

Er 硅酸盐化合物薄膜的相转变和光致发光特性研究*

王兴军¹⁾ 董 斌²⁾ 周治平^{1)†}

1) (北京大学信息科学技术学院电子学系, 区域光纤通信网与新型光通信系统国家重点实验室, 北京 100871)

2) (大连民族学院理学院光电子技术研究所, 大连 116600)

(2009 年 8 月 18 日收到; 2009 年 9 月 1 日收到修改稿)

溶胶-凝胶法在 Si(100) 基片上旋涂法制备铒硅酸盐化合物(Er silicate)薄膜. 系统研究了烧结温度和烧结时间对 Er silicate 薄膜相结构、相转变以及光致发光特性的影响. 在 1000 °C 以下, 薄膜晶体结构为 Er₂O₃ 晶体和 SiO₂ 非晶的混合物. 随着烧结温度增加到 1200 °C, 保温时间增加到 30 min, 薄膜晶体结构转变成(100), (200) 和(300) 择优取向的 Er₂SiO₅ 相. Er silicate 晶体结构对光致发光(PL) 性能有显著的影响, Er₂O₃ 晶体和 SiO₂ 非晶混合物的光致发光主峰为 1.535 μm, 当晶体结构转变成 Er₂SiO₅, 主峰变为 1.528 μm, 强度提高 10—20 倍. 研究结果表明具有强光致发光特性的 Er₂SiO₅ 薄膜是一种有前景的硅基光子学光源候选材料.

关键词: 发光学, 光学薄膜, 溶胶-凝胶法, 铒硅酸盐

PACC: 7855, 6470

1. 引 言

将光子技术和微电子技术集合起来, 以实现硅基光电集成为目标的硅基光子学已经成为目前世界光电子领域十分热门的前沿科学. 由于硅是间接带隙的半导体, 发光效率不高, 因此硅基光源一直是硅基光子学研究中的热点和难点之一. 近 20 年, 人们采用了多孔硅、稀土掺杂、富硅氧化硅等方法来提高硅基材料的发光效率. 其中, 利用掺铒(Er) 离子实现硅基发光是众多硅基发光方案中最有应用前景的途径之一^[1-4]. 目前有两个方向正在开展, 一个是掺 Er 富硅氧化硅^[5,6], 另一个是用 Er 硅酸盐化合物(Er silicate)^[7,8]. 在 Er 的硅酸盐化合物结构中, Er 是化合物的阳离子, 而不再是作为杂质掺杂进去, 和以前掺杂方法相比, 成功将 Er 离子浓度提高了 2 个量级, 达到 10²²/cm³, 而且由于 Er 离子是固溶在化合物中的, 减少了 Er 离子之间的团聚现象, 近几年引起了人们的广泛关注^[9,10]. 但由于 Er silicate 的形成机理比较复杂, 对工艺参数的依赖性很大, 微小的氧分压、基体和温度等参数的差别都

会导致不同相结构的形成, 单一的 Er silicate 相结构很难得到, 这也是导致目前报道的 Er silicate 的光学特性不一样的原因. 本文采用溶胶-凝胶法在 Si(100) 基体上制备了强光致发光特性、结晶良好的 Er silicate 薄膜材料; 系统研究了 Er silicate 薄膜的相转变、相结构和光致发光特性, 旨在为发展高发光效率的掺 Er 硅基光源器件提供材料方面的保障.

