

中频反应磁控溅射制备 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜及其光致发光特性

廖国进¹, 骆红², 闫绍峰¹, 巴德纯³, 闻立时⁴

(1. 辽宁工业大学, 辽宁 锦州 121001)

(2. 中石油东北炼化工程有限公司锦州设计院, 辽宁 锦州 121001)

(3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110004)

(4. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 应用中频反应磁控溅射技术制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 的非晶薄膜。 Ce^{3+} 含量和薄膜的化学成分通过 X 射线散射能谱 (EDS) 测量。薄膜试样的晶体结构用 X 射线衍射分析。俄歇电子谱用于对薄膜材料的化学组分进行定性分析。薄膜的光致发光峰是在 370 nm 到 405 nm 范围内, 它们来自于 Ce^{3+} 离子的 $5d^1$ 激发态向基态 $4f^1$ 的两个劈裂能级的跃迁。发光强度强烈地依赖于薄膜中的掺杂浓度和沉积时的基片温度。薄膜发光来自于氯化铈分子中的发光中心, 而不是其他的掺杂 Ce^{3+} 离子。随铈含量增加, 光致发光峰向低能方向移动, 可能与薄膜中存在氯元素有关。

关键词: 光致发光; Al_2O_3 ; 薄膜; 磁控溅射; CeCl_3

中图分类号: TB383; O484.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)04-0700-05

近十几年来, 氧化铝薄膜受到了广泛的关注, 这不但因为氧化铝薄膜可以作为各种微电子器件的介电层^[1,2], 更重要的是它可以作为电致发光器件的蓝色核心发光层。氧化铝薄膜具有很宽的带隙、很好的化学稳定性和优秀的发光特性, 这些特性使得氧化铝薄膜成为非常合适的平板显示的发光层^[3]。宽带隙材料掺杂稀土元素如: Eu^{3+} ^[4], Tb^{3+} ^[5,6] 和 Ce^{3+} ^[7-9], 是非常有希望应用于这一领域的材料^[10]。他们是通过稀土原子内部能级之间的激发-退激跃迁来发光的。平板显示要求有高质量的三基色发光薄膜材料, 但是, 目前高效的蓝光发光材料还很难获得, 所以国内外的许多科研小组在积极致力于解决这个问题。本研究用中频反应磁控溅射方法制备具有高效蓝光发射特性的掺 CeCl_3 的 Al_2O_3 薄膜, 主要介绍薄膜在常温条件下的光致发光特性。

1 实验

溅射源是两个相同的、被悬浮安装的纯铝和氯化铈复合的孪生靶, 其长为 270 mm, 宽为 70 mm, 厚度为 5 mm, 靶材为 99.99% 的高纯铝。实验时在抛光的铝靶表面刻蚀区上对称粘贴了若干直径为 5 mm、高

为 2 mm 的 99.99% 的高纯氯化铈片。氯化铈片与铝靶表面保持物理接触, 不发生化学反应。通过调节氯化铈片的数目可改变薄膜的掺杂浓度。也就是通过调节纯铝和氯化铈片相对面积比来调节薄膜中的铈离子掺杂量。中频电源有两个输出端, 分别连接在两个孪生靶上, 使得在任意时刻, 当其中一个靶为阴极时, 另一个靶为阳极。由于双靶同时工作, 所以可以有效地抑制靶中毒现象和提高溅射效率。高纯氩气和氧气作为溅射气体和反应气体。实验发现, 当氧气流量较小时, 膜层没有得到充分氧化。适当地增加氧流量不仅有利于氧化膜的沉积, 而且也有利于铈离子发光中心的形成。薄膜具体制备参数见表 1。

发光膜的各种性能通过不同的表征手段来表达。用日本理学 D/max-rA 旋转阳极 X 射线双晶衍射仪检测薄膜的晶体结构; 用日立电子公司 JSM-6301F 扫描电镜所附的 X 射线能量散射谱 (EDS) 探测 Ce^{3+} 含量及薄膜材料的化学成分; 用法国 RIBER 公司 LAS-3000 表面分析系统进行俄歇电子谱 (AES) 检测; 用西德 OPTON 公司的 DMR-22 自动记录光谱光度计和北京第二光学仪器厂 WFZ900-D4UV-VIS 可见紫外分光光度计检测发光膜的激发谱和发光谱。

收到初稿日期: 2008-03-29; 收到修改稿日期: 2009-02-19

基金项目: 国家自然科学基金 (50376067)

