

a-SiN_xO_y : Er³⁺ 薄膜的光致发光*

邓文渊 张家骅 马少杰 孔祥贵 宋宏伟 许 武

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 中国科学院激发态物理开放实验室, 长春 130021)

摘要: 采用射频(RF)反应共溅射法制备了 a-SiO_xN_y : Er³⁺ 薄膜, 在不同温度下进行退火处理, 并测量了样品的可见及红外发光 PL 谱, 观察到 Er³⁺ 在 550nm、525nm 和 1532nm 的发光以及基质在 620nm 和 720nm 的发光。发现退火能明显增强 Er³⁺ 的发光且对可见和红外发光的影响不同, 讨论了退火明显增强 Er³⁺ 发光及退火对可见和红外发光影响不同的机理。测量了 Er³⁺ 可见发光的变温 PL 谱, 讨论了退火对 Er³⁺ 不同能级辐射跃迁几率的影响。根据基质发光随退火温度的变化, 分析了基质发光峰的起源。

关键词: Er; 氮氧化硅; 光致发光

PACC: 7855; 7170

中图分类号: TN 383

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003)04-0381-06

1 引言

掺铒光纤放大器的成功应用极大地促进了光通信的发展。然而, 随着光通信和互联网及宽带通信业务的迅猛发展, 迫切需要发展具有高处理速度、大容量、密集型的新一代硅基光电一体集成技术, 包括发光显示技术、光互联放大技术及探测技术^[1,2]。硅作为一种在自然界有异常丰富资源的半导体材料, 其优良的电子特性使其成为现代微电子工业中最重要的半导体材料。但是, 由于硅是间接带隙半导体, 其发光效率很低, 因此亟待研制出高效实用的硅基发光材料。自从 Ennen^[3] 等实现在硅中掺 Er³⁺ 发光以来, 由于稀土离子的发光具有温度稳定性好、谱线尖锐、且对基质材料的依赖性小等特点, 硅化合物中掺杂稀土离子便成为实现硅基高效发光材料很有希望的一种途径。Er³⁺ 由于其 1.54μm 的发光正好对应于通信光纤的最小吸收波长, 在光通信中有着举足轻重的地位, 因此, 世界各国对硅基掺 Er³⁺ 进行了大量的研究。

目前, 大量研究的掺 Er³⁺ 硅基材料有 Si^[4]、SiN_x^[5]、含纳米硅的二氧化硅^[6~8] 及氢化非晶硅^[9]、

多孔硅等^[10], 且大多数研究集中于 Er³⁺ 的红外发光, 而研究 Er³⁺ 在 SiN_xO_y 基质中发光, 特别是可见光发光的较少。SiN_xO_y 作为一种重要的硅基材料, 兼有 Si₃N₄ 良好的化学惰性和低化学渗透性以及 SiO₂ 良好的绝缘特性。制备 SiN_xO_y 可以使用与硅平面工艺完全相容的技术, 如 PECVD 和共溅射法来制备; 而且随制备条件的不同, 材料的折射率可以在很宽范围内变化; 在集成光电子材料领域中有着重要的应用前景。Zanatta^[5] 等人较系统地研究了 a-SiN_x 中 Er³⁺ 的发光, 认为由于 Er³⁺ 在 a-SiN_x 中的浓度能达到较高, SiN_x 的禁带又较宽, 可以直接激发实现 Er³⁺ 的可见光区发光。根据现有理论, 氧能较大地提高 Er³⁺ 的发光效率^[11,12]。因此, 很有必要研究 Er³⁺ 在 SiN_xO_y 体系中的发光, 这将进一步加深对 Er³⁺ 在硅化合物体系中发光机理的认识。

本文采用射频反应共溅射法制备了 a-SiN_xO_y : Er³⁺ 薄膜样品, 测试了样品的光致发光谱(PL)。观察到 Er³⁺ 的 550、525 和 1532nm 波长发光及基质的 620 和 720nm 波长发光。研究了这些 PL 谱随退火温度的变化关系以及 Er³⁺ 的可见光变温 PL。讨论了退火明显增强 Er³⁺ 发光和退火对可见和红外发光影响不同的机理及对 Er³⁺ 不同能级发光的影响。

* 吉林省自然科学基金资助项目(批准号: 20010581)

