退火对磁控溅射掺铕氧化钇薄膜光致发光谱的影响

林舜辉,张李辉,刘勇权,王孝坤,林春雷,余云鹏*

先进光学与光电子学研究中心,汕头大学理学院,广东 汕头 515063

摘 要 稀土掺杂荧光薄膜的发光性能与薄膜所经历的后退火处理密切相关。为了解退火对磁控溅射制备 的 Y₂O₃: Eu³⁺ 薄膜发光性能的影响,在三种不同的工艺条件下,采用射频磁控溅射方法制备了三组厚度 100 多纳米的 Y₂O₃: Eu³⁺ 薄膜样品, 并在氧气气氛和常压条件下对每组的四个样品分别进行室温、700、 900 和 1 100 ℃的 2 h 退火处理。样品的 X 射线衍射谱(XRD)、电子能量色散谱(EDS)、光致发光(PL)及其 激发光谱的测量结果表明,虽然薄膜是在不同条件下溅射得到的,但经相同的退火处理后,它们的发光和结 构却都呈现出相同的变化规律。首先, 薄膜荧光的主激发机制不受退火温度的影响, 都是波长为 252 nm 的 电荷转移激发。其次,700 ℃退火处理仍不能有效地改变薄膜的弱发光性能; 当退火温度达到 900 ℃时,伴 随着薄膜中立方相晶粒的增大,发光强度也得以显著提升,薄膜在 252 nm 光激发下发射出中心位于 612 nm 的立方相特征主峰; 当薄膜经历 1 100 ℃ 退火处理后, 膜内发生了从立方相到单斜相为主的结构相变, 此 时,膜中 Eu 对 Y 的原子数含量比被明显降低至 0.05%左右,但光发射效率和强度却得以提高,发射光谱导 现出以 $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{2}$ 电偶极跃迁的 623 nm 为主峰的单斜相强发光特征,同时, $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{1}$ 磁偶极跃迁的发光也 比立方相的明显增强。这些结果可归因于发光中心 Eu3+在单斜结构中占据了更多的非中心对称格位,以及 高温退火导致薄膜较好的结晶度。另外还发现,立方相 $Y_2O_3: Eu^{3+}$ 的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 电偶极跃迁 581 nm 发光峰 很弱,而单斜相 Y₂O₃: Eu³⁺在该处的发光却相当明显,此特征可以作为薄膜中单斜相形成的一个提示信 号。这个工作展示了磁控溅射制备的 Y_2O_3 : Eu^{3+} 薄膜的退火效应,提供了一种制备具有更好的红光发射性 能的纳米单斜相 Y_2O_3 : Eu^{3+} 薄膜的实验方法, 并揭示了这种薄膜从纳米立方相到单斜相转变时 PL 谱的一 些演变特征及其结构根源。

关键词 掺铕氧化钇;光致发光;退火;单斜相;磁控溅射

中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j. issn. 1000-0593(2020)11-3336-05

引言

销掺杂氧化钇 $(Y_2O_3:Eu^{3+})$ 是一种成熟的发光材料,它不仅具有高的发光效率和发光纯度,其结构组分也比其他氧化物荧光材料简单,因此,发光器件中经常采用 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 粉末作为红色发光材料[1-2]。

与粉末相比, Y_2O_3 : Eu^{3+} 薄膜具有热稳定好、可见光透过率高、覆盖区域均匀、易于形成平面器件等优点,在平面透明显示方面有较好的应用前景,其制备技术和发光性能已经成为受关注的研究内容[3-5]。从已有的研究报道来看,这种薄膜的制备技术可分为物理和化学沉积二大类,主要有高

温固相法、溶胶凝胶法、电子束蒸发法及电化学法等[$^{6-8}$]。对于各种方法得到的薄膜,一般都需要后续退火处理来提高它的荧光效率,但具体的退火效果与制膜方法密切相关,不同的方法经常对应着不同的退火规律。相比之下,目前在磁控溅射 Y_2O_3 : Eu^{3+} 薄膜退火效应方面的研究较少,后续退火对溅射薄膜发光性能的影响有待进一步了解。另外,从生产的角度上看,磁控溅射已是工业上广泛采用的一种薄膜生产技术,它的镀膜速率快,制备的膜层均匀且与基底附着力强,选择该技术生产 Y_2O_3 : Eu^{3+} 薄膜将是非常现实和很有前景的。因此,有必要对磁控溅射制备的 Y_2O_3 : Eu^{3+} 薄膜进行进一步的退火处理并探讨退火对薄膜结构和荧光特性的影响。

