

硅基掺铒二氧化钛薄膜发光器件的电致发光：共掺镱的增强发光作用

朱伟君 陈金鑫 高宇晗 杨德仁 马向阳

Electroluminescence from silicon-based light-emitting device with erbium-doped TiO<sub>2</sub> films: Enhancement effect of ytterbium codoping

Zhu Wei-Jun Chen Jin-Xin Gao Yu-Han Yang De-Ren Ma Xiang-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 124204 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190300

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190300>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N-F共掺杂锐钛矿二氧化钛(101)面纳米管的第一性原理研究

N-F co-doped in titanium dioxide nanotube of the anatase (101) surface: a first-principles study

物理学报. 2015, 64(14): 147103 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147103>

激光辐照对热退火金属/掺氟二氧化锡透明导电薄膜光电性能的影响

Effects of laser irradiation on the photoelectric properties of thermal-annealed metal/fluorine-doped tin oxide transparent conductive films

物理学报. 2015, 64(3): 034211 <https://doi.org/10.7498/aps.64.034211>

硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究

Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates

物理学报. 2015, 64(1): 017102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.017102>

磁控二氧化钛忆阻混沌系统及现场可编程逻辑门阵列硬件实现

A memristor-based chaotic system and its field programmable gate array implementation

物理学报. 2016, 65(12): 120503 <https://doi.org/10.7498/aps.65.120503>

铒镱共掺氧化锌薄膜近红外宽带发射及变温行为的研究

Near infrared broadband from Er-Tm codoped zinc oxide and temperature-dependent properties

物理学报. 2015, 64(4): 047104 <https://doi.org/10.7498/aps.64.047104>

# 硅基掺铒二氧化钛薄膜发光器件的电致发光： 共掺镱的增强发光作用\*

朱伟君 陈金鑫 高宇晗 杨德仁 马向阳†

(浙江大学材料科学与工程学院, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2019年3月5日收到; 2019年4月8日收到修改稿)

在我们以前的工作 (Zhu C, Lü C Y, Gao Z F, Wang C X, Li D S, Ma X Y, Yang D R 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 131103) 中, 利用掺铒 (Er) 二氧化钛薄膜 ( $\text{TiO}_2:\text{Er}$ ) 作为发光层, 实现了基于 ITO/ $\text{TiO}_2:\text{Er}/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$  结构的发光器件的 Er 相关可见及近红外 (约 1540 nm) 电致发光. 本文将镱 (Yb) 共掺入  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜中, 显著增强了 Er 相关可见及近红外电致发光. 研究表明, 一定量 Yb 的共掺会导致  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜由锐钛矿相转变为金红石相, 从而使得  $\text{Er}^{3+}$  离子周围晶体场的对称性降低. 此外,  $\text{Yb}^{3+}$  离子比  $\text{Ti}^{4+}$  离子具有更大的半径, 这使  $\text{TiO}_2$  基体中  $\text{Er}^{3+}$  离子周围的晶体场进一步畸变. 晶体场的对称性降低及畸变使得  $\text{Er}^{3+}$  离子 4f 能级间的跃迁概率增大. 由于上述原因, Yb 在  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜的共掺显著增强了相关发光器件的电致发光.

**关键词:** 硅基, 电致发光, 掺铒二氧化钛薄膜, 镱共掺

**PACS:** 42.70.-a, 42.82.-m, 85.70.Sq, 78.60.Fi

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190300

## 1 引言

多年来, 基于铒 (Er) 掺杂的绝缘体或者宽禁带半导体材料器件的电致发光 (electroluminescent, EL) 在硅基光电子领域中备受瞩目. 这是由于  $\text{Er}^{3+}$  离子内 4f 能级的第一激发态 ( $^4\text{I}_{13/2}$ ) 到基态 ( $^4\text{I}_{15/2}$ ) 的跃迁产生的近红外发光 (约 1540 nm) 正对应于石英光纤的最小损耗窗口, 对未来的硅基光互联有着重要意义<sup>[1,2]</sup>. 基于掺 Er 的  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等薄膜的发光器件的 EL 已有很多报道<sup>[3-7]</sup>, 但  $\text{SiO}_2$  或  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的高绝缘性使得发光器件存在电注入困难和易疲劳等问题. 后来, 人们发展了基于掺 Er 的 GaN 薄膜的发光器件<sup>[8-10]</sup>, 虽然不存在电注入困难等问题, 但是其制备工艺与硅基集成电路工艺兼容性较差, 且从长远来看, 将会受到 Ga 资源

