文章编号　2095-1531(2014)02-0274-07

硅基光电集成用铒硅酸盐化合物光源材料和器件的研究进展

王兴军*,周治平
(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)

摘要:针对一种新型的硅基发光材料—铒镱/钇硅酸盐化合物开展了一系列基础研究。研究了铒硅酸盐,铒镱硅酸盐、铒钇硅酸盐高铒化合物材料的结构、光学和电学特性,通过优化铒镱/钇硅酸盐化合物材料的成分和结构,获得 2 个数量级的光致发光增强;制备出基于铒镱/钇硅酸盐薄膜材料的光波导放大器,观察到 5 dB/cm 以上的光放大;研制出金属-绝缘体-半导体结构电致发光器件,获得了铒镱/钇硅酸盐化合物的电致发光,并在理论上证明这种材料可以获得电泵浦激光的可能性。

关　键　词:铒硅酸盐化合物;硅基光电子学;光致发光;电致发光
中图分类号:TN383.2; O432.1　　**文献标识码**:A　　doi:10.3788/CO.20140702.0274

Research progress of Er silicate compound light source materials and devices for silicon photonics application

WANG Xing-jun*, ZHOU Zhi-ping
(*State Key Laboratory of Advanced Optical Communications System and Networks, Peking University, Beijing* 100871, *China*)
* *Corresponding author, E-mail: xjwang@pku.edu.cn*
* *Corresponding author, E-mail: zjzhou@pku.edu.cn*

Abstract: We carried out a series of basic research for a kind of Si based novel luminescent materials, Er-Yb/Y silicate compounds. We study the structure, optical and electrical properties of these high erbium compound materials including Er silicate, Er-Yb silicate and Er-Y silicate. Through the optimization of Er-Yb-Y composition and structure of Er-Yb/Y silicate compound material, 2 orders of magnitude enhancement of photoluminescence is obtained. We prepare optical waveguide amplifier based on Er-Yb/Y silicate thin films, and observe more than 5 dB/cm light amplification. We develop a metal-insulator-semiconductor structure of electroluminescent devices, and obtain Er-Yb/Y silicate compounds electroluminescence, and theoretically prove the possibility that this material can be electrically pumped laser.

Key words: Er silicate compound; Si-based optoelectronics; photoluminescence; electroluminescence

收稿日期:2013-10-21;**修订日期**:2014-01-13
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61377056, No. 61036011);新世纪优秀人才支持计划资助项目;留学归国人才启动基金资助项目;教育部博士点新教师基金资助项目(No. 20100001120024)

1　引　言

目前，为促进硅基光电子学蓬勃发展，将微电子和光电子结合起来，充分发挥硅基微电子先进成熟的工艺技术、高密度集成及价格低廉以及光子极高带宽、超快传输速率和高抗干扰性的优势。硅基光电子学中的调制器、探测器、波分复用器、滤波器等各种功能器件都已实现。但是，由于硅的间接带隙特征与硅基微电子工艺兼容的集成用硅基电泵光源依然没有实现，这成为限制硅基光电子技术发展的瓶颈。因此，研制高效率的硅基光电集成用光源材料和器件（光波导放大器和激光器），成为国际硅基光电子学研究领域的重点和热点。

实现硅基光电集成用光波导放大器和激光器首先需要采用 CMOS 工艺制备的光增益材料。其中铒掺杂硅基材料一方面可以用 CMOS 工艺制备，另一方面可以获得 1.55 μm 波长激光，成为硅基光源具有应用前景的材料之一。但对于传统掺杂方法，由于铒离子在硅基材料中的固溶度问题使铒离子掺杂浓度低，最大只能达到10^{19} cm^{-3}，难以获得更高的增益。铒硅酸盐化合物（Er_2SiO_5 或 $Er_2Si_2O_7$）中的铒离子浓度比传统掺铒材料高 2～3 个数量级，且接近 100% 的铒离子都具有光学活性，同时可以采用标准的 CMOS 工艺来制备，这些特性使其成为实现硅基集成的高增益有源器件的有力候选材料。国际上几个研究组对这种材料的发光和增益特性进行了大量的研究[1-4]。但由于铒硅酸盐化合物中铒离子浓度很高，导致较强的能量上转换效应，因此最近几年，人们开始考虑采用钇或镱共加入的办法来分散铒离子（镱和钇与铒的离子半径相似），从而降低铒的能量上转换效应[5-10]。

