

利用固相反应法在硅片上制备硅酸锌 发光薄膜及表征^{*}

季振国[†] 刘 坤 向 因 宋永梁 叶志镇

(浙江大学硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 采用与硅集成工艺相兼容的固相反应方法在硅衬底上制备了未经掺杂及掺锰的硅酸锌薄膜。XRD 测试和 UV-Vis 吸收谱测试证明在高于 880℃ 的温度下热处理, 可以获得结晶状态很好的硅酸锌薄膜。光致发光光谱分析表明, 未掺杂的薄膜在紫外波段有较弱的发射, 而掺锰的硅酸锌薄膜在可见光波段有很强的光致发射。由于硅酸锌薄膜在高温下非常稳定, 可以与硅集成电路工艺兼容, 而且发光强度高, 因此在制作硅基光电集成器件方面有非常大的应用前景。

关键词: 硅酸锌; 硅基光电; 光致发光谱; 固相反应

PACC: 8110J

中图分类号: O484.41

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)07-0794-04

1 引言

信息技术的发展要求实现从微电子集成到光电子集成乃至光子集成的飞跃。由于硅集成工艺非常完善, 因而在光电子集成中, 研究人员仍然把它作为重点研究对象。要实现硅基光电子集成, 关键是发展性能优良且能与硅集成电路工艺相兼容的硅基发光材料。到目前为止, 在硅基发光材料方面研究的比较多的是多孔硅、硅掺 Er 杂质发光、纳米硅、Si/SiO₂ 超晶格、硅基多孔 SiC 等^[1~5]。但这些材料或是发光效率太低, 发光的稳定性较差, 或是制备要求太高, 控制较难, 或是发光的波长受到限制等。更大的问题是这些材料的制备工艺及热稳定性不能实现与集成电路工艺的兼容。

我们知道, 氧化物荧光粉可用作薄膜电致发光(TFEL)器件的发光层。在氧化物荧光粉中, 硅酸锌对等离子体和阴极射线显示器来说是一种有效的荧光粉。发光效率高, 化学稳定性好。由于硅酸锌的禁带宽度较大, 因此可以通过选择不同的掺杂剂实现整个可见波段的发光。例如, 掺 Mn, Tb 可以发绿光, 掺 Eu 可以发红光, 掺 Ce 可以发蓝光^[6~9]。因此, 近年

来这种氧化物材料得到了广泛的关注。但是, 大量的研究主要集中在掺杂的粉末状样品的制备和研究方面, 制备的方法主要集中在 sol-gel 法^[10]、喷雾热解^[11]等湿化学方法及粉末烧结法^[12]。我们采用与集成电路工艺兼容的高温固相反应法在硅衬底上制备了未经掺杂和掺锰的硅酸锌薄膜, 并用 XRD、光致发光光谱和吸收谱研究了该薄膜的性质。

2 实验

样品是采用两步法制备的, 共制备了两组样品, 衬底分别采用直拉单晶硅片(A 组)和石英玻璃(B 组)。石英衬底上生长的膜用于吸收光谱的测量, 硅片上生长的膜用于 XRD 和光致发光光谱测量。对单晶硅衬底, 镀膜前先用干氧热氧化预先在硅片表面生长一层 SiO₂ 薄膜。用 sol-gel 旋镀法在衬底涂上一层含锌或含锌和掺杂元素的溶胶, 然后在氧化气氛下慢慢升温使溶胶转变成 ZnO 薄膜。如果最后的热处理温度足够高, 则生成的 ZnO 薄膜在高温下可与 SiO₂ 发生固相反应, 生成比较致密的硅酸锌薄膜。两组样品的处理温度范围均为 730~970℃, 热处理时间都是 6h。

