



室温电化学沉积 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 多晶固溶体薄膜

毕 剑^{1,2} 余 萍¹ 陈连平¹ 金晓玲¹ 赖 欣² 肖定全^{*,1}

(¹ 四川大学材料科学与工程学院, 成都 610064)

(² 四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

关键词: $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜; 固溶体; 电化学沉积

中图分类号: O614.23; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)05-0909-04

Electrochemical Deposition of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ Polycrystalline Solid-solution Thin Film at Room Temperature

BI Jian^{1,2} YU Ping¹ CHEN Lian-Ping¹ JIN Xiao-Ling¹ LAI Xin² XIAO Ding-Quan^{*,1}

(¹ College of Materials Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064)

(² College of Chemistry & Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066)

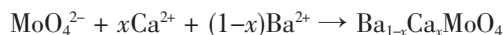
Abstract: At room temperature, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ polycrystalline solid solution thin films were prepared directly in contained Ca^{2+} and Ba^{2+} alkaline solution by electrochemical anode oxidation method. The crystal phase structure, surface morphology, ratio of compositions and room temperature fluorescence properties of the as-grown films were measured by using XRD, SEM, EDAX and Fluorescence Analysis techniques, respectively. The results reveal that the ratio of composition of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ films can be modulated by controlling the ratio of Ca^{2+} and Ba^{2+} in starting solutions; moreover it has important influence of ratio of composition of the films on the grain growth, the crystal lattice constant, the surface morphology as well as the fluorescence properties of the as-grown films.

Key words: $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ thin films; solid solution; electrochemical deposition

近年发展起来的制备功能薄膜的电化学沉积技术,是软溶液工艺路线(Soft Solution Processing 简记为 SSP)中的重要技术^[1]。与传统的薄膜制备技术相比,电化学沉积技术在反应控制、形貌控制、沉积速度、能量消耗、环境影响、薄膜晶化以及沉积设备等方面都有较明显的优势,同时避免了高温晶化处理过程造成氧化物的挥发。可以说,电化学沉积技术是制备功能薄膜的较好工艺技术。

自从白钨矿结构的钼酸盐、钨酸盐的金属氧化物被证明是良好的闪烁体或 X 射线发光体^[2],在荧光、磷光和激光等光电材料中起着重要作用

之后,人们对其进行了广泛的研究。目前的研究大多集中在 CaMoO_4 、 BaMoO_4 、 SrMoO_4 、 CaWO_4 、 BaWO_4 、 SrWO_4 ^[3-8]等单元体系,为了全面研究钼酸盐、钨酸盐的金属氧化物薄膜的性质,有必要合成它们的固溶体薄膜。由于 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 性质相似,可按下式反应形成同种晶体结构的 CaMoO_4 、 BaMoO_4 的固溶体薄膜 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 。



本文采用恒电流电化学沉积技术,在室温条件下制备了不同初始 Ca、Ba 浓度比的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ (简称为 BCM)多晶固溶体薄膜。研究了固溶体薄膜

收稿日期:2005-10-31。收修改稿日期:2006-02-27。

国家自然科学基金资助项目(No.50372042),霍英东青年教师基金资助项目(No.94008)。

*通讯联系人。E-mail: nic0402@scu.edu.cn; Tel: 028-85415045

第一作者: 毕 剑,男,35岁,博士,副教授;研究方向:功能材料物理与化学。

的组分比与溶液组分比之间的关系以及薄膜组分比对薄膜的晶相结构、表面形貌、光致发光特性等的影响。通过上述研究,以其为电化学制备技术在薄膜掺杂中的应用及讨论白钨矿结构的多元固溶体薄膜的性质提供指导。

1 实验部分

1.1 基片的预处理

纯度为 99.9%(规格为 15 mm × 30 mm × 0.1 mm)的金属钼片,经过金相砂纸粗磨、机械抛光、碱浸蚀、丙酮和去离子水超声清洗预处理后,得到表面光洁且具有吸附活性的基片。

1.2 电化学沉积

在可密封的电解槽中加入 250.0 mL 按表 1 设

表 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜沉积工艺参数及制备的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的晶格常数

Table 1 Depositing processing parameters of $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ thin films and the lattice parameter of as-deposited $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ thin films

