

稀土(Tb ,Gd)掺杂多孔硅的光致发光性能研究 *

彭爱华 谢二庆[†] 姜 宁 张志敏 李 鹏 贺德衍

(兰州大学物理科学与技术学院 , 兰州 730000)

(2002 年 8 月 26 日收到 2002 年 11 月 8 日收到修改稿)

用电化学方法对多孔硅薄膜进行了稀土(Tb ,Gd)离子的化学掺杂。利用荧光分光光度计测试了样品的光致发光特性。用扫描电子显微镜研究了薄膜的表面形貌。用卢瑟福背散射谱分析了稀土离子在多孔硅薄膜中的分布情况。结果表明 ,Tb 的掺入显著增强了多孔硅的发光强度 , 并且发光峰位出现蓝移。这是由于 Tb^{3+} 的 $4f$ 能级 5D_4 — 7F_3 , 5D_4 — 7F_2 和 5D_4 — 7F_0 的跃迁发光引起的。而在掺入 Gd 情况下 , 则观察到蓝光发射。初步分析了稀土掺杂多孔硅的发光机理。

关键词 : 多孔硅 , 稀土掺杂 , 光致发光

PACC : 7855

1. 引 言

Si 属于间接带隙材料 , 所以跃迁概率远比直接带隙的 III-V 族化合物材料(GaAs ,InP 等) 小得多。 Si 中带间复合发光效率至少比 GaAs 低三个数量级。 1990 年 Canham^[1] 发现用电化学方法制备的多孔硅 (PS) 有很强的可见发光特性 , 其发光效率比单晶 Si 材料几乎大数万倍 , 可与直接带隙的 GaAs 相比拟。 尽管用这种 PS 材料难以做成可靠的发光器件 , 但 PS 可见发光的发现却大大加速了科学家们探索高效率发光 Si 基材料的步伐。

在 Si 中掺入稀土离子是探索高效 Si 基发光材料的途径之一^[2]。稀土离子的光跃迁发生在未饱和的原子内壳层 , 能态之间有很好的电学与热学屏蔽效果 , 谱线很窄 , 温度系数很小 , 是一类理想的发光中心。掺入 Si 中的稀土离子作为局域化的发光中心 , 电子-空穴的复合将不必受到 K 守恒原则的制约 , 因而会有高得多的发光效率。电化学方法掺杂 (electrochemical doping , ECD) 具有设备简单、成本低、耗时短、掺入的稀土浓度高等优点^[3]。

本文选择了 Tb 和 Gd 两种稀土来研究的原因是 : Tb^{3+} ($4f^8$) 的最低激发态与基态之间的 $f-f$ 跃迁频率落在可见区 , 激发 $f-f$ 电子跃迁的能量适中 ,

可观察到较强的荧光。而 Gd^{3+} 的 $4f$ 电子为半充满的稳定结构 , 跃迁的电子能级太高 , 因此它在可见区不发光。不过由于晶体场的影响 , 稀土离子能级的某些简并性消除 , 能级发生分裂 , 能级间跃迁的选择定则也可能发生改变 , 从而使处于固体中的稀土离子的发光光谱与自由的同种离子的发光光谱相比 , 其谱线数目、波长分布以及强度都会有所改变。我们研究 Gd 离子的掺杂是希望可以与 Tb 进行比较 , 而且还可以观察 Gd^{3+} 掺入后 , 是否会因环境变化而与自由时的发光不同 , 从而对 PS 的发光过程造成影响。

本文用电化学方法实现了 PS 中的稀土掺杂 , 利用荧光分光光度计研究了它们在可见光区的光致发光特性。同时 , 用扫描电子显微镜 (SEM) 和卢瑟福背散射 (RBS) 对样品的表面及剖面进行了形貌、结构和化学成分分析。

2. 实 验

实验所用 n- 型 (111)Si 片的电阻率为 $5-7\Omega \cdot cm$ 。金属 Tb ,Gd 的纯度为 99.9% , 将其用浓度为 50% 的硝酸溶解至饱和 , 生成硝酸盐。氢氟酸、乙醇等其余试剂均为分析纯。

