

电化学沉积法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 薄膜的发光特性研究

曾红春, 杨静静, 张晨纯, 张 雪, 石瑞瑞

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 采用电化学沉积法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜, 通过调节 Eu^{3+} 离子掺杂浓度来探究具有最佳发光效果的薄膜, 利用 XRD、SEM、PL 光谱和 EDS 测试分析该种材料的物相构成及表面形貌。结果显示: 电化学沉积法制备的薄膜结晶效果好, 具有立方晶体结构, 掺杂离子 Eu^{3+} 离子均匀地分布在薄膜中; 制备出的荧光薄膜有良好的发光强度, 当 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的体积比为 10:1 时发光强度最大, 但当 Eu^{3+} 离子掺杂浓度过大时, 会出现荧光淬灭现象, 电化学沉积法可以制备出具有良好发光性能的荧光薄膜。

关键词: $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 薄膜; 稀土掺杂; 电化学沉积; 发光特性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

0 引 言

信息技术的快速发展使得高精度电子系列产品的应用得到迅速普及, 电子显示器件, 尤其是各种平板显示器件(FPD)具有薄型、轻质、低电压驱动、低功耗等许多优点, 相比于传统显示器, 该类器件还有适用于数字技术的特点, 使其具有很好的应用前景^[1]。在过去, 显示器中用到的发光材料主要是荧光粉, 例如阴极射线管^[2-6]。但荧光粉是颗粒状的, 对衬底的黏附力也较差, 热稳定性和均匀性等也不好, 且在衬底上容易发生团聚。而荧光薄膜与其相反, 该材料有较好的热稳定性、均匀性, 以及对衬底有良好的黏附力, 现在受到越来越多的重视。相比于粉料制作的荧光屏, 荧光薄膜制作的荧光屏具有优良的导热性、高对比度及高分辨率、良好的均匀性、相对较低的释气速率、耐高温及大电流等优点^[7]。目前用于制备荧光薄膜的方法有许多, 如溅射法^[8]、化学汽相沉积法^[9]、溶胶-凝胶法^[10]、脉冲激光沉积法^[11]、喷雾热解法^[12]、蒸镀法^[13]与电子束蒸发法^[14]等。但用电化学沉积方法来制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜的相关报道很少, 根据已有的报道, 用此法制备出的荧光薄膜的性能尚不佳。但与上述其他制膜方

法相比, 电化学沉积法有很多优点, 如所需设备投资少, 制备工艺简单, 操作方便, 工作环境安全, 可灵活变换生产方式, 比较适合于工业化生产等。本文采用电化学沉积方法制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜, 并探讨 Eu^{3+} 掺杂浓度对荧光薄膜的荧光特性的影响, 以期获得具有良好荧光性能的薄膜。

1 实验部分

1.1 实验药品

99.9%的六水合硝酸钆($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 山东省鱼台县清达精细化工厂); 99.9%的六水合硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 山东鱼台清达精细化工厂); 去离子水。

1.2 实验仪器

三电极电化学沉积池, 电化学工作站(CHI600C, 上海辰华仪器公司), X射线衍射仪(XRD, X'TRA 型, Thermo ARI 公司), 荧光分光光度计(PL, HITACHI-4600 型), 扫描电镜(SEM, S-4800, 日本日立公司), 电子能谱仪(EDS, INCA Energy 200 型, Oxford 公司)。

1.3 样品制备

用纯度为 99.9%的六水合硝酸钆和六水合硝

酸铈分别溶于去离子水中,制备浓度为 0.1 mol/L 的硝酸铈和硝酸铈溶液,然后将硝酸铈与硝酸铈溶液按照以下 9 种比例混合均匀作为沉积溶液,其混合比分别为:20 : 1;18 : 1;15 : 1;12 : 1;10 : 1;7 : 1;5 : 1;3 : 1;1 : 1。电化学沉积在三电极电化学沉积池中进行,三电极分别是工作电极、对电极和参比电极。工作电极是氧化铟锡单面导电玻璃,对电极是铂电极,参比电极是银/氯化银/饱和氯化钾溶液;整个实验在温度为 60℃ 的水浴锅中反应 60 min;电化学工作站控制沉积电位为 -1.2 V。沉积结束后用去离子水冲洗沉积层,烘干后在空气中 600℃ 热处理 2 h。

