

文章编号:1004-4213(2010)07-1213-3

溶胶-凝胶法 Er_2O_3 薄膜的结构和光学特性*

王兴军¹,董斌²,周治平¹

(1 北京大学 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,辽宁 大连 116600)

摘要:针对稀土 Er 掺杂 Si 光源中 Er 离子掺杂浓度低的问题,采用溶胶-凝胶(Sol-gel)法在 Si(100)和 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上旋涂法制备 Er_2O_3 光学薄膜,Er 离子浓度与以前掺杂方法相比提高了 2 个数量级. 900 °C 热处理获得单一立方结构的 Er_2O_3 薄膜材料. 光致发光(PL)特性研究表明在 654 nm 波长的激光泵浦下, Er_2O_3 薄膜材料获得了 1.535 μm 的发光峰,并具有较小的温度猝灭 1/5. 在 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基体上制备的 Er_2O_3 薄膜材料的光致发光强度比 Si(100)基体上制备的薄膜提高 2-3 倍. 研究结果表明具有强光致发光特性的 Er_2O_3 薄膜是一种有前景的硅基光源和放大器材料.

关键词:发光学;光学薄膜;溶胶-凝胶法;氧化铒

中图分类号:O613

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103907.1213

0 引言

随着微处理器性能呈指数增长,超大规模集成电路技术日益逼近它的极限,计算机系统内部通信速度和宽带落后于处理器芯片运算速度的趋势日益扩大,铜互联将成为计算机系统整体性能提升的瓶颈. 目前,光互连被公认是实现计算机间乃至芯片间高速通信的重要发展方向. 但现在的半导体发光器件多用化合物材料制备,与硅微电子工艺不兼容. 因此,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光子学成为目前世界光电子领域十分热门的前沿科学. 硅光子学元器件包括光源、光波导、光子晶体、光开关、光放大器、光调制器和光探测器等. 其中,光源是硅光子学元器件中的重中之重. 由于硅是非直接带隙的半导体,发光效率不高,Er 掺杂 Si 作为硅基光电子学中的光源和光波导放大器材料近些年引起人们广泛的关注^[1-2].

20 世纪 80 年代末,基于 Er 掺杂 SiO_2 玻璃材料的掺铒光纤放大器(Erbium-Doped Fiber Amplifier,EDFA)的出现引发了光通信领域的革命. 但是 Er 离子掺杂浓度较低 10^{18} ions/cm³,在 10 m 长的光纤才能获得 10 dB 的增益,不能和其他光子学元器件平面集成. 为了解决平面集成的问题,Er 掺杂光波导放大器(Erbium-Doped Waveguide amplifier,EDWA)应用而生. 目前 Er 掺杂富硅氧化

硅的光波导放大器已经实现,它的 Er 离子浓度达到 10^{20} ions/cm³,获得了 4 dB/cm 的净增益^[3]. 但离硅基光电子集成系统毫米尺度获得 10 dB 以上净增益的要求仍有一定距离. 一种克服上述 Er 掺杂浓度低问题的方法是采用 Er 化合物^[4-6]. 在 Er 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. 与以前掺杂方法相比,可以将 Er 离子浓度提高了 2 个数量级,达到 10^{22} ions/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. Er_2O_3 是一种最基本的 Er 化合物,但关于用它制备光波导放大器或光源的报道很少,目前只有几篇采用磁控溅射方法制备 Er_2O_3 薄膜材料的文章^[7-9]. 溶胶-凝胶技术用于制备光学薄膜,具有均匀性好、易掺杂、化学可控以及工艺简单等优点,但制备 Er_2O_3 光波导薄膜尚缺乏系统研究. 本文采用溶胶-凝胶法在 Si(100)和 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上制备了 Er_2O_3 化合物薄膜,并研究它的结构和光致发光特性,为了进一步探讨它在硅基光源和光波导放大器方面的应用创造条件.

