

掺 Er HfO₂ 薄膜材料的光致发光性质*

夏 艳^{1,†} 王军转¹ 石卓琼¹ 施 毅¹ 濮 林¹ 张 荣¹ 郑有料¹ 陶镇生¹ 陆 昉²

(1 南京大学物理系, 江苏省光电功能材料重点实验室, 南京 210093)

(2 复旦大学物理系, 上海 200433)

摘要: 用脉冲激光淀积(PLD)技术和离子注入的方法制备了掺 Er 氧化铪(HfO₂)薄膜样品,观察到了样品中 Er 离子波长 1535nm 的室温和变温光致发光(PL)现象.分析了后期不同的退火温度对样品发光强度的影响,发现当退火温度选取 800℃ 时可最大程度减少材料中的晶格损伤和缺陷等非辐射衰减中心,同时光激活 Er 离子,从而实现最大强度的光致发光.通过对样品光致发光激发(PLE)的测量分析发现,在 Er 离子的发光过程中除了直接吸收的过程之外还存在着间接激发的过程.HfO₂ 将会成为 Er 掺杂的一种很好的基质材料.

关键词: 氧化铪; 铒; 光致发光

PACC: 7855, 7630K, 7280G

中图分类号: O482.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2007)09-1388-04

1 引言

由于 Er 离子内层 4f 电子的发光波长位于 1535nm,符合光纤通信的最小吸收波长,因而掺 Er 材料在集成光电技术方面的应用引起了人们很大的兴趣.在原理上,为了实现掺 Er 光电器件的实用化,材料中被光激活的 Er³⁺ 浓度必须达到 10¹⁹ ions/cm³.最初,人们专注于研究在 Si 基材料中掺 Er,例如氢化非晶硅(a-Si:H),富硅二氧化硅(nc-Si/SiO₂),氮化硅(SiN),SiO₂/Si 超晶格结构,多孔 Si 等.但是在这些 Si 基材料中,Er 的固溶度不高并且要实现 Er 离子的室温发光,必须共掺 O 来防止 Er 的偏析,增加光激活的 Er³⁺ 的数目.最近,人们开始尝试在像 Al₂O₃^[1]、Y₂O₃^[2] 和 TiO₂^[3] 等绝缘氧化物材料中掺 Er.由于这些绝缘材料有很大的禁带宽度,因此可以有效地抑制由能量激发所带来的 Er³⁺ 发光的温度淬灭效应^[4].同时这些绝缘氧化物材料中含有足够的 O,Er 在这些材料中又有着很高的固溶度,因此可以产生更多的光激活 Er³⁺ 来实现高效的 Er 的发光.近年来,氧化铪(HfO₂)作为 Si 集成电路器件下一代高 K 绝缘介质材料正在被深入研究.在光电子器件应用方面,HfO₂ 和 Si 接触时具有非常好的热稳定性,有利于实现与 Si 的光电集成;有比较低的声子能量,可以获得较低的非辐射衰减速率;折射率高,作为波导材料可以实现高约束、低损耗以及允许小的波导半径,用来制作微小波导

元件.这些优点使 HfO₂ 有可能成为很好的掺 Er 发光基质材料,但目前尚未见相关的系统性研究工作报道.因此,有必要在 HfO₂ 薄膜中尝试掺 Er 来研究其发光特性及机理.本文用脉冲激光淀积(PLD)技术和离子注入的方法制备了掺 Er 的 HfO₂ 薄膜样品.通过 X 射线衍射谱(XRD)、光致发光(PL)以及光致发光激发(PLE)的测量,研究了 Er 离子的发光特性和发光机制.

2 实验

实验中的 HfO₂ 薄膜是用 PLD 的方法在 Si (100)衬底上生长的,样品在 20Pa 的 N₂ 氛围中淀积 50min,然后在生长温度下原位退火 10min.脉冲激光器的波长为 248nm,脉冲时间为 30ns,频率设为 5Hz,每个脉冲能量约为 1.36J/cm².然后在室温下通过 Van de Graaf 加速器,在 HfO₂ 薄膜中进行 Er 离子注入,注入能量为 550keV,注入剂量为 3 × 10¹⁵ ions/cm².为了减少离子注入时产生的晶格损伤和材料本身的缺陷并且进一步激活 Er 离子,样品在 N₂ 氛围中退火 1h,退火温度分别选取 500, 600,700,800 和 900℃.

