

用溶胶-凝胶方法制备 Tb^{3+} 掺杂的 硅基发光材料*

谢大弢 吴瑾光[†] 马 刚 闫文飞 周维金 徐光宪

(北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871)

徐端夫 陶 靖

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

秦国刚

(北京大学物理系, 北京 100871)

(1998 年 11 月 5 日收到; 1998 年 12 月 29 日收到修改稿)

报道了用溶胶-凝胶方法制备 Tb^{3+} 掺杂的硅基发光材料. 并用荧光光谱、傅里叶变换红外光谱、原子力显微镜、差热分析和热重测定等方法研究了材料的制备规律. 实验结果表明该制备方法在 500 °C 的退火条件下即可以使 Tb^{3+} 掺杂到硅基发光材料产生室温下的 545 nm 荧光; 稀土离子的掺杂浓度可任意调节, 最佳浓度为 $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$; 薄膜在微米量级上有较好的平整度. 用该方法在改善材料的掺杂浓度、发光性能及降低材料的退火温度方面有特殊的优越性.

PACC: 7855; 8120

1 引 言

近年来, 稀土离子掺杂硅基发光材料的研究引起了人们极大的兴趣. 由于稀土离子的 $f-f$ 跃迁受 $5s$, $5p$ 满壳层电子的屏蔽, 可以在硅基中成为独立的发光中心, 而某些稀土离子的特征发射波长又处于光纤通信的最低损耗窗口, 因此该材料的研究对光纤通信和光电子集成技术的发展有重大意义.

迄今为止, 人们研究了多种稀土离子掺杂方法, 如离子注入法、化学汽相沉积方法、电化学镀膜方法和分子束外延法等等. 这些方法已可以制备出室温下光致发光和电致发光的硅基材料^[1, 2], 但在使材料的发光强度和发光效率达到实用化的问题上遇到了困难. 究其原因主要是因为稀土离子在单晶硅中的固溶度很小, 掺杂浓度和发光效率无法提高. 以离子注入方法为例, 该方法可以制备出稀土离子掺杂浓度为 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的硅基材料, 但在继续加大注入量时遇到了困难, 一是硅中产生了稀土离子的析晶现象, 二是高于 1000 °C

* 国家重点基础研究发展规划和国家自然科学基金(批准号: 29671002)资助的课题.

[†] 通讯联系人.

的退火会产生扩展缺陷和劣晶^[3].

溶胶-凝胶方法是制备高品质玻璃材料的新方法^[4-6]. 它有以下的特点: (1) 操作温度远低于传统玻璃的熔融温度; (2) 便于准确地控制掺杂量; (3) 先驱体在低温下混合, 使反应能够在分子水平上达到高度的均匀性. 研究表明, 用溶胶-凝胶方法可以制备掺杂性能和发光性能都很好的稀土光纤材料.

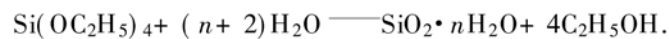
本文将溶胶-凝胶方法运用到硅基发光材料的制备上, 在硅基上制备了稀土离子掺杂的 SiO₂ 发光薄膜. 由于溶胶-凝胶方法有较低的退火温度和可精确控制的掺杂过程, 使得解决硅基发光材料掺杂量小、发光效率低的问题有所突破. 同时我们也用多种方法研究了该制备过程的化学规律, 取得了有实用性的研究成果.

2 实 验

2.1 溶胶的制备

实验所用的正硅酸乙酯、无水乙醇和硝酸为分析纯, TbCl₃ 由相应的氧化物(纯度为 99.9%) 制得.

溶胶制备的步骤: 取 20 ml 的正硅酸乙酯, 加入 20 ml 的水、20 ml 的无水乙醇、20 ml 的稀硝酸(pH= 1)、100 mg 的 AlCl₃ 和不同配比的 TbCl₃ 溶液, 在 80 °C 下回流 4 h, 制成溶胶. 正硅酸乙酯的水解反应如下:



由于 C₂H₅OH 等有机成分和水在凝结及退火过程中会挥发掉, 剩下的物质是 SiO₂ 及掺杂的 Tb³⁺ 离子. 实验配比见表 1.