PS 用阳极电化学腐蚀方法制备 , 阴极为铂金属丝 , 电解液为体积比为 1 的氢氟酸、乙醇溶液 , 电流

* 国家自然科学基金(批准号 50176002)资助的课题。

† 通讯联系人。 E-mail : xieeq@lzu.edu.cn

密度控制在 $25\text{mA}/\text{cm}^2$, 腐蚀时间为 20min^[4]。腐蚀后用去离子水冲洗, 室温下在空气中自然干燥。

用 ECD 方法在 PS 中掺 Tb 时, 铂金属丝作为阳极, 用生成的硝酸盐与乙醇以体积比为 1:4 配成电解液。在 5V 恒压条件下电解 20min, 溶液中的 Tb^{3+} 离子向阴极 PS 运动, 放电析出在 PS 孔隙隙中。电解后用去离子水冲洗, 室温下在空气中自然干燥。

用荧光分光光度计研究了掺杂 PS 在可见光区的光致发光特性。用 SEM 研究了 PS 掺杂前后的形貌变化。用 RBS 技术 通过 HV Tandetron 型加速器进行了 2.5 MeV ${}^7\text{Li}^{4+}$ RBS 测量, 背散射测量角度为 170°。通过测量研究了样品中稀土 Tb 原子的浓度分布, 证实 Tb 已掺入 PS 中。

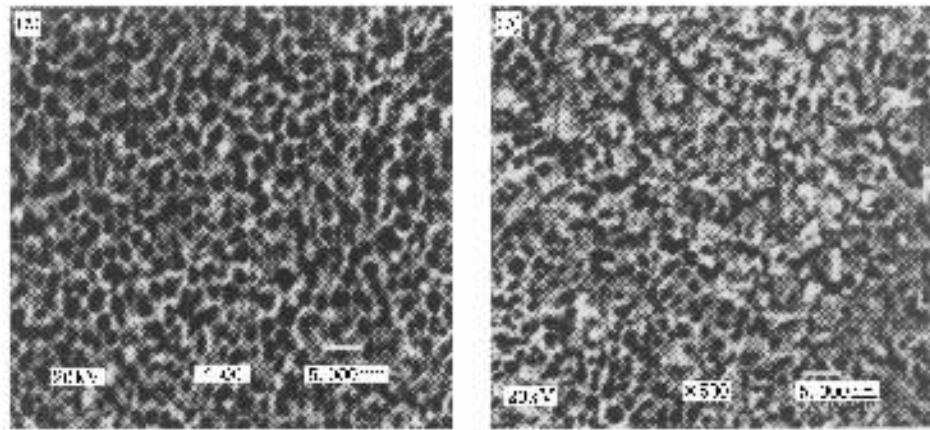


图 1 未掺杂(a)和掺 Tb(PS:Tb)(b)PS 的 SEM 图

图 2 给出掺 Tb PS 的背散射谱。为了比较, 对 Si 基底进行了 Tb 离子注入, 注入能量为 100 keV, 剂量为 $10 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 注入深度为 50nm 左右。从图 2 可以看出, 电化学掺杂后 Tb 的剂量和深度都大大增加。