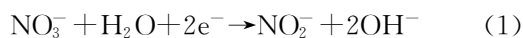
1.4 样品的表征

XRD 测试在 X'TRA 型 X 射线衍射仪上进行,采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)作为 X 光源,管电压 40 kV,管电流 35 mA,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10 \sim 80^\circ$,用扫描电镜(SEM)表征荧光薄膜的形貌,并采用 Oxford 公司的 INCA Energy 200 型能谱仪对样品的元素成分进行分析,其工作电压为 20 kV。光致发光光谱测试在荧光分光光度计(PL)上进行,其光电倍增管电压为 450 V。为保证试验结果的可比性,本文样品的测试条件都相同。

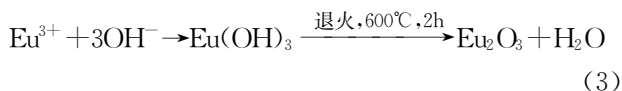
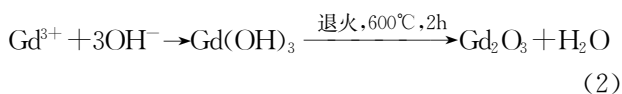
2 结果和分析

2.1 荧光薄膜生成原理

$\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜的制备要经过两个过程:首先荧光薄膜沉积在工作电极上,具体的反应机理为:当工作电极上有足够的负电压时,在工作电极附近的硝酸根离子被还原,反应式为:



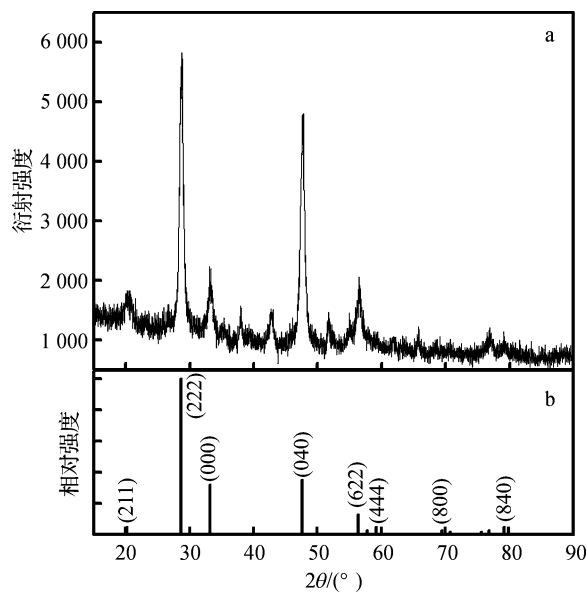
反应式(1)导致工作电极附近的 OH^- 增加,使得 Gd^{3+} 和 Eu^{3+} 与 OH^- 在工作电极表面结合产生一层氢氧化物薄膜;经过电沉积过程后,得到稀土掺杂氢氧化物薄膜,之后对薄膜进行烘干处理。氢氧化物薄膜在 600℃ 的空气中热处理 2 h,氢氧化物就转变成氧化物。



2.2 样品的物相分析

硝酸铈与硝酸铈溶液的体积比为 10 : 1,制备得到 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜,经 X 射线衍射测试获

得该荧光薄膜晶体结构的图谱,即图 1 的上半部分,而图 1 的下半部分是 Gd_2O_3 的标准衍射图谱。上半部分的衍射峰是依据 X 射线衍射标准卡片(JCPDS No. 43-1036)标注的,比较此样品的衍射图谱和 Gd_2O_3 的衍射图谱可知它们是相匹配的,说明该样品是由具有立方晶体结构的 Gd_2O_3 晶体组成,从而具有良好的发光性能。



a. 薄膜的图谱, b. Gd_2O_3 的图谱

图1 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜晶体结构的 XRD 图谱

2.3 样品的形貌分析

为了检验薄膜表面形貌及其中晶粒粒度,对样品进行了 SEM 测试。实验中选取硝酸铈与硝酸铈溶液的体积比为 10 : 1,制备荧光薄膜并进行形貌测试,结果如图 2、图 3 所示。两图是在不同放大倍数下典型样品表面形貌的 SEM 图。从图 2、图 3 可以看出,荧光薄膜呈密集的交叉针状结构。