1 实验

所采用的溶胶为日本高纯度化学研究所的 Er-O(SYM-ER01)溶胶. 首先用旋涂法分别在 Si(100)和 $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 基片上旋涂一定厚度的 ErO 前驱体薄膜,放在干燥箱中 393 K 干燥 30 min,充分脱除溶胶中的溶剂,在 Ar 气保护下 873 K 保温 30 min,脱除凝胶中有机化合物,形成 Er-O 非晶膜,重复上述过程 5 次,最后在热处理炉中 Ar 气保

* 国家自然科学基金(60907024、60977018)资助

Tel:010-62767875

Email:xjwang@pku.edu.cn

收稿日期:2009-10-15

修回日期:2009-12-21

护,升温速率 100 °C/min 分别快速升温至 1 173 K、1 273 K、1 373 K、1 473 K,保温 30 min 后随炉自然冷却,材料结晶后得到 360 nm 厚度的薄膜.采用 FEI XL-SFEG 型扫描电镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 观察薄膜的表面形貌和厚度. Rigaku X 射线衍射仪 (X-Ray Diffraction, XRD) 研究薄膜相结构, CuK α 辐射. 光致发光测量采用泵浦光源波长为 654 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. 样品通过制冷仪制冷,工作温度为 20~300 K.

2 结果与讨论

图 1 为在 Si 基体上 1 173 K 温度热处理的 Er_2O_3 薄膜表面和截面的 SEM 图. 由图可见,薄膜的表面光滑平整,截面方向致密连续,厚度约为 360 nm. 图 2 为 873 K 预处理薄膜和 1 173 K、1 273 K、1 373 K、1 473 K 温度热处理薄膜的 XRD 谱. 由图可见,对于 873 K 预处理薄膜,在 20.6°、29.2°、33.9°、48.6°、57.7° 观察到了立方相 Er_2O_3 (JCPDS No. 77-0777) 的 (211)、(222)、(400)、(440)、(622) 晶面的衍射峰. 1 173 K 温度热处理后薄膜的衍射峰强度比 873 K 预处理的强,同时每个峰的半高宽变窄,这是因为在高温下, Er_2O_3 发生了进一步结晶. 但当温度升高到 1 373 K 以上时, Er_2SiO_5 (JCPDS No. 52-1809) 的衍射峰出现,这是因为在更高的温度热处理时,薄膜和基体的界面处, Er_2O_3 和 Si 基体发生反应生成 Er 的硅酸盐化合物. 因为这篇文章我们主要研究 Er_2O_3 相的相关性质,因此对 Er_2O_3 相的光学特性的讨论主要集中在 1 173 K 温度热处理下的实验结果. 在 1 173 K 温度烧结情况下 SiO_2/Si 基体上的 XRD 谱和 Si 基体相似,表明基体对 Er_2O_3 薄膜的晶体结构没有显著影响.

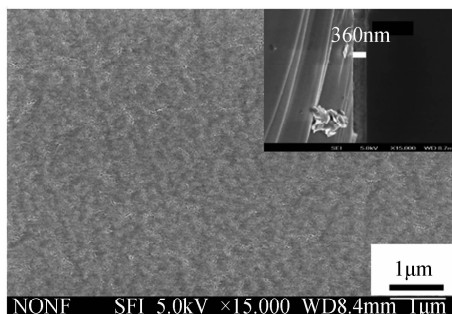


图 1 Si 基体上 1 173 K 温度热处理的 Er_2O_3 薄膜表面和截面的 SEM 图
Fig. 1 The surface and cross-sectional SEM photographs of Er_2O_3 film at the sintering temperature 1 173 K on Si substrate

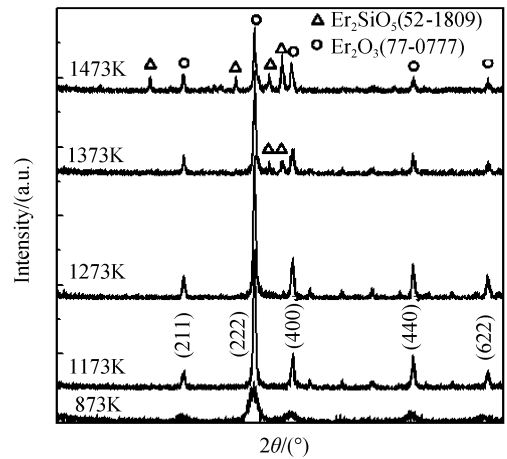


图 2 873 K, 1 173 K, 1 273 K, 1 373 K, 1 473 K 温度热处理薄膜样品的 XRD
Fig. 2 XRD patterns of Er_2O_3 films at the sintering temperatures of 873 K, 1 173 K, 1 273 K, 1 373 K and 1 473 K