匮乏的限制.  $\text{TiO}_2$  是一种廉价的氧化物半导体, 有着稳定的化学性质、较高的介电常数、较低的声子能量, 并且在可见及近红外光区具有良好的透过性.  $\text{TiO}_2$  主要存在三种晶型, 即: 锐钛矿、金红石和板钛矿. 其中, 前两种更为常见. 不同晶型的  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度有所不同, 锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的禁带宽度一般约为 3.2 eV, 金红石相  $\text{TiO}_2$  约为 3.0 eV. 由于锐钛矿和金红石相  $\text{TiO}_2$  具有禁带宽度较大且声子能量较低的特点, 所以它们可作为良好的稀土发光的基体材料. 多年来, 人们对稀土掺杂的  $\text{TiO}_2$  薄膜和纳米颗粒等的 PL 进行了相当多的研究<sup>[11-14]</sup>. 近年来, 我们利用掺 Er 的  $\text{TiO}_2$  薄膜 ( $\text{TiO}_2:\text{Er}$ ) 作为发光层, 制备了基于  $\text{TiO}_2:\text{Er}/p^+-\text{Si}$  异质结<sup>[15]</sup> 以及 ITO/ $\text{TiO}_2:\text{Er}/\text{SiO}_2/n^+-\text{Si}$  多层结构<sup>[16]</sup> 的发光器件, 实现了 Er 相关可见以及约 1540 nm 近红外 EL. 这两种发光器件的 EL 分别

\* 国家自然科学基金 (批准号: 61721005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn

源于  $\text{TiO}_2$  基体向  $\text{Er}^{3+}$  离子的能量传递和进入  $\text{TiO}_2$  基体中的热电子对  $\text{Er}^{3+}$  离子的碰撞激发. 然而, 上述器件的发光效率仍有待提高. 众所周知, 自由  $\text{Er}^{3+}$  离子的 4f 能级间的跃迁是宇称禁止的, 但是处在  $\text{TiO}_2$  晶格中的  $\text{Er}^{3+}$  离子的对称性将偏离反演中心, 因而  $\text{Er}^{3+}$  离子的 4f 能级间的跃迁将部分或完全解除宇称禁止, 使辐射跃迁成为可能<sup>[17]</sup>. 因此, 降低  $\text{Er}^{3+}$  离子周围晶格场的对称性或者增大其畸变, 就有可能增大  $\text{Er}^{3+}$  离子的 4f 能级间的电子跃迁概率, 从而增强相应的发光. 有相关研究表明, 利用 Yb 共掺, 可实现  $\text{Er}^{3+}$  离子相关的光致发光 (photoluminescence, PL) 的调控<sup>[18–22]</sup>. 那么, 能否利用共掺 Yb 的途径增强基于  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜的发光器件的 EL 呢?

本文将 Yb 共掺入  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜中, 以调控基于  $\text{ITO}/\text{TiO}_2:\text{Er}/\text{SiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$  结构的发光器件的 EL. 研究表明, 当 Yb 在  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜中的掺杂量约为 5 mol.% 时, 上述发光器件在可见及近红外区的与  $\text{Er}^{3+}$  离子相关的 EL 都得到了显著的增强, 这主要归因于 Yb 共掺对  $\text{Er}^{3+}$  离子周围晶体场的影响. 本文的研究结果为增强以稀土掺杂氧化物薄膜为发光层的硅基发光器件的 EL 指明了一个方向.

## 2 实验

基于 Yb 共掺的  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  [记为  $\text{TiO}_2:(\text{Yb}, \text{Er})$ ] 薄膜的发光器件的结构为  $\text{ITO}/\text{TiO}_2:(\text{Yb}, \text{Er})/\text{SiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$ , 其制备过程如下: 1) 将电阻率约为  $1.5 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 、晶向为 (100)、直径为 100 mm 的重掺磷硅片 ( $\text{n}^+\text{-Si}$ ) 以标准 RCA 清洗工艺清洗, 随后在干氧气氛中  $1100^\circ\text{C}$  热氧化 5 min, 形成约 10 nm 厚的  $\text{SiO}_2$  层. 再将氧化后的硅片切成约  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  大小的方形衬底片, 用于沉积薄膜. 2) 利用射频溅射法, 以掺有摩尔比为 2.5 mol.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  和 0.75 mol.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的  $\text{TiO}_2$  陶瓷靶作为靶材, 在上述硅片衬底上沉积  $\text{TiO}_2:(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜. 首先将溅射台的腔体抽真空至  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ , 接着向腔体通入 Ar 气并调节至 1 Pa 的工作气压, 最后在上述陶瓷靶上施加 120 W 的功率溅射 1 h, 以得到约 80 nm 的薄膜. 在溅射过程中, 硅衬底的温度保持在  $100^\circ\text{C}$ . 3) 将溅射得到的薄膜放在氧气气氛中  $800^\circ\text{C}$  热处理 1 h, 以促进薄膜的晶化. 4) 利用直流磁控溅射, 在  $\text{TiO}_2:(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的表

面和硅衬底的背面分别沉积约 150 nm 厚的 ITO 薄膜和约 150 nm 厚的 Au 薄膜作为电极, 这里电极的直径为 1.0 cm. 为了进行对比, 按照上述步骤, 制备了  $\text{ITO}/\text{TiO}_2:\text{Er}/\text{SiO}_2/\text{n}^+\text{-Si}$  多层结构的器件, 所使用的  $\text{TiO}_2$  陶瓷靶仅掺有 0.75 mol.%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ . 通过上述步骤制备而成的发光器件的结构如图 1 所示.