Sample	$\frac{c_{\text{Ca}^{2+}}}{c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{Ba}^{2+}}}$	Current density / ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	<i>a</i> axis lattice parameter / nm	<i>c</i> axis lattice parameter / nm
CaMoO_4	1.0	0.5	25	0.522 0	1.140 7
BCM1	0.95	0.5	25	0.549 0	1.251 0
BCM2	0.90	0.5	25	0.552 6	1.255 2
BCM3	0.86	0.5	25	0.554 3	1.267 6
BCM4	0.83	0.5	25	0.555 2	1.272 7
BCM5	0.75	0.5	25	0.555 7	1.276 8
BCM6	0.50	0.5	25	0.556 0	1.277 2
BCM7	0.20	0.5	25	0.557 0	1.279 9
BCM8	0.11	0.5	25	0.559 0	1.282 3
BaMoO_4	0.0	0.5	25	0.560 0	1.285 7

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的晶格常数变化

图 1 和图 2 分别是 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 多晶固溶体薄膜样品的 XRD 图和不同初始浓度沉积膜的 *a*、*c* 轴晶格常数变化曲线图。从图中可以看出,当溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}} + c_{\text{Ba}^{2+}})$ 在 0.11 至 0.95 之间时, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜晶体的每一个衍射峰峰位都随着初始溶液中 Ca^{2+} 浓度的增加而向更高 2θ 角度值变化,而基体 Mo 的衍射峰基本不变。结果表明制备的薄膜都呈四方晶系结构,晶格常数从 $a=0.5590$ nm、 $c=1.2823$ nm 变化到 $a=0.5490$ nm、 $c=1.2510$ nm, *a*、*c* 轴晶格常数逐渐减小。其原因是由于 Ca 元素的电负性比 Ba 元素的电负性略大(Ca 和 Ba 元素的 Pauling 电负性 X_p

定 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 浓度比配制的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 混合溶液,通入氮气 20 min。用预处理后的钼片作阳极(工作电极),铂片作阴极,Ag-AgCl 电极作参比电极。在室温条件下,用恒电位仪 (PST050 ANALYTICAL VOLTAMETRY) 控制电流为 2.25 mA (电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 进行沉积反应,反应时间为阳极与参比电极的相对电极电位达到最大值的时间。反应完成后取出阳极薄膜,在温水中浸泡 5 min,干燥后制得薄膜样品。薄膜用 X 射线衍射仪(XRD, DX1000, 中国丹东)进行晶相结构分析;扫描电子显微镜(SEM, JSM-5000) 进行表面形貌分析;扫描电镜附带的 EDAX 进行组成比的分析;荧光分光光度计(WGY-10 型)进行薄膜的光致发光特性分析。

分别为 1.00 和 0.89)^[9], Ca^{2+} 半径比 Ba^{2+} 半径稍小,同一晶面的间距 d_{hkl} 减小,使得 CaMoO_4 的晶格常数小于 BaMoO_4 的晶格常数; Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 性质相似,容易

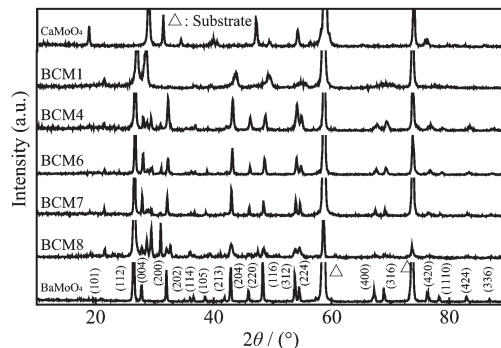


图 1 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of as-deposited $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ thin films

形成同种晶体结构的固溶体,且 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜中 Ca 含量会随着初始溶液中 Ca 含量的增加而增

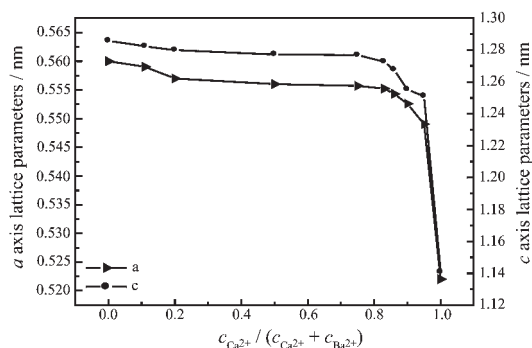


图2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的 a 、 c 轴晶格常数与溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ 关系曲线图

Fig.2 Relationship between lattice constant of a and c axis of as-deposited $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ thin films with $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ of starting solutions