图 3 为 Si 基体上 1 173 K 温度热处理的 Er_2O_3 薄膜在测量温度 20 K 和 300 K 的 PL 谱. 由图可见,对于 300 K 测量的 PL 谱,在波长 0.900~1.700 μm 范围获得 1.535 μm 的光致发光谱,对应于 Er^{3+} 中 4f 电子第一激发态 ($^4\text{I}_{13/2}$) 向基态 ($^4\text{I}_{15/2}$) 能级跃迁. 1.0~1.2 μm 的漫包应该来自于 Si 基体,相似的光谱也在多孔硅中观察到,它是由于 Si 中存在的缺陷造成的^[10]. 随着样品测量温度降低到 20 K, PL 谱型有明显的变化,相应的精细结构出现,在 1.5 μm 附近出现了几个窄的发光峰对应于 Er^{3+} 的 Stark 分裂,同时在 1.0~1.2 μm 波段也出现 Si 缺陷的 PL 精细结构. 当测量温度降低到 20 K, PL 强度增加了 5 倍. 而 Er 掺杂 Si 材料中在 300 K 测量温度下的发光强度比在 77 K 时下降了 100 倍^[11],表明该 Er_2O_3 材料的温度猝灭较小. 在 SiO_2/Si 基体上制备的 Er_2O_3 薄膜 PL 强度比在 Si 基体上制备的增加了 2~3 倍. Er_2O_3 在 1.53 μm 波长的折射率为 1.9^[7] (SiO_2 : 1.45, Si: 3.45). 当采用

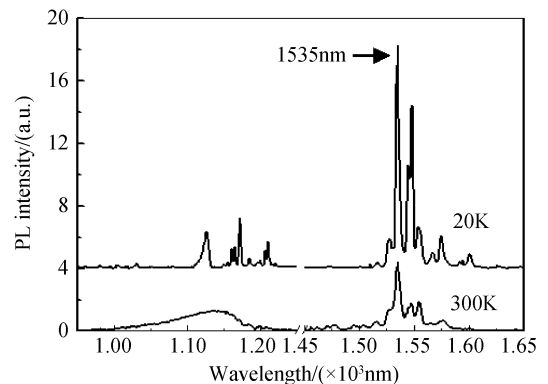


图 3 Si 基体 1 173 K 温度热处理 Er_2O_3 薄膜在测量温度 20 K 和 300 K 的 PL 谱
Fig. 3 20 K and 300 K PL spectra of Er_2O_3 film at the sintering temperatures of 1 173 K on Si substrate

SiO₂/Si 作为基体,由于 SiO₂ 折射率较小,膜层的等效折射率增加,引起反射率的增加,导致发光效率的提高。

为了探讨 Er₂O₃ 薄膜在电致发光方面的应用,图 4 为 Er₂O₃ 薄膜在测量温度 20 K 的光致发光激发光谱(Photoluminescence Excitation, PLE)。激发波长通过调节激光二极管的温度来控制。由图可见,对应 654 nm 激发波长下,薄膜获得了最强的 PL 强度,表明该波长对应于 Er³⁺ 的⁴F_{9/2} 和基态能级⁴I_{15/2} 的跃迁。同时,在长波长也发现了几个峰,它们对应于⁴F_{9/2} 能级的子能级。在 660 nm 激发波长下没有观察到光致发光,表明这种材料没有发生载流子跃迁。进一步应该设计合适的 PN 结构获得电致发光。

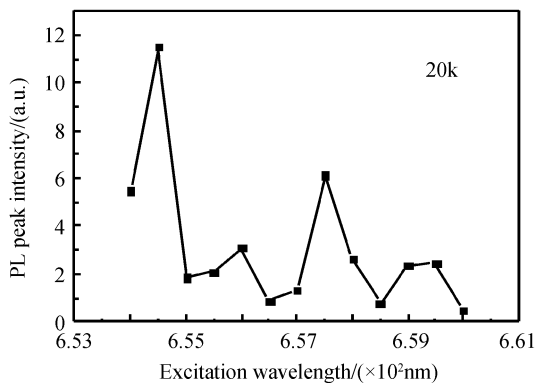


图 4 Si 基体 1 173 K 温度热处理 Er₂O₃ 薄膜在测量温度 20 K 的 PLE 谱

Fig. 4 20 K PLE spectrum of Er₂O₃ film at the sintering temperatures of 1 173 K on Si substrate