钇共加入铒硅酸盐（铒钇硅酸盐：$Er_xY_{2-x}SiO_5$ 或 $Er_xY_{2-x}Si_2O_7$）可以通过改变钇和铒的浓度比例，连续可控地调整铒离子的浓度，从而减轻铒-铒相互作用导致的能量上转换效应，进而提高器件的效率和增益。用化学方法制备的 $Er_xY_{2-x}SiO_5$ 纳米团簇中，上转换系数比掺铒二氧化硅（$Er{:}SiO_2$）的低一个数量级[5]。用磁控溅射制备的铒钇硅酸盐化合物光波导，1 480 nm 波长的激光激发时，可以获得 60% 的粒子数反转和 0.5 dB/cm的材料增益[6]。在另一个研究中，用铒浓度 1.25%（原子分数）的 $Er_xY_{2-x}SiO_5$ 材料设计波导，654 nm 波长激发时，理论计算有可能产生高达 10 dB/mm 的增益[7]。

镱共加入的铒硅酸盐（$Er_xYb_{2-x}SiO_5$ 或 $Er_xYb_{2-x}Si_2O_7$）同样可以连续调节镱和铒的比例，而且镱具有光学活性，是铒的高效感光剂，被广泛用在掺铒光纤放大器或激光器中，以提高铒的泵浦效率。铒镱硅酸盐中镱对铒的感光作用已经得到证实[8]，用铒镱硅酸盐制作的光波导中，也观察到光信号增强现象[9]。这些实验表明铒镱硅酸盐也是具有应用前景的硅基有源光学材料。

由于铒硅酸盐是电介质材料，其绝缘性导致注入电流非常困难。目前只有两篇文章报道观察到它的室温电致发光[11-12]，但他们采用富硅氧化硅辅助的方法，也就是通过富硅提供载流子来激发铒硅酸盐，并没有真正观察到这种材料的直接电致发光。Wang 等人提出采用加一层限流层的方法，使注入材料的电流大大提高，观察到了比较强的电致发光[13]。但总体来看，国际上对这些材料的电致发光研究报道还非常少。考虑到铒镱/钇硅酸盐的光学性能已经表现出一些优异的性质，对这些材料的电致发光特性以及激光器的初步探索有非常重要的意义。

本文首先总结了铒镱/钇硅酸盐化合物的国内外发展趋势，其次介绍了本研究小组在铒镱/钇硅酸盐化合物的材料特性、光学和电学特性方面的工作，最后介绍了用该材料制备的光波导放大器和发光二极管。

2　材料制备和表征

采用溶胶-凝胶法和磁控溅射法制备铒镱/钇硅酸盐化合物发光材料，溶胶-凝胶法用于制备不同铒镱/钇摩尔比例的粉末，首先制备不同铒镱/钇摩尔比例的铒镱/钇硅酸盐胶体，然后在不同的温度下退火获得结晶的铒镱/钇硅酸盐化合物粉

末。磁控溅射法用于制备高质量的薄膜，以高纯度（>99.9%）的氧化铒（Er_2O_3）、氧化镱（Yb_2O_3）、氧化钇（Y_2O_3）和二氧化硅（SiO_2）粉末为原料，按照 Er_2O_3∶RE_2O_3∶SiO_2 不同摩尔比将粉末原料进行充分混合，然后通过高温烧结成型，制成溅射靶材。用 Kurt J. Lesker 公司生产的 PVD75 镀膜设备进行射频磁控溅射，以 0.4 Pa 压强的氩离子轰击靶材，将薄膜沉积在 p 型单晶硅（100）衬底上。溅射前真空腔的背底真空度为 6.67×10^{-4} Pa，加在靶材上的射频功率为 120 W，溅射时间为 40 min。随后将薄膜置于管式炉中，在 900～1 200 ℃不同温度下退火 30 min，用氮气作保护气。用光谱型椭偏仪测量退火后的薄膜折射率，通过建立合适的材料色散模型，拟合实验数据得到了膜厚和折射率，椭偏仪测量的膜厚与 SEM 观测值一致。