通过高分辨扫描电子显微镜(SEM)观察样品剖面,测得样品膜厚约为 190nm.X 射线光电子谱(XPS)测得 Er 的浓度分布曲线,发现 Er 在样品 0~124nm 的深度范围内呈高斯分布,在 65nm 左右 Er 原子浓度最大值达到 0.35 at.%.室温及变温光

* 国家自然科学基金资助项目(批准号:10574062,90606021)

† 通信作者.Email:becky_xiay@yahoo.com.cn

2007-03-03 收到,2007-04-03 定稿

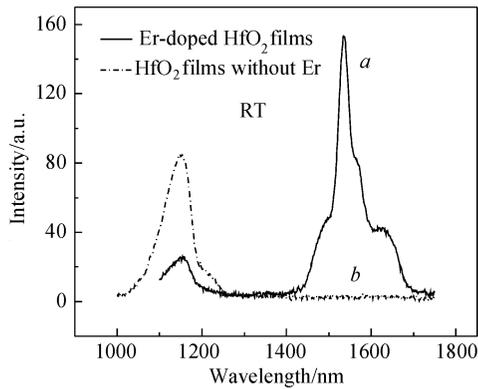


图 1 掺 Er HfO₂ 薄膜样品和相同条件制备的未掺 Er 薄膜的室温 PL 谱线对比

Fig.1 Room-temperature PL spectra of an Er-doped HfO₂ film and a no-Er doped HfO₂ film

致发光(PL)谱的测量用氩离子激光器的 514.5nm 线作为激发光源,功率分别选取 10 和 20mW.发射光经过单光栅单色仪分光,由液氮冷却的 Ge 探测器接收后,由锁相放大器放大电信号并通过计算机采样收集数据.PL 激发光谱的测量由氙灯作为激发光源以及一个光谱分辨率为 1nm 的单色仪作为波长选择.

3 结果与分析

图 1 是掺 Er HfO₂ 薄膜样品和未掺 Er 的 HfO₂ 薄膜参照样品的在室温下的 PL 光谱对比图.波长为 1535nm 的 Er³⁺ 特征发光峰来自于 Er 离子内层 4f 电子从第一激发态⁴I_{13/2}跃迁至基态⁴I_{15/2}产生的发光(图 2).位于 1535nm 波长主峰的两边分别有两个位于 1490 和 1564nm 的子峰,这是 Er³⁺ 在固体中受到晶体场的微扰后产生的 stark 分裂峰.同时由于均匀和非均匀展宽^[1],发光峰半高宽(FWHM)约为 55nm.这比掺 Er SiO₂(FWHM~11 nm)^[5]或者掺 Er 钠钙玻璃(FWHM~19nm)^[6]中 Er 的发光峰半高宽都要大得多,基本和掺 Er Al₂O₃(FWHM~55nm)^[1]中的相当.而在这个波段,未掺 Er 的 HfO₂ 薄膜参照样品没有发光.因此,掺 Er HfO₂ 薄膜材料可以用来为多元信号放大器提供大的带宽,实现多通道放大.另一个位于 1650nm 波长的峰则来自于 Er³⁺ 内层 4f 电子从第五激发态⁴S_{3/2}到第三激发态⁴I_{9/2}的辐射跃迁(图 2).由于 HfO₂ 薄膜在 514.5nm 波长的高透明度,同时我们也观察到了来自于晶体 Si 衬底中,由声子辅助的自由激子再复合产生的 1.15μm 波长的发光峰^[7,8].未掺 Er 的 HfO₂ 薄膜参照样品的室温 PL 谱(图 1 中曲线 b)也进一步证实了该峰的来源.