作者简介: 廖国进, 男, 1967 年生, 博士, 副教授, 辽宁工业大学机械与自动化学院, 辽宁 锦州 121001, 电话: 0416-4150434, E-mail: liaoguojin@163.com

表1 中频反应磁控溅射制备 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的工作参数

Table 1 Deposition parameters for the MF reactive magnetron sputtering of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ thin films	
Target material	Composite target (purity: 99.99%)
Target size/mm	270×70×5
Working gas	Ar (purity: 99.999%)
Reactive gas	O_2 (purity: 99.999%)
Ar flow/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	70
O_2 flow/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	28
Substrate material	Glass
Base pressure/Pa	$<3\times 10^{-3}$
Total sputter gas pressure/Pa	2.0×10^{-1}
Power/W	600
Target to substrate distance/mm	70
Working temperature	Room temperature
Sputtering time/min	90

2 结果和讨论

用 EDS 测定发光膜的化学成分列于表 2。所有试样都是用纯铝和氯化铈复合靶沉积的。样品分成两组,第 1 组试样 AOC1~AOC6 是在室温下,分别在纯铝和氯化铈不同相对溅射面积的条件沉积的;第 2 组试样 AOC8~AOC12 的沉积条件是固定纯铝和氯化铈相对面积比,而基片温度从 100 °C 到 300 °C 变化。所有研究试样中氧和铝的原子百分比接近 3:2。EDS 测定的 Ce 含量正比于氯化铈和纯铝的相对面积比。

表 2 不同沉积条件的薄膜试样和用 EDS 方法测量的薄膜化学成分

Table 2 The samples deposited at different conditions and stoichiometry of the films as measured by EDS						
Samples	Deposition conditions		Chemical composition/at%			
	$T_s/^\circ\text{C}$	Area percent/%	O	Al	Ce	Cl
AOC1	RT	0.575	63.21	36.32	0.15	0.33
AOC2	RT	1.15	62.06	36.47	0.42	1.05
AOC3	RT	2.21	61.34	36.31	0.79	1.56
AOC4	RT	3.45	60.43	35.65	1.08	2.84
AOC5	RT	6.9	59.66	35.73	1.38	3.22
AOC6	RT	11.5	56.13	34.11	2.64	7.12
AOC8	100	6.9	68.31	27.22	1.34	3.12
AOC9	150	6.9	64.36	31.12	1.57	2.96
AOC10	200	6.9	62.62	32.77	1.69	2.92
AOC11	250	6.9	60.85	34.68	1.64	2.84
AOC12	300	6.9	61.17	34.58	1.56	2.69

试样 AOC5 的 AES 谱如图 1 所示。其中 Al 和 O 峰的相对强度比接近氧化铝的标准比。总体来说,所有试样的 Al、O 和 Ce 的相对 AES 峰比率都较理想地符合制备条件。AES 谱中存在碳峰,这是沉积后在空气中被污染的缘故。所有试样经 X 射线衍射检测分析,没有表现出任何晶体结构,是典型的非晶材料。B K Taya^[11]的研究表明:反应磁控溅射制备的 Al_2O_3 薄膜晶体结构取决于制备薄膜的基片温度和沉积粒子的能量等参数,只有当基片温度超过 500 °C,并且沉积粒子能量较高时,才可能得到晶态氧化铝薄膜。本实验基片处在 300 °C 以下,因此得到非晶 Al_2O_3 薄膜是合理的。