实验中, 所有薄膜的厚度均采用 DEKTAK XT 台阶仪测定. 对硅基  $\text{TiO}_2:(\text{Yb}, \text{Er})$  和  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜进行了如下表征: 采用 5SDH-2 型的卢瑟福背散射质谱仪 (Rutherford backscattering spectrometry, RBS) 对薄膜中 Er 的实际含量进行分析; 采用 Rigaku D/max-gA 型 X 射线多晶衍射仪 (X-ray polycrystalline diffractometer, XRD) 表征薄膜的晶体结构; 利用 JEOL JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 对薄膜的截面进行微结构的表征. 为测试器件的 EL, 分别采用 Acton SpectraPro 2500i 和 Edinburgh FLS920P 光谱仪获取可见光区和近红外光区的光谱. 获取光谱时, 需对器件施加正向偏压, 即: ITO 电极接正压, 而 Au 电极接负压. 需要说明的是, 在对器件施加反向偏压 (Au 电极接正压, 而 ITO 电极接负压) 的情况下, 不能探测到器件的发光.

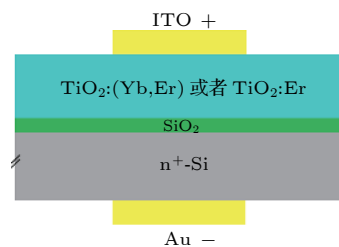


图 1 正偏压下的器件结构示意图  
Fig. 1. Schematic diagram of the device under forward bias.

## 3 结果与讨论

根据 RBS 测试结果, 以掺有  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (2.5 mol.%) 和  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (0.75 mol.%) 的  $\text{TiO}_2$  陶瓷靶溅射得到的  $\text{TiO}_2:(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜中, Er/Ti 和 Yb/Ti 的实际摩尔比分别为 2.43% 和 6.01%; 而以仅掺有  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (0.75 mol.%) 的  $\text{TiO}_2$  陶瓷靶溅射得到的  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  薄膜中, Er/Ti 的实际摩尔比为 2.46%. 上述结果表明  $\text{TiO}_2:(\text{Yb}, \text{Er})$  和  $\text{TiO}_2:\text{Er}$  两种薄膜的

Er/Ti 实际摩尔比相差无几. 图 2 给出了经氧气氛下 800 °C 热处理 1 h 后的  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜和  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的 XRD 谱.  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的 XRD 谱中的所有衍射峰均对应于锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的晶面, 而  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的 XRD 谱中的所有衍射峰则对应于金红石相  $\text{TiO}_2$  的晶面. 两种薄膜的 XRD 谱中没有出现 Er 相关物相的衍射峰, 表明  $\text{Er}^{3+}$  离子已很好地掺入  $\text{TiO}_2$  基体中. 不过, 需要指出的是, 由于两种薄膜都呈多晶形态, 因此在每种薄膜中不是所有  $\text{Er}^{3+}$  离子都会进入  $\text{TiO}_2$  晶格中, 部分  $\text{Er}^{3+}$  离子会不可避免地偏析于多晶  $\text{TiO}_2$  基体的晶界中, 而只有溶于  $\text{TiO}_2$  晶格中的  $\text{Er}^{3+}$  离子才具有发光活性. 值得注意的是, 与  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的 XRD 谱相比,  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的 XRD 谱的衍射峰较宽且强度较低, 这说明  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的结晶性较差. 由于  $\text{Yb}^{3+}$  离子和  $\text{Er}^{3+}$  离子的半径 (分别为 0.868 Å 和 0.881 Å) 均远大于  $\text{Ti}^{4+}$  离子的半径 (0.605 Å),  $\text{Yb}^{3+}$  离子和  $\text{Er}^{3+}$  离子的共掺会在  $\text{TiO}_2$  基体中引入足够大的应力, 从而促进金红石相  $\text{TiO}_2$  的形成 [23,24].

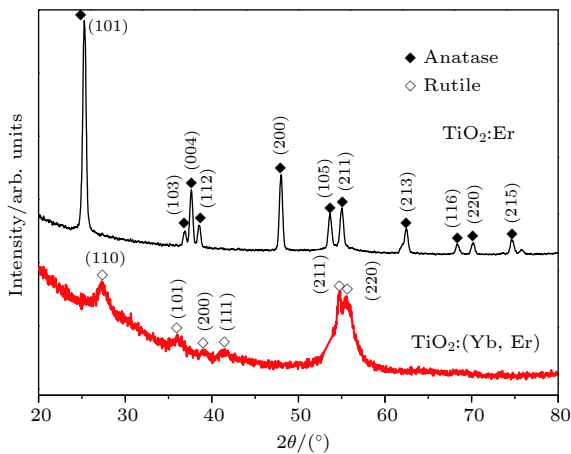


图 2 经氧气氛下 800 °C 热处理的  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  和  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的 XRD 谱  
Fig. 2. XRD patterns of the  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  and Yb-codoped  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  films annealed at 800 °C in  $\text{O}_2$  ambient.

图 3(a) 和图 3(b) 分别给出了在经过热氧化的硅衬底上沉积的且经过氧气氛下 800 °C 热处理 1 h 后的  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  和  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的截面 TEM 照片. 从图 3 可知, 两个样品中的  $\text{SiO}_2$  层的厚度基本相同, 约为 10 nm. 该  $\text{SiO}_2$  层的作用将在后文阐述器件发光机理时提到. 图 3(c) 和图 3(d) 分别给出了  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  和  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的表面 HRTEM 照片. 图 3(c) 中标示出的晶面间距约为 3.49 Å, 对

应于  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  的 {101} 晶面. 图 3(d) 中标示出的晶面间距约为 1.68 Å, 对应于  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的金红石相  $\text{TiO}_2$  的 {211} 晶面. 需要提到的是, 与  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的 HRTEM 表征相比, 在  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的 HRTEM 表征中只能在相对较少的区域可以观察到清晰的晶格条纹, 这也说明  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的结晶性比  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的差一些.