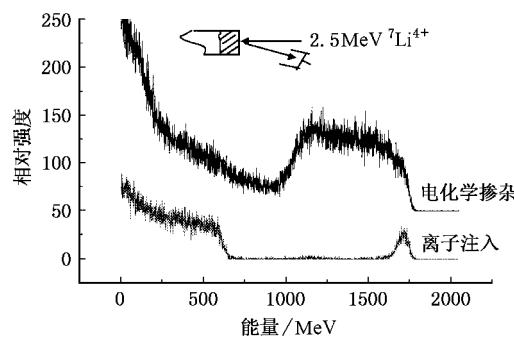


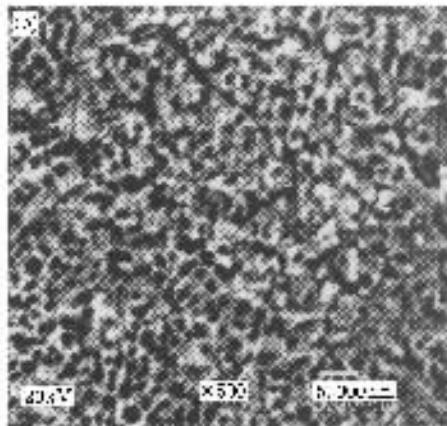
图 2 电化学法和离子注入掺 Tb 的 PS 的两条背散射曲线

在室温下测量了 PS 和 PS:Tb 以及 PS:Gd 样品的光致发光光谱, 激发光波长为 340nm, 发光谱的测

用 ECD 方法在 PS 中掺 Gd 时, 基本条件与掺 Tb 相同。电解时间为 20min, 电解电流分别为 1, 2, 3, 4 和 5mA。

3. 结果与讨论

图 1 给出典型的未掺杂 PS(a)和掺 Tb PS 的 SEM 图。从图 1 可以看出 PS 的孔隙度接近 80%。经电化学掺杂后, Tb 化合物沉积在孔隙边缘, 并进入孔隙内部。控制电化学沉积时间是进行电化学掺杂的关键。时间太短, 掺杂不充分; 时间过长, 将会填满所有孔隙, 并形成沉积膜, 这都不利于 PS 的有效发光。



量范围为 400—1000 nm。

图 3 和图 4 给出掺 Tb 和 Gd 的光致发光光谱。从两图中可看出, 掺 Tb 后, 发光强度有很大增强, 掺 Gd 后, 发光强度明显减弱。

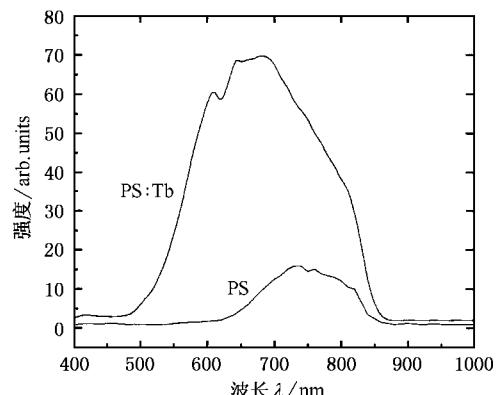


图 3 PS 与 PS:Tb 的室温光致发光光谱

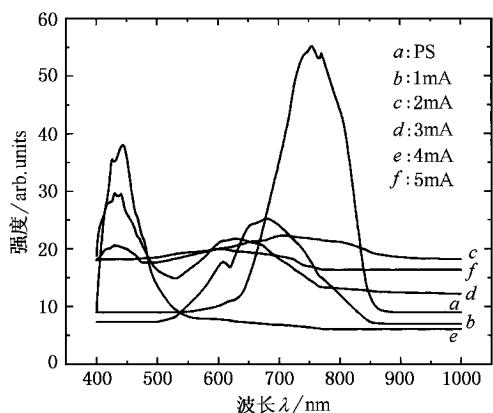


图 4 PS 与 PS:Gd 的室温光致发光光谱 *a* 为 PS 的光致发光光谱, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* 依次为电解电流密度为 1, 2, 3, 4, 5mA 时的 PS:Gd 光致发光光谱

图 3 给出 PS 和 PS:Tb 的室温光致发光光谱. 可以看出,掺杂后不但发光峰的峰位发生了明显蓝移, 从 740 移到 660nm 左右, 而且发光强度也有很大增强.