邓文渊 男, 1974 年出生, 硕士研究生, 研究方向为掺铒宽带发光材料。

2002-06-01 收到, 2002-08-17 定稿

© 2003 中国电子学会

2 实验

用 $\{11\}$ 晶向、电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 的p型Si片作衬底，在真空中度为 1.2Pa 的真空室内进行射频磁控溅射，衬底的生长温度为 180°C 。具体的生长过程是，首先以单晶Si作靶材，以Ar和O₂作为溅射气源，在单晶Si衬底上生长一层SiO₂缓冲层。溅射时间为1h，气源比例为Ar:O₂=80:20，溅射功率为 $3\text{W}/\text{cm}^2$ 。然后在Si靶材上面放置一些Er金属片作为混合靶材，Er金属片的面积约为3%，通入Ar、O₂和N₂混合气源，在第一次生长的SiO₂缓冲层上生长一层SiN_xO_y:Er³⁺薄膜层，溅射时间为1h，气源比例为Ar:O₂:N₂=80:10:6，溅射功率为 $3.5\text{W}/\text{cm}^2$ 。随后，将上述制得的样品解理，样品分别在N₂气流保护下在950℃退火5min，1000℃退火5min，1000℃退火10min三种条件下处理。

可见光区PL谱的测量是在室温下用JOBIN.YVON微区喇曼光谱仪进行的，用Ar⁺激光器的488nm激光线作为激发光源，激发功率为100mW。可见变温实验是用循环液氮冷却，变温范围为80~300K。红外PL谱是用Ar⁺的488nm激光线作为激发光源，功率为100mW，PL信号由SPEX1269光栅单色仪分光，用液氮冷却的锗探测器接收，经锁相放大器放大后，由记录仪记录，测量是在室温下进行的。

3 结果与讨论

图1是不同条件退火样品用Ar⁺的488nm激光线激发所观察到的室温可见PL谱。光谱中有相应于Er³⁺的²H_{11/2}-⁴I_{15/2}和⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2}跃迁的525和550nm绿色发光，及相应于Er³⁺的⁴F_{9/2}-⁴I_{15/2}和⁴S_{3/2}-²I_{13/2}跃迁的660和855nm红色及近红外发光。可以看到，在本文退火条件范围内处理，上述所有波长的发光均比未退火处理样品增强了，且随退火温度的升高和退火时间的加长发光强度都逐渐增强。Er³⁺的550nm发光随退火温度的升高和退火时间的加长明显增强，其中1000℃退火10min样品的发光强度比未退火样品提高了近一个数量级。此外，在1000℃退火10min样品的PL谱中清楚地观察到了625和730nm左右的基质发光。

图2是Er³⁺在波长为488nm激光线激发下的红外PL谱。可以看到，不同温度退火处理的样品在

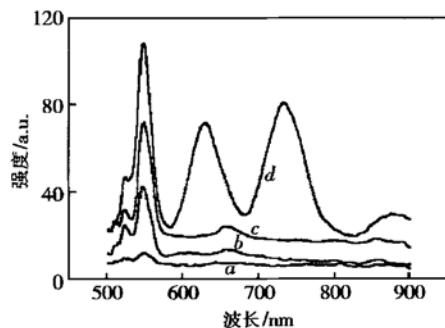


图1 不同条件退火样品的室温可见PL谱 a: 未退火样品; b: 950℃退火5min; c: 1000℃退火5min; d: 1000℃退火10min

Fig. 1 Visible PL spectra of a-SiN_xO_y:Er films annealed under different conditions. The measurement is performed at room temperature

室温下都得到了相应于Er³⁺的⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2}跃迁的峰值在1532nm波长的发光，而未退火样品则未能探测到发光信号。同时，可以看到在本文退火条件范围内不同温度和时间退火的三个样品的1532nm发光强度没有明显变化。

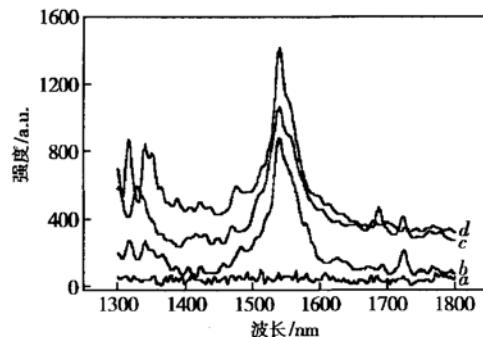


图2 不同条件退火样品的红外PL谱 a: 未退火样品; b: 1000℃退火5min; c: 1000℃退火5min; d: 1000℃退火10min

Fig. 2 Infrared PL of a-SiN_xO_y:Er films annealed under different conditions. The measurement is performed at room temperature

