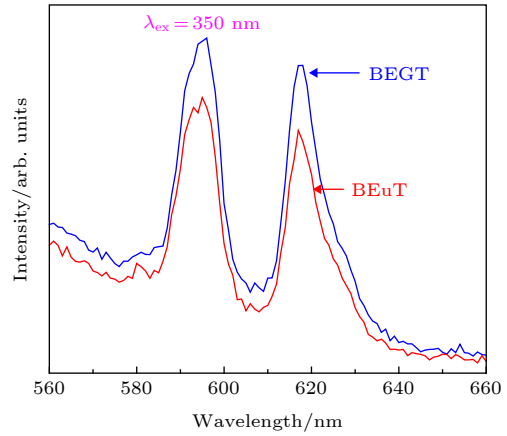


图 4 BEGT 和 BEuT 薄膜的发射谱^[26]

Fig. 4. Emission spectra of BEGT and BEuT thin films under exciting wavelength of 350 nm^[26].

研究还发现,在钛酸铋基质中以 Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} 为激活剂, Yb^{3+} 为敏化剂可以产生明亮的上转换发光^[30-32],所谓上转换发光是指材料受到低能量的光激发,发射出高能量的光.亦即激发光的波长较长、频率较低,而发射光的波长较短、频率较高.在我们的研究中,用 980 nm 的近红外光激发而产生可见光发射.图 5 和图 6 分别是 Ho/Yb 共掺钛酸铋薄膜的上转换发光光谱以及发光能级机理分析^[31].与其他稀土上转换发光材料中的机理相似, Yb^{3+} 离子起到 Ho^{3+} 离子的高效敏化剂作用.同时,稀土离子的掺杂也提高了薄膜的铁电性,如 Tm-Yb-W 共掺的钛酸铋薄膜,其剩余极化值最大达 $32 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ (如图 7 所示)^[32].

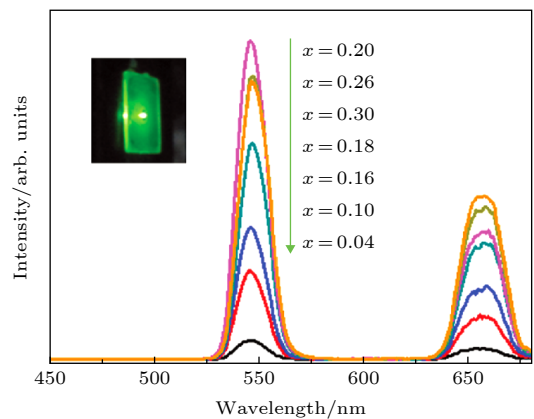


图 5 Ho/Yb 共掺钛酸铋薄膜的上转换发光光谱^[31]

Fig. 5. Up-conversion emission spectra of $\text{Bi}_{3.98-x}\text{Ho}_{0.02}\text{Yb}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films on fused silica substrates^[31]. The inset shows a photograph of the bright up-conversion green emission of $\text{Bi}_{3.78}\text{Ho}_{0.02}\text{Yb}_{0.2}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ thin films excited by 980 nm diode laser.

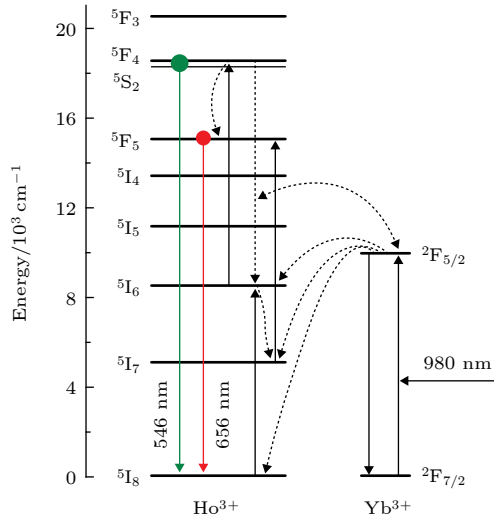


图 6 Ho/Yb 共掺钛酸铋薄膜的发光能级机理分析^[31]
Fig. 6. Simplified energy level diagram for up-conversion emission of Ho/Yb-codoped bismuth titanate thin films^[31].

