

共溅射和离子注入制备的 $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 薄膜中 Eu^{3+} 到 Eu^{2+} 的转变

刘丰珍 朱美芳

(中国科学技术大学研究生院物理系 稀土化学及应用国家重点实验室 北京 100039)

刘 涛

(中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 北京 100039)

李秉程

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(2000 年 7 月 18 日收到 2000 年 10 月 13 日收到修改稿)

采用共溅射方法和 Eu 离子注入热生长的 SiO_2 方法得到 $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 薄膜, Eu 离子的浓度为 4% 和 0.5%. 对样品 X 射线吸收近边结构(XANES)的研究和分析表明, 在高温氮气中发生了 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的转变. $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 薄膜高温氮气退火下蓝光的发射证明了这一结论.

关键词: $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 薄膜, XANES

PACC: 6855L, 7870D

1 引 言

稀土掺杂半导体材料是除能带工程($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$ 等)纳米尺寸量子限制效应(多孔硅, nc-Si)直接带隙硅化物等之外的实现硅基材料可见光发射的有效途径之一. 他克服了制备技术复杂、成本高、发光不稳定等缺点, 利用稀土元素 4f 电子的跃迁, 得到高效稳定的光发射, 是目前光电材料研究热点. 通常采用溶胶凝胶方法在 SiO_2 中掺入 Eu^{3+} , U^{4+} , 及 Eu^{2+} 分别观察到了高强度的红光、绿光和蓝光的发射. 在显示方面, 激光及高密度存储器中有着诱人的应用前景^[1]. 但是从光电子集成来看, 溶胶凝胶方法不能够用于硅集成工艺. 采用与硅工艺兼容的方法来得到稀土掺杂硅基材料的光发射, 是实现光电子集成的最有效途径之一. 1983—1985 年, Ennen 等人^[2,3]首先实现了 III-V 族化合物和单晶硅材料中注入 Er 的 1.547 μm 光致发光和电致发光. 近几年, 用不同方法将 Er^{3+} 掺杂在单晶 Si, 非单晶 Si 及 SiO_2 中, 并对其发光性质和局部微结构(EXAFS)进行研究, 已经取得了重大的进展^[4,5]. Eu^{3+} 是众所周知的红光发光中心, 我们利用 Eu 离子注入 SiO_2 膜的方法得到了高强度的红光和蓝光的发射^[6]. 本文

在获得稀土 Eu 离子可见光发射的工作基础上, 进一步采用 X 射线近边结构方法研究了 Eu 离子掺杂硅基复合膜结构.

在 X 射线吸收谱中, 阈值之上 50 eV 以内的低能区的谱出现强的吸收特性, 称之为近边吸收结构(XANES). 对于过渡族金属和稀土化合物的 L 边, 跃迁是向不满的 d 壳层进行, 会出现很大的吸收, 通常称为白线. 单质 Eu 的 L_3 边在 6977 eV, 由 $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ 跃迁产生, 但因具体实验条件和样品中稀土离子的价态以及化学环境的不同, 往往会有漂移, 一般取吸收边主峰处为能量零点. 文中通过对样品的 XANES 曲线分析, 讨论了在氮气中高温退火后 Eu 离子价态的转变.

2 实验方法

样品的制备采用 Eu_2O_3 和 SiO_2 共溅射方法和 Eu 离子注入热生长的 SiO_2 薄膜的方法. 注入的能量为 200 keV, 剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. 用 Rutherford 背散射测得薄膜的掺杂浓度为 4% 和 0.5%. 样品在氮气中 400—1200°C 下退火 30 min. 样品的 X 射线吸收实验在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验装置(BSRF, Beijing Synchrotron Radiation Fa-

cility)4W1B 光束线 EXAFS 实验站上测得. 实验采用荧光法, 储存环的能量为 2.2 GeV, 电流为 70—80 mA, 采用 S(111) 双晶单色器, 充 Ar 和 N_2 混合气体比例分别为 3:1 和 1:3 的两个电离室同时探测样品吸收前和吸收后的光强. 信号经转换由计算机读取记录. 测量了 Eu 的 L_3 边 X 射线吸收谱, 在 XANES 区, 能量间隔为 0.5 eV.