对比可见光和红外发光强度随退火温度的变化，我们可以看到两者变化的不一致，这说明影响两者发光的因素是不完全一致的。这主要是由于⁴S_{3/2}和²H_{11/2}能级上电子的布居机制不同造成的。⁴S_{3/2}能级上的电子布居主要来自于488nm激光的直接激发，基质的能量传递激发对其影响较小；而⁴I_{13/2}能级上电子的布居除了来源于488nm激光对Er³⁺的直接激发外，基质的能量传递激发对其布居有重要影响。在有些情况下，这种布居来源可能是起主要作用。

用。已经知道,退火对掺铒半导体发光的影响主要有如下几种可能因素^[13, 14]: Er³⁺ 或其它杂质注入所导致的辐射损伤的退火恢复; Er³⁺ 或其它杂质的扩散; Er³⁺ 的光学活性的增强。对于共溅射制备的材料,热退火首先有助于 a-SiN_xO_y 网状结构的重新分布,促进 Er³⁺ 跟 O 和 N 的结合,形成更加离子型的局部环境,特别是形成 Er-O 发光中心,从而提高 Er³⁺ 的光学活性;其次, H、N、O 等原子的扩散将钝化材料中的各种悬键,可以消除材料中的缺陷,降低缺陷密度。因此,一般来说适当的退火能够明显提高 Er³⁺ 的发光,包括可见和红外的发光。而且发光强度随退火温度的升高和退火时间的加长都逐渐增强,以⁴S_{3/2}能级发光为主的可见区发光正属于这种情况。但是对于⁴I_{13/2}能级的发光,如果基质的能量传递激发是它的主要激发来源,而决定这种传递的材料基质内部结构在本文的实验条件范围内(950~1000℃)基本不变,此时1532nm发光强度随退火条件的变化将基本不变。这可能是造成可见光和红外发光(1532nm)在本文实验条件范围内随温度变化不一致的原因。在硅基掺铒体系中得到的许多结果表明^[15]: 800~1000℃是1.54μm发光的最佳退火温度范围;而基质对 Er³⁺ 的激发是1.54μm发光的重要或主要的机制。我们的实验结果进一步说明了这一点。

为了进一步了解退火温度对 Er³⁺ 的可见光发光的影响,我们测试了不同温度退火处理样品的可见变温 PL 谱。图 3 是 1000℃退火 10min 样品从 80 到 300K 之间不同测量温度时的 PL 谱。从图中可以看到,550nm 的发光强度随着测量温度升高迅速减弱,表现出 Er³⁺ 发光特有的温度淬灭效应。同时可以看到 660 和 855nm 发光在低温时明显出现,而在室温时 660nm 发光完全被掩盖到基质发光峰中,两者也都表现出了温度淬灭效应。这是由于测量温度升高,材料中的热振动能增大,导致无辐射跃迁增加,造成 550、660 和 855nm 发光的淬灭。而 525nm 发光则由于⁴S_{3/2} 和²H_{11/2}能级之间的能级间距较小,测量温度升高⁴S_{3/2}能级由于能够得到更多的热振动能,将跃迁到²H_{11/2}能级,随后辐射跃迁发光,因此,525nm 发光将是增强的。

对于硅基掺铒发光材料,制约其实用化的一个重要因素就是 Er³⁺ 发光的温度淬灭效应较强^[16, 17]。因此降低 Er³⁺ 发光的温度淬灭效应是研究掺铒硅基发光材料的重要内容。我们将不同退火温度和时

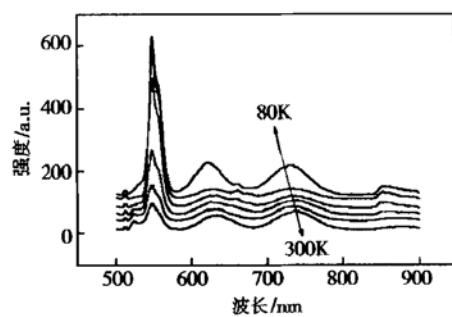


图 3 1000℃退火 10min 样品的可见光变温 PL 谱

Fig. 3 Visible PL of a-SiN_xO_y: Er films annealed at 1000°C. The measurement is performed from 80K to room temperature

