

## (Ce, Yb) 共掺杂氧化硅薄膜的发光特性及结构

李晋桃<sup>1</sup>, 衡成林<sup>1</sup>, 张红艳<sup>2</sup>, 殷鹏刚<sup>2</sup>

(1. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081;

2. 北京航空航天大学 化学与环境学院, 北京 100191)

**摘要:** 采用磁控溅射技术在单晶硅衬底上制备了稀土(Ce, Yb)共掺杂氧化硅薄膜, 研究了薄膜样品的结构和下转换发光性质。样品的发光光谱显示, 在 He-Cd 激光器 325 nm 线的激发下, Ce<sup>3+</sup> 离子的发光强度较弱而 Yb<sup>3+</sup> 离子的发光较强; Yb<sup>3+</sup> 的发光随着退火温度的升高逐渐增强; 这些结果加上样品的激发光谱和衰变光谱, 都显示样品中发生了 Ce<sup>3+</sup> 到 Yb<sup>3+</sup> 的能量传递过程。X 射线衍射结果表明, 样品在高温退火时(大于 1 000 °C)出现晶化, 形成了 Ce 和 Yb 的硅酸盐结构。笔者认为利用高温退火形成 Ce 的硅酸盐结构可以明显增强 Yb<sup>3+</sup> 的发光, 从而提高薄膜的下转换发光效率。

**关键词:** 下转换发光; 稀土掺杂; 氧化硅薄膜; 硅酸盐

**中图分类号:** O484.4<sup>+</sup>1    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1007-2276(2014)02-0595-05

## Photoluminescence and structure of (Ce, Yb) co-doped silicon oxides

Li Jintao<sup>2</sup>, Heng Chenglin<sup>1</sup>, Zhang Hongyan<sup>2</sup>, Yin Penggang<sup>2</sup>

(1. School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Chemistry and Environment, Beihang University, Beijing 100191, China)

**Abstract:** Cerium (Ce) and ytterbium (Yb) co-doped silicon oxide (SiO<sub>x</sub>: Ce, Yb) thin films were deposited by using magnetron co-sputtering technique. The down-conversion photoluminescence (PL) properties and structural evolution of the films after thermal treatments were studied. Under the excitation of a He-Cd 325 line, light emissions from the Ce<sup>3+</sup> ions are rather weak while quite strong from the Yb<sup>3+</sup> ions; the Yb PL intensity increases with elevating the anneal temperature, and both PL excitation and decay spectra indicate that energy transfer from Ce<sup>3+</sup> to Yb<sup>3+</sup> ions has taken place in the oxides. X-ray diffraction patterns show that Ce and Yb-related silicates have formed as the annealing temperature is higher than 1 000 °C. The authors believe that the Yb PL can be enhanced greatly by forming high-luminescent Ce<sup>3+</sup>-related silicates in the oxide films, and thus increase the down-conversion efficiency.

**Key words:** down conversion; rear-earth doped; silicon oxide film; silicate

收稿日期: 2013-06-19; 修订日期: 2013-07-20

基金项目: 教育部博士点基金(20111101120021)