2. 实 验

所采用的溶胶为日本高纯度化学研究所的 Er-O(SYM-ER01) 和 Si-O(SYM-SIO5) 溶胶, 配成 Er:Si 摩尔比例为 2:1 的 Er-Si-O 溶胶. 首先用旋涂法在 Si(100) 基体上旋涂一定厚度的 ErSiO 前驱体薄膜, 放在干燥箱中 120 °C 干燥 30 min, 充分脱水后, 在 Ar 气保护下 600 °C 保温 30 min, 重复上述过程 2 次, 最后在热处理炉中 Ar 气保护, 升温速率 100 °C/min 分别快速加热至 900, 1000, 1100, 1150, 1200 °C, 保温时间分别为 1, 30 和 60 min 后随炉自然冷却, 得到 80 nm 厚度的 Er silicate 膜. Rigaku X 射线衍射仪(XRD) 研究薄膜相结构, CuKα 辐射. 光致发光测量

* 国家自然科学基金(批准号:60907024, 60977018)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zjzhou@pku.edu.cn

采用抽运光源波长为 650 nm、功率为 30 mW 的半导体激光器,通过 Jobin Yvon Hrs2 型单色仪、液氮冷却的 Ge 探测器探测,光谱信号经锁相放大器放大,由计算机进行数据采集和处理。

3. 结果与讨论

图 1 为不同烧结温度和保温时间对应的 ErSiO 薄膜 XRD 图。图 1(a) 为烧结温度分别为 600, 900, 1000, 1100, 1150, 1200 °C, 保温时间为 1 min 的薄膜 XRD 谱。由图可见, 600 °C 预处理的样品非晶特征比较明显, 衍射峰比较宽。当温度增加到 900 °C, 在 20.6°, 29.2°, 34.0°, 48.9° 和 58.0° 出现了 Er₂O₃ 相的 (211), (222), (400), (440) 和 (622) 晶面的衍射峰, 这些峰的强度比例和标准 Er₂O₃ 粉末衍射卡片 (JCPDS No. 77-0777) 一致。另外, 也没有观察到 SiO₂ 晶体的衍射峰, 可以推断 900 °C 烧结得到的相结构是 Er₂O₃ 晶体和 SiO₂ 非晶的混合物。当温度升高到 1100 °C, 在 20.6° 和 31.2° 出现了两个弱峰。随着温度进一步提高到 1200 °C, 10.3°, 20.6° 和 31.2° 对应的 3 个峰变强, Er₂O₃ 相对应的在 29.3° 的第一强峰变弱。这表明一种新的 Er 化合物形成。这 3 个强峰和已知的 Er silicate 化合物粉末的 JCPDS 标准卡片并不完全一致。这是因为 1200 °C 烧结的 Er silicate 薄膜晶体结构有强的择优取向, 一些晶面的衍射峰没有出现。10.3°, 20.6° 和 31.2° 对应晶面的 *d* 值为分别为 0.86 nm, 0.43 nm 和 0.286 nm。根据 Er silicate 化合物 JCPDS 标准粉末卡片, 我们发现对应 20.6° 的 *d* 值是和 Er₂SiO₅ (JCPDS No. 52-1809) 相 (200) 晶面的值是一样的。因为这 3 个峰 10.3°, 20.6° 和 31.2° 有相同的变化趋势, 我们认为这 3 个峰应该是一个系列的晶面。虽然 Er₂SiO₅ 粉末的 (100) 和 (300) 晶面的衍射峰没有出现, 但经计算发现这两个晶面对应的 *d* 值为 0.86 nm 和 0.286 nm, 这和我们观察到的 10.3° 和 31.2° 的 *d* 值是一样的, 表明这两个峰应该来自于 Er₂SiO₅ 的 (100) 和 (300) 晶面。说明这种晶体结构是高 (100), (200) 和 (300) 择优取向的 Er₂SiO₅ 相。

图 1(b) 和 (c) 为烧结温度分别为 1000, 1100, 1150, 1200 °C, 保温时间分别为 30 和 60 min 的薄膜 XRD 谱。由图可见, 1000 °C 的 XRD 谱形和保温 1 min 的结果是相似的, 仅仅观察到了 Er₂O₃ 的衍射峰。随着温度增加到 1100 °C, Er₂O₃ 相在 29.3° 最强

