

电化学沉积法制备稀土掺杂氧化钇荧光薄膜的发光性能

史凌云, 廖 娜, 贾 红, 王耐艳, 金达莱, 席珍强, 王龙成

(浙江理工大学材料工程中心, 杭州 310018)

摘 要: 通过改变氧化钇薄膜中掺杂稀土元素的种类,来控制发光薄膜的荧光发射波长。利用电化学沉积法制备稀土掺杂氧化钇荧光薄膜。电化学沉积法制备的薄膜结晶效果好,掺杂离子分布较均匀,且不需要高温高压或者真空条件,成本很低。所制备的 $Y_2O_3:Ln$ 荧光发光薄膜经 XRD 分析具有立方晶体结构;不同稀土掺杂的氧化钇呈现出不同的表面形貌;掺杂的 Ln 离子均匀地分布在薄膜中,经测试所有的 $Y_2O_3:Ln$ 荧光发光薄膜都显示出较强的发射强度,且发光波长随着掺杂离子的不同而不同; $Y_2O_3:Er^{3+}$ 发绿光, $Y_2O_3:Ce^{3+}$ 发黄绿光, $Y_2O_3:Sm^{3+}$ 发蓝光, $Y_2O_3:Pr^{3+}$ 发橙光。因此,电化学沉积法可用于制备具有不同发光波长的氧化钇荧光薄膜。

关键词: Y_2O_3 ; 稀土掺杂; 荧光发光薄膜; 电化学沉积

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

0 引 言

随着显示器设备中平板显示器和场发射显示器的发展,荧光薄膜的性质与制备方法吸引了越来越多人的目光。在过去,显示器中用到的发光材料主要是荧光粉,比如阴极射线管和荧光灯^[1-5]。但是,由于荧光粉是颗粒状的,在衬底上容易发生团聚,而且对衬底的黏附力也较差,热稳定性和均匀性等性能不好。而荧光薄膜由于其自身较好的热稳定性、均匀性,以及对衬底良好的黏附力,最近受到越来越多的重视。

常见的荧光薄膜制备方法有化学气相沉积(CVD)^[6],射频溅射^[7-9],脉冲激光沉积(PLD)^[10-11],溶胶凝胶法及喷雾热分解^[12-14]。到现在为止,有关用电化学沉积方法制备 $Y_2O_3:Ln(Er^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Pr^{3+})$ 荧光薄膜的报道很少。与化学气相沉积、溅射和脉冲激光沉积法相比,电化学沉积不需要昂贵的真空设备,而且用电化学沉积得到的荧光薄膜成分也比较均匀。本文将低成本的电化学沉积方法用来制备 $Y_2O_3:Ln(Er^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Pr^{3+})$ 荧光薄膜,并探讨荧光薄膜的荧光发光特性,以及随着掺杂元素的不同发出的不同颜色。

1 实验部分

1.1 实验药品

99.9%的六水合硝酸钇($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,分析纯,山东省鱼台县清达精细化工厂);六水合硝酸 Ln($Er^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Pr^{3+}$)($Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$,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(CHI 600C,上海辰华仪器公司),X 射线衍射仪(XRD,X'TRA 型,Thermo ARL 公司),扫描电镜(SEM,JSM-5600LV),荧光分光光度计(PL,HITACHIF-4600 型)。

1.3 样品制备

用纯度为 99.9%的六水合硝酸钇和六水合硝酸 Ln($Er^{3+}, Ce^{3+}, Sm^{3+}, Pr^{3+}$)分别溶于去离子水中,制备

浓度为 0.1 mol/L 的硝酸钇和硝酸 Ln(Er³⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺) 溶液, 然后以体积比为 10 : 1 的比例混合均匀作为沉积溶液。电化学沉积是在三电极电化学沉积池中进行的, 三电极分别是工作电极、对电极和参比电极。工作电极是氧化锡铜单面导电玻璃, 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 30 min; 电化学工作站控制沉积电压为 -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 测试是在 X'TRA 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu K_α (λ=0.154 178 nm) 作为 X 光源; 用扫描电镜 (SEM) 表征氧化亚铜薄膜的形貌和成分 (EDS), 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 300 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 样品的物相分析

Y₂O₃:Ln(Er³⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺) 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, 然后在 600℃ 的空气中热处理 2 h。具体的反应机理如下: 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, 反应过程为



反应式 (1) 导致工作电极附近的 OH⁻ 增加, 接着 Y³⁺ 和 Ln³⁺ 与 OH⁻ 在工作电极表面结合产生一层氢氧化物薄膜; 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。反应如下