表 1 制备溶胶的实验配比

Tb ³⁺ : SiO ₂ / wt%	0.18	0.36	0.53	0.71	0.89	4.43
正硅酸乙酯/ml	20	20	20	20	20	20
TbCl ₃ 溶液(3 mol·L ⁻¹)/ml	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.50
无水乙醇/ml	20	20	20	20	20	20
稀硝酸(pH= 1)/ml	20	20	20	20	20	20
AlCl ₃ /mg	100	100	100	100	100	100

为了研究材料的性能, 本实验制备了 3 种样品: 一种是按表 1 的配比制备的凝胶玻璃(No. 1 类), 另一种是按表 1 的配比制备的硅基凝胶玻璃薄膜(No. 2 类), 还有一种是不加入 AlCl₃ 成分制备的凝胶玻璃(No. 3 类). 其中 No. 3 类样品的配比与表 1 的不同之处只是不加入 AlCl₃ 成分.

2.2 凝胶薄膜的制备

用 0.1% 的氢氟酸清洗硅片, 然后用去离子水、丙酮超声清洗. 放入烘箱内烘干. 用 spin-coating 方法在自制的甩胶仪上制备薄膜. 制备好的薄膜在红外灯下烘干 15 min, 然

后进行退火处理. 退火时升温速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时恒温 30 min . 然后取出自然冷却.

2.3 样品的表征

用日立 850 型荧光分光光度计测量发射光谱. 激发波长为 254 nm . 用美国 TMX 2000 Discover 系统测量材料的原子力显微镜 (AFM) 图像. 用 Nicolet 750 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪测量溶胶、凝胶的红外光谱 (扫描范围为 $4000-650\text{ cm}^{-1}$, 扫描 32 次, 分辨率为 4 cm^{-1} , 用溴化钾压片). 用 Lcr-1 差热分析仪和 PRT-1 热重分析仪进行溶胶粉的差热分析 (DTA) 和热重测定 (TG).

3 实验结果

3.1 发光性能

经 254 nm 波长的光激发, 硅基上掺杂铽离子的 SiO_2 薄膜可以发射 545 nm 的绿色荧光, 光谱如图 1 所示. 为了便于比较, 图 1 还给出了不同条件的 SiO_2 玻璃的发射光谱. 从图 1 可以看出, 在室温条件下材料的荧光光谱有 4 条谱线, 峰位分别位于 490 , 545 , 590 和 615 nm 处.

比较凝胶玻璃 (No. 1 样品) 与凝胶玻璃薄膜 (No. 2 样品) 的 545 nm 谱线的荧光强度, 可以发现前者的强度是后者的 100 倍. 研究结果已表明凝胶玻璃薄膜的厚度为 500 nm , 而被测量的两个样品的体积 (No. 1 为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$; No. 2 为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 50\text{ nm}$) 相差 100 倍左右, 这说明在凝胶玻璃及凝胶玻璃薄膜中, 单位体积平均发光强度是基本相等的. 此外从图 1 中还可以看到, 掺 Al^{3+} 离子的凝胶玻璃 (No. 1 样品) 的荧光强度增大了.

图 2 是 No. 1 样品 545 nm 谱线的强度随 Tb^{3+} 离子掺杂浓度变化的曲线. 从图 2 可以看出: Tb^{3+} 的掺杂量与荧光强度有最佳匹配关系. 当 Tb^{3+} 离子的浓度达到一定时, 荧光强度会出现极大值, 按最佳配比计算得到的掺杂浓度为 $5.3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$.