3 实验结果与讨论

图 1(a) 为共溅射掺杂浓度为 4% 的 $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 样品在不同的退火温度 T 下的近边吸收曲线, 为了比较, Eu_2O_3 粉末的吸收曲线作为标样也示于图 1 中. 比较发现, 未退火样品与 Eu_2O_3 标样有着相似的曲线形状和吸收主峰(峰 1)位置, 主峰 1 在 6971 eV, 与标定相差 6 eV, 对于主峰 1 可以确定为 Eu^{3+} 的吸收峰. 随着 T 的提高, 主峰 1 位置不变, 在其低能侧约 7 eV 处逐渐出现了一个吸收峰 2, 在 T 为 1100 °C 的样品中, 峰 2 很清楚地观察到. 为了更好地研究峰 2 随退火温度的变化规律, 对吸收曲线做了二次微分, 见图 1(b). 可以看到当 $T > 400$ °C 时, 吸收峰 2 开始出现, 并且随退火温度的升高而加强, 在 1100 °C 退火后, 1 和 2 两峰的强度可以相比拟, 特别注意到两峰的相对位置并未随退火温度而发生变化.

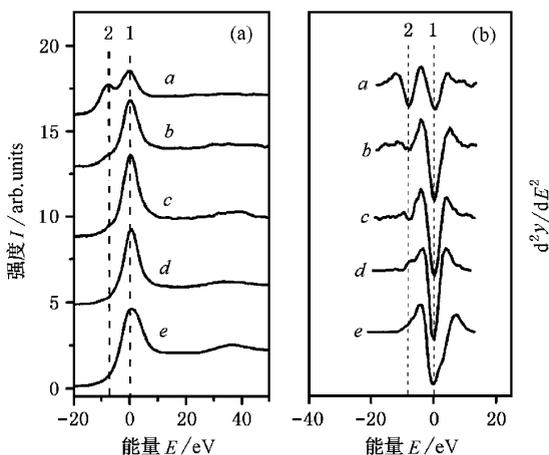


图 1 (a) 为 Eu_2O_3 和 $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 薄膜在不同退火温度的 $\text{Eu}-L_3$ 边 XANES 曲线 (b) 为相应 XANES 的二次微分. 曲线 a 为 1100 °C, 曲线 b 为 800 °C, 曲线 c 为 400 °C, 曲线 d 为未退火, 曲线 e 为 Eu_2O_3

X 射线的吸收近边结构涉及非常复杂的物理化学效应. X 射线吸收边的化学位移主要由离子的有

效电荷控制. 一般说来, 高价离子会使吸收边向高能方向移动, 低价离子则相反. 除此之外, 吸收边也有可能受物理化学环境的影响而发生变化. 下面来具体分析我们的实验结果中, 主峰低能侧的小峰 2 究竟是由什么引起的.

Lytle 等人^[7] 研究组在他们的实验中发现某些稀土氧化物的吸收边有着双峰结构, 他们发现 Eu_2O_3 和 Ho_2O_3 的 L_3 吸收边的二次微分出现分裂, 并认为这可能是他们所固有的特点. 但是在我们的实验中, Eu_2O_3 标样的吸收边是单峰, 与他们的研究结果不同. $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 样品在高温退火后吸收峰 2 的出现一定另有原因.

下面我们来讨论 X 射线吸收边分裂的来源. 由晶场变化而产生的末态轨道系简并态分裂, 可以引起电子向不同轨道的跃迁, 从而在吸收谱中出现双峰结构, 这在许多材料中有表现^[8]. 一般轨道简并态的分裂条件是吸收原子的配体处于确定的对称性, 而在我们实验中, SiO_2 为非晶网络, 并且符合化学配比的 SiO_2 难以因高温退火而晶化, 因此这种情况与上面介绍的不符. 由实验得到的元素的 5d 轨道的分裂能量一般为 3—4 eV^[9], 这与我们实验中的 7 eV 的分裂相差很大. 所以因晶场变化引起分子轨道的分裂的解释不适合于此.

