第7卷 第3期 2013年9月

文章编号:1673-9981(2013)03-0188-05

射频磁控溅射制备铝酸锶长余辉发光薄膜*

谢 伟,梁 枫,邹长伟,唐美蝶,邵乐喜

湛江师范学院物理科学与技术学院,广东湛江 524048

摘 要:采用射频磁控溅射法在Si(100)衬底上制备稀土掺杂铝酸锶薄膜,在900℃和1100℃下、弱还 原气氛中退火,分别得到SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺和Sr₄Al₄O₂₅: Eu²⁺,Dy³⁺长余辉发光薄膜.结果表明: SrAl₂O₄结构是形成Sr₄Al₄O₂₅相结构的中间相;在360 nm 激发光激发下,SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺薄膜 发光峰位于517 nm 处左右,发光强度相对略高于Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺,Dy³⁺薄膜,且后者发光峰位于490 nm 处左右;Sr₄Al₄O₂₅: Eu²⁺,Dy³⁺薄膜的余辉性能优于SrAl₂O₄: Eu²⁺,Dy³⁺薄膜.

关键词:磁控溅射;铝酸锶;长余辉;薄膜

中图分类号:0482.3 文献标识码:A

长余辉发光材料是一种可以吸收太阳光并对外 发光的新能源材料,由于其有吸光蓄光的特点,一直 以来受到广泛关注[1-3].早期的长余辉发光材料主要 为硫化物体系,由于其化学稳定性较差,且对环境造 成污染,因此应用受到限制.近年来,稀土掺杂铝酸 盐和硅酸盐长余辉发光材料得到了广泛地研 究[4-10].由于铝酸盐体系的发光材料具有亮度较高、 余辉时间较长等特点,因此广泛地应用于暗处照明、 工艺品及外墙涂料等中.一般是将铝酸盐长余辉发 光粉体经球磨后与有机物浆料混合并涂抹成厚膜, 以实现自发光功能.但长余辉薄膜的应用相对较为 滞后,目前有报道[11],将长余辉薄膜应用于二维温 度传感器中,利用不同温度下余辉性能的差异来监 测温度的变化.长远来看,可以将长余辉薄膜应用于 微纳光电子器件、薄膜太阳电池、显示材料及器件、 生物工程等领域中.

本文采用射频磁控溅射,在Si(100)衬底上制备 稀土掺杂铝酸锶长余辉发光薄膜,研究了不同退火 温度下薄膜物相的变化,观察了薄膜的表面形貌,并 对不同物相结构的薄膜进行了光致发光和余辉性能 的研究.

1 实验部分

1.1 靶材和薄膜制备

采用高温固相法制备靶材.首先根据Sr₄Ah₄O₂₅: Eu_{0.01},Dy_{0.02}化学计量比例,准确称取 SrCO₃(分析 纯)、Al₂O₃(分析纯)、Eu₂O₃(纯度为 99.9%)及 Dy₂O₃(纯度为 99.9%)原料和少许助溶剂 H₃BO₃. 然后将上述原料放入球磨机中球磨 24 h,使各原料 均匀混合后装入刚玉坩埚内,在 1200 ℃下预烧 4 h 后随炉冷却,取出、粉碎,再次球磨 24 h,之后压成直 径为 60 cm、厚度为 3 mm 的圆片,在 1400 ℃高温下 置于弱还原气氛中(H₂ 和 N₂ 气体的体积分数分别 为 10% 和 90%)保温 4 h 后随炉冷却,取出即可得 到稀土掺杂铝酸锶长余辉靶材.

用国产 FJL560II 型超高真空多靶磁控溅射系 统,在 Si (100)衬底上制备长余辉薄膜,本底真空度 为 6×10⁻⁴ Pa,溅射气体为高纯 Ar 气 (纯度为 99.999%),工作气压为1.0 Pa,功率为200 W,溅射 时间为30 min,衬底温度为200 ℃.溅射完毕后,冷 却至室温,取出薄膜样品,再放入管式炉中,在不同

收稿日期:2013-02-06

^{*} 基金项目:湛江师范学院青年项目(QL1020);广东省大学生创新创业训练计划(1057912014)

作者简介:谢伟(1984-),男,安徽合肥人,实验师,硕士.