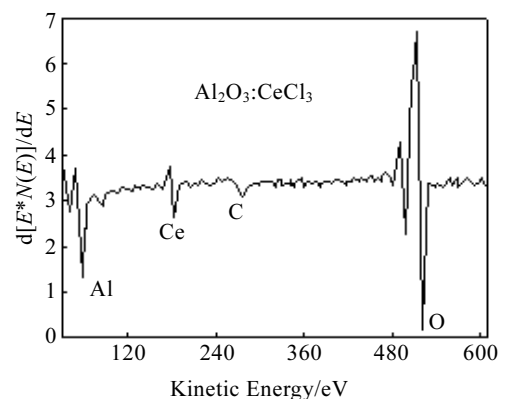


图 1 薄膜试样 AOC5 的俄歇电子谱

Fig.1 Auger spectrum for sample AOC5

掺杂不同浓度的 Ce^{3+} 离子的氧化铝膜的发光谱如图 2 所示。光谱中存在着明显的 370 和 405 nm 的两个发光峰。这两个发射峰之间的能量差是 2036 cm^{-1} 。从发光理论上已知, Ce^{3+} 产生的光致发光谱带有双峰结构,是因为在自旋轨道相互作用下, $4f^1$ 基态能级发生劈裂,并且 Ce^{3+} 的基态劈裂能级差在 2000 cm^{-1} 左右^[12]。在本研究中也同样观察到如图 2 所示的双峰结构特点。两个发光峰的能级差与 Ce^{3+} 的基态劈裂能级差非常吻合。因此,这个蓝光发射是来自于 Ce^{3+} 离子从 $^2\text{D}_{3/2}$ 激发态向劈裂基态能级 $^2\text{F}_{5/2}$ 和 $^2\text{F}_{7/2}$ 退激发光。这与 Falcony^[7]和 Martinez^[8] 采用喷射热解法制备的氯化铈掺杂的氧化铝薄膜的发光行为相似,他们也发现光谱的整体发光峰是由两个相互部分重叠的峰组成。但是,本实验试样的发光波长比文献[7,8]报道的采用热解喷射法制备的掺杂相似浓度氯化铈的氧化铝薄膜的发光谱有明显的红移(10 nm)。这有可能是因为不同的制备方法,引起氧化铝晶场对发光效应的影响不同。因为铈离子 5D-4F 能量跃迁受晶场强度变化的影响非常明显,致使掺杂的铈离子在不同晶场强度的

基质材料中的发光范围可以从紫外拓展到红光^[13,14]。另一方面,本实验 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的光致发光谱形状与 Keiko^[15]在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶注入 Ce^{3+} 离子后得到的 PL 谱很相似。因为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜是非晶态,发光峰比单晶的宽,并且跃迁的劈裂程度也不象在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶中那样清晰^[16]

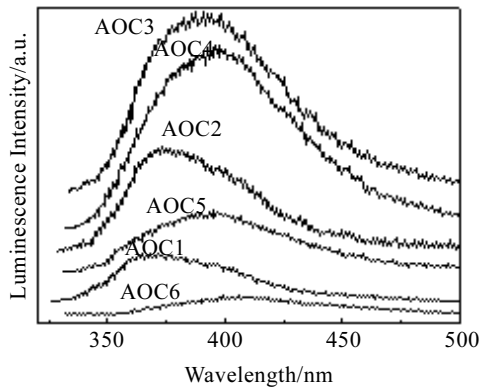


图 2 不同 Ce 含量的薄膜发光强度图谱

Fig.2 The luminescence spectra as a function of wavelength for different Ce^{3+} concentration.

各个发光峰的相对强度和峰值位置对 Ce^{3+} 离子的浓度有强烈的依赖关系。在发光谱形状上掺杂不同浓度试样的发光峰都很相似,发光峰都出现了不同程度的红移现象。如试样 AOC1 发光峰的峰值位于 370 nm,而试样 AOC4 发光峰位却红移到波长 400 nm 处。随着 Ce 含量的增加,405 nm 的发光峰逐渐成为总体发光峰的主体,从而使整个发光峰向长波方向移动。这种蓝色的发光行为与 Falcony^[7]和 Martinez^[8]发现的随着铈元素增加,薄膜的发光峰发生红移的现象一致。但是 Keiko^[15]在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶注入不同剂量的 Ce^{3+} 离子后得到的 PL 谱,没有观察到随铈离子浓度的增加发光峰位红移的现象。而徐光青、郑治祥^[17]等人对掺 Ce^{3+} 离子的 SiO_2 材料进行氯化处理,发现氯化处理不仅可以提高发光强度,而且使发光和激发波长发生明显蓝移。他们认为氯元素的引入改变了 SiO_2 基质的配位场,从而导致 Ce^{3+} 离子发光性能改变。这说明 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的发光峰随掺杂浓度红移可能与薄膜中的氯元素有关。其具体的发光峰随浓度红移的机制有待于进一步研究。

图 2 所示的发光谱形状与氯化铈粉末的宽带发光谱非常相似^[7]。用 EDS 方法测量的薄膜化学成分结果表明,在所有试样中都含有一定数量的氯元素,这说明在氧化铝基质中,有可能形成了类似氯化铈分子的原子团,发光是源于原子团中的铈离子而不是单独的

铈离子,因此发光谱形状类似于氯化铈粉末的发光谱。

图 3 是氯化铈掺杂氧化铝薄膜的发光激发谱。如图 3 所示,发光激发谱是由中心位于 255 和 325 nm 的两个宽带激发峰组成。255 nm 短波长激发峰与文献[7]中的氯化铈粉末的发光激发峰相似,这也说明在膜中生成了类似于氯化铈分子的集合体。325 nm 激发带与以前报道的掺杂相似浓度氯化铈的氧化铝膜^[8]的激发峰相似;所以,发光激发谱可以归结为在氯化铈分子中的铈离子从 4F-5D 电子能级的能量跃迁。