用 iHR550 光谱仪和热电制冷 InGaAs 探测器测量光致发光谱。激发源分别为 488 nm 波长的氩离子激光器和 650、974 nm 波长的半导体激光器，用机械斩波器将激发光调制成频率为34 Hz的脉冲光，用锁相放大器同步放大 InGaAs 探测器产生的电信号。用 Agilent DSO5012A 示波器记录 1.53 μm 光致发光的时间衰减曲线。

图 1 给出了不同铒镱比例的铒镱硅酸盐化合物光致发光谱；图 2 给出了不同铒钇比例的铒钇硅酸盐化合物光致发光谱。由图可见，与纯的铒硅酸盐化合物光致发光谱强度相比，加入镱或钇后，通过优化比例，光致发光强度都有两个数量级

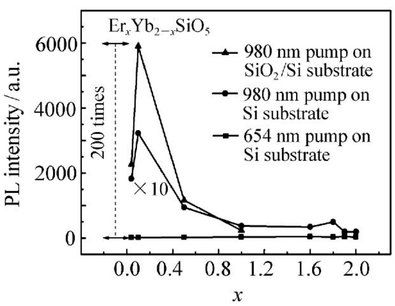


图 1　不同铒镱比例的铒镱硅酸盐化合物光致发光谱

Fig. 1　PL spectra of different Er-Yb silicate compound

的增加。表明镱或钇的加入减轻铒-铒相互作用导致的能量上转换效应，进而提高器件的效率和增益。

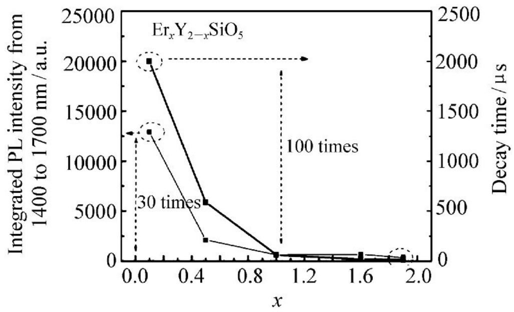


图 2　不同铒钇比例的铒钇硅酸盐化合物光致发光谱

Fig. 2　PL spectra of different Er-Y silicate compound

3　光波导放大器

采用二氧化硅/硅作为光波导放大器基体材料，二氧化硅厚度为 10 μm。首先通过溅射的方式在基体上沉积350 nm 厚的 Er/Yb 硅酸盐材料。材料溅射完毕后，在 900 ℃的温度下退火 30 min。采用 PECVD 方式沉积 450 nm 厚的二氧化硅后，通过深紫外光刻和刻蚀形成宽度为 2.4 μm、高度为 280 nm 的二氧化硅波导。最后，以解理的方式将波导截成需要的长度，测试其性能。

在波导放大器的测试中，采用 1 480 nm 强光泵浦，采用 1.53 μm 的弱光作为信号光，测量该信号光通过波导后的强度变化。采用光纤耦合输出的半导体连续光激光器作为泵浦源，其中心波长为 1 476 nm，光纤输出端口最大输出功率为 372 mW。采用可调谐半导体激光器作为信号光源，可调波长范围为 1 440～1 640 nm。在此波长范围内，光纤输出端口可以输出 7.3 dBm（5.4 mW）的恒定功率。由于 7.3 dBm 功率相对较大，实验中采用一个衰减器对信号光进行衰减。信号光经衰减器后输入到偏振控制器以控制其偏振方向，保证信号光在波导中传输的模式为横电场模式（TE 模）。1 476 nm 波长的强泵浦光和衰减后的弱信号光通过波分复用器耦合入同一根单模光纤中，然后耦合入拉锥光纤。拉锥光纤→波