图 4(a) 给出了基于  $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{:Er}/\text{SiO}_2/n^+\text{-Si}$  和  $\text{ITO}/\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})/\text{SiO}_2/n^+\text{-Si}$  结构的发光器件在注入电流为 5 mA 时测得的可见和近红外光区域的 EL 谱. 需要指出, 在本工作中并未检测到与 Yb 相关的 EL, 这可能是由于 Yb 的掺杂量高达 6% 左右, 产生了发光的浓度猝灭效应. 由图 4(a) 可知, 两种器件在可见及近红外光区域均有显著的 Er 相关 EL. 对于可见光区域的 Er 相关发光, 最为显著的是位于约 524 和 550 nm 处的绿光, 分别源自  $\text{Er}^{3+}$  离子的激发态能级  ${}^2\text{H}_{11/2}$  和  ${}^4\text{S}_{3/2}$  向基态能级  ${}^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁. 除此之外, 在约 410 和 656 nm 处存在两个较弱的可见发光峰, 分别对应于  ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  和  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  的跃迁. 在近红外区域, 峰位位于约 1534 nm 处的发光源于  $\text{Er}^{3+}$  离子的  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  跃迁. 需要指出的是, 图 4(a) 中的可见和近红外 EL 光谱是使用不同类型的光谱仪测得的, 因此两个波长区域的发光强度不能被直接对比. 由图 4(a) 可知, 基于  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的器件比基于  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的器件有更高的可见及近红外区域的 EL 强度. 图 4(b) 和图 4(c) 分别给出了上述两种器件在约 550 和 1534 nm 处发光峰的积分强度随注入电流的变化, 以此进一步展示在  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜中共掺 Yb 所导致的增强 EL 的效果. 可以看到, 随着注入电流的增大, 两种器件在约 550 和 1534 nm 处发光峰的积分强度都随之增大, 并且基于  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的器件在积分强度上显著高于基于  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的器件. 值得一提的是, 如图 4(a) 所示, 尽管基于  $\text{TiO}_2\text{:}(\text{Yb}, \text{Er})$  薄膜的器件需要在稍大的偏压下才会具有与基于  $\text{TiO}_2\text{:Er}$  薄膜的器件相同的注入电流, 但是对前者而言, 发光强度的增强因子比偏压的增大因子更大. 也就是说, 在输入功率相同的情况下, 前者的 EL 强度更高. 顺便指出, 研究还表明: 当 Yb 的名义掺杂量 (即在溅射靶材中的掺杂量) 为 2.5 mol.% 时, 器件的 Er 相关 EL 的增强效果不太显著; 而

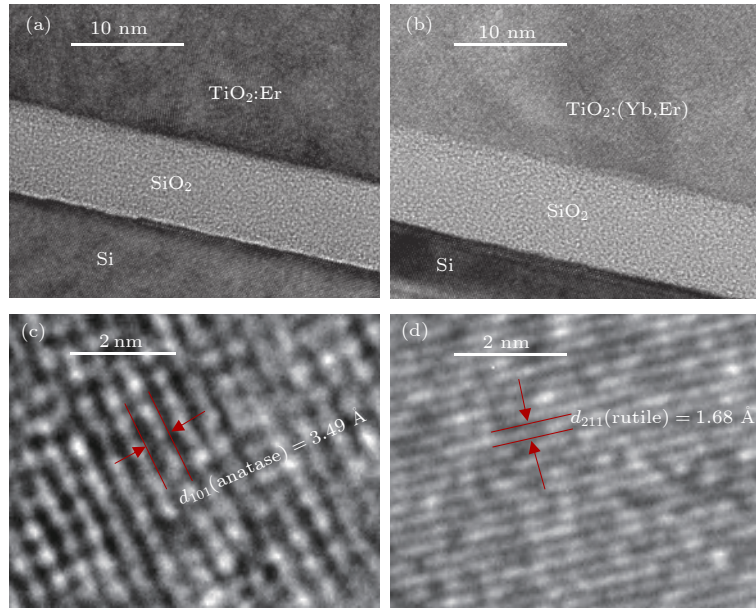


图 3 在热氧化的硅衬底上生长并经过氧气氛下 800 °C 热处理 1 h 后的 (a) TiO<sub>2</sub>:Er 和 (b) TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的截面 HRTEM 照片; (c) TiO<sub>2</sub>:Er 薄膜的 HRTEM 照片; (d) TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的 HRTEM 照片

Fig. 3. Typical cross-sectional HRTEM images of (a) TiO<sub>2</sub>:Er and (b) TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) films annealed at 800 °C for 1 h on the SiO<sub>2</sub>/Si substrates; typical HRTEM images of (c) TiO<sub>2</sub>:Er and (d) TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) films.