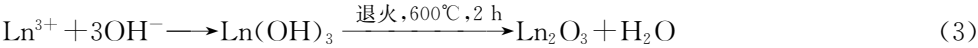
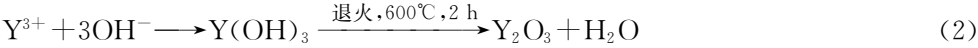


图 1 是 Y₂O₃:Er³⁺ 荧光薄膜晶体结构的 XRD 图谱。从图 1 可以知道, 经过电化学沉积得到的 Y₂O₃:Er³⁺ 荧光薄膜的衍射图谱和 Y₂O₃ 的衍射图谱相匹配 (JCPDS card No. 43-1036)。说明沉积的薄膜样品由立方晶体结构的 Y₂O₃ 组成。其他掺杂离子 Ln(Ce³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺) 也显示相似的衍射图谱, 本文不再赘述。

2.2 样品的形貌分析

图 2 中 4 个图分别是 Y₂O₃:Er³⁺、Y₂O₃:Ce³⁺、Y₂O₃:Sm³⁺、Y₂O₃:Pr³⁺ 荧光薄膜典型的表面形貌的 SEM 图。图中右上方的图片是部分薄膜的放大形貌。从图 2 可以观察到不同的掺杂离子有不同的表面形貌。尽管所有样品的主体材料都是 Y₂O₃, 但是不同的掺杂离子 Ln(Er³⁺, Ce³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺) 就会导致不同的表面形貌。

2.3 样品的元素分析

图 3 是 Y₂O₃:Er³⁺ 荧光薄膜的 EDS 图片。图 3 显示薄膜中 O, Y, Er 三种元素均匀分布在薄膜上。掺杂其他元素的 Y₂O₃:Ln (Ce³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺) 荧光薄膜也显示相似的 EDS 图谱, 在此没有一一列举。

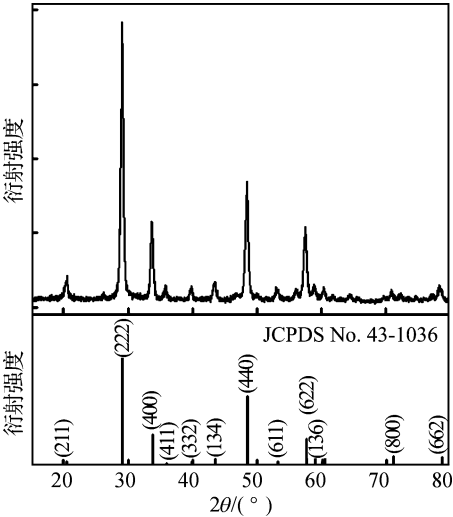
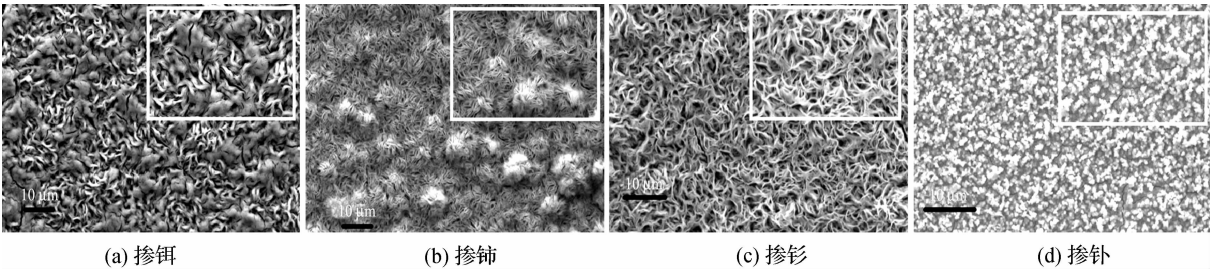