导和波导→拉锥光纤之间的耦合是通过三维位移平台实现的。从波导中耦合出的信号光通过 50/50 的分束器分别输入到功率计和光谱分析仪。功率计用来监视波导↔拉锥光纤的对准情况,光谱分析仪用来分析收集到的信号光光谱。

图 3 给出了脊型波导的 SEM 照片,由图可见和设计的尺寸相差不大。图 4 给出了透射的 1 533 nm信号光功率随泵浦功率的变化曲线,插图是泵浦光功率固定在 372 mW,信号光增强随波长的变化。由图可见,虽然所加工波导耦合损耗和传输损耗相对比较大,但是仍然可以观测到最大为 5.5 dB 的信号增强。同时,该增强信号并没有出现饱和,通过增加泵浦功率或者前后双泵浦,该信号增强可以得到进一步提高。插图是把泵浦功率固定在 372 mW 时,对信号光在1 500 ~ 1 580 nm 波长范围内进行扫谱得到的信号增强谱。从中可以看到,信号增强最大值出现在 1.53 μm波长处。另外也做了 TM 的光信号增强实验,发现增强并不明显。由于 Er/Yb 硅酸盐材料的传输损耗约为 8 dB/cm,采用氮化硅-铒/镱混合型波导结构来降低波导的传输损耗,首先用 PECVD 制作 250 nm 厚的氮化硅薄膜,经过光刻、刻蚀等工艺,制作了宽 2.4 μm 氮化硅条形波导。然后通过溅射在氮化硅波导上制作了 400 nm 厚的铒/镱硅酸盐薄膜。通过 cut-back 方法测量出了混合型波导的传输损耗为3.2 dB/cm,与之前的铒/镱硅酸盐条形加载波导的损耗相比,这个损耗大幅减小。在1 476 nm泵浦激光器的激发下,在5.9 mm长的波导中观测到 3.1 dB 的信号增强。

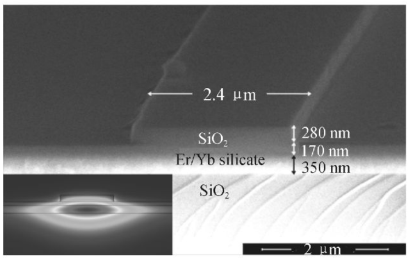


图 3　脊型波导的 SEM 照片

Fig. 3　SEM picture of rib waveguide

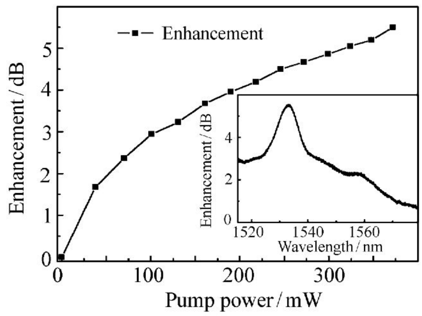


图 4　透射的 1 533 nm 信号光功率随泵浦功率的变化曲线,插图是泵浦光功率固定在 372 mW,信号光增强随波长的变化

Fig. 4　Plot curve of 1 533 nm signal power as a function of pump power. Inset: signal enhancement as a function of wavelength at 372 mW power