收稿日期: 2019-08-05, 修订日期: 2019-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(11674209), 广东省自然科学创新团队项目(2018KCXTD011)资助

作者简介: 林舜辉, 1967 年生, 汕头大学理学院讲师 e-mail: shlin@stu. edu. cn

1 实验部分

样品制备采用沈阳科仪厂的 JGP500 型高真空磁控溅射系统,本底真空为 1×10^{-3} Pa。溅射靶材由江西国材科技有限公司出品,其中 Y $_2$ O $_3$ 与 Eu $_2$ O $_3$ 质量比为 92. 42%:7.58%,纯度都达到 99. 99%,靶材直径和厚度分别是 60 和5 mm,靶材与衬底的距离 70 mm。衬底是 30 mm×30 mm 的石英玻璃片,厚度 1 mm。衬底经去污水剂刷洗、丙酮、去离子水、酒精多步超声清洗后烘干待用。

溅射时通人 40 sccm 流量的高纯氩气和 20 sccm 高纯氧气,接要求设置各个工艺参数后,打开 13.56 MHz 射频电源预溅射 5 min 后再溅射 2 h。为了探讨不同样品退火效应的共性,分别采用了三组不同的条件组合溅射获得三个样品,具体的溅射工艺参数见表 1。为研究不同退火温度对同一样品的影响,将溅射得到的每个样品都切割成 4 块 15 mm×15 mm 的小片组成一组,其中一片不做加热退火,另外 3 片分别在 700, 900 和 1 100 $^{\circ}$ 下,在通有 10 sccm 氧气的高温管式炉中常压退火 2 h。

表 1 样品制备的工艺参数及退火温度(R.T.:室温)

Table 1 Deposition parameters of the films and annealing temperatures (R. T.: Room Temperature)

sample number	1-1 1-2 1-3 1-4	2-1 2-2 2-3 2-4	3-1 3-2 3-3 3-4
substrate temperature/℃	200	200	300
gas pressure/Pa	0.5	0.5	1.0
sputtering power/W	100	120	120
annealing temperature/ $^{\circ}$ C	R. T. 700 900 1 100	R. T. 700 900 1 100	R. T. 700 900 1 100

薄膜厚度采用德国 Bruker Dektak XT 台阶仪测量,测得的样品厚度大约是 100~150 nm,第一组样品由于功率较低,膜厚相对较小。XRD 测量采用德国 Bruker D8 ADVANCE X射线衍射仪(CuKα)。EDS 能谱测量是在配有 JED2300 能谱仪的日本 JEOL JSM-6360LA 分析型扫描电子显微镜上进行的。采用英国爱丁堡 FLS-900 型荧光光谱仪测量薄膜室温下的荧光激发谱和发射谱,波长间隔 1 nm。激发谱测量中,为了避开单色仪光栅的二级峰,测量范围分为 210~290 和 330~400 nm 二波段,采用 90 W 氙灯光源。