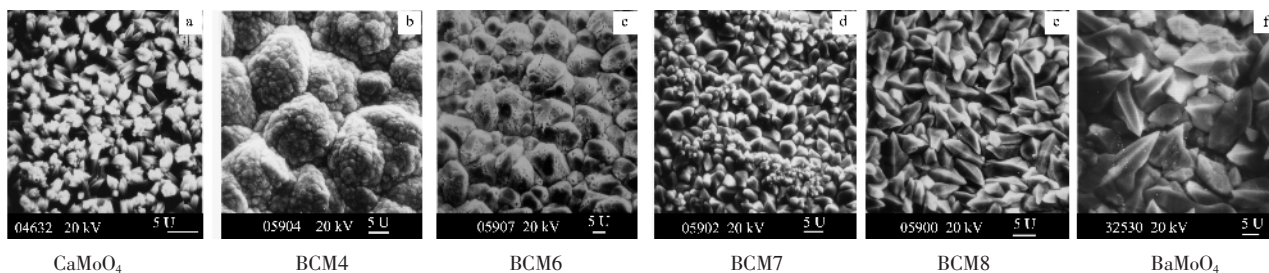


图3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜表面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of as-deposited $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ thin films

2.3 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜组成比分析

图4是薄膜(EDAX测定)与溶液中的 $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ 关系曲线图。从图中可看出,薄膜中 Ca 的含量随着溶液中 Ca 含量的增大而增大,但并不是成比

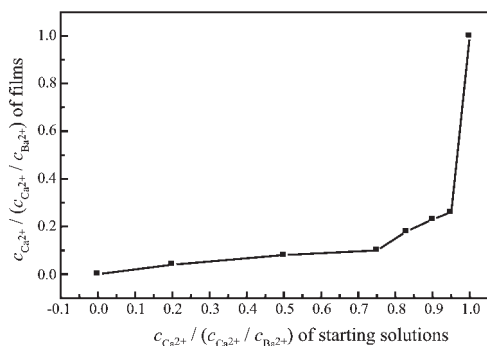


图4 薄膜中 $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ 与初始溶液中 $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ 关系曲线图

Fig.4 Relation curve between the $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ of as-deposited films with the $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ of starting solutions

加,所以 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 晶体的衍射峰会随着 Ca^{2+} 含量的增加向高角度方向偏移,晶格常数会逐渐减小。

2.2 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的表面形貌分析

图3是 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 固溶体、 CaMoO_4 和 BaMoO_4 薄膜表面的扫描电子显微镜照片图。从 a 和 f 图可以看出, CaMoO_4 晶粒呈粒状,晶粒平均尺寸约为 $2\mu\text{m}$;而 BaMoO_4 晶粒成板状,晶粒平均尺寸约为 $12\mu\text{m}$; $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 固溶体薄膜晶粒的形状则随着溶液中 Ca^{2+} 含量的变化而变化。当溶液中 Ca^{2+} 含量较多时,薄膜晶粒呈球状; $c_{\text{Ca}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ 为 0.83 时,薄膜晶粒出现团簇生长现象;当溶液中 Ba^{2+} 含量较多时,薄膜晶粒呈现四方锥结构, $c_{\text{Ba}^{2+}}/(c_{\text{Ca}^{2+}}+c_{\text{Ba}^{2+}})$ 为 0.89 时,薄膜晶粒的形貌与 BaMoO_4 薄膜晶粒的形貌基本一致。由此可看出,溶液中 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的组分比会影响 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的表面形貌和晶粒尺寸。

例地进入到薄膜中,且膜中 Ca 的含量要远远小于溶液中 Ca 的含量,即薄膜是富 Ba 的。从文献^[4,10]的报道来看,单元 CaMoO_4 比 BaMoO_4 的电沉积需要更高的温度和更长的时间,表明在相同的反应条件下 BaMoO_4 比 CaMoO_4 具有更强的生长能力;另一方面,由于室温下 CaMoO_4 的溶解度比 BaMoO_4 略大 ($K_{\text{sp}}(\text{CaMoO}_4)=4.2 \times 10^{-8}$; $K_{\text{sp}}(\text{BaMoO}_4)=4.0 \times 10^{-8}$ ^[11]),使得 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的沉积过程中, BaMoO_4 的沉积速度比 CaMoO_4 快,造成了薄膜的富 Ba 现象。分析结果表明, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 固溶体薄膜的组分比可以由初始溶液中 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的浓度关系来调节,但高 Ca 含量的 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 固溶体薄膜是较难制备的。

2.4 薄膜的光致发光特性分析

图5是 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 、 CaMoO_4 和 BaMoO_4 薄膜的室温吸收光谱和荧光发射光谱图。从图中可看出, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜与 CaMoO_4 、 BaMoO_4 薄膜的最大吸收波长和荧光发射波长非常接近,分别为 $288 \pm 2\text{nm}$ 和 $490 \pm 2\text{nm}$ 。由此可知,薄膜中阳离子的组成