4　发光二极管

用射频磁控溅射法在单晶硅(100)衬底上(电阻:0.05 ~ 0.2 Ωcm)沉积铒镱硅酸盐薄膜,靶材摩尔比为 Er_2O_3:Yb_2O_3:SiO_2 = 1:9:10。沉积的薄膜厚度为 60 nm。随后,在管式退火炉中使薄膜结晶并激活铒离子,用流动的氮气作保护气,在 1 000 ℃的温度退火 0.5 h。铒镱硅酸盐薄膜退火后,用 PECVD 制作一层60 nm 的氮化硅薄膜(折射率约为 2.02)覆盖其上。在硅衬底的背面溅射沉积一层铝(厚度约几百纳米),在管式炉中氮气环境下于520 ℃退火 10 min,形成欧姆接触。随后在正面(即氮化硅薄膜上)涂光刻胶,用紫外光刻机曝光形成电极图案。然后用射频磁控溅射在光刻胶图案上沉积一层厚度约为 80 nm 的氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)透明电极,剥离掉多余的光刻胶,即形成 MIS 器件的阴极。同时制作了两个参考样品 A 和 B,A 没有氮化硅层,B 没有硅酸铒镱层,以便与硅酸铒镱 MIS 器件作对比。图 5给出了具体器件的横截面。图 6 给出了在同一个电极上测量到的电致发光光谱,测量时加 3 μA的恒定电流。很明显,这是典型的铒离子的 1.53 μm发光,与光致发光谱具有相同的谱型。在测量电致发光的过程中,可以观察到保持 3 μA 恒定电流的偏置电压缓慢地从 79 V 上升到了

84 V,如图5所示。在整个测量过程中,平均电压约为82 V,相当于电场强度约6.8 MV/cm。在稀土掺杂的二氧化硅MIS发光器件中也观察到类似现象,表明在氮化硅和/或硅酸镱铒绝缘层可能有正电荷累积。与此相反,参考样品A中没有观察到任何电致发光。

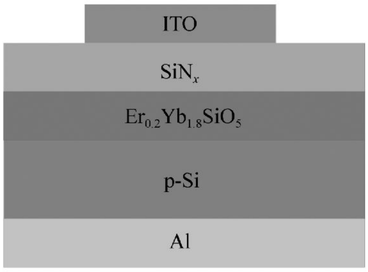


图5 器件的横截面

Fig.5 Cross-section of device

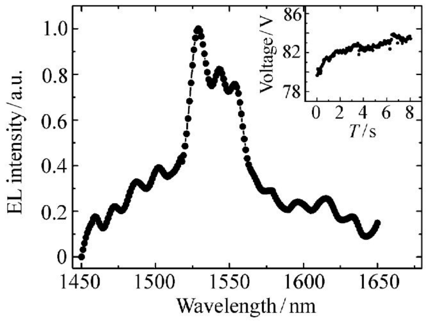


图6 在同一个电极上测量到的电致发光光谱

Fig.6 EL spectrum at the same electrode

5 数值计算

用两能级模型估算铒镱/钇硅酸盐在电泵浦时的粒子数反转和增益。如图7所示,N_1表示处于基态$^4I_{15/2}$能级的铒离子浓度,N_2表示处于激发态$^4I_{13/2}$能级的铒离子浓度。这里,只考虑铒离子主要的激发和衰减过程。在MIS器件中,铒离子被热载流子碰撞激发,激发速率为$R=\varphi_e\sigma_{ex}$,φ_e为单位时间内通过单位面积的热载流子数量(假设通过器件的电流全部为热载流子传导),即载流子通量,σ_{ex}为铒离子的碰撞激发截面。处于激发态$^4I_{13/2}$能级的铒离子的衰减过程,主要为自发辐射,包括辐射跃迁和非辐射跃迁,用自发辐射速率$W_2=1/\tau_2$表示,τ_2为电致发光的寿命。除此之外,还考虑能量上转换过程,即两个同处于激发态的铒离子相互作用,一个铒离子通过非辐射跃迁回到基态,将其能量传递给另一个激发态的铒离子使其跃迁到更高能级,两个铒离子的能量上转换系数为C_{up},具体参数见文献[14-17]。

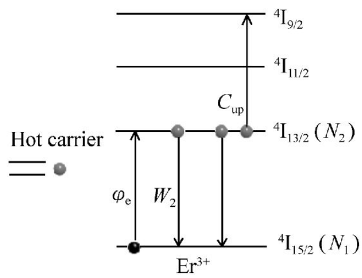
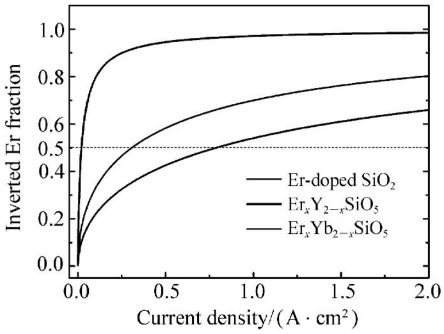