2 结果与讨论

三组样品的 XRD 结果如图 1 所示, 虽然溅射参数有些 差别, 所得薄膜厚度或组分不尽相同, 但三组样品都有相近 的结构变化规律。900 ℃以下退火得到的薄膜都在 20 为 29.2°处出现峰包,经1100℃退火后,该峰包明显变弱,而 在 29.7°处出现衍射峰。其中,峰包对应立方相 Y_2O_3 (222) 晶面的衍射,其半高宽随退火温度升高而变窄,意味着立方 相晶粒逐渐增大,根据 Scherrer 公式估算出晶粒尺寸从未退 火时的 3 nm 增大到 900 ℃退火后的 8 nm。29.7°衍射峰则来 自 Y_2O_3 单斜相的(40 $\overline{2}$)晶面[9],该晶相的另外二个弱峰位 于 26.8°和 32.2°, 分别对应(202)和(310)晶面。图 1 表明, 当退火温度升到 1 100 ℃后, Y₂O₃: Eu³⁺ 薄膜将发生相变, 从立方相转变为单斜相(晶粒大小 15~20 nm)为主的结构。 这与文献报道的粉末样品的退火结果有所不同,他们认为 950 ℃退火可使 Y₂O₂ 粉末由单斜相转变为立方相[10], 而高 压下才发生从立方到单斜的相变[9]。因此,这里的结果应该 与高温退火后膜中存在较大的应力有关,这种应力源自薄膜 与衬底之间热膨胀系数的差异,此外,还可能与 Gibbs-Thomson 效应有关,即纳米晶粒内部的应力促进了相变的发 生[11-12] -

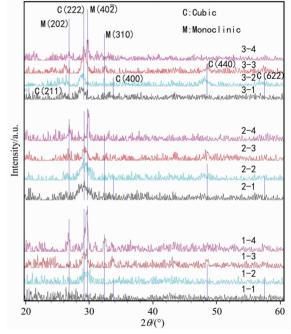


图 1 三组样品的 XRD 图谱 Fig. 1 XRD patterns of the films

三组样品的 EDS 测试结果都表明样品只含有 Si, O, Y和 Eu 四种元素, 其中 Si 信号来自石英衬底。表 2 列出第一组四个样品的 Y和 Eu 的测量结果, 其余两组的测量结果都与之相似, 不予列出。每个样品都做了二个测量点取平均。结果可见 Y原子占总原子数的百分比处于 $9.85\sim11.06$ at%之间, Eu 的原子数百分比都在 0.02 at%以下。对比不同样品结果可以发现, 随退火温度上升, Y占总原子数百分比的数值没有明显变化, 而 Eu 原子的明显降低, 这说明 1100 $\mathbb C$ 退火后薄膜没有明显变薄, 但膜中的 Eu 原子有重新挥发而

减少的迹象。表中还列出膜内的 Eu/Y 原子数含量比例,小 干 0.2%, 这数值反映了 Eu 对 Y 替换掺杂时可能达到的水 平,比靶材中 Eu/Y 摩尔百分比 5% 低了一个多数量级。这 是由 Eu 的溅射产率比 Y 低和 Eu 原子在生长表面上解附较 多共同引起的。

表 2 第一组样品中 Y 和 Eu 元素的 EDS 测量结果 Table 2 EDS results of Y and Eu elements in the group I samples

Sample	Y/at%	Eu/at%	Eu/Y/%
1-1	10.38	0.02	0.2
1-2	11.06	0.01	0.1
1-3	9.85	0.01	0.1
1-4	9.87	0.005	0.05

 Y_2O_3 : Eu³⁺材料典型的发光信号是来自⁵D₀→⁷F₂ 电偶 极跃迁的 612 nm 峰。为了解其激发机制,图 2 给出了三组样 品的激发光谱。结果显示样品的激发峰出现在 252 nm 附近, 表明电荷转移是薄膜红光发射的主要激发机制[5,13-14],其他 激发机制不明显。样品经900℃以上温度退火后,其激发效 率明显提升,这是因为退火温度的提高使薄膜微结构趋于完 整,有效地抑制了非辐射弛豫过程,故而呈现出结晶程度与 发光强度的正相关关系。这与其他方法制备的 Y₂O₃: Eu³⁺ 薄膜的实验规律是一致的[8,15-16]。图中激发峰形的改变体现 了内部微结构的变化。

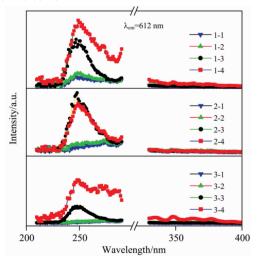


图 2 三组样品的激发光谱(监测波长 612 nm)

Fig. 2 Excitation spectra of the films ($\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$)