当 Yb 的名义掺杂量为 7.5 mol.% 时, 器件的 Er 相关 EL 强度反而被降低. 总之, 研究表明, Yb 在 TiO<sub>2</sub> 基体中的共掺杂需在合适的范围内, 才能明显地增强 Er 相关 EL. 图 4 所展示的是 Yb 名义掺杂量为 5 mol.% 时的增强 Er 相关 EL 的效果. 由此看来 5 mol.% 是 Yb 共掺杂的较优名义掺杂量.

图 5(a) 给出了基于 ITO/TiO<sub>2</sub>:Er/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si 和 ITO/TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er)/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si 结构的两种发光器件的  $I$ - $V$  特性曲线. 由图 5(a) 可知, 对于任一器件而言, 当外加偏压大于某一阈值时, 电流就会急剧增大. 相对应地, 器件的 EL 即可被光谱仪探测到. 施加相同的外加偏压时, 基于 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的器件的电流要比基于 TiO<sub>2</sub>:Er 薄膜的器件的小一些. 由于 SiO<sub>2</sub> 的电阻率极高, 在给定的外加偏压下, 通过上述两种器件的电流大小主要由器件中的 SiO<sub>2</sub> 层决定. 在我们以前的工作中, 已经报道过基于 ITO/TiO<sub>2</sub>:Er/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si 结构的器件的 EL, 并且已经证明, 在驱动 EL 的电压下, SiO<sub>2</sub> 层中的电子输运主要依靠缺陷辅助隧穿 (trap-assisted tunneling, TAT) 机制<sup>[16]</sup>. 有理由认为 TAT 机制对基于 ITO/TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er)/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si 结构的器件仍然适用. 在足够高的正偏压下, n<sup>+</sup>-Si 中的一些导电电子就可以通过 SiO<sub>2</sub> 层中的某些缺陷能级隧穿进入 SiO<sub>2</sub> 层的导带中, 由此导致的通过器

件的电流密度可表示为<sup>[25,26]</sup>

$$J_{\text{TAT}} \propto \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE_{\text{ox}}}\Phi_t^{3/2}\right),$$

其中:  $J_{\text{TAT}}$  为隧穿电流密度,  $\Phi_t$  为 SiO<sub>2</sub> 层导带与缺陷能级间的能量差,  $m^*$  为电子的有效质量,  $E_{\text{ox}}$  为 SiO<sub>2</sub> 层中的电场强度. 图 5(b) 给出了从两种器件的  $I$ - $V$  特性曲线的快速上升部分 (即器件能产生 EL 的偏压范围) 中推导出的 SiO<sub>2</sub> 层的  $\ln J$  和  $1/E$  的关系, 可以看出, 在器件能产生 EL 的情形下,  $\ln J$  和  $1/E$  呈现出良好的线性关系, 表明通过 SiO<sub>2</sub> 层的电子是以 TAT 机制来输运的. 如前所述, TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜呈金红石相, 而 TiO<sub>2</sub>:Er 薄膜呈锐钛矿相. 已有研究表明金红石相 TiO<sub>2</sub> 比锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 具有更高的电阻率<sup>[27,28]</sup>. 因此, 在相同的偏压下, 与基于 TiO<sub>2</sub>:Er 薄膜的器件变比, 基于 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的器件中的 SiO<sub>2</sub> 层上的电压 (或 SiO<sub>2</sub> 层中的电场强度  $E_{\text{ox}}$ ) 会略小一些. 也就是说, 为了获得相同的注入电流, 基于 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的器件所需的电压要比基于 TiO<sub>2</sub>:Er 薄膜的器件略大一些.

图 6 给出了基于 TiO<sub>2</sub>:Er 薄膜的发光器件在正向偏压下 (即硅衬底接负电压) 的能带结构示意图, 同时也展示了 Er<sup>3+</sup> 离子受热电子的碰撞激发及其退激发导致发光的示意图. 如图 6 所示,