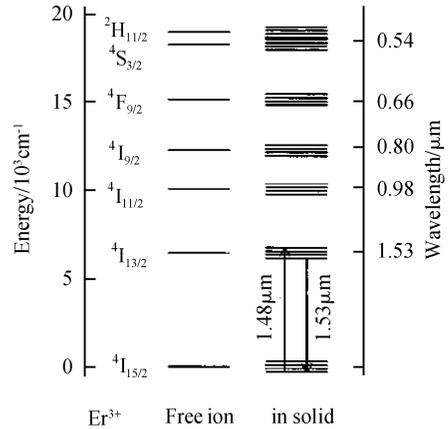


图 2 Er³⁺ 的能级示意图

Fig.2 Schematic energy level diagram of Er³⁺

图 3 为在 700℃ 退火 1h 后掺 Er HfO₂ 薄膜样品的变温 PL 光谱图.测量过程中样品首先被冷却至 14K 后逐渐回复到室温,在此过程中测量样品在不同温度下的 PL 光谱.在各个温度点我们都观察到了波长为 1535nm 的 Er³⁺ 特征发光峰,并且由于温度淬灭效应,其发光强度随着温度的升高而逐渐降低.同时,在变温 PL 谱中存在一个波长为 1.3μm 的发光峰.该峰在低温下存在,随着温度的升高逐渐变弱并消失.并且在未进行 Er 离子注入的 HfO₂ 薄膜的参照样品中没有观察到相应波长的发光.因此该峰可能来自于 Er 注入后产生的某个发光中心.

Er 离子内层 4f 电子从第一激发态⁴I_{13/2}跃迁至基态⁴I_{15/2}产生的特征发光峰强度 I_{PL} 可以表示为:

$$I_{PL} \propto fN\sigma_a(I_{pump}/h\nu) \frac{\tau}{\tau_{rad}}$$

式中 f 为 Er³⁺ 的激活率; N 为区域内的 Er³⁺ 浓度; σ_a 为泵浦能量吸收截面; I_{pump} 为泵浦强度; $h\nu$ 为

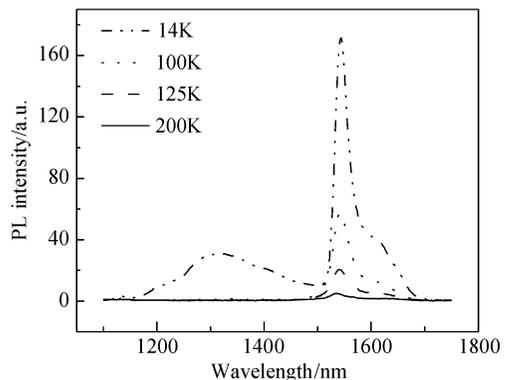


图 3 掺 Er HfO₂ 薄膜样品的变温(14~200K) PL 谱线(退火温度 700℃)

Fig.3 PL spectra at different temperatures (14 ~ 200K) of an Er-doped HfO₂ film annealed at 700℃ for 1h

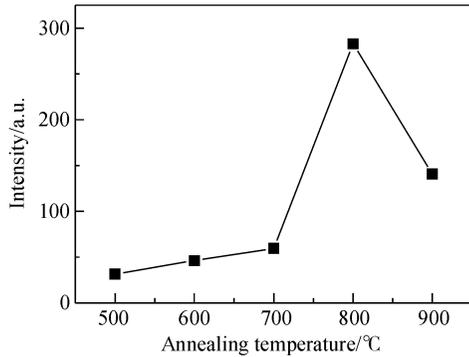


图 4 室温下 Er 离子 1535nm 处的发光强度随退火温度的变化曲线

Fig. 4 Room-temperature PL peak intensity at 1535nm as a function of annealing temperature

泵浦光子能量; τ/τ_{rad} 为辐射衰减率与总衰减率的比率,任何非辐射衰减通道的存在都会导致比值的减小.