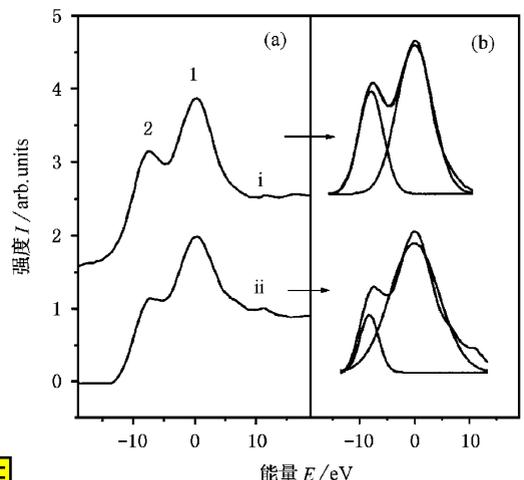


图 2 (a) 为 $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 薄膜在 1100 °C 退火后的 XANES 曲线(曲线 i), 和同一样品在放置 3 个月所测量的曲线(曲线 ii) (b) 为曲线的 Lorentzians 拟合结果

Hatwa 等人^[10] 在具有混合价态的 EuCu_2Si_2 的 X 射线的吸收谱中观察到了双峰结构, 两峰相距为 7 eV, 并且发现此吸收峰与 Eu^{2+} 的化合物 EuAl_2 和 EuCu_2Ge_2 的吸收峰的位置相对应, 他们认为此峰是

由 Eu^{2+} 离子的吸收引起. 这与我们实验中 7 eV 的分裂能相符, 可以初步认为双峰结构可能是由于 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 共存而引起. 图 2(a) 为样品退火 1100 °C 后在不同时间的两次 XANES 测量结果. 曲线 i 为退火后的测试结果, 曲线 ii 为退火样品暴露于空气中 3 个月之后的结果. 发现两曲线具有相同的峰

位. 峰 2 对峰 1 的相对强度随时间而下降. 对两条曲线做 Lorentzians 拟合, 结果发现峰 2 和峰 1 积分强度比 $S_2 : S_1$ 随时间由 0.47 下降为 0.17, 见图 2(b), 说明峰 2 随放置时间而降低, 这可以解释为不稳定的 Eu^{2+} 在空气中缓慢氧化, 转换成 Eu^{3+} , 这完全支持了上面的结论.

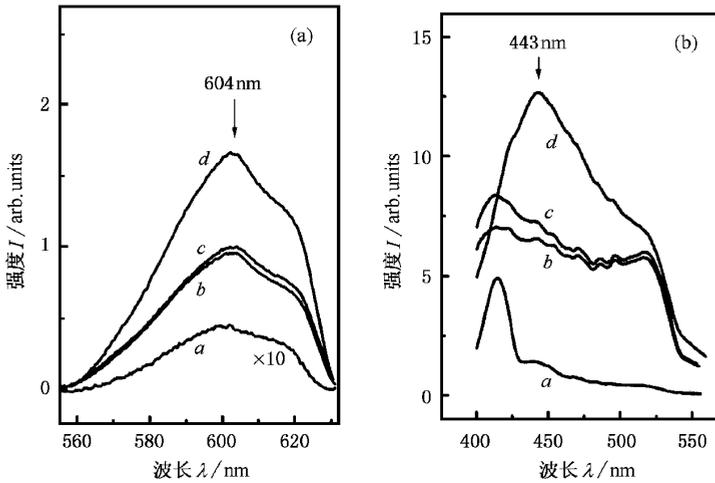


图 3 离子注入制备 $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 薄膜样品的光致荧光谱 (a) 为红光发射, 激发波长在 464 nm (b) 为蓝光发射, 激发波长在 377 nm. 曲线 a 为未退火, 曲线 b 为 1200 °C (a), 1000 °C (b), 曲线 c 为 1000 °C (a), 1100 °C (b), 曲线 d 为 1100 °C (a), 1200 °C (b)

为进一步证明以上结论的正确性, 对离子注入样品的光致荧光谱进行分析. 图 3 为离子注入 $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 样品的光致荧光谱. 其中图 3(a) 为红光发射, 峰位在 604 nm, 可分解为三个峰, 585, 604 和 620 nm, 对应于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j (j=0, 1, 2)$ 跃迁. 蓝光为一宽的发射带, 高温退火后 450 nm 发射增强, 确定蓝光发射对应于 Eu^{2+} 的 $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7 (^8\text{S}_{7/2})$ 的跃迁, 见图 3(b). 对于发光峰位的具体分析在文献 [6] 中已有详细介绍. 图 4 画出了荧光强度对退火温度的依赖关系, 图 4 表明红光和蓝光的发射在较低温度下都随退火温度增强, 但在温度高于 1100 °C 时, 红光强度下降而蓝光继续上升, 呈相反的退火行为. 这表明了在高温氮气退火条件下发生了 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的转变, 同时证实了 XANES 双峰结构是由于 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 共存而引起. 通常在还原气氛中 (如 H_2)^[11], $\text{Eu}-\text{O}$ 键的共价成分增加, 可使部分 Eu^{3+} 转变成 Eu^{2+} . 虽然氮气不是最强的还原条件, 但在高温下 (≥ 1100 °C) 有可能起到还原作用, 使 Eu^{3+} 转变成 Eu^{2+} . 而我们以上的实验和分析证实了这一结论.