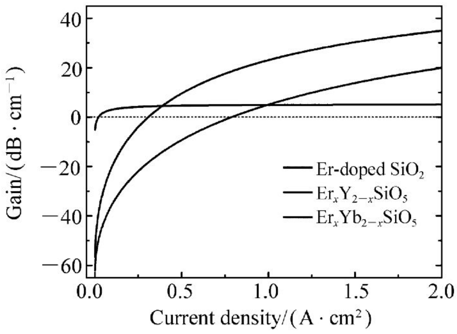
图7 两能级模型

Fig.7 Two level model

图8给出了计算得到的反转铒离子比例和增益。由图8(a)可见,在相同的注入电流密度下,掺铒二氧化硅(Er:SiO$_2$)中的铒离子反转程度最高,铒钇硅酸盐的最低。电流密度为0.2 A/cm^{2}时,Er:SiO$_2$中超过80%的铒离子已经反转,此时铒镱/钇硅酸盐都还没有发生粒子数反转。电流密度为2 A/cm^{2}时,铒镱/钇硅酸盐的粒子数反转程度分别约为80%和66%,此时掺铒二氧化硅的粒子数反转已经超过98%,这是由于掺铒二氧化硅的铒离子浓度和上转换系数较低导致的。由图8(b)可见,掺铒二氧化硅可产生的最大增益约为5 dB/cm,与文献[18]报道一致。在2 A/cm^{2}的注入电流密度下,铒钇/镱硅酸盐产生的增益分别约为20和35 dB/cm。可见,铒钇/镱硅酸盐能够产生的光增益远高于掺铒二氧化硅。在相同的电流密度下,铒镱硅酸盐比铒钇硅酸盐产生的增益大,这得益于铒镱硅酸盐较大的激发截面和较长的自发辐射寿命。然而由于铒钇硅酸盐的辐射截面较大,所能产生的光增益将略大于铒镱硅酸盐。如果100%的铒离子都被反转,增益$G=\sigma_{em}N_{tot}$,铒镱/钇硅酸盐产生的增益都约为60 dB/cm,但这需要极高的注入电流密度($J>30$ A/cm^2),显然如此高的电流密度很难达到。



(a) 计算得到的反转铒离子比例
(a) Calculated Er ion inversion ratio



(b) 增益
(b) Gain

图 8　计算得到的反转铒离子比例和增益

Fig. 8　Calculated Er ion inversion ratio and gain

6　结　论

(1) 优化铒镱/钇硅酸盐化合物材料的成分和结构,获得 2 个数量级的光增强;

(2) 制备出铒镱硅酸盐条形波导放大器和混合波导放大器,观察到 5 dB/cm 以上的光放大;

(3) 研制出金属-绝缘体-半导体结构电致发光器件,获得可铒镱/钇硅酸盐化合物的电致发光,并在理论上证明这种材料可以获得电泵浦激光的可能性。

参考文献:

[1] ISSHIKI H, DE DOOD M J A, POLMAN A, *et al*.. Self-assembled infrared luminescent Er-Si-O crystallites on silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85:4343-4345.

[2] SUH K, SHIN J H, SEO S J, *et al*.. Large-scale fabrication of single-phase Er_2SiO_5 nanocrystal aggregates using Si nanowires[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89:223102-223105.

[3] MIRITELLO M, SAVIO ROBERTO L, IACCNA F, *et al*.. Efficient luminescence and energy transfer in erbium silicate thin films[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19:1582-1590.

[4] WANG X J, KIMURA T, ISSHIKI H, *et al*.. Fabrication and characterization of Er silicates on SiO_2/Si substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 95(4):041906-1.