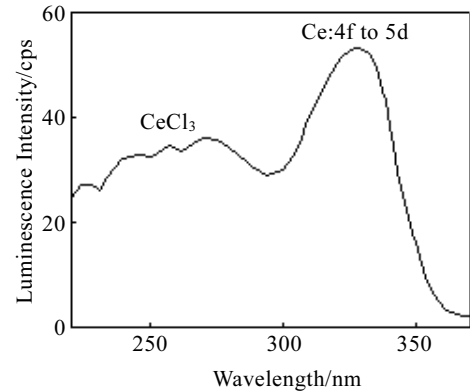


图 3 两个相重叠的发光峰对应的激发谱

Fig.3 Excitation spectra for the two overlapping photoluminescence emission peaks observed from the aluminum oxide films doped with CeCl_3

图 4 是第 1 组试样发光强度峰值与 CeCl_3 浓度的关系图。如图 4 所示, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜的光致发光强度随 CeCl_3 的浓度增加,呈现先上升后下降的趋势,当铈元素浓度达到 0.9at%时发光强度最高。这是因为开始在 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜基质中 Ce^{3+} 离子很少,发光较弱;随着 Ce^{3+} 离子浓度增加,PL 发光强度不断提高,

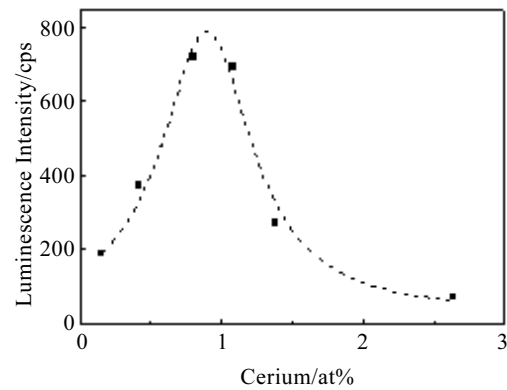


图 4 试样光致发光强度和 Ce 浓度(EDS 检测)关系图

Fig.4 Luminescence intensity as a function of amount of Ce in the Al_2O_3 films by EDS

当浓度达到一定值时,就发生了浓度淬灭现象,因而随着浓度增加发光强度反而下降。这种浓度淬灭现象已经在很多其它基质中被多次报道过^[7,18,19]。

在不同基片温度下沉积的氯化铈掺杂氧化铝膜的发光谱如图5所示。沉积时基片温度变化范围是从室温到300℃。试样的发光强度随基片温度升高而增大,在200℃时达到最大值,其强度大约是常温发光试样的10倍,随后发光强度随温度增加而下降。此外,发光谱的形状随基片温度的升高只有细微的变化。光致发光强度随基片温度的这种变化规律与Falcony^[7]的研究结果基本一致。

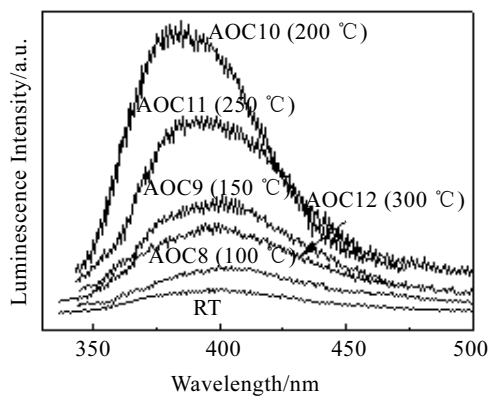


图5 不同基片温度下沉积的薄膜的发光谱

Fig.5 luminescence spectra for samples deposited at different substrate temperature

3 结论

1) 采用中频磁控溅射技术可以制备出不同掺杂比例的 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ 薄膜。在小于300℃条件下沉积的所有试样都是非晶形态的。Ce含量基本上正比于氯化铈和纯铝的相对面积比,并且所有研究试样中氧和铝的原子百分比接近3:2。

2) 薄膜在320 nm紫外光激发下,有强烈的蓝光发出。发光强度与铈元素的掺杂量有强烈的依赖关系。薄膜的发光强度先随Ce元素浓度升高而升高,在浓度0.9at%时达到最大值后,随Ce元素浓度的升高而降低。