3 结论

1) 溶胶-凝胶法获得了具有较小温度猝灭(1/5) 的 1.53 μm 光致发光的 Er₂O₃ 薄膜。

2) Er₂O₃ 薄膜材料晶体结构为立方相。

Structural and Photoluminescence Properties of Er₂O₃ Films by Sol-Gel Method

WANG Xing-jun, DONG Bin, ZHOU Zhi-ping

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

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

Abstract: In order to resolve the low Er³⁺ concentration problem in Er³⁺ doped Si based light source, the Er₂O₃ films with high Er³⁺ concentration and strong 1.535 μm room photoluminescence are fabricated at 900 °C on Si(100) and SiO₂/Si(100) substrates, respectively, by using the sol-gel spin coating method. Small thermal quenching of 1/5 is observed. PL intensity increases 2 ~ 3 times on SiO₂/Si substrate compared with that on Si substrate. Er₂O₃ structure is single cubic. The Er₂O₃ films with strong PL intensity are promising candidates for application in Si-based light source and amplifier.

Key words: Luminescence; Optical films; Sol-gel method; Er₂O₃



WANG Xing-jun was born in 1976. He received the Ph. D. degree from the Dalian University of Technology in 2005. Now he works at Peking University as an associate professor, and his research interests focus on silicon based optoelectronics and rare earth light emitter materials.

3) 在 SiO₂/Si(100) 基体制备的 Er₂O₃ 薄膜材料光致发光强度比 Si(100) 基体上制备的材料提高 2~3 倍。

参考文献

- [1] PAVESI L, LOCKWOOD D J. Silicon Photonics[M]. Berlin: Springer, 2004.
- [2] OSSICINI S, PAVESI L, PRIOLO F. Light emitting silicon for microphotronics[M]. Springer, Berlin, 2003.
- [3] HAN H S, SEO S Y, SHIN J H. Optical gain at 1.54 μm in erbium-doped silicon nanocluster sensitized waveguide [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, **79**: 4568-4570.
- [4] WANG X J, NAKAJIMA T, ISSHIKI H *et al.* Fabrication and characterization of Er silicates on SiO₂/Si substrates[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **95**: 041906-1-3.
- [5] SAVIO R L, MIRITELLO M, PIRO A M *et al.* The influence of stoichiometry on the structural stability and on the optical emission of erbium silicate thin films[J]. *Appl Phys Lett*, 2008, **93**: 021919-1-3.
- [6] YIN Y, SUN K, XU W J *et al.* 1.53 μm photo- and electroluminescence from Er³⁺ in erbium silicate[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2009, **21**: 012204-012207.
- [7] SAINI S, CHEN K, DUAN X M *et al.* Er₂O₃ for high-gain waveguide amplifiers[J]. *J Electron Mater*, 2004, **33**: 80-84.
- [8] MIRITELLO M, SAVIO R, PIRO A M *et al.* Optical and structural properties of Er₂O₃ films grown by magnetron sputtering[J]. *J Appl Phys*, 2006, **100**: 013502-013507.
- [9] MIRITELLO M, LO SAVIO R, IACONA F *et al.* The influence of substrate on the properties of Er₂O₃ films grown by magnetron sputtering[J]. *J Lum*, 2006, **121**: 233-237.
- [10] AGARWAL V, SEHRAWAT K, MATHUR P C *et al.* Analysis of the shape of PL spectra and its temperature dependence in self-supporting porous silicon[J]. *Phys Stat Sol*, 2000, **182**: 385-388.
- [11] KANJILAL A, REBOHLE L, SKORUPA W, *et al.* Correlation between the microstructure and electroluminescence properties of Er-doped metal-oxide semiconductor structures[J]. *Appl Phys Lett*, 2009, **94**: 101916-1-3.