1.2 薄膜表征

用荷兰帕纳科公司生产的 X'pet pro MRD 型 X 射线衍射仪,对所得薄膜进行物相结构分析,Cu Kal 辐射(λ =0.15406 nm),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA.用 Philips 公司生产的 XL-30 型扫描电子显 微镜,观察薄膜表面的微观形貌.在 HITACHI F-7000 荧光光谱仪上对薄膜的光致发射光谱及余辉 光谱进行测试,氙灯作为激发光源.用 GSZF-2A 型 单光子计数系统,测试发光薄膜的余辉衰减特性,测 试前用紫外灯激发 5 min.

2 结果与讨论

2.1 薄膜的结构分析

图 1 为所制得样品的 X 射线衍射图谱.从图 1 可以看出:未经退火的薄膜几乎看不出明显的衍射 峰,说明此时薄膜为非晶态;经 900 ℃和 1100 ℃退 火后的薄膜,均呈现出明显的衍射峰,且衍射峰的位 置截然不同,经与 JCPDS 标准卡对比发现,经 900 ℃和 1100 ℃退火后,薄膜的物相分别是单斜结构的 SrAl₂O4 相和正交晶系的 Sr4 Ah4 O25 相,它们分别属 P21 空间群和 Pmma 空间群,这是由于 Sr4 Ah4 O25 成相温度较高,在低温时无法成相,而低温时的 SrAl₂O4 相是薄膜由非晶态形成 Sr4 Ah4 O25 相结构 的中间相,即先形成 SrAl₂O4 相后,晶格随温度升高 再发生变化,继而形成 Sr4 Ah4 O25 相.这与文献[9] 报道的结果较为类似.另外在图 1 中,没有发现 Eu²O₃,Dy²O₃及硼酸盐对应的衍射峰.表明,靶材 制备过程中掺入的微量 Eu²⁺,Dy³⁺及 H₃BO₃ 对所 得薄膜的晶体结构没有明显地影响.



图 1 薄膜退火前后的 XRD 图谱



2.2 薄膜的表面微观形貌

为比较不同温度退火后所制得薄膜的表面微观 形貌,拍摄了 900 ℃和 1100 ℃退火后薄膜表面的 SEM 照片(图 2).从图 2 可见,退火后的薄膜表面均 匀平整,晶粒尺寸较均匀,没有发现二者有明显差 异,这是由于薄膜退火的温差不是很大,对晶粒的生 长影响较小所致.



图 2 不同温度退火后薄膜的表面形貌照片 (a)900 ℃;(b)1100 ℃ Fig.2 Surface topography of films which annealed at different temperatures (a) 900 ℃;(b)1100 ℃

图 3 为 900 ℃和 1100 ℃退火后薄膜的激发谱, 其中监测波长分别为 515 nm 和 490 nm .从图 3 可 见,薄膜可被波长 260~450 nm 的宽带激发,对应 于 Eu^{2+} 的 4 *f*-5 *d* 跃迁 .用 360 nm 波长激发光对薄 膜样品进行激发,测试室温下的光致发光谱(图 4). 从图 4 可见,尽管不同温度退火后基质不同,但所有 样品的发射光谱均为连续宽带谱,均以 Eu^{2+} 为发光 材料中唯一的发光中心.900 ℃退火的薄膜样品的 发光峰值位于 517 nm 处左右,说明 Eu^{2+} 在 SrAl₂O₄ 结构中的发光峰位于 517 nm 处左右,发光 颜色为黄绿色,与文献[8]报道的结果相似,是典型 的 Eu^{2+} 发光中心电子的 4 *f*⁶5 *d* 4 *f*⁷跃迁所致.1100 ℃