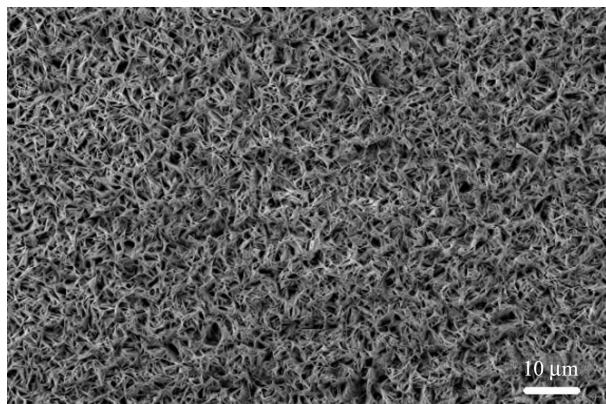
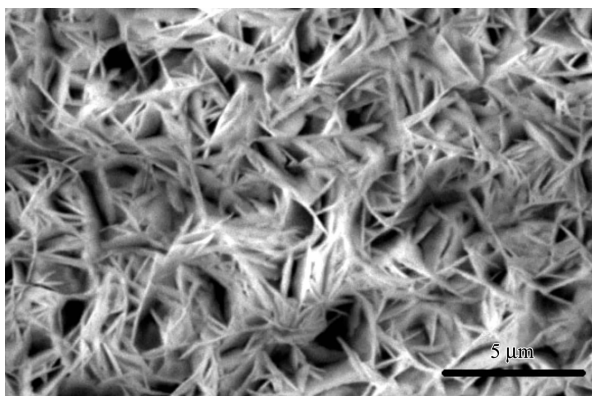
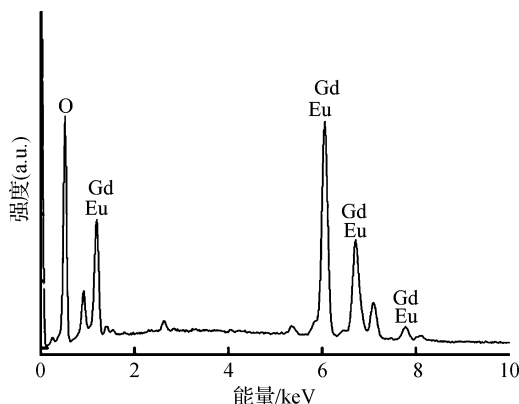
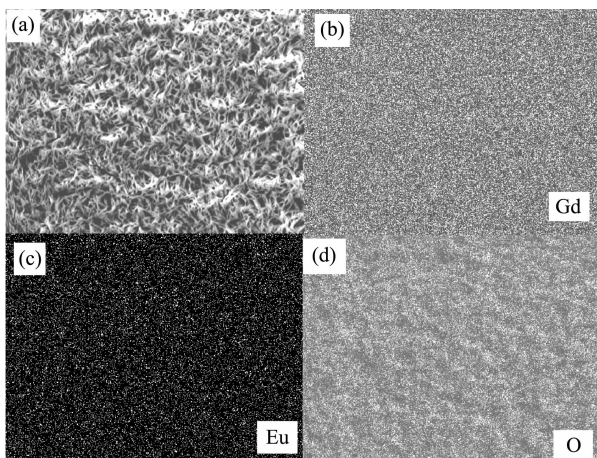


图2 低倍镜下 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜 SEM 图

图3 高倍镜下 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜 SEM 图

2.4 样品的元素分析

为探究荧光薄膜的元素组成及分布,对样品进行了EDS测试。选取硝酸钆与硝酸铕溶液的体积比为7:1,制备 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜,并对薄膜样品进行EDS测试,图4是对应的 Mapping 图。图4显示薄膜主要由 Gd、Eu、O 3 种元素组成,这 3 种元素均匀地分布在整個薄膜上。图5是 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜的EDS图,其中图5(a)为 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄

图4 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜组成元素的 Mapping 图

(a) 薄膜形貌图; (b) 元素 Gd 在薄膜中的分布图; (c) 元素 Eu 的分布图; (d) 元素 O 的分布图

图5 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜的 EDS 图

膜的形貌图,图5(b)、(c)、(d)分别是 Gd、Eu、O 3 种元素在薄膜中的分布图。

2.5 荧光薄膜的发光特性

为探究 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜的发光性能,对薄膜样品进行了 PL 测试。选取硝酸钆与硝酸铕溶液的体积比为 10:1,制备荧光薄膜并进行发光强度测试(因本文主要研究的是稀土离子荧光薄膜的荧光特性,所以没有给出相应的激发谱),结果如图6所示。 Gd^{3+} 在紫外光的激发下只有晶格热振动,并不会产生荧光,所以图6中荧光特征峰对应的为 Eu^{3+} 离子的特征峰。由图6可知,样品的发射波由1个发射主峰和3个次峰组成。这4个峰对应的发射波长从左到右依次为:589、595、614、634 nm,其中主峰对应的波长为 614 nm,这些发射峰是 Eu^{3+} 典型的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_j (j=0,1,2,3)$ 的跃迁发射^[15]引起的。根据 Eu^{3+} 发生跃迁的一般规律,当 Eu^{3+} 处于严格反演中心的晶格位时,将产生 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的磁偶极跃迁,并发射橙光(595 nm);而当 Eu^{3+} 处在偏离反演中心的晶格位时,则产生 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的电偶极跃迁,此时能产生高效的、颜色纯正的红光发射(614 nm),是典型的 Eu^{3+} 的 4f 能级对应的跃迁发射。并且样品的发射波中出现了主峰,峰较高较窄,此特征发射是本实验所期望获得的,从薄膜的发光强度看,此样品具有良好的发光性能。