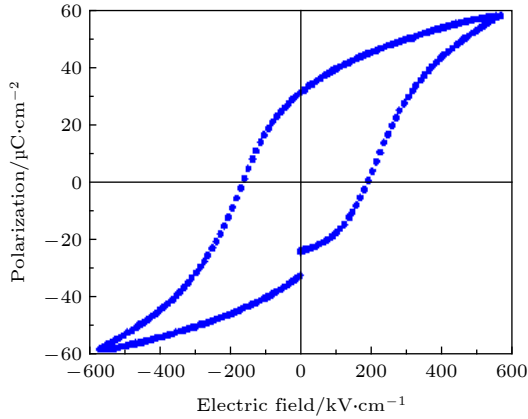


图 7 Bi_{3.79}Tm_{0.01}Yb_{0.2}Ti_{2.99}W_{0.01}O₁₂ 薄膜的电滞回线^[32]
Fig. 7. *P-E* hysteresis loop of Bi_{3.79}Tm_{0.01}Yb_{0.2}Ti_{2.99}W_{0.01}O₁₂ thin films^[32].

研究也显示,在某些铁电薄膜中掺入稀土离子后,稀土离子的发光可用于检测铁电薄膜中是否存在准同型相界.比如 Pr 离子掺杂的 $x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 薄膜,用 X 射线衍射分析难以辨别准同型相界,而稀土离子发光则是分析铁电薄膜材料的相结构变化的一种补充途径^[33].结合拉曼光谱分析和电性测量,这种方法的有效性已得到证实.图 8 是 Pr 掺杂 $x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 薄膜的发射光谱和发光强度随 Pr 掺杂量的变化^[33].在准同型相界位置,薄膜的光致发光强度发生明显改变.把 Pr 离子掺入 $(1-x)\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3-x\text{SrTiO}_3$ 薄膜中,也可得到类似的结果^[34].

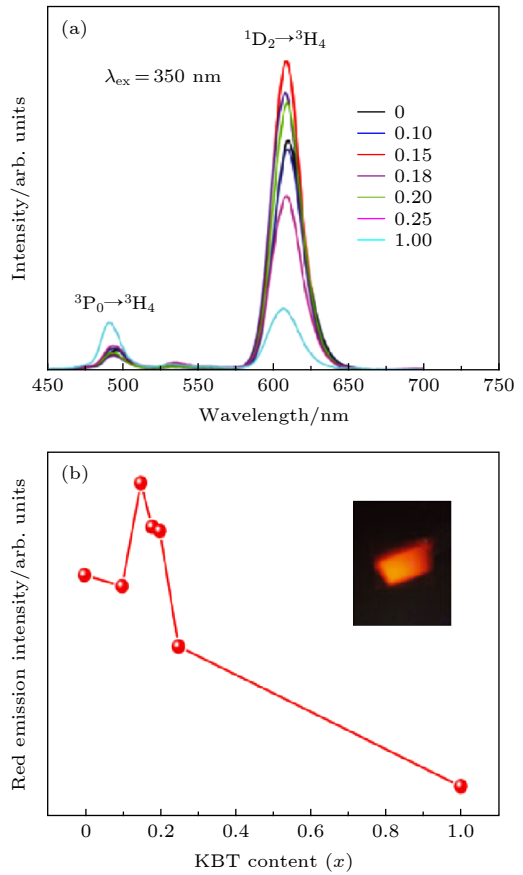


图 8 Pr 掺杂 $x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ 薄膜的 (a) 发射光谱和 (b) 发光强度随 Pr 掺杂量的变化^[33]
Fig. 8. (a) Emission spectra excited at 350 nm UV radiation, and (b) 611 nm red emission intensity as a function of KBT content for Pr³⁺-doped $x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ thin films^[33]. The inset of (b) shows a photoluminescence photograph of the thin film ($x = 0.15$).