* 国家重点基础研究专项经费(批准号: G20000683-06) 和国家自然科学基金(批准号: 90201038)资助项目

† 本文通讯作者, Email: mse-jizg@ dial. zju. edu. cn

本文所用溶胶制备方法如下:选择二水合乙酸锌 $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ (制备掺锰样品时另加四水合醋酸锰 $[Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O]$ 作为掺杂剂, Mn/Zn 原子比为0.01)作为前驱体, 乙二醇甲醚[2-methoxyethanol]作为溶剂, 乙醇胺[monoethanolamine]作为稳定剂。将一定质量的二水合乙酸锌溶解于乙二醇甲醚中, 再加入与二水合乙酸锌等摩尔的乙醇胺, 在60℃经1h的充分搅拌后, 形成锌离子浓度为0.75mol/L的透明均质溶胶。

样品的XRD测试是在日本理学的Rotaflex D/max-rA X光衍射仪上进行, $CuK\alpha$ 为X射线源, 测试的角度范围(2θ)为20°~80°, 步长为0.02°。光致发光光谱测试采用日本日立公司的F4500型光致发光光谱仪, 未掺锰样品的激发波长为220nm, 掺锰样品的激发波长为350nm。紫外-可见吸收光谱测试采用PEKIN ELMER公司的Lambda 20型分光光度计。样品组A与B的处理温度与编号关系如表1所示。

表1 样品组A和B的热处理温度

Table 1 Processing temperatures of group A and B samples

样品组A	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
样品组B	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
处理温度/℃	730	790	840	880	920	950	970

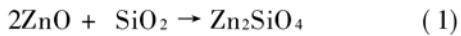
3 结果与讨论

3.1 XRD

对样品组A的试样做XRD测试, 结果如图1所示。

从图中我们可以看到, 当温度低于等于840℃时, 经过6h的处理, 没有明显的与硅酸锌对应的衍射峰出现, 说明在这一温度以下, 由于薄膜中的Zn原子和Si原子没有获得足够的能量克服势垒在薄膜中相互扩散, 因而没有形成大量的硅酸锌。但是当温度达到880℃以上时, 两者相互扩散并发生相互反应, 形成了六方结构的硅酸锌薄膜(α -硅反酸锌)。

反应方程式如下:



3.2 吸收谱

我们对样品组B的各个样品做了UV-Vis吸收光谱测试, 预期通过吸收谱确定吸收边的位置和禁

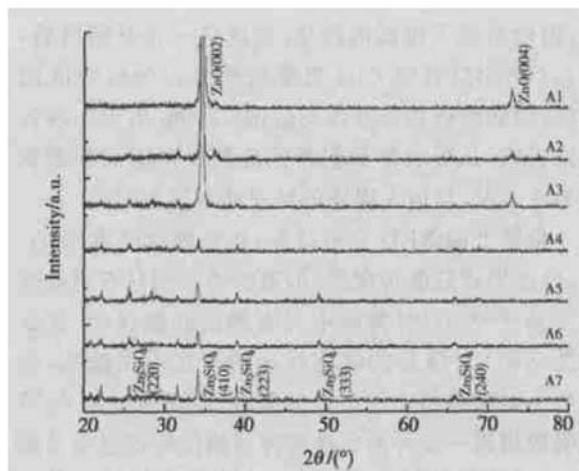


图1 硅衬底上制备样品的XRD谱图

Fig. 1 XRD spectra of films on silicon substrate

带宽度, 从另一个方面确定硅酸锌的形成。吸收谱测试结果如图2所示。从图中可以看出, 样品B1~B3的吸收谱的形状很相似, 都在380nm附近开始出现强烈的吸收, 对应于ZnO的禁带吸收, 而且都没有明显的拖尾存在, 说明薄膜主要还是ZnO。但B2, B3在220nm附近吸收的增强意味着已经有少量的硅酸锌形成, 但因浓度太低, 所以在XRD谱线中没有明显的峰出现。