3) 这蓝光是源于氯化铈集合体中的 Ce^{3+} 从 $5d^1$ 向 $4f^1$ 退激跃迁。它包括从 $5d^1$ 激发态向基态劈裂能级 $^2F_{5/2}$ 和 $^2F_{7/2}$ 的两个跃迁(即 $^2D(5d) \rightarrow ^2F_{5/2}(4f)$ 和 $^2D(5d) \rightarrow ^2F_{7/2}(4f)$)。掺杂薄膜中均含有一定数量的氯元素,可能是薄膜发光谱随掺杂浓度发生红移的原因。

参考文献 References

- [1] Aguilar-Frutis M, Garcia M, Falcony C. *Appl Phys Lett*[J], 1998, 72: 1700
- [2] Kolodzey J, Chowdhury E, Adam T et al. *IEEE Trans Electron Devices*[J], 2000, 47: 121
- [3] Tannas E L. *Flat Panel Displays and CRT*[M]. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1985: 386
- [4] Martynez E, Garcia M, Ramos-Brito F et al. *Phys Status Solidi b*[J], 2000, 220: 677
- [5] Falcony C, Ortyz A, Domyniguez J M et al. *J Electrochem Soc*[J], 1992, 139: 267
- [6] Esparza-Garcya A E, Garcia-Hipolito M, Aguilar-Frutis MA et al. *J Electrochem Soc*[J], 2003, 150: 53
- [7] Falcony C, Garcia M, Ortiz A et al. *J Electrochem Soc*[J], 1994, 141: 2860
- [8] Martinez-Martinez R, Garcia-Hipolito M, Ramos-Brito F. *J Phys: Condens Matter*[J], 2005, 17: 3647
- [9] Martinez-Martinez R, Rickards J, Garcia-Hipolito M et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2005, 241: 450
- [10] Benalloul P and Benoit J. *Luminescence—Phenomena, Materials and Devices*[M]. New York: Nova Science, 1991: 32
- [11] Taya B K, Zhaoa Z W et al. *Materials Science and Engineering*[J]. 2006, R52: 1
- [12] Sun Jiayue(孙家跃), Du Haiyan(杜海燕), Hu Wenxiang(胡文祥). *Solid Luminescent Materials(固体发光材料)*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 97
- [13] Dongdong Jia. *Journal of Luminescence*[J], 2006, 117: 170
- [14] Dorenbos P. *Phys Rev B*[J], 2000, 62: 15 650
- [15] Keiko Aono, Hiroshi Taida, Keiichi Terashima et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2001, 175~177: 580
- [16] Nehru L C, Marimuthu K, Jayachandran M et al. *J Phys D: Appl Phys*[J], 2001, 34: 2599
- [17] Xu Guangqing(徐光青), Zheng Zhixiang(郑治祥), Tang Wenming(汤文明) et al. *Acta Optica Sinia(光学学报)*[J], 2006, 26: 707
- [18] Poort S H M, Blasse G. *Journal of Luminescence*[J], 1997, 72~74: 247
- [19] Rakov N, Maciel G S. *Chemical Physics Letters*[J], 2004, 400: 553

Photoluminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeCl}_3$ Films by Medium Frequency Reactive Magnetron Sputtering

Liao Guojin¹, Luo Hong², Yan Shaofeng¹, Ba Dechun³, Wen Lishi⁴

(1. Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

(2. Petro China Northeast Refining & Chemical Engineering Company Limited Jinzhou Design Institute, Jinzhou 121001, China)

(3. Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(4. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Science, Shenyang 110016, China)

Abstract: Aluminum oxide films doped with Ce were prepared by the medium frequency reactive magnetron sputtering technique. Ce^{3+} content, the composition and the crystalline structure of the films were characterized by EDS, XRD and AES. The results show that the photoluminescence emission of these films shows peaks at the range of 374–405 nm which are associated with 5d to 4f transitions of Ce. The relative intensities of these peaks are strongly dependent on the amount of Ce incorporated in the films, and the substrate temperature during deposition. It is proposed that the light emission observed is generated by the luminescent center associated with cerium chloride molecular rather than the doped cerium ions (Ce^{3+}). With the increase of Ce concentration, the photoluminescence peaks shift to lower energy, it would be associated with the existence of element chlorine in the films.

Key words: photoluminescence; Al_2O_3 ; thin films; magnetron sputtering; CeCl_3

Biography: Liao Guojin, Ph. D., Assistant Professor, School of Mechanical Engineering and Automation, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, P. R. China, Tel: 0086-416-4150434, E-mail: liaoguojin@163.com