

文章编号: 1000-324X(2006)06-1506-05

掺 Mn 硅酸锌薄膜中微量氧化锌对发光强度的影响

席俊华, 季振国, 刘 坤, 王 超, 杜 鹃

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 利用溶胶-凝胶法结合高温热处理在硅衬底上制备了掺 Mn 硅酸锌薄膜, 用 XRD、SEM、UV-Vis 吸收谱和 PL 谱测试了样品的结晶性能与光学性能, 并分析了热处理温度对掺 Mn 硅酸锌薄膜的结晶性能和光学性能的影响. 实验结果发现, ZnO 的适量存在对掺 Mn 薄膜的发光有增强作用. 进一步的分析认为, 这一现象的机理可由 G.G. Qin 提出的量子约束-发光中心(QCLC)模型进行解释, ZnO 中受激发的电子和空穴通过隧穿效应到达硅酸锌基体中复合发光, 从而增强发光强度.

关 键 词: 硅酸锌; 氧化锌; 光致发光; 量子约束-发光中心

中图分类号: TN304; O484 **文献标识码:** A

1 引言

近年来, 硅基光电材料越来越为研究人员所关注, 在多孔硅、纳米硅、Si-SiO_x-Si 超晶格、位错环等的发光方面取得了不少进展^[1~5]. 但这些材料或结构由于热稳定性不好, 或者不能适应大规模集成电路工艺中的高温热处理过程, 因此难以在实际中应用. 过渡或稀土金属离子掺杂的硅酸盐具有高发光强度、高稳定性和低成本的优点作为荧光材料已经被使用了很多年^[6~11]. 由于硅酸盐薄膜在高温下非常稳定, 可以与硅集成电路工艺兼容, 而且掺杂发光强度高, 因此在制作硅基光电集成器件方面有非常大的应用前景. 其中, 硅酸锌是一种很好的掺杂发光基体, 利用过渡金属或稀土元素进行掺杂可以获得能实际应用的发光材料. Zn₂SiO₄ 是 R3 空间群结构, 其晶格常数为 $a=1.392\text{nm}$, $c=0.933\text{nm}$, 与 Si(111) 面上的晶格失配约为 9.3%. 硅酸锌熔点很高, 且具有良好的化学稳定性, 又同 SiO₂ 一样可以被 HF 和 HNO₃ 的混合液腐蚀, 可利用现有的硅集成电路工艺进行刻蚀.

对于硅酸锌基掺杂发光, 很早便报道通过 Mn 掺杂可以得到高强度的绿色光致发光^[12]. 它作为一种高效绿色荧光粉, 已经应用于荧光灯管、阴极射线发光显示屏(CRT)和等离子显示屏(PDP)等方面^[13~15], 但在硅基上制备掺 Mn 硅酸锌薄膜发光材料的研究还很少^[16]. 本文通过溶胶-凝胶法结合高温热处理在硅衬底上制备了掺 Mn 硅酸锌薄膜, 研究了热处理温度对薄膜结晶性能的影响, 并注意到了微量氧化锌对薄膜发光强度的影响.

2 实验

实验采用二步法, 首先是利用溶胶-凝胶法在经过表面氧化处理的硅衬底上制备掺锰氧化锌薄膜, 然后通过掺锰氧化锌薄膜与二氧化硅层的高温固相反应制备掺锰硅酸锌薄膜.

收稿日期: 2006-01-03, 收到修改稿日期: 2006-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(60576062); 教育部博士点基金(20050335036)

作者简介: 席俊华(1982-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 季振国, 研究员. E-mail: jizg2@zju.edu.cn

采用适量的二水合醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 作为前驱体, 四水合醋酸锰作为掺杂剂 (5at%), 溶剂采用适量乙二醇甲醚 [2-methoxyethanol], 然后加入与二水合醋酸锌等摩尔的乙醇胺 [monoethanolamine] 作稳定剂, 配制一定体积的溶液. 以上溶液在 60°C 水浴中搅拌 1h 形成锌离子浓度为 0.75mol/L 的透明均质溶胶. 该溶胶经过 3~5 天的陈化处理, 便可用于镀膜.