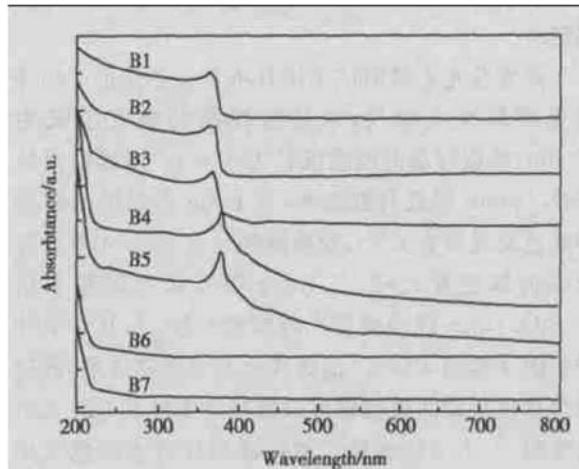


图2 石英衬底上制备样品的UV-Vis吸收谱

Fig. 2 UV-Vis absorptance spectra of samples on quartz substrate

样品B4, B5在380nm和220nm附近出现了两个吸收边, 分别对应ZnO和Zn₂SiO₄的吸收边, 且都出现了较为明显的拖尾。我们认为这是由于在920℃以下, 固相扩散及反应不完全, 导致两种物相在薄膜中共存, 形成大量的杂质缺陷及晶粒间界散射, 因而造成了很高的拖尾。温度进一步升高以后, 样品

(B6, B7) 对应 ZnO 禁带吸收的 380nm 吸收边消失, 而硅酸锌禁带宽度对应的 220nm 附近出现强烈的吸收。从吸收谱我们得到硅酸锌薄膜的禁带宽度为 5.6eV, 与他人得到的结果非常接近^[13]。

根据上面 XRD 分析结果, 热处理温度为 880℃ 时, 已经形成硅酸锌薄膜, 但吸收谱表明只有当处理温度高于 950℃ 时薄膜中只有纯的硅酸锌相。这是因为 XRD 对微量的氧化锌相的存在不太敏感, 而吸收谱对微量相比较敏感的缘故, 因而通过紫外-可见吸收谱进一步弄清了硅酸锌薄膜的形成过程及温度。结合两种测试手段的测试结果, 我们认为在热处理温度为 880℃ 时, 虽然已经形成硅酸锌相, 但薄膜中还存在微量的氧化锌。当热处理温度高于 950℃ 时, 氧化锌与二氧化硅完全反应, 薄膜中只有硅酸锌相, 因此固相反应的温度最好高于 950℃。

3.3 光致发光光谱

从硅酸锌的衍射谱和吸收谱可以看出, 我们通过固相反应得到了硅酸锌多晶薄膜。有很多文献表明硅酸锌粉末状颗粒可以发光^[14-17], 因此可以期望我们用这种方法得到的硅酸锌薄膜发光。我们分别对未掺杂和掺锰的硅酸锌薄膜进行了光致发光光谱测定。

光致发光光谱测试采用日本日立公司的 F4500 型光致发光光谱仪, 未掺锰样品的激发波长为 220nm, 掺锰样品的激发波长为 350nm。未掺锰样品只在 380nm 附近有发光峰, 与 Krug 等报道的硅酸锌蓝色发光带有关^[13], 而掺锰样品在 525nm 附近有很强的绿色发光峰, 与 Kang 等人研究的粉末状 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 样品的发光峰位置一致^[11], 其结果分别如图 3 和图 4 所示。根据其他人的研究结果, 通过掺杂其他杂质的硅酸锌可以容易地实现其他波长的光发射^[7]。本文还测试了掺锰硅酸锌薄膜绿色发光峰的衰减曲线。通过拟合得到这种发光膜的发光寿命值为 21ms, 与他人测量得到的结果大致相同^[15]。

4 结论

采用固相反应的方法在硅衬底上成功制备了硅酸锌发光薄膜。未掺杂的硅酸锌薄膜有一个较弱的紫外发光带, 而掺锰硅酸锌薄膜有很高的绿光发光效率及较短的寿命。由于这种发光膜可以在硅衬底上通过高温固相反应生成, 热稳定性很好, 能够经受