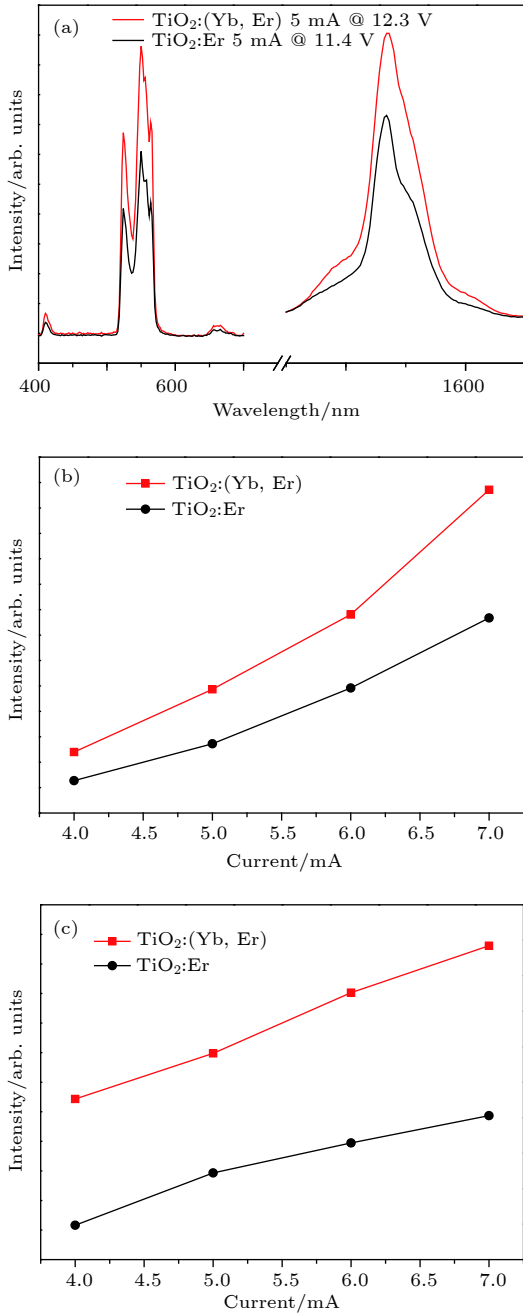


图4 基于 TiO<sub>2</sub>:Er 和 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的两种发光器件 (a) 在相同注入电流下获得的可见及近红外 EL 谱图; (b) 约 550 和 (c) 1534 nm 处的发光峰在不同注入电流下的积分强度  
Fig. 4. Two light-emitting devices with the TiO<sub>2</sub>:Er and TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) films: (a) Visible and near-infrared EL spectra under the same injection currents; integrated EL intensities of the bands peaking at (b) about 550 and (c) 1534 nm under different injection currents.

TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的能带均沿着电场强度的方向向上弯曲. n<sup>+</sup>-Si 导带中的一些电子通过如上所述的 TAT 机制进入 SiO<sub>2</sub> 层的导带, 再跳下 TiO<sub>2</sub> 基体的导带. 由于锐钛矿相 TiO<sub>2</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的电子亲和能 (分别约为 5.1 和 0.9 eV) 存在差值 [29,30], 使得进

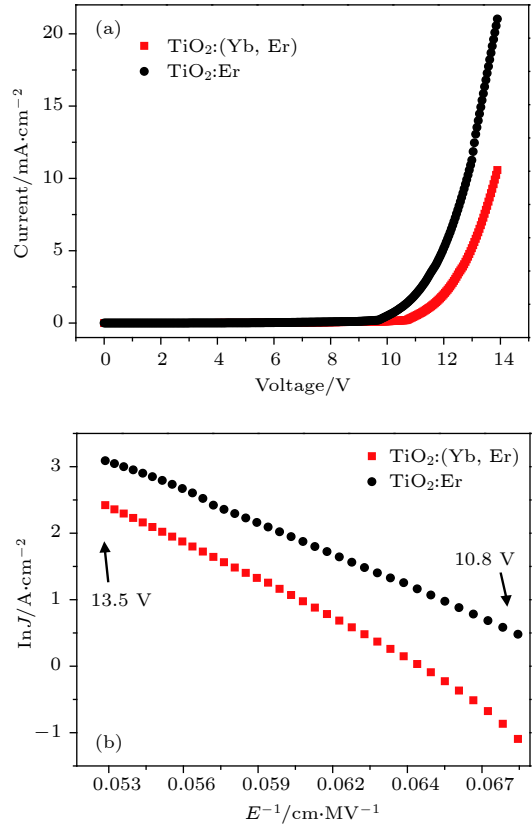


图5 (a) 基于 TiO<sub>2</sub>:Er 和 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的两种器件的  $I$ - $V$  特性曲线; (b) 两种器件中的 SiO<sub>2</sub> 层在  $I$ - $V$  特性曲线的快速上升部分所对应的  $\ln J$  和  $1/E$  的关系曲线  
Fig. 5. (a)  $I$ - $V$  characteristics for the two light-emitting devices with the TiO<sub>2</sub>:Er and TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) films; (b) plot of  $\ln J$  versus  $1/E$  corresponding to the fast rising part of  $I$ - $V$  characteristics in SiO<sub>2</sub> layer for the two LEDs with the TiO<sub>2</sub>:Er and TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) films, respectively.

入 TiO<sub>2</sub> 导带的电子获得约 4 eV 的额外能量, 从而成为热电子. 这些热电子随后会碰撞激发 TiO<sub>2</sub> 基体中的 Er<sup>3+</sup> 离子, 而在 Er<sup>3+</sup> 离子退激发时产生相关的可见和近红外光区的发光. 上述情况同样发生在基于 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的器件. 如前所述, TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜呈金红石相, 由于金红石相 TiO<sub>2</sub> 的电子亲和能为约为 4.8 eV [29,30], 故金红石相 TiO<sub>2</sub> 的导带与 SiO<sub>2</sub> 的导带也存在约为 4 eV 的差值. 如前所述, TiO<sub>2</sub>:Er 和 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 两种薄膜中的 Er 含量相近. 并且, 在相同的注入电流下, 可以认为基于这两种薄膜的器件中的热电子数量也几乎相等. 因此, 基于 TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er) 薄膜的器件发光得以增强的原因可归结于以下两个方面: 一方面, 由于金红石相 TiO<sub>2</sub> 的产生以及比 Ti<sup>4+</sup> 离子具有更大离子半径的 Yb<sup>3+</sup> 离子的掺入, 使得 Er<sup>3+</sup> 离子周围的晶体场的对称性降低并产生更大