作者简介: 李晋桃(1990-), 女, 硕士生, 主要从事稀土掺杂纳米材料发光方面的研究。Email: lijintaobit@126.com

导师简介: 衡成林(1972-), 男, 硕士生导师, 主要从事领域为硅基纳米半导体光电性质和稀土掺杂方面的研究。

Email: hengcl@bit.edu.cn

## 0 引言

近年来,利用稀土离子对( $RE^{n+}-Yb^{3+}$ )的下转换发光量子剪裁太阳光谱以提高硅基太阳能电池光电转换效率的研究引起了人们极大的兴趣<sup>[1]</sup>。量子剪裁是指通过  $RE^{n+}$  吸收一个高能光子,产生两个或两个以上  $Yb^{3+}$  的低能光子发射。主要分为两大类: $RE^{3+}-Yb^{3+}$  ( $RE=Tm^{[2]}, Tb^{[3]}, Eu^{[4]}, Pr^{[5]}$  等)和  $RE^{2+}-Yb^{3+}$  ( $RE=Eu^{[6]}, Yb^{[7]}$  等)。前者由于  $RE^{3+}$  的  $4f-4f$  跃迁是宇称禁止的,其光吸收截面较小( $\sim 10^{-21} \text{ cm}^2$ );后者  $RE^{2+}$  的  $4f-5d$  跃迁是电偶极允许的,具有较大的吸收截面( $\sim 10^{-18} \text{ cm}^2$ )。但三价铈离子( $Ce^{3+}$ )具有特殊的电子结构,导致它是  $4f-5d$  电偶极跃迁。人们将  $Ce^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  共掺杂于各种基底材料中:如 YAG 陶瓷<sup>[8-9]</sup>、硫化钨玻璃<sup>[10]</sup>、 $Y_2SiO_5$ <sup>[11]</sup>、 $LuBO_3$ <sup>[12]</sup> 等,研究了它们不同的下转换发光特性。氧化硅( $SiO_x, 0 < x \leq 2$ )材料具有制备成本低、工艺成熟、透明且无毒的特点,在微电子和光电子领域都有重要应用。但目前以  $SiO_x$  为  $Ce^{3+}$  和  $Yb^{3+}$  共掺杂基底的下转换发光的报道较少。此前研究曾报道了 Ce 掺杂的  $SiO_x$  薄膜在高温退火时可生成 Ce 的硅酸盐,具有很强的发光强度<sup>[13-16]</sup>。设想可以用此来激发  $Yb^{3+}$  的发光,从而提高  $Yb^{3+}$  的发光强度。因此,制备了(Ce, Yb)共掺杂的氧化硅( $SiO_x:Ce, Yb$ )薄膜,研究了薄膜的下转换发光特性以及高温退火下稀土离子硅酸盐相的形成。

## 1 实验

采用磁控共溅射技术在单晶硅衬底上生长  $SiO_x:Ce, Yb$  薄膜。两组射频磁控溅射系统同时工作:一组系统溅射靶材为  $CeYbO$  复合靶,通过在靶材上放置石英片和小的  $CeO_2$  片来调节薄膜中 Ce 和 Yb 的掺杂浓度;另一组靶材为  $SiO_2+Si$  复合靶,通过在  $SiO_2$  靶(纯度为 99.99%)上放置小的 Si 片改变其中 Si 的含量。 $CeYbO$  复合靶用  $CeO_2$  粉末(纯度为 99.99%)和  $Yb_2O_3$  粉末(纯度为 99.99%)热压制而成。该底真空为  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 。溅射时工作气体为氩气,气压为  $1.2 \text{ Pa}$ 。加在两靶材上的功率密度均为  $2.7 \text{ W/cm}^2$ 。制得的两组  $SiO_x:Ce, Yb$  薄膜分别标记为样品 C1 和 C2。作为对比,采用类似的制备条件生长了 Ce 单掺杂氧化硅( $SiO_x:Ce$ )薄膜和 Yb 单掺杂氧化硅( $SiO_x:$

Yb)薄膜,分别标记为样品 A 和样品 B。各薄膜的化学组分由 X 射线能谱分析(EDX)来测定,结果如表 1 所示。

表 1 各薄膜样品的组分

Tab.1 Stoichiometry of all the films

Sample	Si / at. %	O / at. %	Ce / at. %	Yb / at. %
A	34.0	65.7	0.3	0
B	19.6	65.3	0	15.1
C1	12.2	65.2	2.5	20.1
C2	13.6	64.8	2.7	18.9

这些薄膜随后被分割成小块样品,放入高温管式退火炉中,在流动的氮气(纯度为 99.999%,流量为  $0.25 \text{ m}^3/\text{h}$ )保护下,分别在  $600 \sim 1200^\circ\text{C}$  退火 30 min。样品的光致发光(PL)谱用激光共聚焦拉曼光谱仪(LabRAM HR800)测得,激发光源为 He-Cd 激光器的 325 nm 线( $\sim 30 \text{ mW}$ )。激发光谱(PLE)用荧光光谱仪(FLS920)测得,激发光源为 450 W 的氙灯。时间分辨光谱由皮秒荧光光谱仪(LifeSpec-Red)测得,激发波长为 372 nm。X 射线衍射(XRD)谱采用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪测得。所有测试均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