图 3 是三组样品在 252 nm 光激发下的 PL 谱。结果显示 当退火温度低于 700 ℃时,在 612 和 630 nm 处出现两个发 光峰, 但强度都很弱, 当退火温度上升到 900 ℃时, 这两个 发射峰明显增强,且612 nm 峰占主导地位,但与700 ℃退火 的结果相比,峰位和谱线形状没有发生明显改变,都呈现出 立方相 Y₂O₃: Eu³⁺ 的发射谱特征[3,9]。这与 XRD 结果很好 地吻合,也说明了薄膜经900℃退火后,发光仍然以立方晶 格中非反演对称 C2 格位上的 Eu3+的电偶极跃迁为主,发光 中心所处的微观环境并没有因退火处理而发生明显变化。

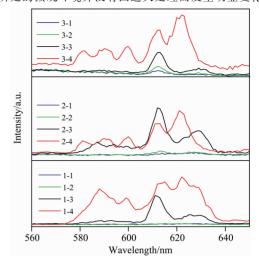


图 3 252 nm 光激发下三组样品的荧光发射光谱

Fig. 3 PL spectra of the films under 252 nm excitation

然而,经1100℃退火后,除了总发光强度进一步增大 之外, 谱线形状也发生了明显的变化。它在 584~602 nm 范 围内清晰地出现了磁偶极跃迁发光带,同时, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 跃迁 的 610~635 nm 发光带与 700 和 900 ℃样品的相应结果对比 也存在明显差别,带中两个发光峰的间距变短,主发光峰由 612 nm 变成 623 nm。由于5D0→7F2 跃迁对微结构非常敏 感,这些谱线差异意味着 Eu3+ 所处的微观环境发生了实质 性变化。

已有的研究结果表明[9-10], 单斜相 Y_2O_3 : Eu^{3+} 的 $^5D_0 \rightarrow$ $^{7}F_{2}$ 发射带处于 610~635 nm 之间,通常呈现中心位于 613 和 625 nm 的两个强发光峰,并且后者强度较强。因此,结合 ⁷F₂ 发光主要来自单斜晶粒内对 Y 替位的 Eu³⁺。这也可以 解释图 2 激发谱中峰位的轻微红移和长波侧峰肩的增强,正 是由于 Eu3+处于单斜晶格中, 使 4f 轨道略有扩展, 导致 Eu-O 键共价性轻微增加而减小了电子的转移能量[9,14]。另 外,从图3还可以注意到,虽经1100℃高温退火,但薄膜中 立方相的贡献还是存在的,因为立方相和单斜相贡献的叠加 才会导致 612 nm 发光峰变得高而宽, 1-4 # 样品的 XRD 和 PL 结果清楚地说明了这一点。

除了 C2 格位外, 立方结构中的 Eu3+ 还可以占据具有中 心反演对称性的 C3i(S6)格位,此时,晶场引起 Stark 劈裂产 生的三个 $^{5}D_{0} \rightarrow ^{7}F_{1}$ 弱发光峰分别位于 588, 594 和 600 nm 处[3-5]。而在单斜晶格中, Eu3+可以占据三个7配位的非中 心对称格位[10, 17], 导致 $585\sim602$ nm 范围的 $^{5}D_{0}\rightarrow^{7}F_{1}$ 发射 带出现多峰的特点,从1-4*,2-4*和3-4*样品的谱图上都 可以观察到这样的光谱特征,而且该发光带与单斜相的623 nm 特征发光峰具有强度正相关关系, 随着 623 nm 峰的升高 而增强,这意味着薄膜中单斜相是这个带的主要贡献者。对 比 900 和 1 100 ℃这两个发射谱还可以发现, 当 Eu³⁺ 主要存 在于立方晶格中时, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 = 5^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 发光积分强度(面 积)的相对比例较小,而当大多数 Eu3+进入单斜晶格时,不