图 1 Y₂O₃:Er³⁺ 荧光薄膜的 XRD 图谱



(a) 掺钇 (b) 掺铈 (c) 掺钐 (d) 掺钕

图 2 Y₂O₃:Er³⁺、Y₂O₃:Ce³⁺、Y₂O₃:Sm³⁺、Y₂O₃:Pr³⁺ 荧光薄膜的 SEM 图谱

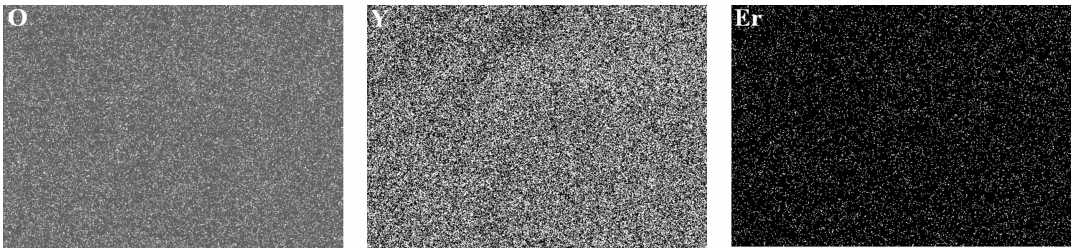


图 3 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 荧光薄膜的 EDS 图片

2.4 样品的荧光性能测试

图 4 是 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) 荧光薄膜的荧光发射光谱(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)。显然,掺杂不同 Ln 元素的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) 荧光薄膜有着不同的荧光特性。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Pr}^{3+}$ 荧光薄膜的最强发射峰分别在波长为 558、518、480 nm 和 608 nm 处。稀土的发光是由于稀土离子的 4f 电子在不同能级之间跃迁产生的,所有的荧光薄膜都有很强的发射强度。为了获得更好的发光性能和更高的发射强度,相关工作尚在进行中。

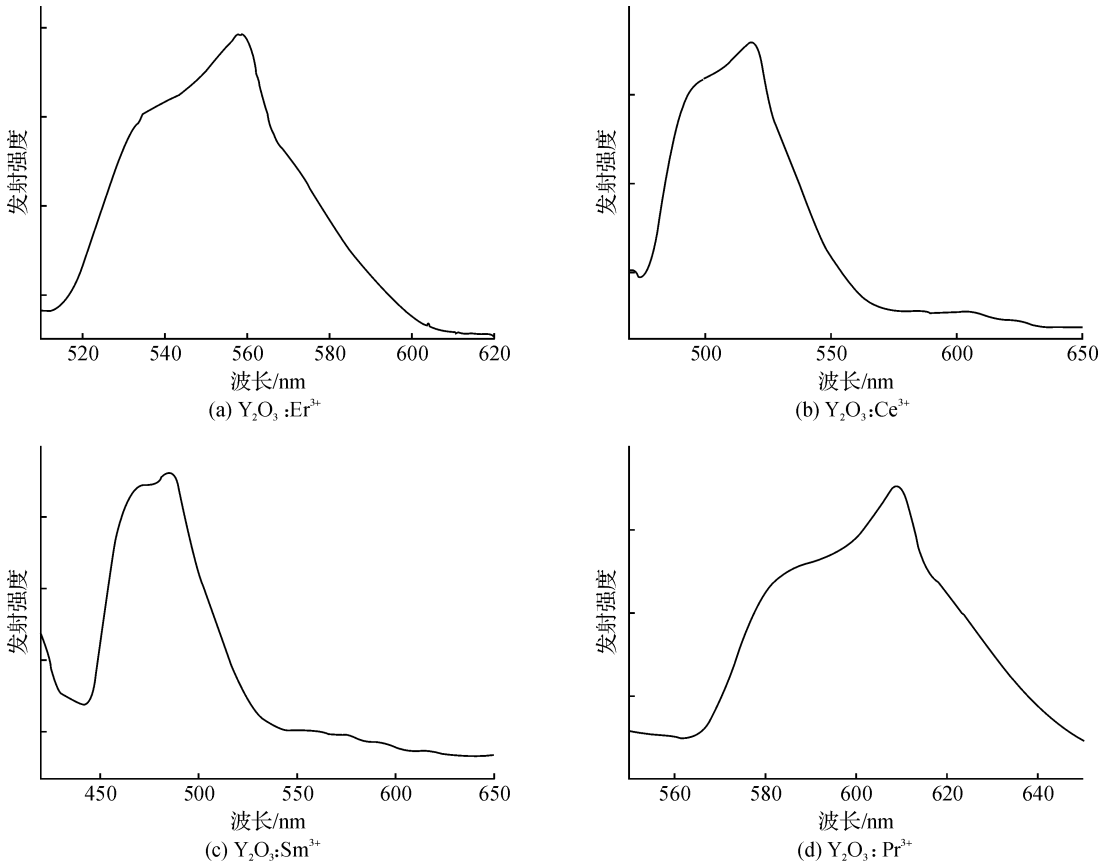


图 4 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ 荧光薄膜的 PL 谱

3 结 论

本文采用的电化学沉积方法被证明是一种可行性的制备 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) 荧光薄膜的方法。XRD 结果显示,用电化学沉积法制得的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) 荧光薄膜拥有立方晶体结构,并有良好的结晶性; Ln ($\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) 离子均匀地分布在无裂痕的薄膜中,表面形貌随着掺杂离子的不同而不同;随着掺杂离子的不同,所有的 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ln}$ ($\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) 荧光薄膜发光波长不同,但都具有良好的荧光发光性能。