图 4 所示为掺 Er HfO₂ 薄膜样品中 Er³⁺ 在 1535nm 波长处 PL 发光峰的强度随退火温度的变化曲线.这种变化趋势和在掺 Er Al₂O₃ 中的现象基本一致^[1],可以分成 3 个区域.在低于 700°C 时,PL 谱 Er³⁺ 特征峰的发光强度随着温度的升高缓缓增加.这是由于随着退火温度的升高,由离子注入所带来的晶格损伤和材料本身的缺陷的数目逐渐减少, τ/τ_{rad} 不断增加,从而使 Er³⁺ 的发光强度 I_{PL} 变大.在高于 700°C 后,退火行为不但减少了材料中的非辐射缺陷态,更重要的是光激活了 Er 离子,使得参与发光的 Er³⁺ 数目随着退火温度的升高越来越多,在 τ/τ_{rad} 不断增大的同时 f 变大,从而大大提高了材料中 Er³⁺ 的发光强度 I_{PL} .在退火温度大于 800°C 时,材料中微结构的改变影响了 Er³⁺ 的发光.图 5 为样品分别经过 800 和 900°C 退火后的 X 射线衍射谱(XRD)的对比.在 800°C 退火后的样品呈现

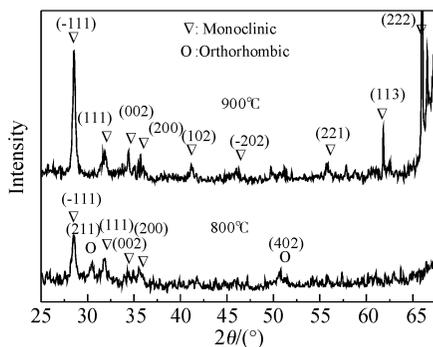


图 5 两片分别在 800 和 900°C 下退火 1h 的样品的 XRD 谱线对比

Fig. 5 XRD spectra of two samples annealed at 800 and 900°C respectively

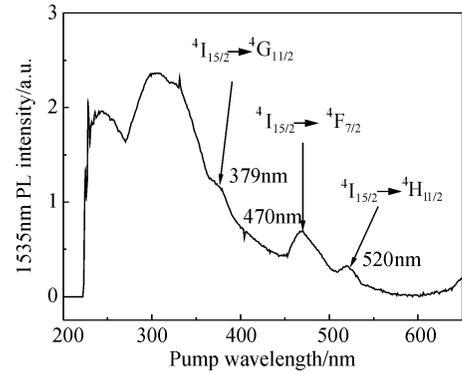


图 6 室温下掺 Er HfO₂ 薄膜的 PL 激发光谱

Fig. 6 PL excitation spectrum of Er³⁺ in HfO₂ film at room temperature

出单斜晶系和斜方晶系共存的多晶结构,而在 900°C 退火后的样品中斜方晶系相基本消失,只呈现出单斜晶系的结构.可见有斜方晶系存在的多晶结构显然更有利于 Er³⁺ 的发光.

为了进一步研究 Er 在 HfO₂ 中的发光机制,我们对样品进行了光致发光激发光谱(PLE)的测量.图 6 为在室温下测得样品的 PLE 光谱图.激发波长在 230~660nm 的范围内,在 520,470 和 379nm 的激发波长处出现明显的发光峰,分别对应于 Er³⁺ 内层 4f 电子直接吸收激发能量后在几个能级态间的跃迁: $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$, 和 $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$.此外,样品在整个激发波长范围内,特别是在 Er³⁺ 无法直接吸收激发能量产生辐射跃迁的激发波段都呈现出连续的发光现象,并且激发波长越短也就是激发能量越强发光强度越大.这在很大程度上说明了在整个发光过程中存在着一个间接激发的过程.从参照样品 HfO₂ 薄膜的吸收谱中也观察到在 500~230nm 波段存在吸收.可见基质材料在吸收了激发能量后产生了大量的载流子,而这些载流子作为媒介将能量进一步传递给 Er³⁺,从而实现 Er³⁺ 的发光.这样的激发机制类似于 Er 在 Si 基材料^[9~11], GaAs^[12] 以及 AlN^[13] 等基质材料中的发光.基质材料不仅作为分散剂来实现 Er 的更多注入,同时作为感光剂吸收激发能量.这将大大改善由于 Er 离子本身吸收截面小所导致的发光强度弱的问题.因此 HfO₂ 将成为 Er 掺杂的一种很好的基质材料.对于更详细的间接激发的过程,还有待于进一步研究.