间处理样品的绿色发光(550 和 525nm 之和)积分强度与温度的倒数作成图,如图 4 所示。从图中可以看出,不同退火温度和时间退火处理样品 Er³⁺ 发光的温度淬灭行为趋势是基本一致的。低温时发光强

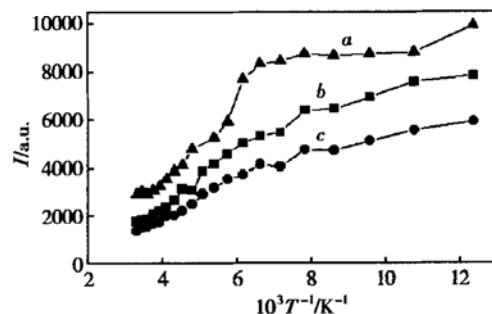


图 4 不同温度退火样品绿色发光的积分强度与测量温度倒数的关系 a: 1000℃退火 10min; b: 1000℃退火 5min; c: 950℃退火 5min

Fig. 4 Temperature dependence of the green PL intensities of a-SiN_xO_y: Er films annealed under different conditions

度缓慢地减弱,当温度高于 150K 时,表现出很强的淬灭效应。从 1000℃退火 10min 样品的结果可以明显看到曲线可以分为两个不同的区域,第一个是从 80 到 150K,第二个是从 150 到 300K。从 300 到 80K,1000℃退火 10min 样品的发光强度的增强为 3.5 倍,而 1000℃退火 5min 样品和 950℃退火 5min 样品的增强都为 4 倍左右,这与文献[5]的 2 倍值接近。在对类似材料体系中的大量研究表明^[5, 16, 17],在宽禁带材料中 Er³⁺ 发光的温度淬灭效应会更小,这是由于在宽禁带材料中与 Er³⁺ 发光能级相关的缺陷能级升高,Er³⁺ 向基质背传递能量所需的热激活能要更高,从而降低了 Er³⁺ 向基质背传递能量的几

率。虽然,我们的体系中组分比例与文献[3]相比,样品中氧的含量更高,但是由于我们在材料制备中气源流量比较小,Si 的含量比较高,这将可能导致我们的材料禁带宽度与文献相比要小。因此,温度淬灭效应比文献所述的要大。

对于 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的电子布居问题,一种简化的做法是认为其电子布居全部来自于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级电子的热激发^[18, 19]。根据这种简化模型, $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁发光的强度与测量温度有着直接的关系。这种关系可以用下面的公式来表示:

$$R(T) = \frac{I(^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})}{I(^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2})} = K \exp \left[-\frac{\Delta E}{k_B T} \right]$$

其中 K 是与辐射跃迁几率(γ)和能级简并(g)有关的常数; ΔE 是 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级之间的能级间距; k_B 是 Boltzman 常数。图 5 给出了实验中得到的 1000°C 退火 10min 和 950°C 退火 5min 样品的 525 和 550nm 发光的积分强度的比值与温度的关系,图中还给出了根据简化模型计算得到的结果。对比不

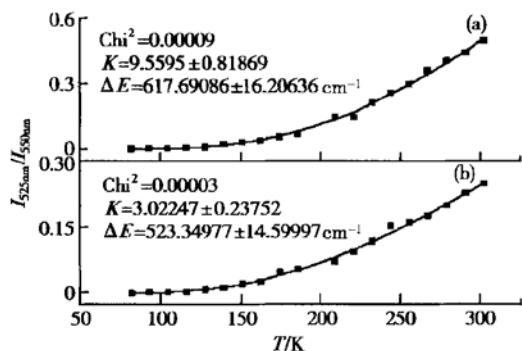


图 5 不同温度退火样品的 525 与 550nm 发光积分强度的比值与温度的关系及根据简化模型拟合的曲线 (a) 950°C 退火 5min; (b) 1000°C 退火 10min

Fig. 5 Temperature dependence of the ratio of 525 to 550 nm PL intensities of a-SiN_xO_y : Er films annealed under different conditions. The line is the fitting curve

同退火条件处理样品的拟合结果,可以看出:首先, K 的值是不同的, 1000°C 退火 10min 样品和 950°C 退火 5min 样品的 K 值相差比较大;其次, 拟合得到的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级之间的能级间距 ΔE 的值也不同,且与实验值 870cm^{-1} 相差比较大。我们知道对于特定的能级而言, g 一般是不变的,因此, K 值的不同就反映了辐射跃迁几率的变化。由不同退火条件处理样品实验值拟合得到的 K 值的较大差异,说明