图 4 不同温度退火薄膜的光致发光谱

550

波长/nm

600

650

500

400

450

Fig.4 Emission spectra of films annealed at different temperature

退火的薄膜样品的发光峰值位于 490 nm 处左右, 说明 Eu²⁺ 在 Sr₄ Al₁₄ O₂₅ 结构中的发光峰位于 490 nm 处左右,发光颜色为蓝绿色,与文献[5]报道结 果相似,也是 Eu²⁺ 发光中心电子的 4*f⁶* 5*d*-4*f⁷* 跃迁 所致.Eu²⁺的 4*f⁶* 5*d*-4*f⁷* 跃迁对晶体场环境的变化 非常敏感^[6],所以在不同的基质中表现出不同的发 光峰^[8].900 ℃退火薄膜的发光强度略高于 1100 ℃ 退火薄膜,这是由于 SrAl₂O₄ 易于成相,其中的发光 中心浓度相对略高所致.

2.4 薄膜的余辉光谱及余辉特性

为了考察所得薄膜的余辉衰减特性,首先检验 余辉衰减时的发光中心,对不同温度退火的薄膜样 品测量其余辉发射光谱.测量前用 254 nm 紫外灯 激发 5 min,测得不同等待时间 0,30 和 60 s 的发射 光谱(图 5).比较图 4 与图 5 发现,图 5 中显示的薄 膜样品在不同等待时间条件下,发射的余辉波长光 谱峰位与图 4 中的发射光谱峰位没有差别,表明在 样品余辉衰减过程中,仍然是以 Eu²⁺ 为唯一的发光 中心.



图 5 不同温度退火薄膜的余辉发射光谱



用单光子计数器^[8-10],测量 900 ℃和 1100 ℃退 火薄膜样品的余辉衰减特性,图 6 为薄膜的余辉衰 减曲线.从图 6 可见,所有发光薄膜的余辉衰减过 程,都是由初始的快衰减过程和其后的慢衰减过程 组成.很明显,1100 ℃退火所得薄膜的余辉初始强 度较高,余辉时间也较长,说明 Sr₄Ah₄ O₂5 : Eu²⁺, Dy³⁺薄膜比 SrAl₂O₄ : Eu²⁺,Dy³⁺薄膜有更优越的 长余辉特性.在铝酸盐长余辉材料的制备过程中,三 价稀土离子 Dy^{3+} 和 Nd^{3+} 等的掺入会导致基质禁带 中产生不同深度、浓度的陷阱能级,而这些陷阱能级 的深度与浓度决定了材料长余辉性能的优劣^[8,10]. 一般认为,在 $Sr_4 Al_{14} O_{25}$ 基质中形成的陷阱能级较 深^[8-10],约为0.77 eV,而在 $SrAl_2 O_4$ 基质的陷阱能 级约为0.73 eV^[9-10],所以导致了前者具有较好的长 余辉性能.





3 结 论

(1)薄膜物相与退火温度有关.在 900 ℃和
1100 ℃及弱还原气氛下退火后,分别得到 SrAl₂ O4
: Eu²⁺,Dy³⁺和 Sr₄ Alı₄ O25 : Eu²⁺,Dy³⁺长余辉发
光薄膜,表明 SrAl₂ O4 是形成 Sr₄ Alı₄ O25 相结构的中间相.

(2)SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ 薄膜和 Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺, Dy³⁺ 薄膜均以 Eu²⁺ 为发光中心, 呈宽带发 射,是电子的 4 $f^{\circ}5d-4f^{2}$ 跃迁所致, 两者发光峰位分 别位于 517 nm 处和 490 nm 处,由于基质结构不同 造成峰位不同,从而对电子的 4 $f^{\circ}5d-4f^{2}$ 跃迁造成 影响.

 (3)Sr₄Al₁₄O₂₅:Eu²⁺,Dy³⁺薄膜和SrAl₂O₄:
 Eu²⁺,Dy³⁺薄膜具有不同的余辉衰减特性,前者余 辉性能优于后者,是两种基质成相时形成的陷阱能

级深度不同所致.