图 1 为各薄膜样品  $1200^\circ\text{C}$  退火后的 PL 谱。图 1(a)中,样品 A( $SiO_x:Ce$ )的可见 PL 谱主要包含三个发光带:其中 350~430 nm 发光峰位为 408 nm,可能来源于  $Ce^{3+}$  的  $5d(B1g) \rightarrow 4f(^2F_7/2)$  ( $J=5/2, 7/2$ ) 的跃迁;430~650 nm 发光包含 460 nm 和 512 nm 两个发光峰(其能量差为  $1923 \text{ cm}^{-1}$ ),可能来源于  $Ce^{3+}$  的  $5d(A1g) \rightarrow 4f(^2F_7/2)$  ( $J=5/2, 7/2$ ) 跃迁(注意到  $Ce^{3+}$  的  $4f(^2F_{5/2})$  和  $4f(^2F_{7/2})$  能级差大概为  $2000 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[12]</sup>);而 730~850 nm 的发光可能与薄膜中纳米硅相关的缺陷有关。

样品 B ( $SiO_x:Yb$ ) 的可见 PL 谱包含两个发光峰,峰位分别在 415 nm 和 512 nm 附近。由于  $Yb^{3+}$  离子在可见光范围内没有发光<sup>[7]</sup>,因而这两个发光峰可能来源于  $SiO_x$  基底中氧空位缺陷的发光<sup>[17]</sup>。共掺杂样品 C1 的发光谱包括 350~450 nm 和 450~600 nm 两个发光带(其上叠加的波浪式小峰可能由于薄膜的干涉),而 C2 中只包含 350~450 nm 的一个发光

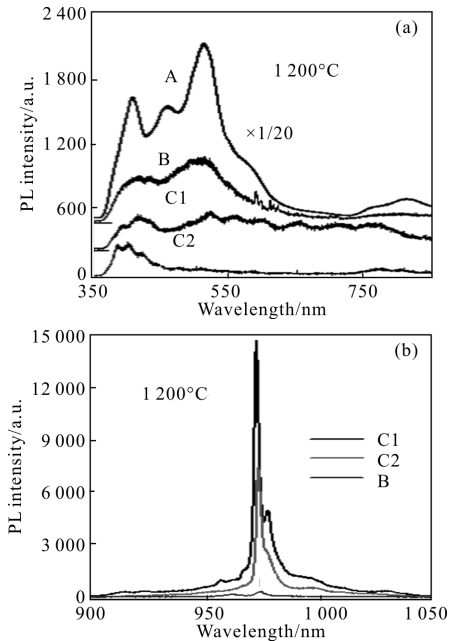


图 1 样品 1200 °C退火后的发光光谱

Fig.1 PL spectra of the samples after annealing at 1200 °C

带；并且 C1 和 C2 的可见发光强度相较于样品 A 急剧减弱。这些不同可能与 Ce-Yb 间能量传递有关。图 1(b)为各样品在近红外区的发光光谱,其中在 975 nm 附近的发光来源于 Yb<sup>3+</sup>的 4f (<sup>2</sup>F<sub>5/2</sub>)→4f (<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub>)跃迁。样品 A 在此没有发光(未画在图中),样品 B 的发光也极弱,表明 Yb<sup>3+</sup>离子对 325 nm 激发波长没有共振吸收。相较于 B, C1 和 C2 样品在此间的发光极强,且随着 Yb 浓度的增加,其发光也明显增强(PL<sub>C1</sub>>PL<sub>C2</sub>)。表明可能发生了从 Ce<sup>3+</sup>到 Yb<sup>3+</sup>的能量传递。

图 2(a)为 C1 和 C2 样品 1200 °C退火后的 PLE 谱,监测波长为 973 nm。PLE 谱中都包含有 250~400 nm 的激发带。C1 的激发带可以用两个高斯峰拟合,峰位分别在 275 nm 和 333 nm 附近。前者来源于 Yb<sup>3+</sup>的电荷转移态 (CTS)<sup>[8]</sup>,其强度很弱,表明 CTS 的激发很少;后者可能来源于 Ce<sup>3+</sup>的 4f-5d 跃迁,也可能包含 Yb<sup>2+</sup>的 4f-5d 的跃迁。但后面 XRD 结果将表明,在 1200 °C退火后,C1 和 C2 样品中 Yb 离子主要以 Yb<sup>3+</sup>形态存在,因而来源于 Yb<sup>2+</sup>-Yb<sup>3+</sup>激发的可能性很小。C2 的激发带峰位在 359 nm,较 C1 的激发峰位略有红移。这可能是由于 C2 样品中 Ce 的含量增加,使 Ce<sup>3+</sup>的 4f-5d 跃迁成份增多,激发更强。这些 PLE 谱证明了 C1 和 C2 样品中存在着 Ce<sup>3+</sup>到 Yb<sup>3+</sup>的能量传递。图 2(b)为 1200 °C退火后各样