对于未掺杂的 PS, 可以认为其发光机理是表面态辅助的量子限制效应^[5-10]. 如图 5 所示, 光激发的电子-空穴对在 PS 的纳米结构中形成激子, 它们会通过两个可能的途径弛豫到基态. 其一是一段时间常数为几个纳秒的直接辐射复合, 另一个则是约束激子, 它们首先在热激活下无辐射地转移到表面局域态, 然后辐射弛豫到基态, 形成稳态光致发光光谱. 激子从约束态到表面局域态的转移时间与温度有关, 一旦温度高到足以使其短于约束激子的寿命时, 该途径将主宰辐射复合全过程, 从而使 PS 发射出可见光. 当 Tb 离子作为杂质掺入 PS 中后, 发光强度增强约 5 倍, 发光光谱明显是由位于 650nm 左右处的较强的发光峰和 PS 的发光峰拟合而成. PS 的表面局域态在 Tb³⁺ 被激活之前, 可视为载流子陷阱中心和分立的发光中心. 与 PS 的表面局域态相比较, 稀土离子更易于俘获载流子, 且被俘获的载流子有更高的光学跃迁概率. 在 Tb³⁺ 离子被激活后, 通过光生激子的复合及能量向 Tb³⁺ 的转移, Tb³⁺ 被有效激发, 表现出基于 4f 能级的跃迁发光, 即⁵D₄-⁷F₃, 609.97nm; ⁵D₄-⁷F₂, 644.18nm; ⁵D₄-⁷F₀, 680.25nm. 因此, 与 PS 相比较, PS:Tb 在可见区的发光显著蓝移, 发光强度增强. 对于独立的 Tb³⁺ 离子在 490nm 处有较强的发光峰, 而它在图 3 没有出现. 我们认为这是由于 Tb³⁺ 离子受 PS 晶体场的影响, 选择定则发生变化, 导致了有些位置的发光受到了限制, 有些

位置的发光则得到了增强. 图 3 中 PS:Tb 发光峰长波端的台肩仍是 PS 的发光造成的.

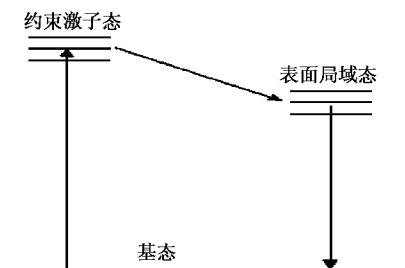


图 5 PS 发光模型

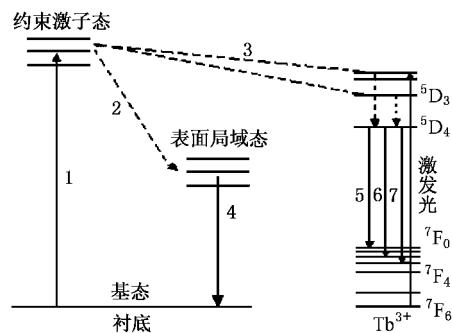


图 6 PS:Tb 发光机理示意图 —— 为辐射复合
- - - 为非辐射复合

为了更清楚地说明 PS:Tb 的发光机理, 图 6 给出其发光机理示意图. 样品受激发时, 载流子(电子)从基质材料的价带顶跃迁到导带底并形成激子, 如过程 1 所示. 然后这些载流子被 PS 的表面态所俘获, 如过程 2 所示. 表面态上的电子跃迁回价带顶产生图中 PS 的发射峰, 如过程 4 所示. 同时基质的载流子还将能量传递给 Tb³⁺ 中心(过程 3), 产生位于 609.97, 644.18 和 680.25nm 的特征发射, 如过程 5, 6 和 7 所示.

图 4 给出 PS 与 PS:Gd 的室温光致发光光谱. 图中 *a* 为 PS 的光致发光光谱, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* 依次为电解电流密度为 1, 2, 3, 4, 5mA 时的 PS:Gd 光致发光光谱. 其发光特征如表 1 所示.