选用氧化层厚度约为 50nm 的 n 型 (111) 硅片做衬底, 利用旋涂法在硅片上制备薄膜. 样品台转速为 3000r/min , 旋涂时间为 1min. 镀膜过程完成后将样品置于 80°C 的干燥箱中 30min. 最后在空气中进行高温热处理, 热处理温度为 $700\sim 1050^\circ\text{C}$, 时间为 2h.

3 实验结果

3.1 XRD 分析

不同温度下处理得到的薄膜样品的 XRD (使用仪器为英国 Bede Plc 公司的 D1 system 高分辨 X 射线衍射仪) 结果如图 1 所示, 图中 ZnO 相和 Zn_2SiO_4 相对应的衍射峰已经分别标出. 值得说明的是, 为了避免来自单晶硅衬底的强大的衍射峰的出现, 实验中采用了非对称衍射模式, 由此基本上抑止了硅衬底信号的影响. 从图 1 可以看到, 900°C 以下几乎没有与 Zn_2SiO_4 相对应的衍射峰出现, 从 900°C 开始出现了明显的 Zn_2SiO_4 相对应的衍射峰, 这表明要使固相反应发生并生成硅酸锌, 热处理温度要达到 900°C 以上. 可以看到随热固相反应温度的升高, 样品中 ZnO 相对应的衍射峰强度不断减弱, 当热处理温度达到 1050°C 时已经完全没有 ZnO 相对应的衍射峰, 即 ZnO 相已全部转化为硅酸锌.

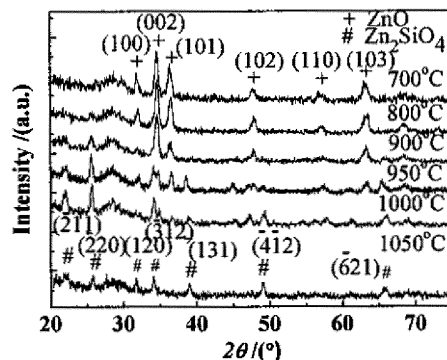


图 1 不同温度下热处理 2h 后样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of samples annealed at different temperatures for 2h

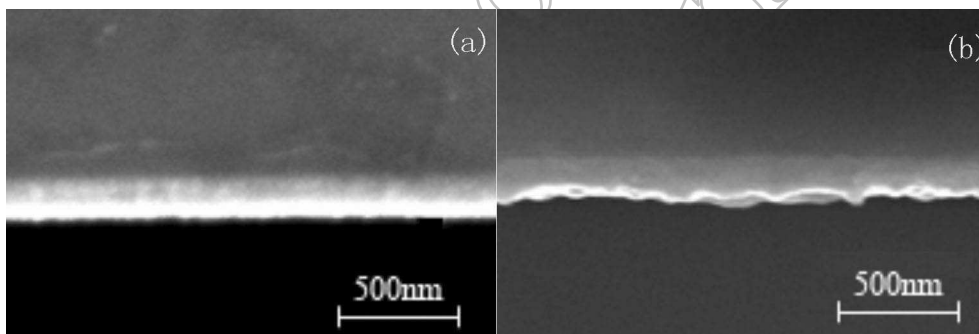


图 2 (a) 950°C 和 (b) 1050°C 热处理后样品断面扫描电镜照片

Fig. 2 SEM profiles of cross section of samples annealed at (a) 950°C and (b) 1050°C

3.2 SEM 分析

图 2 所示为 950 和 1050°C 高温热处理后样品的断面扫描电镜照片 (使用 FEI 公司的 SIRION 型场发射扫描电子显微镜). 从图中可以看到不同热处理温度下的薄膜厚度相差不大. 由 XRD 图可知不同热处理温度下 ZnO 与 SiO_2 的反应程度不同, 但是经计算反应前后的体积变化不大, 所以在 SEM 图中看到不同热处理温度下薄膜的厚度几乎相同.