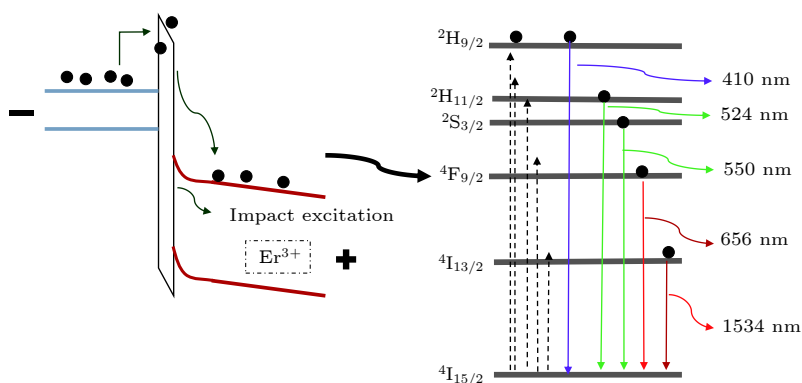


图6 在足够高的正向偏压下,基于ITO/TiO<sub>2</sub>:Er/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si结构的发光器件的能带结构示意图以及Er<sup>3+</sup>离子的碰撞激发和退激发的示意图

Fig. 6. Schematic energy band diagram for the TiO<sub>2</sub>:Er-based device under sufficiently high forward bias voltage and the schematic diagram of impact excitation and de-excitation processes for Er<sup>3+</sup> ion.

的畸变,从而导致TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er)薄膜中的Er<sup>3+</sup>离子4f能级间跃迁的概率比TiO<sub>2</sub>:Er薄膜中的更高<sup>[31,32]</sup>,进而导致更强的与Er<sup>3+</sup>离子相关的发光。

## 4 结 论

本文利用ITO/TiO<sub>2</sub>:Er/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si的器件结构,通过在TiO<sub>2</sub>:Er薄膜中共掺一定量的Yb,实现了Er相关可见及近红外光区EL的增强.Yb的共掺会导致TiO<sub>2</sub>:Er薄膜由锐钛矿相转变为金红石相,从而使得Er<sup>3+</sup>离子周围晶体场的对称性降低.此外,比Ti<sup>4+</sup>离子具有更大半径的Yb<sup>3+</sup>离子掺入TiO<sub>2</sub>基体中使Er<sup>3+</sup>离子周围晶体场发生畸变.因此,TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er)薄膜中Er<sup>3+</sup>离子4f能级间的跃迁概率比TiO<sub>2</sub>:Er薄膜的高,从而使得基于TiO<sub>2</sub>:(Yb, Er)薄膜的器件能产生更强的Er相关EL.我们认为本文的工作给如何提高硅基稀土掺杂TiO薄膜发光器件的性能提供了可借鉴的思路。

## 参考文献

- [1] Ennen H, Pomrenke G, Axmann A, Eisele K, Haydl W, Schneider J 1985 *Appl. Phys. Lett.* **46** 381
- [2] Zavada J M, Jin S X, Nepal N, Lin J Y, Jiang H X, Chow P, Hertog B 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 1061
- [3] Ramírez J M, Cuff S, Berencén Y, Labbé C, Garrido B 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 083103
- [4] Cuff S, Manel Ramírez J, Kurvits J A, Berencén Y, Zia R, Garrido B, Rizk R, Labbé C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 191109
- [5] Fujii M, Imakita K, Watanabe K, Hayashi S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 272
- [6] Castagna M E, Coffa S, Monaco M, Muscara A, Caristia L, Lorenti S, Messina A 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **105** 83
- [7] Prucnal S, Sun J M, Rebohle L, Skorupa W 2008 *Mater. Sci.*

*Eng. B* **146** 241

- [8] Bang H, Piao G, Sawahata J, Li Z, Nomura M 2002 *Phys. Stat. Sol.* **0** 430
- [9] Garter M, Scofield J, Birkhahn R, Steckl A J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 182
- [10] Steckl A J, Birkhahn R 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1700
- [11] Zhang Z, Qin J, Shi W, Zhang Y, Liu Y, Gao H, Mao Y 2018 *Nanoscale. Res. Lett.* **13** 147
- [12] Mokoena T P, Linganisio E C, Kumar V, Swart H C, Cho S H, Ntwaeborwa O M 2017 *J. Colloid. Interface. Sci.* **496** 87
- [13] Wu Y, Lin S, Liu J, Ji Y, Xu J, Xu L, Chen K 2017 *Opt. Express.* **25** 22648
- [14] Dehdouh H, Bensaha R, Zergoug M J M R E 2017 *Mater. Res. Express* **4** 086408
- [15] Yang Y, Jin L, Ma X, Yang D 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 031103
- [16] Zhu C, Lü C Y, Gao Z F, Wang C X, Li D S, Ma X Y, Yang D R 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 131103
- [17] Judd B R 1962 *Phys. Rev.* **127** 750
- [18] Ting C C, Chen S Y, Lee H Y 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2102
- [19] Cao B S, He Y Y, Feng Z Q, Zhang H Z, Wei Z S, Dong B 2012 *J. Sol-Gel. Sci. Techn.* **62** 419
- [20] Shang Q K, Yu H, Kong X G, Wang H D, Wang X, Sun Y J, Zhang Y L, Zeng Q H 2008 *J. Lumin.* **128** 1211
- [21] Singh V, Rai V K, Singh N, Pathak M S, Rathaiiah M, Venkatramu V, Patel R V, Singh P K, Dhoble S J 2017 *Spectrochim. Acta, Part A* **171** 229
- [22] Xu D, Yao L, Lin H, Yang S, Zhang Y 2018 *J. Cryst. Growth.* **490** 41
- [23] Yang Y, Lü C, Zhu C, Li S, Ma X, Yang D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 201109
- [24] Wang S F, Hsu Y F, Lee R L, Lee Y S 2004 *Appl. Surf. Sci.* **229** 140
- [25] Houng M P, Wang Y H, Chang W J 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 1488
- [26] Berencén Y, Wutzler R, Rebohle L, Hiller D, Ramírez J M, Rodríguez J A, Skorupa W, Garrido B 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 111102
- [27] Kadoshima M, Hiratani M, Shimamoto Y, Torii K, Miki H, Kimura S, Nabatame T 2003 *Thin Solid Films* **424** 224
- [28] Tang H, Prasad K, Sanjinès R, Schmid P E, Lévy F 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 2042
- [29] Scanlon D O, Dunnill C W, Buckeridge J, Shevlin S A, Logsdail A J, Woodley S M, Catlow C R, Powell M J,