4 稀土发光纳米复合铁电薄膜的研究

利用纳米复合方法,可以增强铁电薄膜中的稀土发光.一个有趣的例子是 ZnO 与掺铈钛酸铋铁电材料复合增强 Eu³⁺离子发光.我们知道,ZnO 是一种优良的直接宽带隙半导体发光材料 ($E_g = 3.37 \text{ eV}$),其光致发光一般表现为近带边紫外发射和深能级发射.近带边发射峰主要是自由激子的辐射复合发光、束缚激子辐射复合发光、基于激子-激子碰撞过程而导致的辐射复合发光等引起,而深能级发射一般认为与 ZnO 中含有的氧空位或锌空位等本征缺陷形成的深能级有关.通常 ZnO 纳米晶、纳米棒均存在缺陷,这些缺陷对 ZnO 的光学、光电子学性能产生显著影响^[35].研究显示,通过微结构的控制可以在一定程度上实现 ZnO 的近带边发光和缺陷发光的调控,而由于 ZnO 向 Eu³⁺离子有效

地传递能量, 导致 Eu^{3+} 离子红光发射增强. 已报道 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}/\text{ZnO}$ 薄膜体系中 ZnO 层也导致 Eu^{3+} 离子的发光增强 [36,37]. 因此, 如果将 ZnO 纳米晶、纳米棒与掺铈钛酸铋铁电材料复合, 且控制 ZnO 纳米棒的直径、长度和分布, 或控制 ZnO 纳米晶的颗粒尺寸, 充分利用 ZnO 向 Eu^{3+} 离子的有效能量传递, 有望实现掺铈钛酸铋铁电材料的红光发射进一步增强. 另一方面, 研究也显示, ZnO 经常被用作铁电薄膜的缓冲层或构成铁电/ ZnO 多层膜以促进薄膜的结晶或调控铁电薄膜的电学特性 [38,39]. 这意味着, 将 ZnO 纳米材料与掺铈钛酸铋铁电材料结合构成纳米复合薄膜, 能实现发光和铁电性质的多重耦合.

基于上述考虑, 我们提出了一种混合化学溶液法, 在硅衬底上制备了由高度 c 轴择优取向的 ZnO 纳米棒与层状结构稀土掺杂钛酸铋铁电材料组成的纳米复合薄膜, 首先采用化学溶液法在 Si 衬底上制备均匀排列、尺寸可控的 c 轴取向的 ZnO 纳米棒, 然后采用溶胶凝胶法在其上制备了掺铈钛酸铋铁电薄膜, 实现了 ZnO 纳米棒与掺铈钛酸铋的纳米复合, 研究了这种纳米复合材料的结构、发光特性和电学特性. 由于氧化锌纳米棒的近带边发光和深能级缺陷发光与稀土离子之间存在有效的能量转移, 所制备的薄膜表现出显著增强的稀土发光特性 [40]. 图 9 给出了 BEuT/ZnO 纳米复合薄膜的发射谱. 通过控制 ZnO 纳米棒的生长, 实现了发光颜色的可调 [41]. 利用 ZnO 与薄膜中 Eu^{3+} 离子之间的这种能量传递, 构筑了 0-2 型、2-2 型

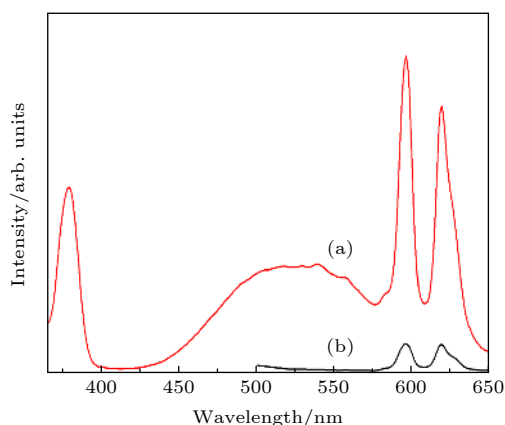


图 9 (a) BEuT/ZnO 纳米复合薄膜和 (b) BEuT 薄膜的发射谱 [40].

Fig. 9. Emission spectra of (a) nanocomposite film composed of BEuT matrix and highly c -axis oriented ZnO nanorods and (b) BEuT thin film [40].