仅使上述比例增大,而且导致 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 两个发光带都得以增强。然而,EDS 结果提示 $1\ 100\ ^{\circ}$ 退火后薄膜中 Eu^{3+} 含量是明显减小的,这表明单斜晶格中 Eu^{3+} 的磁偶极发光效率比立方晶格中的要大。由于两种结构的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 发射峰的峰位相差不大,二者贡献的叠加就形成了图 3 所示的中心位于 590 和 600 nm 的两个宽峰。至于图 3 中的 581 nm 发光峰,则对应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ 电偶极跃迁,当薄膜中立方相为主时,该峰不明显,而当单斜相特征出现时却明显增强,意味着 Eu^{3+} 所在的单斜格位应该具有更低的对称性,可以作为 Eu^{3+} 进入 $\mathrm{Y}_2\mathrm{O}_3$ 单斜结构的一个特征信号。

常压退火处理后,可以提升薄膜微结构的有序性,使尺寸为几纳米的立方相晶粒增大。虽然薄膜中 Eu 含量随退火温度上升而有所减低,但荧光发射效率却得以明显提高,薄膜在 252 nm 光激发下,通过电荷转移机制发射出主峰位于 612 nm 的红光。当退火温度提升至 $1\,100\,^{\circ}$ C时,薄膜发生了从立方相为主向单斜相为主的结构相变,光发射谱呈现出以 5D_0 \rightarrow^7F_2 电偶极跃迁的 623 nm 为主峰的单斜相强发光特征, 5D_0 \rightarrow^7F_1 磁偶极跃迁以及 5D_0 \rightarrow^7F_0 电偶极跃迁所对应的发光也比立方相的明显增强。

3 结 论

对射频磁控溅射制得的 Y₂O₃: Eu³⁺ 薄膜进行氧气氛、

References

- [1] Lingadurai K, Sundarakannan B, Nagarajan E R, et al. J. Lumin., 2016, 177; 249.
- [2] Chen G W, Li Y B, Qi W C, et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(4): 2841.
- [3] Chung M H, Kim J H. Journal of the Korean Physical Society, 2018, 72(3): 431.
- [4] Chung M H, Kim J H. Appl. Sci. Converg. Technol., 2017, 26(2): 26.
- 5 Bordun O M, Bordun I O, Kukharskyy I Y. Journal of Applied Spectroscopy, 2017, 84(2); 249.
- [6] Chen Z M, Jiang S X, Xin B J, et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(20): 17795.
- [7] Wang L, Shi L, Liao N, et al. Thin Solid Films, 2010, 518(17); 4817.
- [8] Chong M K, Pita K, Kam C H. Materials Chemistry and Physics, 2006, 100(2-3): 329.
- [9] Zhang J, Cui H, Zhu PF, et al. J. Appl. Phys., 2014, 115(2): 023502.
- [10] Den E D, Ireland T G, Harris P G, et al. J. Mater. Chem. C, 2016, 4(38): 8930.
- [11] Kaptay G. J. Nanosci. Nanotechnol., 2012, 12(3): 2625.
- [12] Zhang P, Navrotsky A, Guo B, et al. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(4): 932.
- [13] Wen J, Hu L S, Yin M, et al. Current Applied Physics, 2012, 12(3): 732.
- [14] Wang J W, Chang Y M, Chang H C, et al. Chemical Physics Letters, 2005, 405(4-6): 314.
- [15] Chen Z M, Jing S X, Guo R H, et al. Materials Technology, 2016, 31(1): 7.
- [16] Chen Z M, Jiang S X, Xin B J, et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(1): 837.
- [17] Den E D, Fem G R, Ireland T G, et al. Nanotechnology, 2018, 29(45): 455703.

Thermal Annealing Effect on Photoluminescence of Y_2O_3 : Eu^{3+} Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering

LIN Shun-hui, ZHANG Li-hui, LIU Yong-quan, WANG Xiao-kun, LIN Chun-lei, YU Yun-peng*
Research Center for Advanced Optics and Photoelectronics, College of Science, Shantou University, Shantou 515063, China