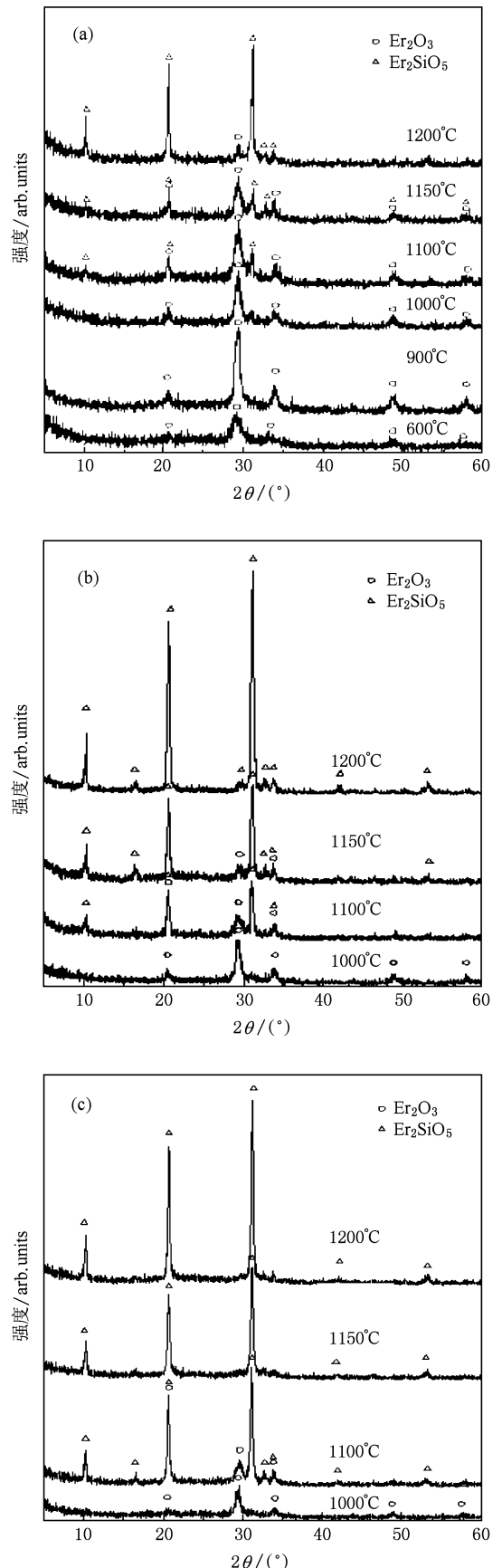


图 1 不同烧结温度和保温时间对应的 ErSiO 薄膜 XRD (a) 1 min; (b) 30 min; (c) 60 min

衍射峰变弱了, Er_2SiO_5 相的 (100), (200) 和 (300) 晶面变强. 当温度进一步增加到 1200°C , 保温时间增加到 30 min, Er_2O_3 相在 29.3° 的最强衍射峰消失, 表明 Er_2O_3 相已经完全转化成高择优取向 Er_2SiO_5 相.