3.2 薄膜的性质

我们按一定的实验条件制备出无裂痕的凝胶玻璃薄膜 (条件见表 1). 图 3 是硅基发

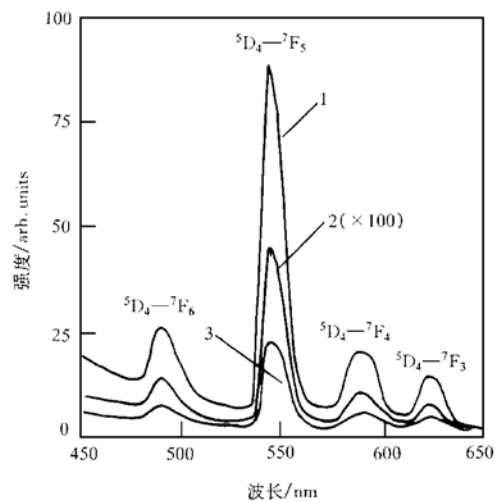


图 1 Tb^{3+} 离子在凝胶中的荧光光谱. 曲线 1 为含 AlCl_3 的凝胶玻璃; 曲线 2 为含 AlCl_3 的凝胶玻璃薄膜; 曲线 3 为不含 AlCl_3 的凝胶玻璃

光材料上 SiO₂ 凝胶玻璃薄膜的 AFM 图像. 从图 3 可以看出, 凝胶薄膜是一个无定型态.