[5] SUH K, SHIN J H, SEO S J, *et al*.. Er^{3+} Luminescence and cooperative upconversion in $Er_xY_{2-x}SiO_5$ nanocrystal aggregates fabricated using si nanowires[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92:121910-121913.

[6] SUH K, LEE M, SOO C J, *et al*.. Cooperative upconversion and optical gain in ion-beam sputter-deposited $Er_xY_{2-x}SiO_5$ waveguides[J]. *Optics Express*, 2010, 18:7724-7729.

[7] WANG X J, YUAN G, ISSHIKI H, *et al*.. Photoluminescence enhancement and high gain amplification of $Er_xY_{2-x}SiO_5$ waveguide[J]. *J. Appl. d Phys.*, 2010, 108:013506-1.

[8] WANG X J, WANG B, WANG L, *et al*.. Extraordinary infrared photoluminescence efficiency of $Er_{0.1}Yb_{1.9}SiO_5$ films on SiO_2/Si substrates[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98(7):071903-071906.

[9] GUO R M, WANG X J, ZANG K, *et al*.. Optical amplification in Er/Yb silicate strip loaded waveguide[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(16):161115-1.

[10] 刘天际,李彤,陈聪,等. 油酸修饰的 LaF_3:Er,Yb 纳米颗粒的光学特性及有机-无机复合型光波导放大器[J]. 发光学报, 2010, 31(6):899-903.
LIU T J, LI T, CHEN C, *et al*.. Investigation of the characteristics of oleic modified LaF_3:Er, Yb nanoparticle and fabrica-

tion of inorganic-organic hybrid waveguide amplifier[J]. *Chinese J. Luminescence*,2010,31(6):899-903.(in Chinese)

[11] YIN Y,SUN K,XU W J,*et al.*. 1.53 μm photo and electroluminescence from Er^{3+} in erbium silicate[J]. *J. Physics: Condensed Matter*,2009,21:012204-012207.

[12] YIN Y,XU W J,WEI F,*et al.*. Room temperature Er^{3+} 1.54 μm electroluminescence from Si-rich erbium silicate deposited by magnetron sputtering[J]. *J. Physics D:Applied Physics*,2010,43:335102-335108.

[13] WANG B,GUO R M,WANG X J,*et al.*. Near-infrared electroluminescence in ErYb silicate based light-emitting device [J]. *Optical Materials*,2012,34(8):1371-1374.

[14] WANG L,GUO R M,WANG B,*et al.*. Hybrid Si_3N_4-Er/Yb silicate waveguides for amplifier application[J]. *IEEE Photonics Technology Letters*,2012,24(11):900-903.

[15] GUO R M,WANG B,WANG X J,*et al.*. Optical amplification in Er/Yb silicate slot waveguide[J]. *Optics Letters*,2012, 37(9):1427-1430.

[16] WANG B,WANG X J,GUO R M,*et al.* Photoluminescence quantum efficiency and energy transfer of ErRE silicate(RE =Y,Yb) thin films[J]. *J. Physics D:Applied Physics*,2012,45(16):165101-165105.

[17] WANG B,GUO R M,WANG X J,*et al.*. Large electroluminescence excitation cross section and strong potential gain of erbium in ErYb silicate[J]. *J. Appl. Phys.*,2013,13:103108-103111.

[18] PRESTON K,LIPSON M. Slot Waveguides with polycrystalline silicon for electrical injection[J]. *Optics Express*,2009, 17(3):1527-1534.

作者简介:

王兴军(1976—),男,辽宁锦州人,博士,副教授,1999年、2003年、2005年于大连理工大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事硅基光源、高速硅基光电集成、稀土掺杂发光等方面的研究。E-mail:xjwang@pku.edu.cn

周治平(1954—),男,湖南湘潭人,博士,教授,博士生导师,长江学者,1982年、1984年于华中科技大学分别获得学士、硕士学位,1993年于美国佐治亚理工学院获得博士学位,主要从事硅基光源、纳米光栅、光电调制、光学传感、光子晶体、慢光效应、表面等离子体以及硅基光电子集成等方面的研究。E-mail:zjzhou@pku.edu.cn