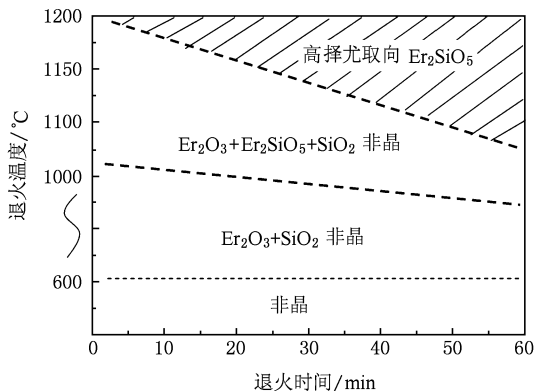


图2 烧结温度 $400\text{--}1200^\circ\text{C}$ 和保温时间 $0\text{--}60$ min 的 ErSiO 相组成图

图2为 ErSiO 薄膜随烧结温度和保温时间变化的相组成图. 该图由4个相结构区域组成, 在 600°C 以下, 为非晶区. 随着温度增加, Er_2O_3 晶体出现, 为 Er_2O_3 晶体和 SiO_2 非晶的混合结构. 随着烧结温度的增加到 1100°C 以上, 一些 Er_2O_3 和非晶 SiO_2 开始反应, 转化成 Er_2SiO_5 相, 为 Er_2O_3 , Er_2SiO_5 和 SiO_2 非晶相的混合结构. 当温度进一步增加到 1200°C , 保温时间增加到 30 min, Er_2O_3 将全部转化成 Er_2SiO_5 相, 相应于最后一个区域. 通过这个相组成图我们可以确定在不同烧结温度和保温时间对应的相结构.

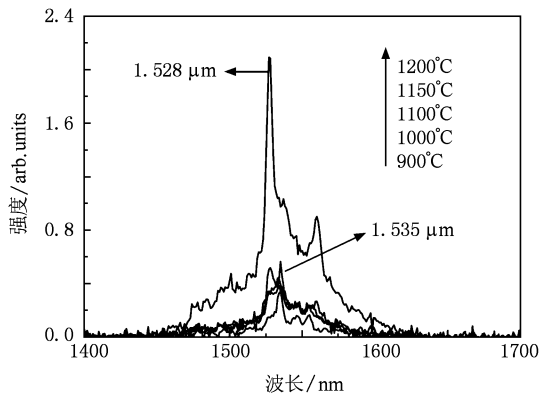


图3 烧结时间 1 min Er silicate 薄膜的室温光致发光谱

图3为保温时间 1 min 的 Er silicate 薄膜的光致发光谱. 由图可见, 在 1100°C 以下, 波长 $1.400\text{--}1.700\ \mu\text{m}$ 范围获得了中心波长为 $1.535\ \mu\text{m}$ 的光致发光谱, 当温度增加到 1200°C , 主峰移到 $1.528\ \mu\text{m}$, PL 强度提高了 5 倍. 图4为 $1.53\ \mu\text{m}$ 的 PL 积分强度随烧结时间和烧结温度变化的曲线. 由图可见, 对于保温时间 30 和 60 min, 当温度从 1100°C 增加到 1200°C , PL 强度提高了 10—20 倍. PL 强度和谱形依靠薄膜的晶体结构: 在 1000°C 以下, 我们观察到了 Er_2O_3 相和 SiO_2 的混合物, 1200°C 为高择优取向的 Er_2SiO_5 , 所以 $1.535\ \mu\text{m}$ 主峰来源于 Er_2O_3 相的晶体结构, $1.528\ \mu\text{m}$ 主峰来自于 Er_2SiO_5 相. Suh^[11] 和 Wang^[12] 也发现了相似的 Er_2SiO_5 的 PL 光谱, 表明为同一种 Er_2SiO_5 结构. Er_2SiO_5 和 Er_2O_3 相比, 由于 Si 的加入导致 Er 离子浓度的降低, 弱化了 Er 的团簇现象, 减少的 Er 离子之间的能量转移; 另外高温烧结也减少的缺陷数目, 弱化了非辐射衰减, 这都导致了 PL 强度的增加.