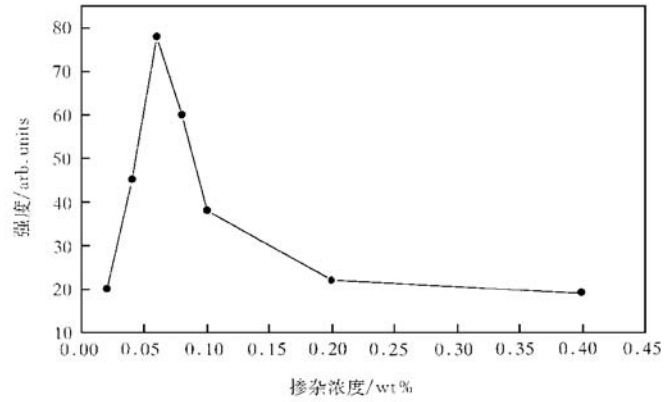


图 2 No. 1 样品 545 nm 谱线强度随掺 Tb³⁺ 浓度变化的关系

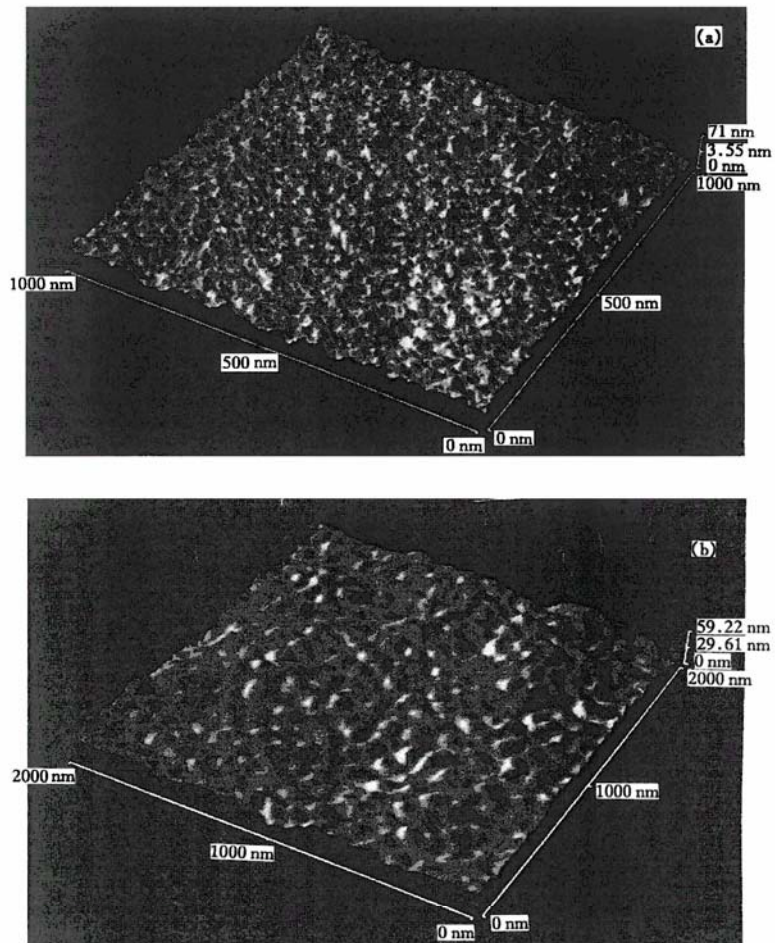


图 3 硅基发光材料的 AFM 图像 (a) 为硅片本底; (b) 为凝胶薄膜经 400 °C 退火

与硅片相比, 光滑度要粗糙一些. 硅片 AFM 图像中起伏约 7.4 nm ($1\text{ }\mu\text{m}$ 扫描范围), 凝胶薄膜的 AFM 图像中起伏约 $50\text{--}100\text{ nm}$ ($1\text{ }\mu\text{m}$ 扫描范围). 退火前后凝胶薄膜在形貌上有一定的变化, 如粗糙度改变、均匀性改变. 在 $400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内薄膜凝胶的网状结构出现坍塌等等, 但在微观上没有裂纹产生.

研究表明, 用改变正硅酸乙酯浓度的办法可以调节凝胶薄膜的厚度, 用反复涂膜的方法也可以调节凝胶薄膜的厚度.

3.3 凝胶-玻璃结构的表征

凝胶粉末退火前后的红外光谱和差热、热重谱可以表征凝胶化学成分的变化. 图 4 是掺 Tb^{3+} 凝胶在退火前后的 FTIR 谱. 从图 4 可以看出, 退火前凝胶的红外光谱中含有有

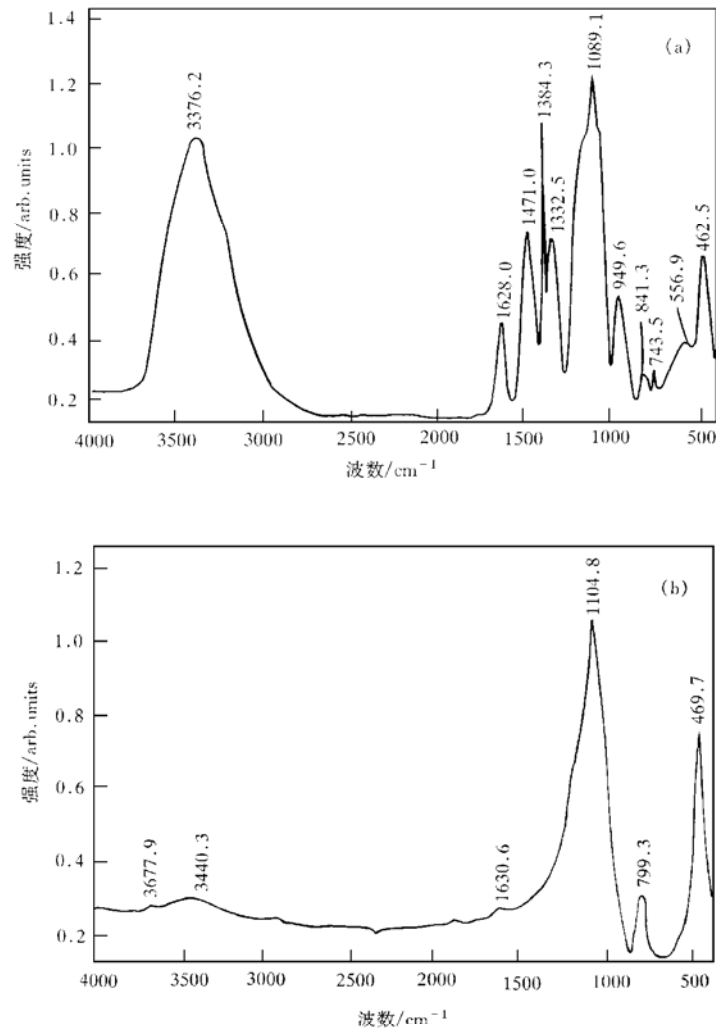


图 4 掺 Tb^{3+} 凝胶退火前后的 FTIR 谱 (a) 为退火前; (b) 为退火后

O-H 振动峰($3000-3800\text{ cm}^{-1}$)和 O-N 振动峰(1400 cm^{-1}), 它们在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火后的光谱中含量已很少, 代之出现的是 Si-O 振动峰($1150, 799$ 和 470 cm^{-1}). 这表明, 经 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的退火处理, 溶胶中的有机成分已经分解, 剩下的是二氧化硅玻璃.