ZnO/BEuT 纳米复合薄膜, 使得薄膜的发光得到明显增强, 且维持良好的铁电特性 [42]. 另外, 将金、银纳米颗粒与掺铈钛酸铋薄膜复合, 也增强了稀土发光 [43,44]. 这些研究表明, 通过实现纳米复合, 可以调控能量传递效率, 这也是进一步探讨能量传递途径和发光机理的有效手段.

5 结论

稀土发光铁电薄膜的研究对于获得发光性能和铁电性能俱佳的高质量铁电薄膜、揭示薄膜的发光机理、探索集成发光铁电薄膜器件有重要意义. 稀土掺杂钛酸铋铁电薄膜同时具有较好的发光特性和铁电特性, 这与其独特的成分构成和层状钙钛矿结构密切相关; Eu^{3+} 离子荧光结构探针可以为进一步研究稀土掺杂铁电薄膜材料的结构与性能关系提供新思路; 稀土离子发光也可用于检测某些铁电薄膜中是否存在准同型相界; 更多地开展纳米复合与稀土掺杂铁电薄膜相结合的研究, 对于探索增强稀土发光也是有意义的. 通过进一步深入探讨薄膜的微结构和稀土发光、电学特性之间的内在联系, 将为开展铁电薄膜的新性能耦合及器件应用奠定良好的物理基础.

参考文献

- [1] Scott J F 2007 *Science* **315** 954
- [2] Grinberg I, West D V, Torres M, Gou G Y, Stein D M, Wu L Y, Chen G N, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K 2013 *Nature* **503** 509
- [3] Yan T L, Chen B, Liu G, Niu R P, Shang J, Gao S, Xue W H, Jin J, Yang J R, Li R W 2017 *Chin. Phys. B* **26** 067702
- [4] Han D L, Uda T, Nose Y, Okajima T, Murata H, Tanaka I, Shinoda K 2012 *Adv. Mater.* **24** 2051
- [5] Geskus D, Aravazhi S, Garcia-Blanco S M, Pollnau M 2012 *Adv. Mater.* **24** OP19
- [6] Zhong T, Kindem J M, Miyazono E, Faraon A 2015 *Nat. Commun.* **5** 8206
- [7] Park B H, Kang B S, Bu S D, Noh T W, Lee J, Jo W 1999 *Nature* **401** 682
- [8] Maiwa H, Iizawa N, Togawa D, Hayashi T, Sakamoto W, Yamada M, Hirano S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1760
- [9] Zhang S T, Zhang X J, Cheng H W, Chen Y F, Liu Z G, Ming N B, Hu X B, Wang J Y 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4378
- [10] Kan D, Anbusathaiah V, Takeuchi I 2011 *Adv. Mater.* **23** 1765
- [11] Lee Y H, Wu J M, Lai C H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 042903
- [12] Freeman C L, Dawson J A, Harding J H, Ben L B, Sinclair D C 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 491
- [13] Tsang M K, Bai G X, Hao J H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 1585
- [14] Zhang Y, Hao J H 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 184112