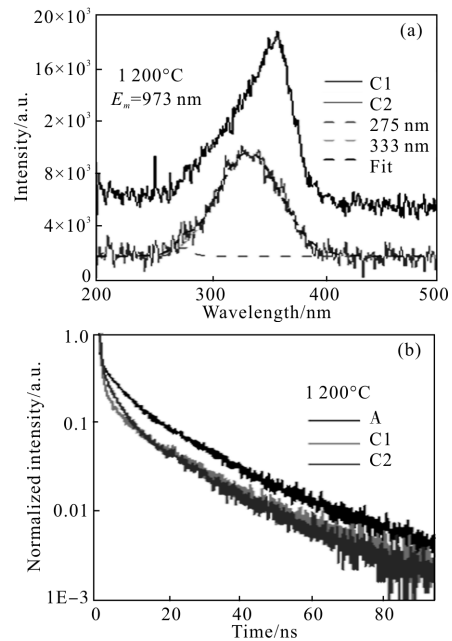


图 2 1200 °C退火样品 C1 和 C2 的激发光谱(a)

和样品的时间分辨谱(b)

Fig.2 PLE spectra of samples C1 and C2(a) and PL decay curves of samples A, C1 and C2(b) after annealing at 1200 °C

品中 Ce<sup>3+</sup> PL 峰的时间分辨光谱,分别为样品 A 的 408 nm 发光峰、样品 C1 的 417 nm 发光峰和样品 C2 的 408 nm 发光峰。如果对 PL 峰采用单指数衰减(1/e)计算寿命的方法,得出这三个发光峰的寿命分别为 A 样品 2.4 ns, C1 样品 1.17 ns 和 C2 样品 1.60 ns。可以看出,共掺杂样品中 Ce<sup>3+</sup>的 PL 比单掺样品中的衰变的快,且随着 Yb 浓度的增加,Ce<sup>3+</sup>PL 的寿命在缩短。这进一步证明了共掺杂样品 C1 和 C2 中发生了从 Ce<sup>3+</sup>到 Yb<sup>3+</sup>的能量传递。根据能量传递效率的计算公式<sup>[10]</sup>:

$$\eta_{ET} = 1 - \int I(t)_C dt \int I(t)_A dt \quad (1)$$

式中:I(t)<sub>C</sub>表示 C1、C2 样品的发光强度;I(t)<sub>A</sub>表示 A 的发光强度。算得 C1 和 C2 样品中能量传递效率分别为 34.8%和 33.4%。同样,根据量子效率的计算公式<sup>[10]</sup>:

$$\eta_{QE} = \eta_{Ce}(1 - \eta_{ET}) + 2\eta_{Yb}\eta_{ET} \quad (2)$$

假设所有激发的 Yb<sup>3+</sup>和所有激发但未发生能量传递的 Ce<sup>3+</sup>都以辐射复合形式衰减,即 Ce<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>的量子效率 η<sub>Ce</sub>=η<sub>Yb</sub>=1,得到 C1 和 C2 的量子产率分别为 134.8%和 133.4%。这两个效率比掺杂于某些基底

材料的值要低<sup>[8,10,12]</sup>,材料结构的优化在进行中。

图 3 为样品 C1 在不同温度退火下的 PL 谱。图 3(a)中显示,随着退火温度的升高,C1 样品在可见光区的三个发光带的发光峰位和强度都没有显著的变化。图 3(b)显示,Yb PL 随着退火温度的升高强度有所增加,特别是在 1 200 °C 退火后,Yb PL 出现极大增强。这可能是由于稀土离子进入基质晶格空位,减少了薄膜中的非辐射复合中心<sup>[18]</sup>,使能量更多的从 Ce<sup>3+</sup>传递给 Yb<sup>3+</sup>;但也可能是 1 200 °C 退火时形成了 Ce 的硅酸盐,由于其发光强度很高,将能量更多传递给 Yb<sup>3+</sup>,使得 Yb<sup>3+</sup>的发光强度大大增强。