图 5 为掺 Tb^{3+} 凝胶的 DTA 和 TG 曲线. 从图 5 可以看出, 在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处 DTA 有一吸热峰, 这是水和溶胶中有机成分挥发产生的结果; 与 DTA 吸热峰的范围相对应, TG 曲线也显示有明显的重量丢失现象. 另外, 在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处 DTA 曲线有一小的肩膀, 而 TG 曲线显示在 $250-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内有较少量的重量丢失, 这可以认为是羟基和配位水逐渐丧失的结果. 在大于 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的范围内, TG 曲线显示几乎没有重量的损失(但在这个温度范围内凝胶出现了明显的萎缩现象).

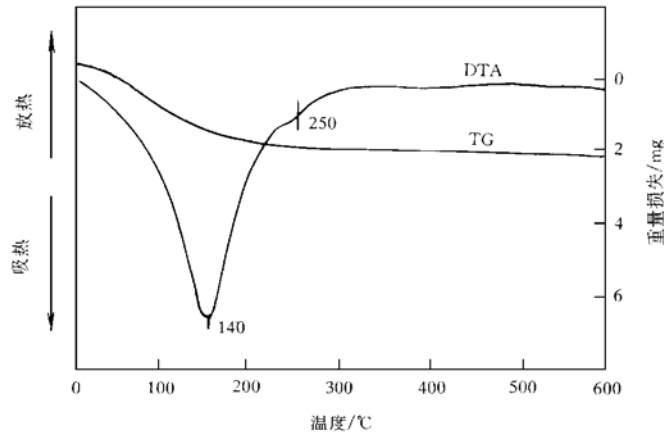


图 5 掺 Tb^{3+} 凝胶的 DTA 和 TG 曲线

4 讨 论

1) 本文采用了一种新的实验方法来制备稀土掺杂的硅基发光材料, 将稀土光纤与硅基发光薄膜结合起来, 以在硅基上制备稀土掺杂的 SiO_2 发光薄膜. 实验结果表明, 凝胶玻璃薄膜中掺杂的稀土离子的确可以产生 Tb^{3+} 离子发射光谱.

文献[7]曾研究过凝胶玻璃中稀土离子发光机理, 结果表明稀土离子在凝胶玻璃中会与 SiO_2 配位形成畸变的立方配位结构. 在该配位场的影响下, Tb^{3+} 离子的 $4f^8-4f^7 5d$ 的跃迁概率会增加, 激发波长中心会从 $f-f$ 跃迁的 365 nm 转变到 254 nm 左右; 而发射波长则会向长波方向移动, 产生所谓的 Nephelauxetic 效应, 配位场使 Tb^{3+} 能级产生的 Stark 分裂还会使发射谱线的宽度增大. 另外考虑凝胶玻璃是短程有序的, 这种配位环境有不均匀性会使 Tb^{3+} 离子的荧光谱线进一步变宽.

本文的实验结果与上述的性质完全相同, 图 1 中谱线的波长分别为 $495, 545, 595, 650\text{ nm}$, 比自由离子发射谱线的波长 $490, 545, 586, 615\text{ nm}$ 要长; 谱线宽度较宽; 激发光谱的中心在 545 nm 对应着 $4f^8-4f^7 5d$ 跃迁. 这种现象出现在凝胶薄膜中, 表明将稀土光纤移植到硅基薄膜上是可行的. 由于稀土离子间有相似的化学性质和 $f-f$ 结构, 掺 Tb^{3+} 材料

的成功为研制掺 Er^{3+} 光纤材料的移植提供了可能性。

2) 利用溶胶-凝胶方法制备硅基发光材料有利于改善掺杂性能和发光性能。在以往的研究中人们多在单晶硅中掺杂稀土离子, 由于硅属于共价晶体, 稀土离子的固溶度很小, 掺杂浓度难以提高, 发光强度一直无法改善。与硅相比, SiO_2 中稀土离子的固溶度要高得多, 而 O 的存在又有利于增强稀土离子的发光强度, 所以 SiO_2 中的稀土离子会有较强的发光性能。从本文的实验结果看, 用溶胶-凝胶方法可以精确地任意控制稀土离子的掺杂量, 得到的最佳掺杂浓度 ($10^{19}/cm^3$) 高于现有的掺杂极限 ($10^{18}/cm^3$)。