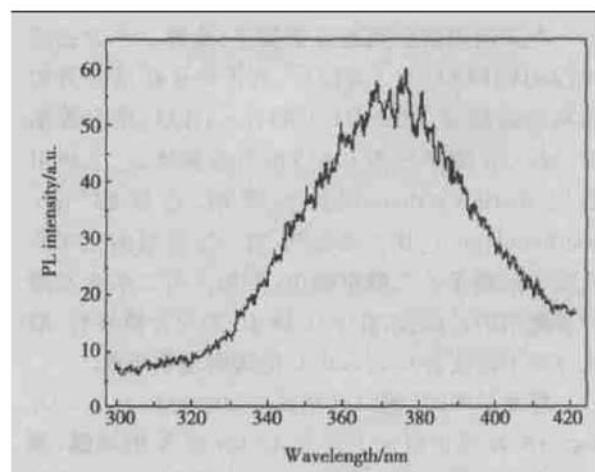


图 3 未掺杂硅酸锌样品的 PL 谱

Fig. 3 Photoluminescence spectrum of undoped Zn_2SiO_4 thin film

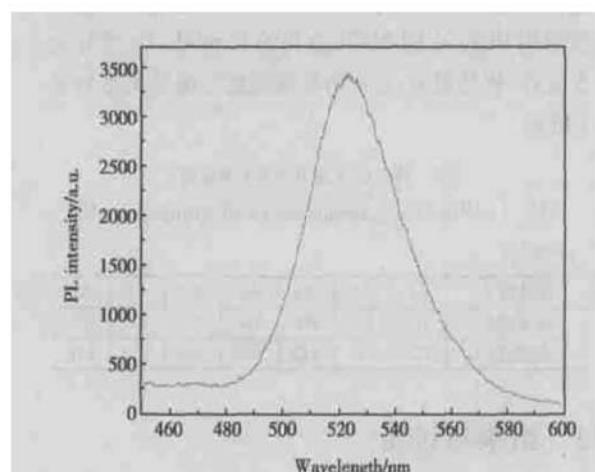


图 4 掺 Mn 硅酸锌样品的 PL 谱

Fig. 4 Photoluminescence spectrum of Mn-doped Zn_2SiO_4 thin film

集成电路工艺中的高温工艺, 因此有希望应用于硅基集成光电子器件。

参考文献

- [1] Du Chunxia, Ni Weixin, Joelsson K B, et al. Electroluminescence studies of Er and SiO co-doped Si layers prepared by molecular beam epitaxy. *Opt Mater*, 2000, 14: 259
- [2] Gaburro Z, Pucker G, Bellutti P, et al. Electroluminescence in MOS structures with Si/SiO₂ nanometric multilayers. *Solid State Commun*, 2000, 114: 33
- [3] Svreck V, Pelant I, Rehspringer J L, et al. Photoluminescence properties of sol-gel derived SiO₂ layers doped with porous silicon. *Mater Sci Eng C*, 2002, 19: 233