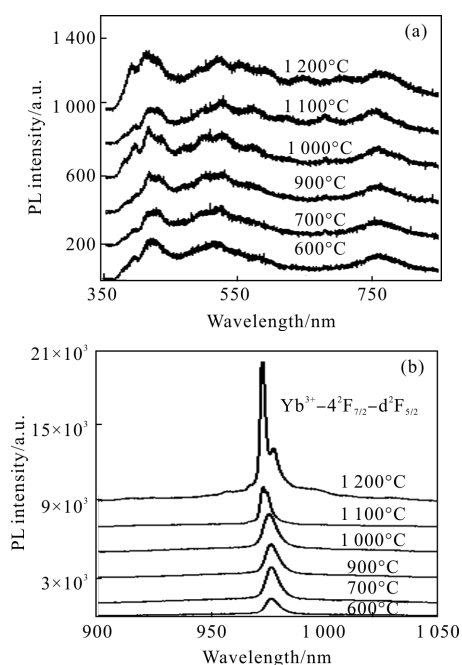


图 3 不同退火温度下样品 C1 的 PL 谱  
Fig.3 PL spectra of sample C1 after annealing  
at the temperatures as indicated

采用 XRD 分析了薄膜结构随退火温度的变化。图 4 为 C1 样品在上述温度退火后的 XRD 谱。可以看出,当退火温度低于 1 000 °C 时,衍射谱上大约 25°~37°之间出现宽泛的衍射带,表明样品薄膜还处于非晶态。1 000 °C 退火时,非晶衍射带开始分化,并有数个小的晶态衍射峰出现,表明薄膜开始晶化。在 1 100 °C 和 1 200 °C 退火后,衍射谱上出现大量明锐的晶态衍射峰。分析显示 1 100 °C 退火后,薄膜中生成的主要结晶相为单斜晶系的 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (卡片号:PDF#52-1187,图中“▽”所示),还可能包含 Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相(卡片号:PDF48-1588,图中“o”所示),这两者衍

射峰有少部分重叠。1 200 °C 退火后,薄膜中生成的主要结晶相也是单斜晶系的 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (卡片号:PDF#40-0386),另外还可能有 Ce<sub>4.667</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O 晶相(卡片号:PDF#43-0441,图中“\*”所示)。例如:2θ=29.84°衍射峰对应 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 的(013)晶面衍射,其面间距为 0.299 2 nm;而 2θ=32.07°和 33.01°衍射峰则分别对应于 Ce<sub>4.667</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O 的(300)和(202)晶面衍射,面间距分别为 0.278 85 nm 和 0.271 1 nm。比较 1 100 °C 和 1 200 °C 退火,样品中生成的 Ce 的硅酸盐相结构是不同的;而 Yb 的硅酸盐虽然都是单斜晶系的 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>,但具有不同的对称性,而且 1 200 °C 退火下晶胞体积也要大于 1 100 °C 退火。因此,图 3(b)中 1 200 °C 退火后 Yb<sup>3+</sup>的发光强度远比 1 100 °C 的强,可能是由于 Yb<sup>3+</sup>处于不同的对称结构中;但更可能是由于 1 200 °C 退火时生成的 Ce 的硅酸盐数量较 1 100 °C 退火时多(参考文献[14]和[15]中称 1 200 °C 退火时才观察到 Ce 的硅酸盐相生成),使得较多的能量从 Ce<sup>3+</sup>传递给 Yb<sup>3+</sup>。

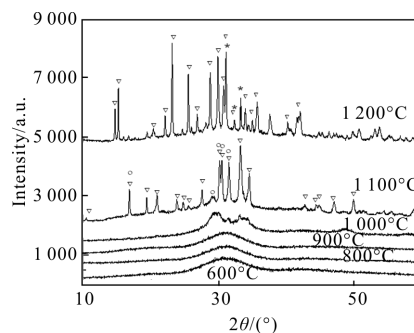


图 4 样品 C1 不同温度退火后的 XRD 谱(其中标“▽”,“\*”和“o”分别为 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>、Ce<sub>4.667</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O 和 Ce<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 晶相的衍射峰)  
Fig.4 XRD patterns of sample C1 after annealing at the temperatures as indicated(The diffraction peaks of crystalline silicates are symbolized with "▽", "\*" and "o", respectively)