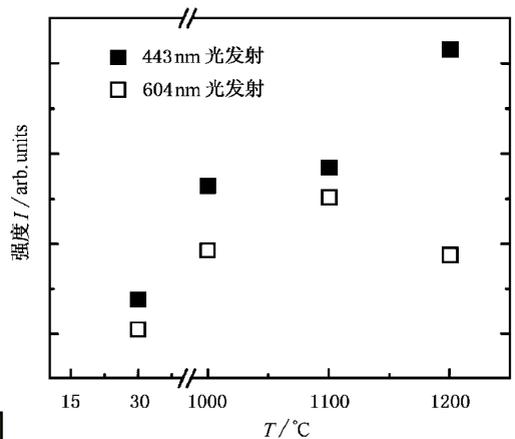


图 4 604 和 443 nm 的光发射对退火温度的依赖关系

4 结 论

$\text{SiO}_2(\text{Eu})$ 样品的 X 射线吸收边在氮气中高温退火后出现分裂, 双峰能量间隔为 7 eV. 此分裂是由于 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 在样品中的共同存在而引起, 表明了高温氮气退火使部分 Eu^{3+} 转变成 Eu^{2+} . 离子注入样品高温退火下的 450 nm 发光的增强, 证实了 Eu^{3+} 到 Eu^{2+} 的转变.

- [1] E. J. A. Pope, *Mat. Res. Soc. Symp. M. Proc.*, **345** (1994). Private Communication.
- [2] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann, *Appl. Phys. Lett.*, **43** (1983), 943.
- [3] H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eirele, W. Haydl, J. Schneider, *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985), 381.
- [4] A. Kozanecki, H. Przybylinsky, W. Jantsch, L. Palmetschofer, *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999), 2041.
- [5] P. M. Peters, S. N. Houder-Walter, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997), 541.
- [6] L. Wang, M. F. Zhu, H. D. Zheng *et al.*, *Chine J. Semicond.*, **20** (1999), 841 (in Chinese [王 亮、朱美芳、郑怀德等, 半导体学报 **20** (1999), 841]).
- [7] F. W. Lytle, G. Van der Laan, R. B. Gregor, E. M. Larson, C. E. Violet, J. Wong, *Phys. Rev.*, **B41** (1990), 8955.
- [8] J. J. Alexander, H. B. Gevy, *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968), 4260.
- [9] T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T. Funabiki, S. Yoshida, *Solid State Commun.*, **111** (1999), 137.
- [10] T. K. Hatwa, R. M. Nayak, B. D. Padalia, M. N. Ghatika, E. V. Sampathkumaran, L. C. Gupta, R. Vijayaraghavan, *Solid State Commun.*, **34** (1980), 617.
- [11] M. Nogami, T. Yamazaki, Y. Abe, *J. Lumin.*, **78** (1998), 63.

THE TRANSITION FROM Eu^{3+} TO Eu^{2+} IN $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ THIN FILMS PREPARED BY ION IMPLANTATION AND CO-SPUTTERING

LIU FENG-ZHEN ZHU MEI-FANG

(State Key Laboratory of Materials Chemistry and Applications, Department of Physics, Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing 100039, China)

LIU TAO

(Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

LI BING-CHENG

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 18 July 2000; revised manuscript received 13 October 2000)

ABSTRACT

Eu ions doped SiO_2 thin films, $\text{SiO}_2(\text{Eu})$, were prepared by co-sputtering of SiO_2 and Eu_2O_3 and Eu ion implantation into thermally grown SiO_2 films. The Eu- L_{3} -edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra of $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ films show a doublet absorption peak structure with energy difference of 7 eV, which indicates the conversion of Eu^{3+} to Eu^{2+} at high annealing temperature in N_2 . The strong blue luminescence of $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ films prepared by ions implantation after films annealed above 1100 °C confirms the above argument.

Keywords : $\text{SiO}_2(\text{Eu})$ films, XANES

PACC : 6855L, 7870D