4 结论

采用 PLD 技术以及离子注入的方法在 Si 衬底上制备了掺 Er 的 HfO₂ 薄膜样品,并且首次观察到 Er 离子在 HfO₂ 这种基质材料中的室温发光.分析了样品在不同退火条件下的发光特性,发现当退火

温度选取 800°C 时可最大程度地减少材料中的晶格损伤和缺陷等非辐射衰减中心, 实现最大强度的光致发光. 同时通过 PLE 的测量分析, 发现在 Er 的发光过程中除了 Er 离子的直接吸收发光外同时存在着间接激发的过程, 使得 HfO₂ 成为 Er 掺杂的一个很好的基质材料.

致谢 作者对厦门大学康俊勇教授和蔡加法老师提供 PL 谱测量表示感谢.

参考文献

- [1] Van den Hoven G N, Snoeks E, Polman A. Photoluminescence characterization of Er-implanted Al₂O₃ films. *Appl Phys Lett*, 1993, 62 (24): 3065
- [2] Komuro S, Katsumata T, Kokai H, et al. Change in photoluminescence from Er-doped TiO₂ thin films induced by optically assisted reduction. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(25): 4733
- [3] Van T T, Hoang J, Ostroumov R. Nanostructure and temperature-dependent photoluminescence of Er-doped Y₂O₃ thin films for micro-optoelectronic integrated circuits. *J Appl Phys*, 2006, 100: 073512
- [4] Kenyon A J. Erbium in silicon. *Semicond Sci Technol*, 2005, 20: R65
- [5] Polman A, Jacobson D C, Eaglesham D I, et al. Optical doping of waveguide materials by MeV Er implantation. *J Appl Phys*, 1991, 70: 3778
- [6] Snoeks E, Van den Hoven G N, Polman A. Optical doping of soda-lime-silicate glass with erbium by ion implantation. *J Appl Phys*, 1993, 73: 8179
- [7] Polman A. Erbium implanted thin film photonic materials. *J Appl Phys*, 1997, 82(1): 1
- [8] Zanatta A R, Ribeiro C T M. Optoelectronic and structural characteristics of Er-doped amorphous AlN films. *J Appl Phys*, 2005, 98: 093514
- [9] Coffa S, Franzo G, Priolo F, et al. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si. *Phys Rev B*, 1994, 49: 16313
- [10] Fujii M, Yoshida M, Kanzawa Y, I. 54 μm photoluminescence of Er³⁺ doped into SiO₂ films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er³⁺. *Appl Phys Lett*, 1997, 71(9): 1198
- [11] Wojdak M, Klik M, Forcales M, et al. Sensitization of Er luminescence by Si nanoclusters. *Phys Rev B*, 2004, 69: 233315
- [12] Hogg R A, Takahei K, Taguchi A. Photoluminescence excitation spectroscopy of GaAs:Er, O in the near-band-edge region. *J Appl Phys*, 1996, 79: 8682
- [13] Wu X, Hömmerich U. Direct and indirect excitation of Er³⁺ ions in Er: AlN. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(16): 2126

Photoluminescence Properties of Er-Doped HfO₂ Films*

Xia Yan^{1,†}, Wang Junzhan¹, Shi Zhuoqiong¹, Shi Yi¹, Pu Lin¹, Zhang Rong¹,
Zheng Youdou¹, Tao Zhensheng², and Lu Fang²

(1 *Jiangsu Provincial Key Laboratory of Photonic and Electronic Material Science and Technology, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(2 *Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

Abstract: Er-doped HfO₂ films were grown by pulsed laser deposition (PLD) and ion implantation. The room-temperature and varied-temperature PL spectra were observed. By analyzing the PL peak intensity of Er³⁺ at 1535nm as a function of annealing temperature, we found that annealing at 800°C can reduce the nonradiative decay channels in HfO₂ films such as implantation-induced defects and optically activate Er ions at best, causing the strongest photoluminescence. The PL excitation spectrum of Er³⁺ in HfO₂ film at room temperature shows that there is also indirect excitation besides the direct excitation during the light-emitting process of Er³⁺. HfO₂ films will be a good host material for Er implantation.

Key words: HfO₂; Er; photoluminescence

PACC: 7855; 7630K; 7280G

Article ID: 0253-4177(2007)09-1388-04

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 10574062, 90606021)

† Corresponding author. Email: becky_xiay@yahoo.com.cn

Received 3 March 2007, revised manuscript received 3 April 2007