及组成比对薄膜的最大吸收、发射波长影响较小。其原因是在白钨矿结构的钼酸盐中, Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 的极化力比较接近, 薄膜的最大吸收波长和荧光发射波长主要由 MoO_4^{2-} 四面体基团内的电子跃迁所决定^[12,13]。从图中还可看出, $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 固溶体薄膜的最大吸收光谱和发射光谱的强度会随着 Ba 含量的增加而增大, 此现象的发生主要是由于 BaMoO_4 的荧光量子产率比 CaMoO_4 的荧光量子产率大引起的。此结果可为该类薄膜在光学器件中的应用提供理论参考。

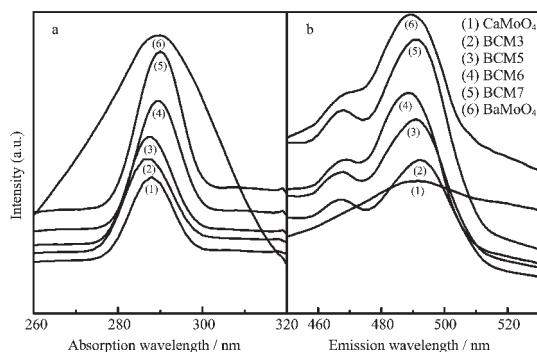


图 5 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜吸收、发射光谱图

Fig.5 Absorption-emission spectra of as-deposited $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ thin films

3 结 论

通过恒电流电化学沉积技术制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 多晶固溶体薄膜。研究表明:薄膜的衍射峰会随着膜中 Ca^{2+} 含量的增加向高角度方向漂移, a 、 c 轴的晶格参数会逐渐减小; 薄膜中的 Ca、Ba 的含量会影响 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MoO}_4$ 薄膜的形貌和晶粒尺寸; 薄膜中 Ba 的含量比溶液中的要高, 其 Ca/Ba 组分比可以通过初始溶液中 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的浓度关系来调节, 高 Ca 含量的固溶体薄膜是较难制备的; 薄膜中 Ca、Ba 组分比对薄膜的最大吸收光谱和发射光谱的

波长影响较小, 但光谱强度会随着 Ba 含量的增加而增强。

参考文献:

- [1] GAO Dao-Jiang(高道江), XIAO Ding-Quan(肖定全), ZHANG Wen(张 文), et al. *Gongneng Cailiao(Chinese Journal of Functional Materials)*, **2002**, **33**(3):250~252
- [2] Minowa M, Itakura K, Moriyama S. *Nucl Instrum Methods*, **1992**, **A320**(3):500~503
- [3] Cho Woo-Seok, Yashima Masatomo, Masato Kakihana, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, **80**(3):765~769
- [4] Bi J, Xiao D Q, Gao D J, et al. *Cryst. Res. Technol.*, **2003**, **38**(11):935~940
- [5] Cho Woo-Seok, Yoshimura M. *Japanese Journal of Applied Physics*, **1996**, **35**(15):1521~1523
- [6] GAO Dao-Jiang(高道江), XIAO Ding-Quan(肖定全), YU Ping(余 萍), et al. *Cailiao Baohu(Journal of Materials Protection)*, **2005**, **38**(4):18~20
- [7] Xia Chang-Tai, Fuenzalida V M. *Journal of the European Ceramic Society*, **2003**, **23**:519~525
- [8] Cho Woo-Seok, Yashima M, Kakihana M, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1995**, **78**(11):3110~3112
- [9] FU Xian-Cai(傅献彩). *College Chemistry(大学化学)*. Beijing: Higher Education Press, **2003**.543
- [10] BI Jian(毕 剑), YU Ping(余 萍), GAO Dao-jiang(高道江), et al. *Gongneng Cailiao(Chinese Journal of Functional Materials)*, **2005**, **36**(10):1549~1551
- [11] Tanjin Research Institute of Chemical Industry(天津化工研究院等), et al. *Handbook for Inorganic Salt Industry(无机盐工业手册)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1992**.669~675
- [12] Koepke Cz, Wojtowicz A J, Lempicki A. *J. Lumin.*, **1993**, **54**(5):345~355
- [13] ZHANG Ming-Rong(张明荣), LI Bei-Jun(李倍俊), HU Guan-Qin(胡关钦). *Guangxue Xuebao(Chinese Acta of Optica Sinica)*, **1998**, **18**(11):1591~1595