参考文献:

- [1] Schmechel R, Kennedy M, Seggern H V, et al. Luminescence properties of nanocrystalline Y_2O_3 : Eu^{3+} in different host materials[J]. J Appl Phys, 2001, 89(3): 1679-1686.
- [2] Wakefield G, Holland E, Dobson P J. Luminescence properties of nanocrystalline Y_2O_3 : Eu^{3+} [J]. Adv Mater, 2001, 13(20): 1557-1560.
- [3] Bartk A P O, Peyser L A, Dickson R M, et al. Observation of dipolar emission patterns from isolated Eu^{3+} : Y_2O_3 doped nanocrystals: new evidence for single ion luminescence[J]. Chem Phys Lett, 2002, 358(6): 459-465.
- [4] Scholl M S, Trimmer J R. Luminescence of YAG: Tm, Tb[J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(3): 643-648.
- [5] Sivakumar V, Varadaraju U V. Intense red-emitting phosphors for white light emitting diodes[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(10): H168-H171.
- [6] Hirata G A, McKittrick J, Avalos-Borja M, et al. Physical properties of Y_2O_3 : Eu luminescent films grown by MOCVD and laser ablation[J]. Appl Surf Sci, 1997(113): 509-514.
- [7] Hirata G A, Lopez O A, Shea L E, et al. Pulsed laser deposition of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Tb photoluminescent thin films[J]. J Vac Sci Technol A, 1996, 14(3): 1694-1696.
- [8] Mikami A, Terada K, Yoshida M, et al. Chemical vapor deposition of ZnS: Tb electroluminescent films in a bypass-HCl flow system[J]. J Cryst Growth, 1992, 117(1): 991-996.
- [9] Hirabayash K I, Kozawaguchi H, Tsujiyama B. F/Tb ratio dependence of the photoluminescent and electroluminescent characteristics in MOCVD-prepared ZnS: TbF_x green-emitting electroluminescent devices[J]. Jpn J Appl Phys, 1988, 27: 587-591.
- [10] Kong W, Fogarty J, Solanki R. Atomic layer epitaxy of ZnS: Tb thin film electroluminescent devices[J]. Appl Phys Lett, 1994, 65(6): 670-672.
- [11] Karpińska K, Godlewski M, Leskelä M, et al. Optical properties of CaS: Tb grown by atomic layer epitaxy[J]. J Alloys Compd, 1995, 225(1): 544-546.
- [12] Hsu C T, Lin Y J, Su Y K, et al. Crystallinity of ZnS: Tb, F thin films and characteristics of green-color thin-film electroluminescent devices prepared by rf-magnetron sputtering[J]. J Appl Phys, 1992, 72(10): 4655-4659.
- [13] Jia P Y, Lin J, Yu M. Sol-gel deposition and luminescence properties of LiYF_4 : Tb^{3+} thin films[J]. J Lumin, 2007(122): 134-136.
- [14] Kanehisa O, Shiiki M, Suzuki T, et al. Effects of crystallinity on the luminescence of ZnS: Tb, P powder and film[J]. J Alloys Compd, 1995, 223(1): 154-159.

Study on the Photoluminescence Properties of Y_2O_3 : $\text{Ln}(\text{Ln}=\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+})$ Thin Film

Phosphors Prepared by Electro-Deposition Method

SHI Ling-yun, LIAO Na, JIA Hong, WANG Nai-yan, JIN Da-lai, XI Zhen-qiang, WANG Long-cheng

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

Abstract: By controlling the doping rare-earth (RE) elements in the Y_2O_3 thin film, the emission wavelength of fluorescence can be controlled. The Y_2O_3 : $\text{Ln}(\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+})$ thin film phosphors(TFP) are synthesized by electro-deposition method. The prepared Y_2O_3 : $\text{Ln}(\text{TFP})$ have cubic crystal structure as indicated by XRD; Y_2O_3 TFPs doped with different rare-earth(RE) elements present different surface morphologies. The doped Ln ions($\text{Er}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$) are uniformly distributed in the thin film phosphors. All the Y_2O_3 : Ln TFPs show strong emission intensity and the photoluminescence color shifts with the doping element: Y_2O_3 : Er^{3+} -green, Y_2O_3 : Ce^{3+} -yellow green, Y_2O_3 : Sm^{3+} -blue, Y_2O_3 : Pr^{3+} -orange. Therefore, electro-deposition method can be used to prepare Y_2O_3 thin film phosphors with different emission wavelengths.

Key words: Y_2O_3 ; doping rare-earth; thin film phosphor; electro-deposition

(责任编辑: 张祖尧)