3.3 UV-Vis 吸收谱

图 3 为不同温度下制备的样品的 UV-Vis 吸收谱 (使用 Perkin-Elmer 公司的 Lambda 20 型分光光度计). 从图中可以看出 380nm 附近对应的 ZnO 的吸收边在 700~1000°C 处理的样品中一直存在, 900 和 950°C 处理的样品的吸收边不如 700°C 处理的样品的吸收边陡峭, 1000°C 处理的样品相对于 900°C 和 950°C 处理的样品则具有较明显的带尾态吸收. 在 900~1050°C 处理的样品中, 225nm 附近对应硅酸锌的吸收边也已经明显可见, 且 1050°C 处理的样品 ZnO 的对应吸收边消失. UV-Vis 吸收谱结果与 XRD 结果基本吻合, 结合两者分析可以得知 Zn_2SiO_4 相开始形成的温度为 900°C, 1050°C 热处理时 ZnO 到 Zn_2SiO_4 的相转变已经彻底完成.

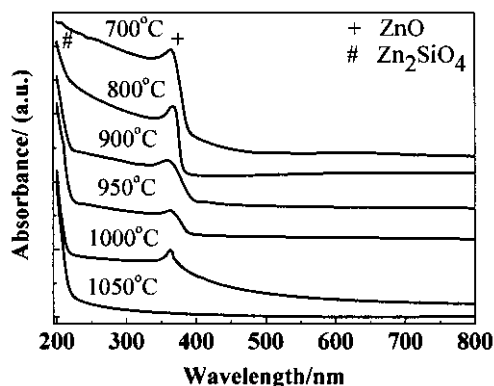


图 3 不同温度处理 2h 样品的 UV-Vis 吸收谱
Fig. 3 UV-Vis spectra of samples annealed at different temperatures for 2h

3.4 PL 谱

图 4 为不同温度下制备的样品的光致发光光谱 (激发波长为 210nm, 使用仪器为 HITACHI 公司的 F4500 型分光光度计). 从图 4 中可以看出在 700 和 800°C 处理的样品基本没有发光, 当温度升高到 900°C 后在 500~560nm 之间出现发光峰, 峰值在 525nm 附近, 对应于绿色发光, 与 Y.C. Kang 等人在研究粉末状 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 的发光时的谱线基本一致^[17]. 此后随着温度的升高, 此发光峰逐步增强, 到 1000°C 后达到最强. 温度继续升高到 1050°C 处理后, 样品的发光峰位置没有变化, 但强度明显下降.

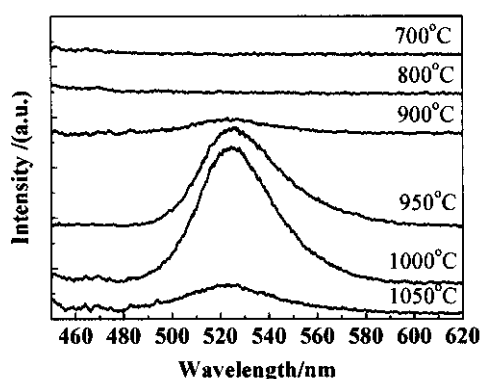


图 4 不同温度处理 2h 样品的 PL 谱
Fig. 4 PL spectra of samples annealed at different temperatures for 2h

4 ZnO 增强 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ 发光机理分析

我们认为不同热处理温度下的发光强度变化是由于薄膜中的物相转变引起的. 700 和 800°C 未生成 Zn_2SiO_4 , 基本没有发光, 说明在 ZnO 基体中 Mn 的发光效率很低. 热处理温度从 900 升高到 1000°C 造成样品光致发光强度的增加是源于形成了 Zn_2SiO_4 相, 并作为 Mn 掺杂发光的有效基体. 而热处理温度从 1000°C 到 1050°C, 光致发光强度下降, 而 XRD 以及吸收谱的变化并不大, 我们认为荧光强度下降的主要原因是 ZnO 相消失造成的, 或者说, 适量 ZnO 的存在对掺杂发光有增强作用.