Abstract Fluorescent performance of rare earth doped luminescent film is closely related to post-annealing treatment. In order to explore the influence of thermal annealing on luminescence and structure of Y_2O_3 : Eu^{3+} thin films prepared by magnetron sputtering, three groups of the films with thickness of $100 \sim 150$ nm were deposited on silica glass substrates under three different conditions respectively. Each group contained four samples, which were prepared under the same condition and annealed respectively at room-temperature, 700, 900 and 1 100 °C for 2 h in O_2 ambience. The measurements of X-ray diffraction spectra (XRD), electron energy dispersion spectra (EDS) and photoluminescence spectra(PL) were conducted on the films, and the results were summarized as follow: Although the Y_2O_3 : Eu^{3+} thin films prepared under different sputtering conditions, the annealing effects on these films are found to be similar if they experience the same annealing process. Firstly, the PL excitation spectra indicate that charge transfer mechanism is responsible for the luminescence of all the films, and the characteristic wave-

length (\sim 252 nm) corresponding to this mechanism does not vary with the annealing temperature. Secondly, annealing treatment at 700 °C cannot significantly improves the crystallinity and the light emission intensity of the films. When annealing temperature reaches 900 °C, the annealed film contains cubic phase Y_2O_3 : Eu^{3+} nanocrystallites, leading to the main peak at 612 nm enhanced significantly. However, as the temperature increased to 1 100 °C, a phase transition from cubic to monoclinic occurs, and the film structure is dominated by the monoclinic phase. Although the content ratio of Eu to Y in the film is decreased to 0.05% after being annealed at 1 100 °C, the light emission efficiency increases obviously. This result is ascribed to an improved crystallinity and a fact that there are more sites with anti-inversion symmetry in monoclinic lattice than in cubic one. In this case, not only is the red-light emission stronger, but also the main peak is shifted to 623 nm, which represents the characteristics of electric dipole transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ in monoclinic structure. Meanwhile, the luminescences from magnetic dipole transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and electric dipole transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ are enhanced compared with those in cubic lattice. Especially for the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, the intensity contrast between these two structures indicates obviously that the 581nm emission can be assigned to monoclinic phase Y_2O_3 : Eu^{3+} thin film, and an alternative method for preparing Y_2O_3 : Eu^{3+} film with high luminescence efficiency, as well as the PL spectrum evolution induced by the phase transition from cubic to monoclinic.

Keywords Y₂O₃: Eu³⁺; Photoluminescence; Annealing; Monoclinic; Sputtering

(Received Aug. 5, 2019; accepted Dec. 22, 2019)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》期刊社决定采用 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统

《光谱学与光谱分析》期刊社与汤森路透集团签约,自 2010 年 12 月 1 日起《光谱学与光谱分析》决定采用 Thomson Reuters旗下的 ScholarOne Manuscripts 在线投稿审稿系统。

- · ScholarOne Manuscripts,该系统不仅能轻松处理稿件,而且能提速科技交流。
- •全球已有 360 多家学会和出版社的 3 800 多种期刊选用了 Scholar One Manuscripts 系统作为在线投稿、审稿平台,全球拥有超过 1 350 万的注册用户,代表着全球学术期刊在线投审稿的一流水平。
- ScholarOne Manuscripts 与 EndNote, Web of Science 无缝链接和整合;使科研探索、论文评阅和信息传播效率大为提高。
- Scholar One Manuscripts 是汤森路透科技集团的一个业务部门,拥有丰富的学术期刊业务经验,为学术期刊提供综合管理工作流程系统,使期刊更有效管理投稿、同行评审、加工和发表过程,提高作者心中的专业形象,缩短论文发表时间,削减管理成本,帮助期刊提高科研绩效和实现学术创新。

《光谱学与光谱分析》采用"全球学术期刊首选的在线投稿审稿系统—ScholarOne Manuscripts",势必对 2010 年 11 月 30 日以前向本刊投稿的作者在查阅稿件信息时,会带来某些不便,在此深表歉意!为了推进本刊的网络化、数字化、国际化进程,以实现与国际先进出版系统对接;为了不断提高期刊质量,加快网络化、数字化建设,加快与国际接轨的进程,希望能得到广大作者、读者们的支持与理解,对您的理解和配合深表感激。这是一件新事物,肯定有不周全、不完善的地方,让我们共同努力,不断改进和完善起来。

《光谱学与光谱分析》期刊社 2010年12月1日