### 3 结论

研究了 SiO<sub>x</sub>:Ce, Yb 薄膜中 Ce<sup>3+</sup>→Yb<sup>3+</sup>的下转换发光现象,观察到高温退火下 Ce 和 Yb 的硅酸盐相的形成(主要是生成了 Ce<sub>4.667</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O 和 Yb<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 结构)。目前得到的 Ce<sup>3+</sup>激发 Yb<sup>3+</sup>发光的量子效率为 134.8%,但后续优化 Ce, Yb 浓度参数的实验表明 SiO<sub>x</sub>:Ce, Yb 薄膜材料的量子效率有望进一步提高。因此,笔者认为氧化硅薄膜可以作为 Ce<sup>3+</sup>和 Yb<sup>3+</sup>共

掺杂的基底材料来调制太阳光谱,对提高硅基太阳能电池的光电转换效率具有潜在的应用价值。

#### 参考文献:

- [1] Zhang Q Y, Huang X Y. Recent progress in quantum cutting phosphors [J]. *Progress in Materials Science*, 2010, 55: 353–427.
- [2] Zheng W, Zhu H M, Li R F, et al. Visible-to-infrared quantum cutting by phonon-assisted energy transfer in  $\text{YPO}_4$ :  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  phosphors [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 6974–6980.
- [3] Terra I A A, Borrero-González L J, Carvalho J M, et al. Spectroscopic properties and quantum cutting in  $\text{Tb}^{3+}$ – $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{ZrO}_2$  nanocrystals [J]. *J Appl Phys*, 2013, 113: 073105.
- [4] Lau M K, Hao J H. Near-infrared quantum cutting in  $\text{Eu}^{3+}$ – $\text{Yb}^{3+}$  co-doped YAG through downconversion for silicon solar Cell [J]. *Energy Procedia*, 2012, 15: 129–134.
- [5] Wen H L, Tanner P A. Energy transfer and luminescence studies of  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped lead borate glass [J]. *Opt Mater*, 2011, 33: 1602–1606.
- [6] Zhou J J, Zhuang Y X, Ye S, et al. Broadband down conversion based infrared quantum cutting by cooperative energy transfer from  $\text{Eu}^{2+}$  to  $\text{Yb}^{3+}$  in glasses [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 141101.
- [7] Teng Y, Zhou J J, Liu X F, et al. Efficient broadband near-infrared quantum cutting for solar cells [J]. *Opt Express*, 2010, 18: 9671–9676.
- [8] Liu X F, Teng Y, Zhuang Y X, et al. Broadband conversion of visible light to near-infrared emission by  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped yttrium aluminum garnet [J]. *Opt Lett*, 2009, 34: 3565–3567.
- [9] Ueda J, Tanabe S. Visible to near infrared conversion in  $\text{Ce}^{3+}$ – $\text{Yb}^{3+}$  Co-doped YAG ceramics [J]. *J Appl Phys*, 2009, 106: 043101.
- [10] Gao B, Yan Q Q, Tong Y, et al. Highly efficient near-infrared quantum cutting in  $\text{Ce}^{3+}$ / $\text{Yb}^{3+}$  co-doped chalcogenide glasses [J]. *J Lumin*, 2013, 143: 181–184.
- [11] Zhang H, Liu X Y, Zhao F Y, et al. Efficient visible to near-infrared energy transfer in  $\text{Ce}^{3+}$ – $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  phosphors [J]. *Opt Mater*, 2012, 34: 1034–1036.
- [12] Chen J D, Zhang H, Li F, et al. High efficient near-infrared quantum cutting in  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  co-doped  $\text{LuBO}_3$  phosphors [J]. *Mater Chem Phys*, 2011, 128: 191–194.
- [13] Choi W C, Lee H N, Kim E K. Violet/blue light-emitting cerium silicates [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2389–2391.
- [14] Li J, Zalloum O, Roschuk T, et al. The formation of light emitting cerium silicates in cerium-doped silicon oxides [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 011112.
- [15] Li J, Zalloum O H Y, Roschuk T, et al. Light emission from rare-earth doped silicon nanostructures [J]. *Adva Opt Tech*, 2008, 2008: 295601.
- [16] Kepiński L, Hreniak D, Strek W. Microstructure and luminescence properties of nanocrystalline cerium silicates [J]. *J Alloys Compd*, 2002, 341: 203–207.
- [17] Rebohle L, Borany J, Fröb H, et al. Blue photo- and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements [J]. *Appl Phys B*, 2000, 71: 131–151.
- [18] Sun J M, Prucnal S, Skorupa W, et al. Increase of blue electroluminescence from Ce-doped  $\text{SiO}_2$  layers through sensitization by  $\text{Gd}^{3+}$  ions [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 091908.