为了解释 ZnO 的适量存在对掺杂发光的增强作用的物理机制, 我们借鉴了 G.G. Qin 等人提出的用于多孔硅的量子约束 - 发光中心 (QCLC) 模型^[18,19]. 他们利用该模型很好的解释了多孔硅在氧化过程中, 发光强度的变化规律^[20]. 他们认为在被氧化的多孔硅中, 光激发主要发生在硅的纳米颗粒中, 硅中受激发的电子和空穴再通过隧穿效应到达 SiO_x 层中复

合发光^[19].

首先, 我们可以假定硅酸锌是绝缘体, 其费米能级位于其禁带中央. 而 ZnO 可能存在两种可能: N 型或本征态的. 由于热处理过程是在氧化气氛中, 所以 ZnO 中由于氧空位和锌间隙的存在导致成为 N 型的可能性不大. 且从 J. Han 等人的研究, 知道 ZnO:Mn 在空气气氛中高温热处理得到的电阻值极大, 因此费米能级应位于禁带中央附近^[21]. 从能级图来看, 若形成 N 型半导体, 则 ZnO 的导带位置可能会位于 Mn 离子激发态能级 4T_1 之下, 难以发生电子从 ZnO 到 Mn 的迁移. 所以 ZnO 是本征的, 那么, ZnO 相和硅酸锌相共存时的能级示意图如图 5(a) 所示 (6A_1 为 Mn 的基态能级, 4T_1 为 Mn 的激发态能级). 紫外光照射下 ZnO 中产生大量的电子-空穴, 这些导带电子或价带空穴可以通过隧穿效应到达硅酸锌基体中的 Mn 离子相应的能级, 从而使得发光效率得到提高, 见图 5(a).

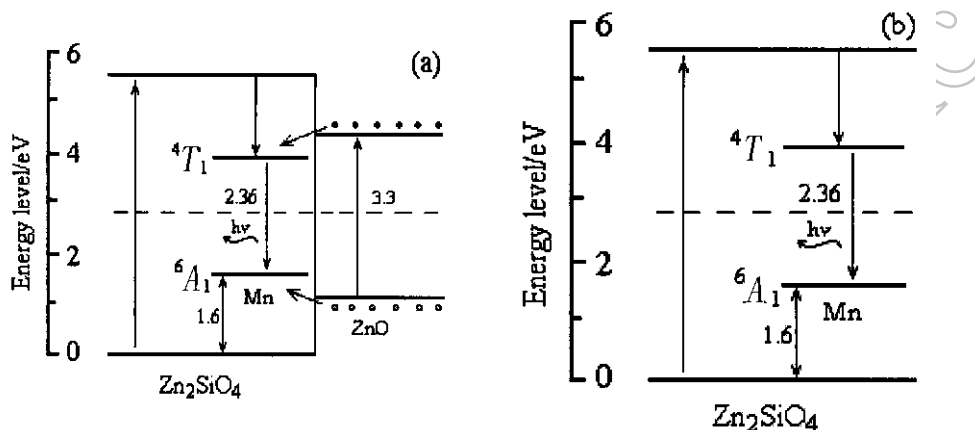


图 5 掺 Mn 硅酸锌中能级跃迁示意图

Fig. 5 Schematic band gap of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$

(a) With ZnO; (b) Without ZnO

利用图 5 所示模型可以定性分析在 210nm 光激发下, 从 ZnO 相到两相共存再到全部转化为硅酸锌相时发光强度的变化. 只有 ZnO 相时, ZnO 对 Mn 掺杂发光不是好的基体, 基本上看不到发光现象; 而完全是硅酸锌时, 其发光机理为图 5(b) 所示, 没有 ZnO 的促进作用, 发光强度也较弱; ZnO 相和 Zn_2SiO_4 共存时, 其能级图如图 5(a) 所示, 在 210nm 的光激发下, Zn_2SiO_4 和 ZnO 的电子跃迁到导带, 再从导带跃迁到 Mn 的激发态, 最后电子从 Mn 的激发态跃迁到基态能级发光. 以上过程增加了 Mn 离子激发态能级上的电子和基态能级上的空穴密度, 发光强度增强. ZnO 过多 (硅酸锌基体太少) 和 ZnO 量过少这两种情形都会使发光强度减弱, 所以要获得高强度的发光需要适量的 ZnO 存在. 通过以上分析, 可以解释实验中随热处理温度升高, 薄膜发光强度先升高后下降的趋势.