- Palgrave R G, Parkin I P, Watson G W, Keal T W, Sherwood P, Walsh A, Sokol A A 2013 *Nat. Mater.* **12** 798
- [30] Xiong G, Joly A G, Beck K M, Hess W P 2006 *Phys. Stat. Sol. (c)* **3** 3598
- [31] Le Boulbar E, Millon E, Ntsoenzok E, Hakim B, Seiler W, Boulmer-Leborgne C, Perrière J 2012 *Opt. Mater.* **34** 1419
- [32] Gao X, Liu X, Wen Q, Yang X, Xiao S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 173105

# Electroluminescence from silicon-based light-emitting device with erbium-doped TiO<sub>2</sub> films: Enhancement effect of ytterbium codoping\*

Zhu Wei-Jun    Chen Jin-Xin    Gao Yu-Han

Yang De-Ren    Ma Xiang-Yang<sup>†</sup>

(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

( Received 5 March 2019; revised manuscript received 8 April 2019 )

## Abstract

In the past years, light-emitting devices (LEDs) based on erbium (Er)-doped insulators or wide-bandgap semiconductors have received intensive attention because the intra-4f transition ( ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ) of Er<sup>3+</sup> ions at  $\sim 1540$  nm has potential applications in the optical interconnection for silicon-based circuits. The LEDs with rare-earth (RE)-doped SiO<sub>x</sub> ( $x \leq 2$ ) or SiN<sub>x</sub> ( $x \leq 4/3$ ) films have been well investigated as the silicon-compatible emitters. However, they suffer difficulty in injecting current and easing fatigue. In this context, the LEDs with RE-doped oxide semiconductors have been extensively investigated out of research interest in recent years. Among the oxide semiconductors, TiO<sub>2</sub> is a desirable host for RE-doping because it is transparent for visible and infrared light, and cost-effective, and has considerably high RE solubility. In our previous work (Zhu C, Lü C Y, Gao Z F, Wang C X, Li D S, Ma X Y, Yang D R 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 131103), we have realized erbium (Er)-related visible and near-infrared ( $\sim 1540$  nm) electroluminescence (EL) from the LED with a structure of ITO/TiO<sub>2</sub>:Er/SiO<sub>2</sub>/n<sup>+</sup>-Si, in which TiO<sub>2</sub>:Er refers to the Er-doped TiO<sub>2</sub> film as the light-emitting layer. In this work, we co-dope ytterbium (Yb) into the TiO<sub>2</sub>:Er film in the aforementioned LED to significantly enhance the Er-related visible and near-infrared EL. It is revealed that a certain amount of Yb codoping enables the TiO<sub>2</sub>:Er film to transform its crystal phase from anatase to rutile. Such a phase transformation reduces the symmetry of crystal field surrounding the Er<sup>3+</sup> ions incorporated into the TiO<sub>2</sub> host. Moreover, the substitution of over-sized Yb<sup>3+</sup> ions for Ti<sup>4+</sup> ions in the TiO<sub>2</sub> host leads to the distortion of the crystal field around the Er<sup>3+</sup> ions. The aforementioned symmetry-reduction and distortion of the crystal field increase the probabilities of the intra-4f transitions of Er<sup>3+</sup> ions. Due to the aforementioned reason, the Yb codoping into the TiO<sub>2</sub>:Er film remarkably enhances the EL from the corresponding LED. It is believed that the strategy of Yb-codoping can be adopted to enhance the EL from the LEDs with other RE-doped TiO<sub>2</sub> films.

**Keywords:** silicon-based, electroluminescence, Er-doped TiO<sub>2</sub> film, ytterbium-codoping

**PACS:** 42.70.-a, 42.82.-m, 85.70.Sq, 78.60.Fi

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190300

\* Project Supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61721005).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: mxyoung@zju.edu.cn