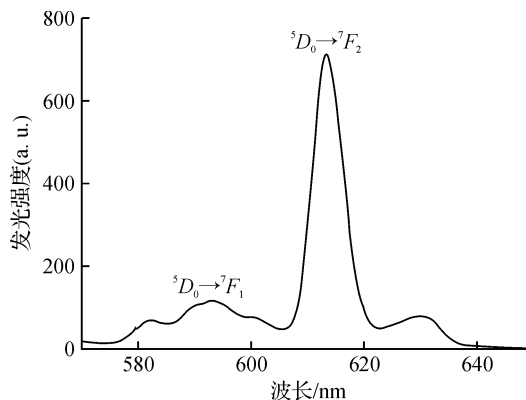


图6 样品的发射光谱图

2.6 荧光薄膜的发光特性

由前面的讨论可知: $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜发射主峰对应的跃迁均为 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$,对应的发射波长为 614 nm。为了在此跃迁处能获得纯正的红光发射,并探究具有最强红光发射的荧光薄膜,现将各掺杂浓度下对应 614 nm 处的红光发射强度汇总对比,得到图7所示的结果。从图7可以看到,在 Eu^{3+} 不同掺杂浓度下,荧光薄膜呈现不同的发光强度。随着硝酸钆与硝酸铕的体积比的减小,即随着

Eu^{3+} 浓度的不断增大, 荧光薄膜的发光强度呈现先逐渐增加, 后又逐渐降低的规律, 当两者的体积比减小到 10 : 1 时, 出现最高的发光强度。产生上述现象的原因是: Eu^{3+} 离子半径比 Gd^{3+} 大, Eu^{3+} 的掺入导致基质点阵发生改变, 影响材料中发光中心的数目。 Eu^{3+} 加入量较少时, 构成的发光中心数量少, 使材料的发光强度低, 如在两者体积比为 20 : 1 时, 发光强度较弱; 随着掺杂离子 Eu^{3+} 含量的不断增加, 越来越多的 Eu^{3+} 进入到 Gd_2O_3 的晶格中, 发光中心数量越来越多, 当两者的体积比为 10 : 1 时, 发光中心数量达到最多, 此时开始出现荧光淬灭。当 Eu^{3+} 含量继续增加, 荧光淬灭的程度逐渐增大, 若掺杂 Eu^{3+} 浓度过大, 如在两者体积比为 1 : 1 时, 发光中心基本不存在, 此时荧光薄膜不发光。因此, Eu^{3+} 掺杂浓度对 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜的发光强度有很大的影响, 当 Eu^{3+} 的浓度适宜时才利于材料发光性能的提高。实验中发现, 当硝酸钆与硝酸铕的体积比为 10 : 1 时, 荧光薄膜的发光性能最好。

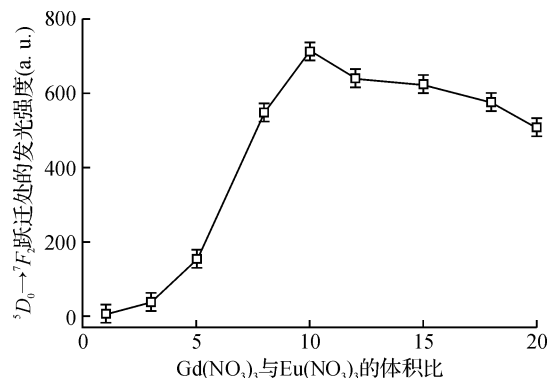


图7 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 与 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的体积比对光强的影响

3 结 论

a) 实验制得的 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 荧光薄膜具有良好的结晶性, 呈立方晶体结构;

b) 荧光薄膜呈密集的交叉针状结构, 主要由 Gd、Eu、O 3 种元素组成, 这 3 种元素均匀地分布在薄膜上;

c) 该薄膜在给定的实验条件下, 能发射出高强度的纯正的红光;

d) 在 Eu^{3+} 不同掺杂浓度下, 荧光薄膜呈现不同的发光强度, 随着 Eu^{3+} 掺杂浓度的增大, 薄膜的发光强度呈现先增大后减小的规律, 当反应物硝酸钆与硝酸铕溶液的体积比为 10 : 1 时, 制得的薄膜材料有最大发光强度, 此时发生 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 特征跃迁。