- [4] Wang Ji, Ning Yongqiang, Ren Dacui, et al. Research development of Si-based light emitting material. *Micronanoelectronic Technology*, 2002, 8: 18(in Chinese) [王菊, 宁永强, 任大翠, 等. 硅基发光材料研究进展. 微纳电子技术, 2002, 8: 18]
- [5] Xu Fei, Xiao Zhisong, Cheng Guoan, et al. Surface structure and 1.54 μm light emission of silicon plus erbium dual-implanted thermal SiO₂/Si thin film. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(10): 1258(in Chinese) [徐飞, 肖志松, 程国安, 等. (Si, Er) 双注入热氧化 SiO₂/Si 薄膜的表面结构及 1.54 μm 光发射. 半导体学报, 2001, 22(10): 1258]
- [6] Zhang Q Y, Pita K, Ye W, et al. Influence of annealing atmosphere and temperature on photoluminescence of Tb³⁺ or Eu³⁺ activated zinc silicate thin film phosphors via sol-gel method. *Chem Phys Lett*, 2002, 351: 163
- [7] Zhang H X, Buddhudu S, Kam C H, et al. Luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ doped Zn₂SiO₄ nanometer powder phosphors. *Mater Chem Phys*, 2001, 68: 31
- [8] Ahmadi T S, Hasse M, Weller H. Low-temperature synthesis of pure and Mn-doped willemite phosphor (Zn₂SiO₄ : Mn) in aqueous medium. *Mater Res Bull*, 2000, 35: 1869
- [9] You Hongpeng, Hong Guangyan, Zeng Xiaoqing, et al. VUV and UV spectral properties of Zn₂SiO₄ : Mn. *Chinese Journal of Luminescence*, 2000, 21(4): 349(in Chinese) [尤洪鹏, 洪广言, 曾小青, 等. Zn₂SiO₄ : Mn 的 VUV 和 UV 光谱特性. 发光学报, 2000, 21(4): 349]
- [10] Zhang H X, Kam C H, Zhou Y, et al. Deposition and photoluminescence of sol-gel derived Tb³⁺ : Zn₂SiO₄ films on SiO₂/Si. *Thin Solid Films*, 2000, 370: 50
- [11] Kang Y C, Park S B. Zn₂SiO₄ : Mn phosphor particles prepared by spray pyrolysis using a filter expansion aerosol generator. *Mater Res Bull*, 2000, 35: 1143
- [12] Sohn K S, Cho B, Park H D. Excitation energy - dependent photoluminescence behavior in Zn₂SiO₄ : Mn phosphors. *Mater Lett*, 1999, 41: 303
- [13] Krug V A, Morozov E G, Merzlyakov A T. Excitonic mechanism of energy transfer in zinc orthosilicate. *Chinese Journal of Luminescence*, 1990, 11(4): 264
- [14] Van der Kolk E, Dorenbos P, Van Eijk C W E, et al. Optimised co-activated willemite phosphors for application in plasma display panels. *J Lumin*, 2000, 87~89: 1246
- [15] Xie Pingbo, Zhang Weiping, Xia Shangda. Preparation by sol-gel process and photoluminescence of Zn₂SiO₄ : Mn nanocrystalline thin films. *Journal of University of Science and Technology of China*, 1997, 27(4): 389(in Chinese) [谢平波, 张慰萍, 夏上达. Zn₂SiO₄ : Mn 纳米微晶薄膜的溶胶-凝胶法制备及其光致发光性质研究. 中国科学技术大学学报, 1997, 27(4): 389]
- [16] Zhang Maisheng, Qi Jiaxiong, Yang Yansheng. Synthesis of photophosphor Zn₂SiO₄ : Mn²⁺ with subnanometer size by sol-gel and microwave radiation methods. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14(3): 479(in Chinese) [张迈生, 邱家雄, 杨燕生. Sol-Gel 法和微波法合成亚纳米级 Zn₂SiO₄ : Mn²⁺ 高效绿色荧光体. 无机材料学报, 1999, 14(3): 479]
- [17] Taghavinia N, Lerondel G, Makino H, et al. Growth of luminescent Zn₂SiO₄ : Mn²⁺ particles inside oxidized porous silicon: emergence of yellow luminescence. *J Cryst Growth*, 2002, 237~239: 869

Photoluminescent Zinc Silicate Films Prepared on Silicon Wafer by Solid-Phase Reaction*

Ji Zhenguoy[†], Liu Kun, Xiang Yin, Song Yongliang and Ye Zhizhen

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Undoped and Mn-doped zinc silicate (Zn₂SiO₄) thin films on silicon substrate are prepared by solid-phase reaction method. The results of the samples are characterized by XRD and UV-VIS absorption, which show that willemite Zn₂SiO₄ thin films are formed after the annealing above 880°C. Undoped zinc silicate film shows a weak UV emission while Mn-doped willemite shows intense photoluminescence in visible region. It is suggested that zinc silicate films are used in silicon based optoelectronic devices due to their stability and high efficiency.

Key words: zinc silicate; Si-based optoelectronics; photoluminescence; solid-phase reaction

PACC: 8110J

Article ID: 0253-4177(2004)07-0794-04

* Project supported by the Special Funds of State Key Program for Basic Research of China(No. G20000683-06), and National Natural Science Foundation of China(No. 90201038)

[†] Corresponding author, Email: mse-jizg@ dial. zju. edu. cn