退火对样品中 Er^{3+} 的 $^2\text{H}_{11/2}$ 和 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级跃迁几率的影响是不同的。由结果可知, 950°C 退火 5min 样品与 1000°C 退火 10min 样品相比, $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁几率的增加要比 $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 跃迁几率大 3 倍左右。拟合得到的 ΔE 值要比实验得到的 870cm^{-1} 小, 这说明 $^2\text{H}_{11/2}$ 能级的电子布居除了来源于 $^4\text{S}_{3/2}$ 能级的热激发之外,还来源于更高能级的直接激发以及基质的能量传递激发,这些因素都将导致实际 ΔE 值比简化理论计算值大。 ΔE 越小, 说明热激发布居对能级的布居贡献越小, 受上能级和基质的能量传递影响越大。

由图 1 我们可以看到室温下不同温度和时间退火样品 525 和 550nm 发光强度的变化。我们将该变化作成图 6。由图中可以清楚地看到, 随着退火温度的升高和退火时间的增加, 550 与 525nm 发光积分强度的比值逐渐上升。但是, 另一方面我们看到两个发光峰峰值位置(即能级间距)却没有变化。这说明不同温度退火样品中 Er^{3+} 不同能级跃迁几率发生了不同的变化。这是由于退火程度增加促使样品的内部晶场结构更加有序化,使得发光能级的辐射跃迁几率增大。但是, $^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁几率的增加比 $^2\text{H}_{11/2}-^4\text{I}_{15/2}$ 辐射跃迁几率要大。

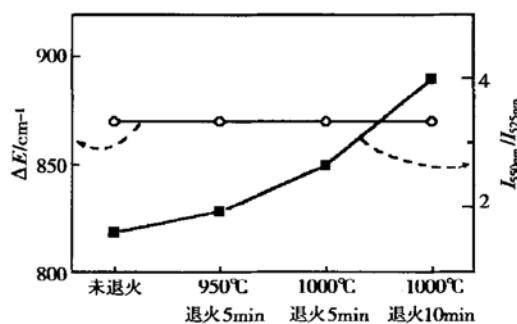


图 6 室温下 525 与 550nm 发光峰的能级间距与积分强度的比值随退火条件的变化

Fig. 6 Annealing condition dependence of energy gap and integrated intensities ratio between 525 and 550 nm

从图 3 我们可以看到, 1000°C 退火 10min 样品的可见光区 PL 谱出现了基质材料的 625nm (2.0eV) 和 730nm (1.7eV) 左右两个较强的发光峰,两者都是典型的 Gaussian 谱线形,发光强度都是先减弱后又逐渐增强,且发光峰的峰值随着温度升高红移,两者的变温行为相似。对于 730nm 的发光峰,测量温度从 80 到 300K, 其发光强度先是迅速下降,

随后又缓慢上升,且其峰值位置从728nm红移到735nm。这种PL强度和峰值随测量温度变化的规律是nc-Si发光的典型特征^[20]。考虑到我们在制备材料工艺中O₂和N₂气源流量,比相同溅射功率体系中的气源流量小许多,而且该发光峰只在1000℃高温退火10min样品中出现。因此,我们认为该发光峰应该是来源于nc-Si的发光。

对于625nm的发光,实验中我们发现在其他退火样品中也出现了该发光,其强度比较弱,且峰值也有频移。我们发现该峰的发光与Price等人^[21]用PECVD法在慢速沉积富硅a-SiN_xO_y样品的发光很相似。Price等人认为该发光是来源于Si-N/Si-O形成的网络结构中的a-Si。文献[21]表明在含a-Si的Si:H体系中,经过1050℃的高温退火后,除了一部分转变成nc-Si之外,还存在着a-Si。这些a-Si在经过高温较长时间的退火导致材料中无辐射中心大量减少之后,发光逐渐变强。这可以用于解释为什么该发光只在1000℃退火10min样品中明显出现。因此,我们认为该发光峰可能是来源于Si-N/Si-O网络结构中的a-Si。

4 结论

采用射频(RF)反应共溅射法制备了a-SiN_xO_y:Er³⁺薄膜,在室温下观察到了Er³⁺在550、525、1532nm的发光。发现退火能够有助于钝化和降低材料中的非辐射中心,同时也能提高Er³⁺发光中心的光学活性,从而能够显著增强Er³⁺在a-SiN_xO_y材料中的发光,但退火对Er³⁺不同能级发光的影响不同。根据可见和红外发光随退火条件的变化,得出两者发光机制的不同。所得样品绿光波段的温度淬灭效应较小,说明该材料有可能应用于平板显示器件。