- [15] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
- [16] Makovec D, Ule N, Drogenik M 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 1273
- [17] de Camargo A S S, Botero E R, Andreeta E R M, Garcia D, Eiras J A, Nunes L A O 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 241112
- [18] Zheng J J, Lu Y L, Chen X S, Cronin-Golomb M, Zhao J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3470
- [19] Block B A, Wessels B W 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 25
- [20] Wang X S, Xu C N, Yamada H, Nishikubo K, Zheng X G 2005 *Adv. Mater.* **17** 1254
- [21] Zhang P Z, Shen M R, Fang L, Zheng F G, Wu X L, Shen J C, Chen H T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 222908
- [22] Peng D, Wang X S, Xu C N, Yao X, Lin J, Sun T 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 104111
- [23] Peng D, Wang X S, Xu C N, Yao X, Lin J, Sun T 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 184
- [24] Ruan, K B, Chen X M, Liang T, Wu G H, Bao D H 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 074101
- [25] Gao F, Ding G J, Zhou H, Wu G H, Qin N, Bao D H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 043106
- [26] Ruan K B, Chen X M, Liang T, Bao D H 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 086104
- [27] Du X R, Huang W H, Thatikonda S K, Qin N, Bao D H 2019 *J. Mater. Sci.- Mater. Electron.* **30** 13158
- [28] Pradhan A K, Zhang K, Mohanty S, Dadson J, Hunter D, Loutts G B, Roy U N, Cui Y, Burger A, Wilkerson A L 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 023513
- [29] Driesen K, Tikhomirov V K, Gorlier-Wairand C 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 024312
- [30] Gao F, Wu G H, Zhou H, Bao D H 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 126104
- [31] Ding G J, Gao F, Wu G H, Bao D H 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 123101
- [32] Gao F, Ding G J, Zhou H, Wu G H, Qin N, Bao D H 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** G128
- [33] Zhou H, Wu G H, Qin N, Bao D H 2012 *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 483
- [34] Huang W H, He S, Hao A Z, Qin N, Ismail M, Wu J, Bao D H 2018 *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** 2328
- [35] Wu X P, Liu J Y, Lin L M, Zheng W F, Qu Y, Lai F C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 207802 (in Chinese) [吴晓萍, 刘金养, 林丽梅, 郑卫峰, 瞿燕, 赖发春 2015 物理学报 **64** 207802]
- [36] Chong M K, Abiyasa A P, Pita K, Yu S F 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 151105
- [37] Chong M K, Vu Q V, Pita K 2010 *Electrochem. Solid-State Lett.* **13** J50
- [38] Voora V M, Hofmann T, Brandt M, Lorenz M, Ashkenov N, Grundmann M, Schubert M 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 082902
- [39] Wu J, Wang J 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 034102
- [40] Zhou H, Chen X M, Wu G H, Gao F, Qin N, Bao D H 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 1790
- [41] Zhou X Y, Wu G H, Zhou H, Qin N, Bao D H 2013 *Ceram. Int.* **39** S507
- [42] Liu X, Zhou H, Wu G H, Bao D H 2011 *Appl. Phys. Express* **4** 032103
- [43] Su L, Qin N, Xie W, Fu J H, Bao D H 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 034101
- [44] Su L, Qin N, Sa T L, Bao D H 2013 *Opt. Express* **21** 29425

SPECIAL TOPIC—Dielectric materials and physics

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films*

Bao Ding-Hua[†]*(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Materials Science and**Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)**(Received 17 May 2020; revised manuscript received 5 June 2020)*

Abstract

Rare earth doping is an important method to improve the properties of optoelectronic functional materials. Combining rare earth doping ferroelectric materials and rare earth photoluminescence can create new functional properties of ferroelectric materials. For example, choosing and using an appropriate rare earth element to be doped into a bismuth titanate ferroelectric material, the bismuth titanate will exhibit good photoluminescent properties as well as ferroelectric properties. Recently, photoluminescence properties originating from rare earth ions in oxide ferroelectric materials have attracted much attention for possible integrated photoluminescent ferroelectric device applications. In this paper, we briefly review the research status and progress of photoluminescence in rare earth photoluminescent ferroelectric materials, and we place the emphasis on our own research work in photoluminescent ferroelectric thin films such as $(\text{Bi},\text{Eu})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $(\text{Bi},\text{Er})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, and codoped bismuth titanate thin films, and nanocomposite $(\text{Bi},\text{Eu})_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ferroelectric thin films. Our results show that the rare earth doped bismuth titanate ferroelectric thin films exhibit good photoluminescent and ferroelectric properties due to unique compositions and layered perovskite structure, that the Eu^{3+} fluorescent structure probe can provide a new path for further studying the relationship between structure and property of Eu-doped ferroelectric thin films, that the rare earth photoluminescence can be used to examine the existence of morphotropic phase boundary in certain ferroelectric thin films such as Pr-doped $x(\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3-(1-x)(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ thin films, and nanocomposite materials of ZnO nanomaterials, and that Au nanoparticles, Ag nanoparticles with Eu-doped bismuth titanate exhibit obviously enhanced photoluminescent properties.

Keywords: ferroelectric thin films, rare earth doping, photoluminescence

PACS: 77.55.fp, 68.55.Ln, 78.55.-m

DOI: 10.7498/aps.69.20200738

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51172289, 50872156) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 10251027501000007).

[†] Corresponding author. E-mail: stsbdh@mail.sysu.edu.cn