5 结论

利用溶胶-凝胶法在硅衬底上制备了掺锰 ZnO 薄膜, 并利用热处理得到掺锰 Zn_2SiO_4 薄膜. 利用 XRD、UV-Vis 和 PL 谱对样品进行了表征, 发现 900°C 时 ZnO 相开始转化为 Zn_2SiO_4 相, 光致发光峰强度在 1000°C 达到最大值, 随后发光强度随热处理温度的升高反而减小. 通过分析, 我们认为, 掺 Mn 硅酸锌中适量 ZnO 的存在有助于 Mn 的发光, 其原理与 G.G. Qin 等人提出的 QCLC 模型类似, ZnO 中受激发的电子和空穴通过隧穿效应到达硅

酸锌基体中复合发光, 从而增强发光强度.

参考文献

- [1] Nakajima Y, Kojima A, Koshida N. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (13): 2472–2474.
- [2] Diehl L, Mentese S, Muller E, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (25): 4700–4702.
- [3] Yi L X, Heitmann J, Scholz R, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (22): 4248–4250.
- [4] Wakefield G, Dobson P J, Hutchison J L, *et al.* *Mater. Sci. Eng. B*, 1998, **51**: 141–145.
- [5] Pavesi L, Guardini R, Bellutti P. *Thin solid Films*, 1997, **297**: 272–276.
- [6] Qiu Jianbei, Miyauchi Koichi, Kawamoto Yoji. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (3): 394–396.
- [7] Won chel choi, Ho Nyung Lee, Kim Eun Kyu, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (16): 2389–2391.
- [8] Opila R L, Wilk G D, Alam K A, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81** (10): 1788–1790.
- [9] Huang Lihui, Liu Xingren, Lin Hai, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77** (18): 2849–2851.
- [10] van der Kolk E, Dorenbos P, van Eijk C W E, *et al.* *J. Lumin.* 2000, **87** (89): 1246–1249.
- [11] 徐时清, 杨中民, 戴世勋, 等 (XU Shi-Qing, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (1): 31–36.
- [12] Gorton R. Fonda. *Journal of Applied Physics*, 1939, **10**: 408–420.
- [13] 翁之望, 郭 范, 谢 谨, 等. 中国稀土学报, 2002, **20** (6): 590–592.
- [14] 牟同升, 洪广言. 发光学报, 2002, **23** (4): 403–405.
- [15] Rao R P, Devine D J. *Journal of Luminescence*, 2000, **87** (89): 1260–1263.
- [16] Zhenguo Ji, Liu Kun, Song Yongliang, *et al.* *Journal of Crystal Growth*, 2003, **255**: 353–356.
- [17] Kang Y C, Park S B. *Materials Research Bulletin*, 2000, **35**: 1143–1151.
- [18] Qin G G, Jia Y Q. *et al.* *Solid State Communications*, 1993, **86** (9): 559–563.
- [19] Qin G G, Lin J, Duan J Q, *et al.* *Applied Physics Letters*, 1996, **69** (12): 1689–1691.
- [20] Qin G G, Liu X S, Ma S Y, *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, **55** (19): 12876–12879.
- [21] Han J, Mantas P Q, Senos A M R. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21** (10-11): 1883–1886.

Influence of Tiny ZnO on Luminescence Intensity of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ Films

XI Jun-Hua, JI Zhen-Guo, LIU Kun, WANG Chao, DU Juan

(State Key Lab for Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Magnesium-doped-zinc silicate ($\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$) was prepared on oxidized silicon wafer by a simple sol-gel process. The crystallinity of films was characterized by X-ray diffraction and optical properties were measured by UV-Vis and photoluminescence spectra. The influence of annealing temperature on films properties was also studied systematically. It's found that proper ZnO can enhance the photoluminescence intensity of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ films. And the mechanism was explained by using the model of quantum confinement-luminescence center proposed by G.G. Qin.

Key words Zn_2SiO_4 ; ZnO; photoluminescence; quantum confinement-luminescence center