致谢 非常感谢中国科学院长春光学精密机械与物理研究所张喜田博士在修改本文中的帮助。

参考文献

[1] Zhao Hui, Wang Yongsheng, Xu Zheng, et al. Intervally dis-

tribution of electrons in thin film electroluminescence. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(8): 702 (in Chinese) [赵辉, 王永生, 徐征, 等. 薄膜电致发光器件中电子的谷间分布. 半导体学报, 1999, 20(8): 702]

- [2] Liu H C. Quantum well infrared photodetectors: the basic design and new research directions. Chinese Journal of Semiconductors, 2001, 22(5): 529
- [3] Ennen H, Schneider J, Pomrenke G, et al. Appl Phys Lett, 1983, 43: 943
- [4] Priolo F, Coffa S, Carnera A. Phys Rev, 1998, B57: 4443
- [5] Zanatta A R, Bell M J V, Nunes L A O. Phys Rev, 1999, B59: 100091
- [6] Qin G, Qin G G. J Appl Phys, 1999, 85: 6738
- [7] Lei H B, Yang Q Q, Wang Q M, et al. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20: 67
- [8] KiK P G, Brongersma M L, Polman A. Appl Phys Lett, 2000, 76: 2325
- [9] Liang J J, Wang Y Q, Chen W D, et al. Acta Phys Sin, 2000, 49: 1386
- [10] Shin J H, Van den Hoven G N, Polman A. Appl Phys Lett, 1995, 66: 2379
- [11] Chen Weide, Ma Zhixun, Xu Zhenjia, et al. Chin J Lumin, 1999, 20: 55
- [12] Chen W D, Liang J J, Hsu C C. Mat Res Soc Symp Proc, 1999, 560: 107
- [13] Han H S, Seo S Y, Shin J H. J Appl Phys, 2000, 88: 2160
- [14] Van den Hoven G N, Shin J H, Polman A, et al. J Appl Phys, 1995, 78: 2642
- [15] Serna R R, Snoeks E, Van den Hoven G N, et al. J Appl Phys, 1995, 75: 2644
- [16] Favennec P N, Haridon H L, Salvi M, et al. Electron Lett, 1989, 25: 718
- [17] Zanatta A R, Ribero C T M, Jahn U. Appl Phys Lett, 2001, 79: 488
- [18] Chamawo M A, Cases C. J Lumin, 1990, 46: 59
- [19] Zanatta A R, Nunes L A O. Appl Phys Lett, 1998, 72: 3127
- [20] Brongersma M L, Kik P G, Polman A, et al. Appl Phys Lett, 2000, 76: 351
- [21] Price K J, Mcneil L E, Suvkanov S. J Appl Phys, 1999, 86: 2628

Phtoluminescence from Er³⁺ Ions in a-SiN_yO_x Films*

Deng Wenyuan, Zhang Jiahua, Ma Shaojie, Kong Xianggui, Song Hongwei and Xu Wu

(Laboratory of Excited State Process, The Chinese Academy of Sciences, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021, China)

Abstract: Thin films of Er-doped amorphous silicon oxynitride (a-SiN_xO_y : Er³⁺) are deposited by radio-frequency reactive cosputtering onto silicate deposited on silicon, then annealed at different high temperature for different duration. Visible and infrared photoluminescence (PL) are measured at room temperature. The PL at 525, 550 and 1532nm of Er³⁺ corresponding to the ²H_{11/2}-⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}-⁴I_{15/2}, ⁴I_{13/2}-⁴I_{15/2} transitions and the PL at 620 and 720nm of matrix are observed. It is found that annealing can enhance the visible PL intensity remarkably. Temperature dependence of visible PL between 80~300K are also investigated. Based on the results, the reason of the PL intensity increasing after high temperature annealing and the influence of high temperature annealing on the radiative transition probability of the different energy level of erbium are discussed.

Key words: Er; silicon oxynitride; photoluminescence

PAAC: 7855; 7170

Article ID: 0253-4177(2003)04-0381-06

* Project supported by Natural Science Foundation of Jilin Province (No. 20010581)

Deng Wenyuan male, was born in 1974, MS degree. He is interested in Er-doped broadband PL materials.

Received 1 June 2002, revised manuscript received 17 August 2002

© 2003 The Chinese Institute of Electronics