Al^{3+} 离子的加入可以使稀土离子的发光强度提高, 其中的原因目前还不清楚。曾有研究^[8]证明, Al_2O_3 与 SiO_2 相比更容易与稀土离子产生配位结构, 其 O 与稀土离子成键的共价性也更强, 有可能是这种共价键性质的加强使 Tb^{3+} 离子的 $4f^8-4f^7 5d$ 跃迁加强, 从而使发射光谱的强度得以增加。我们的实验结果说明, 用溶胶-凝胶方法可以在先驱体中通过化学方法改变材料的成分, 控制掺杂的计量, 用它来改善发光中心的发光强度有很大的潜力。

3) 用溶胶-凝胶方法制备硅基发光材料需要较低的退火温度。通过凝胶-玻璃转化的表征可以看出, 凝胶在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理时开始挥发水和有机成分, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始丧失羟基和配位水, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时已变成二氧化硅玻璃了。与以往硅基发光材料 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的退火温度相比, 溶胶-凝胶方法的退火温度 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) 要低得多。而且由于凝胶在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 处开始失掉羟基和配位水, 继续降低退火温度仍有可能性。

5 结 论

1) 用溶胶-凝胶方法制备了 Tb^{3+} 离子掺杂的硅基发光材料。该材料在室温下可以产生 Tb^{3+} 的特征荧光, Tb^{3+} 离子的掺杂浓度达到了 $10^{19}/cm^3$ 。

2) 借助溶胶-凝胶方法可以精确控制掺杂量和掺杂成分的特点, 研究了稀土离子的发光强度与制备条件的关系。结果发现, Tb^{3+} 离子的掺杂量与发光强度之间有最佳匹配关系。通过 Al^{3+} 离子的加入可以改善 Tb^{3+} 离子的发光强度。

3) 用 FTIR, DTA 和 TG 方法研究了凝胶-玻璃结构转化的规律。证明了溶胶-凝胶过程需较低的退火温度 ($500\text{ }^\circ\text{C}$) 就可以实现凝胶-玻璃结构的转化。

[1] P. B. Klein, D. W. Langer, Rare Earth Doped Semiconductors (MRS, Pittsburgh, 1993), p. 301.

[2] H. Ennen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1989), 943.

[3] G. Franzo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1993), 2235.

[4] B. Zhen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 2842.

[5] S. Lombardo *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 6504.

[6] A. Polman *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 1.

[7] Qian Guodong *et al.*, *Journal of Luminescence.*, **75**(1997), 63.

[8] Masayuki Nogami *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3776.

PREPARATION OF Tb³⁺ - ION-DOPED Si-BASED LIGHT-EMITTING MATERIALS WITH SOL-GEL METHOD*

XIE DA-TAO WU JIN-GUANG MA GANG YAN WEN-FEI

ZHOU WEI-JIN XU GUANG-XIAN

(State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications, Peking University, Beijing 100871)

XU DUAN-FU TAO JING

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

QIN GUO-GANG

(Department of Physics, Peking University, Beijing 100871)

(Received 5 November 1998; revised manuscript received 29 December 1998)

ABSTRACT

By sol-gel process and appropriate heat treatment, Tb³⁺-doped light-emitting films were prepared on the silicon bases. The structural changes of the xerogels and the fluorescence properties of the Tb³⁺ ions doped were studied by photoluminescence, Fourier transformed infrared spectroscopy, atom force microscope, differential thermal analysis and thermal gravimetry analysis methods. The results show that the films doped with Tb³⁺ ions can produce photoluminescence at 545 nm at room temperature after 400 °C heating-treatment, and have good properties in 10⁻⁶ m level. The concentration of the Tb³⁺ ions doped reached 10¹⁹/cm³.

PACC: 7855; 8120

* Project supported by the State Key Program of Basic Research and by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29671002).