表 1 PS:Gd 的室温光致发光特征

掺杂 Gd 时的电流	1mA	2mA	3mA	4mA	5mA
现象	发光峰 蓝移 高明显	峰高进 一步减 小	在 440nm 左右处 出现	短波位置的峰 进一步增强, 位置的 峰都变 长, 短波 位置的峰 进一步减弱	长、短波 位置的峰 都变得 很弱

从图4可以看出,PS引起的位于740nm左右发光峰的强度随Gd的掺入逐渐减弱。由于原材料、掺杂、制备、化学环境等差异,造成PS多种发光机理并存的情况,同时PS的发光机理到现在仍不十分清楚。不过,表面态辅助的量子限域效应通常被认为是发光的一个基本条件^[6-10]。Gd³⁺的4f电子为半充满的稳定结构,跃迁的电子能级太高,因此在可见光区不发光。在电化学掺杂时,随Gd³⁺填充PS的孔隙,改变了PS的表面态,导致发光峰强度变小,并出现蓝移。进一步填充,可使峰高进一步减小。对于440nm处的发光峰,可以解释为Gd³⁺的掺入改变了PS的表面态,使表面态中的氧空位、SiO缺陷态成为主要发光中心,而一般认为此类发光中心位于450nm左右。这种解释认为短波位置的峰与Gd³⁺本身发光性质无关。电流继续增大,Gd³⁺的过多填

充,令PS典型的纳米结构Si体系发生变化,所以此时发光峰变得很弱。

4. 总 结

利用电化学方法将稀土Tb³⁺,Gd³⁺掺入PS中,用340nm光激发,研究了它们的光致发光性质和发光机理。掺入Tb,发光增强,室温下观察到了很强的发光现象。RBS测量表明Tb³⁺已掺入PS中。发光峰的蓝移可能来自于Tb³⁺离子⁵D₄—⁷F₃,⁵D₄—⁷F₂和⁵D₄—⁷F₀跃迁发光。提出了一个简单的能级模型,解释了PS:Tb的发光机理。用电化学方法制备了掺Gd³⁺的PS,逐渐改变掺杂电流,发光减弱。对PS:Gd的发光机理也给出了初步的讨论。

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [2] Kimura T and Yokoi A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 983
- [3] Gong M L *et al* 1998 *J. Zhongshan University* **37** 14 (in Chinese)
[龚孟濂等 1998 中山大学学报 **37** 14]
- [4] Lan D L *et al* 2001 *Chin. J. Semicond.* **22** 817 (in Chinese)
[廉德亮等 2001 半导体学报 **22** 817]
- [5] Yu M R *et al* 1995 *Physics* **24** 212 (in Chinese)
[俞鸣人等 1995 物理 **24** 212]
- [6] Xue F S 1995 *Chin. J. Semicond.* **16** 641 (in Chinese)
[薛舫时 1995 半导体学报 **16** 641]
- [7] Ma Y *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1361 (in Chinese)
[马 义等 1999 物理学报 **48** 1361]
- [8] Xie D T *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1773 (in Chinese)
[谢大涛等 1999 物理学报 **48** 1773]
- [9] Zhang L 2001 *Chin. Phys.* **10** 58
- [10] Chen X B *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 564

The photoluminescence characterization of rare earths (Tb , Gd) embedded into porous silicon^{*}

Peng Ai-Hua Xie Er-Qing[†] Jiang Ning Zhang Zhi-Min Li Peng He De-Yan

(School of Physical Science and Technology , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

(Received 26 August 2002 ; revised manuscript received 8 November 2002)

Abstract

Rare earth (Tb ,Gd) ions were embedded into porous silicon films by electrochemical method. Fluorescence photospectrometer and scanning electron microscope were employed to characterize the photoluminescence and surface morphology of samples. The distribution of rare earth ions embedded into porous silicon films was observed by Rutherford backscattering spectrometry. The luminescence intensity of porous silicon after doping is greatly increased. Blue shift of luminescence peak was observed also. It is attributed to the transition luminescence of transitions between 4f energy levels of Tb^{3+} , such as $^5D_4—^7F_3$; $^5D_4—^7F_2$ and $^5D_4—^7F_0$. Intense blue luminescence was observed after doping with Gd. The luminescence mechanism of porous silicon doped with rare earths was discussed also.

Keywords : porous silicon , rare earth dopant , photoluminescence

PACC : 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 60176002).

[†] Corresponding author. E-mail : xieeq@lzu.edu.cn