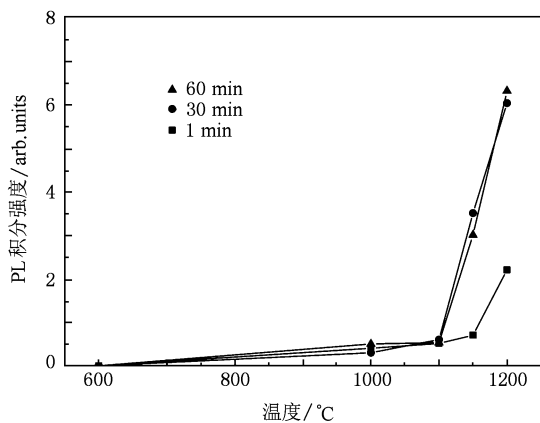


图4 $1.53\ \mu\text{m}$ 的 PL 积分强度随烧结时间和烧结温度变化的曲线

4. 结 论

溶胶-凝胶法获得中心波长为 $1.528\ \mu\text{m}$ 强光致发光特性的 Er_2SiO_5 薄膜. 在 1000°C 以下, 晶体结构为 Er_2O_3 晶体和 SiO_2 非晶混合物; 在 1200°C 为高择优取向的 Er_2SiO_5 结构. Er_2O_3 晶体和 SiO_2 非晶的混合物的光致发光中心波长为 $1.535\ \mu\text{m}$, 随着 Er_2O_3 转化成 Er_2SiO_5 , 主峰移到 $1.528\ \mu\text{m}$, PL 强度提高 10—20 倍.

- [1] Pavese L, Lockwood D J 2004 *Silicon Photonics* (Berlin: Springer)
- [2] Polman A 1997 *J Appl. Phys.* **82** 1
- [3] Li C R, Ming C G, Li S F, Ding J H, Wang B C, Zhang L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6604 (in Chinese) [李成仁、明成国、李淑凤、丁建华、王宝成、张丽 2008 物理学报 **57** 6604]
- [4] Xiao Z S, Xu F, Zhang T H, Cheng G A, Gu L L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 164 (in Chinese) [肖志松、徐飞、张通和、程国安、顾岚 2001 物理学报 **50** 164]
- [5] Han H S, Seo S Y, Shin J H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4568
- [6] Han H S, Seo S Y, Shin J H, Park N 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 3720
- [7] Isshiki H, de Dood M J A., Kimura T, Polman A 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 4343
- [8] Wang X J, Nakajima T, Isshiki H, Kimura T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 041906
- [9] Miritello M, Savio R L, Iacona F, Franzo G, Irrera A, Piro A M, Bongiorno C, Priolo F 2007 *Adv. Mater.* **19** 1582
- [10] Yin Y, Sun K, Xu W J, Ran G Z, Qin G G, Wang S M, Wang C Q 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 012204
- [11] Suh K, Shin J H, Seo S J, Bae B S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 223102
- [12] Wang X, Zhang J G, Cheng B W, Yu J Z, Wang Q M 2006 *J. Cryst. Growth* **289** 178

Phase transformation and photoluminescence properties of Er silicate films by sol-gel method*

Wang Xing-Jun¹⁾ Dong Bin²⁾ Zhou Zhi-Ping^{1)†}

1) (State Key Laboratory of Advanced Optical Communications System and Networks, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (School of Science, Dalian Nationalities University, Dalian 116600, China)

(Received 18 August 2009; revised manuscript received 1 September 2009)

Abstract

The Er_2SiO_5 films with strong room-temperature photoluminescence have been fabricated by using the sol-gel spin coating method. The effects of sintering temperature and time on phase structure and phase transformation of ErSiO films have been investigated. A mixture of Er_2O_3 crystal and amorphous SiO_2 was obtained below 1000 °C, and the Er_2SiO_5 phase with high (100), (200), and (300) preferred orientation was detected when the temperature increased to higher than 1200 °C. The phase structure has an evident influence on the photoluminescence properties for ErSiO films. For the phase structure of Er_2O_3 crystal with amorphous SiO_2 , the weak PL spectra with a main peak at $\lambda = 1.535 \mu\text{m}$ were observed. The strongest main PL peak moved to $\lambda = 1.528 \mu\text{m}$, and the intensity was increased about 10—20 times when the phase structure changed to Er_2SiO_5 . The Er_2SiO_5 films with strong room temperature photoluminescence are promising candidates for application in Si-based light source and amplifier.

Keywords: luminescence, optical films, sol-gel method, Er silicate

PACC: 7855, 6470

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60907024, 60977018).

† Corresponding author. E-mail: zjzhou@pku.edu.cn