参考文献:

- [1] PAN Z W ,LU Y Y ,LIU F. Sunlight-activated long-persistent luminescence in the near-infrared from Cr³⁺doped zinc gallogermanates [J]. Nature Mater, 2012 (11):58-63.
- [2] 齐晓霞.H₃BO₃ 对微波加热法合成 Sr₂MgSi₂O₇: Eu²⁺,Dy³⁺长余辉发光材料性能的影响[J].材料研究 与应用,2012,6(1):26-28.
- [3] LIU Z R,ZHONG R X. Green and red long lasting phosphorescence (LLP) in γ -Zn³ (PO⁴)² : Mn²⁺/Ga³⁺ [J]. J Alloy Compd,2013,556:6-10.
- [4] WEI D L, QIN L, HUANG Y L, et al. Photoluminescence properties of Eu²⁺-activated BaCa₂ Als O₁₅ nanophosphors[J]. Ceram Int, 2013, 39 :2383-2387.
- [5] LIN Y H, TANG Z L, ZHANG Z T, et al. Anomalous luminescence in Sr4 Alt4 O25 : Eu, Dy phosphors [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81:996-998.
- [6] LIU C, WANG Y H, HU Y H, et al. Adjusting luminescence properties of Sr_x Ca_{1-x} Al₂O₄ : Eu²⁺, Dy³⁺ phosphors by Sr/Ca ratio [J]. J Alloy Compd, 2009, 470: 473-476.
- [7] FU C J, HU Y H, WANG Y H, et al. Luminescent properties of the Sr_{2.97-x} Ba_x MgSi₂O₈ : Eu²⁺_{0.01}, Dy³⁺_{0.02} with different Sr/Ba ratio [J]. J Alloy Compd, 2010, 502:423-428.
- [8] XIE W, QUAN J, WU H Y, et al. Structure and luminescence properties of $SrAl_2O_4$: Eu^{2+} , Dy^{3+} by Ba^{2+} and Ca^{2+} co-doping [J]. J Alloy Compd, 2012, 514: 97-102.
- [9]谢伟,邵乐喜,张军,等.Sr4Alt4O25:Eu²⁺,Dy³⁺的制备 与长余辉发光性能研究[J].材料研究与应用,2010,4 (4):355-359.
- [10] 谢伟,王银海,胡义华,等. Ca²⁺离子替代对Sr₄ Ah₄ O₂₅: Eu²⁺, Dy³⁺结构和发光性能的影响[J]. 物理学报, 2010,59(2):1148-1154.
- [11] SATOA K,KOMUROA S,MORIKAWAA T,et al. Long afterglow characteristics of thin film phosphor fabricated by laser ablation [J]. J Crys Growth,2005, 275:e1137-e1141.

Long-persistent luminescence of strontium aluminate thin films fabricated by radio frequency magnetron sputtering

XIE Wei, LIANG Feng, ZOU Changwei, SHAO Lexi School of Physics, Zhanjiang Normal University, Zhanjiang 524048, China

Abstract: Rare earth ions doped long persistent films were grown on (100)-oriented Si substrates by the radio frequency magnetron sputtering. $SrAl_2 O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} and $Sr_4 Ah_4 O_{25} : Eu^{2+}$, Dy^{3+} long persistent films were obtained by annealing the films in weak reducing atmosphere under 900 °C and 1100 °C, respectively. The results show that $SrAl_2 O_4$ was considered as the intermediate phase during the growth process of $Sr_4 Ah_4 O_{25}$ phase; Under 360nm excited, $SrAl_2 O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} film exhibited a broad yellow-green emission band peaking at 517nm while $Sr_4 Ah_4 O_{25} : Eu^{2+}$, Dy^{3+} film showed blue-green emission band peaking at 490nm, and the intensity of former one is higher than the latter one. The $Sr_4 Ah_4 O_{25} : Eu^{2+}$, Dy^{3+} film showed better afterglow characteristics than the $SrAl_2 O_4 : Eu^{2+}$, Dy^{3+} film.

Key words : magnetron sputtering ; strontium aluminates ; long afterglow ; thin film