参考文献:

- [1] Hiwo J G, Park S H, Jang J E. Synthesis and modification of red oxide phosphors for low voltage excitation[J]. Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures, 2000, 18: 1101-1105.
- [2] Schmechel R, Kennedy M, Seggern H V, et al. Luminescence properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ in different host materials[J]. J Appl Phys, 2001, 89(3): 1679-1686.
- [3] Wakefield G, Holland E, Dobson P J. Luminescence properties of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ [J]. Adv Mater, 2001, 13(20): 1557-1560.
- [4] Bartk A P O, Peyser L A, Dickson R M, et al. Observation of dipolar emission patterns from isolated $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ doped nanocrystals new evidence for single ion luminescence [J]. Chem Phys Lett, 2002, 358(6): 459-465.
- [5] Scholl M S, Trimmer J R, Luminescence of YAG: Tm, Tb[J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(3): 643-648.
- [6] Sivakumar V, Varadaraju U V. Intense red-emitting phosphors for white light emitting diodes[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(10): H168-H171.
- [7] 李德杰. 大屏幕场助热电子发射平板显示[J]. 真空电子技术, 2002(6): 1-5.
- [8] Lin J, Saenger D U, Mennig M, et al. Sol-gel deposition and characterization of Mn^{2+} -doped silicate phosphor films [J]. Thin Solid Films, 2000, 360(1/2): 39-45.
- [9] Hirata G A, Mckittrick J. Physical properties of $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ luminescent films grown by MOCVD and laser ablation[J]. Appl Surf, 1997, 113/114: 509-514.
- [10] Cho K G, Kumar D. Luminescence behavior of pulsed deposited $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ thin film phosphors on sapphire substrates[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(21): 3058-3060.
- [11] Esparza A, Garcia M, Falcony C. Structural and photoluminescent characteristics of yttrium-aluminum oxide films doped with Tb, Eu or Ce[J]. Thin Solid Films, 1998, 325: 14-18.
- [12] 刘行仁. 显示器用的荧光粉的进展[J]. 液晶与显示, 1996(3): 61-64.
- [13] 符连社, 张洪杰, 邵 华. 溶胶—凝胶法稀土光学材料研究进展[J]. 稀土, 1998, 19(2): 49, 53.
- [14] Tang W, Cameron D C. Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing[J]. Thin Solid Films, 1996, 280: 221-226.
- [15] Qi Z, Shi C, Zhang W. Local structure and luminescence of nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81(8): 2857-2859.

(下转第 350 页)

Finite Element Simulation of Metal Surface Shot Blasting

ZHANG Zheng, ZHOU Xun, LI Hong-tao, DIAO Hao-feng, CHEN Da-wei

(Zhejiang Key Laboratory of Reliable Technology Research of Mechanical and Electrical Products,
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To obtain the distribution of residual stress field of metal surface after shot blasting, this paper establishes a pill-target model of shot blasting process simulation based on finite element platform and discusses and simulates the setting of boundary conditions and contact conditions and parameters to be controlled preferentially in calculation. The result shows that this model can effectively simulate the process of shot blasting and its result is consistent with the traditional theoretical method, but it has richer data. Both results show that the increase of impact velocity and pill size and the selection of pill material with a higher density can effectively improve the effect of shot blasting.

Key words: shot blasting; residual stress field; finite element method; metal surface treatment

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 311 页)

Study on Characteristics of Luminescence of $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ Thin Film Prepared with Electrochemical Deposition Method

ZENG Hong-chun, YANG Jing-jing, ZHANG Chen-chun, ZHANG Xue, SHI Rui-rui

(Materials Engineering Center, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This study prepares $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ fluorescent thin film with electrochemical deposition method; explores thin film with the optimal luminescence effect by adjusting the doping concentration of Eu^{3+} ion; and analyzes the phase composition and surface topography of this material with XRD, SEM, PL spectrum and EDS test. The result shows that thin film prepared with electrochemical deposition method has a good effect and cubic crystal structure and doping ion Eu^{3+} is uniformly distributed in the thin film; fluorescent thin film prepared has a good luminescent intensity. When the volume ratio of $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is 10 : 1, the luminescent intensity is maximum; however, when the doping concentration of Eu^{3+} ion is too high, fluorescence quenching occurs. Fluorescent thin film with a good characteristic of luminescence can be prepared with electrochemical deposition method.

Key words: $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ thin film; rare earth doping; electrochemical deposition; characteristics of luminescence

(责任编辑: 张祖尧)