

铈离子注入氧化硅膜光发射的研究

王 亮^{1,4} 朱美芳¹ 郑怀德² 侯延冰³ 刘丰珍¹

(1 中国科技大学研究生院物理系 北京 100039,
北京大学稀土材料化学及应用国家重点实验室 北京 100871)

(2 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

(3 北方交通大学光电子研究所 北京 100044)

(4 北京大学电子系 北京 100871)

摘要 采用铈离子注入热生长 SiO_2 薄膜的方法, 获得掺杂剂量为 10^{14}cm^{-2} 及 10^{15}cm^{-2} 的 SiO_2 Eu^{3+} 硅基复合膜. 研究了该薄膜的光致发光退火特性. 经 1000 °C 退火后观察到 Eu^{3+} 的红光发射. 在 1200 °C 下氮气中退火观察到 Eu^{2+} 450nm 的强光发射. 讨论了 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的转变.

PACC: 685L, 7855

1 引言

稀土元素是高效的发光中心, 它掺杂在化合物半导体(如 GaP, Nd, GaAs, Yb, GaInP, Tm 等)中获得 4f-4f 电子跃迁的光发射, 并早已在激光器中获得广泛的应用. 高的发光效率, 确定的峰位等优点吸引人们将稀土元素引入硅基发光材料中, 期待在新型光电子器件, 特别在光电子集成电路中有重要应用. 在掺 Er 的单晶硅及非晶硅中已观察到了 1.547 μm 室温光致及电致发光^[1,2]. 通常采用溶胶凝胶方法在 SiO_2 中掺入 Eu^{3+} , U^{4+} 及 Eu^{2+} 离子, 分别观察到了高强度的红光, 绿光和蓝光的发射^[3]. 但溶胶凝胶方法不宜用于硅集成工艺. 本文主要介绍采用与硅工艺兼容的离子注入掺杂方法获得 SiO_2 Eu^{3+} 硅基复合膜的光发射的主要特征及在氮气气氛中 1200 °C 下退火后 Eu^{3+} 向 Eu^{2+} 的转变.

2 实验方法

采用热氧化方法在(100)Si 衬底上制备厚度为 0.2~0.3 μm 的 SiO_2 膜, 薄膜折射率为 1.39. Eu^{3+} 注入 SiO_2 的注入能量为 200keV, 注入剂量分别为 10^{14}cm^{-2} 和 10^{15}cm^{-2} . 注入后的样品分别在氮气气氛中 1000~1200 °C 下退火 30, 60, 90min. 样品光致发光谱和激发谱是在 ELM ER L S501 的荧光光谱仪测量的, 采用脉冲频率为 50Hz 的氙灯作为激发光源.

3 实验结果和讨论

图 1 画出 Eu^{3+} 注入剂量为 10^{15}cm^{-2} 的 SiO_2 膜在离子注入及随后在氮气中不同温度下退火 30min 光致发光光谱, 这里激发波长为 464nm. 为了比较, 纯 SiO_2 膜的发光谱也示于图中. 图 1 表明, 纯 SiO_2 膜没有光致发光发射, 而 Eu^{3+} 离子注入后未退火的样品中, 在 604nm 附近可观察到很弱的光发射, 经过 1000 及 1100 退火 30min 后, 604nm (2.05eV) 发光带形状不变, 强度有明显的增大. 当退火温度 (T_a) 增加到 1200 , 发光强度反而减少. 图 2 示出 Eu^{3+} 注入剂量分别为 10^{14}cm^{-2} 和 10^{15}cm^{-2} 在 1100 下退火半小时后的光致发光光谱. 图 2 表明光致发光强度随 Eu^{3+} 剂量的增加而增强. 已有许多关于在氧化硅膜中 2.0eV 光发射的报道, 认为它是与氧化硅膜中 E_δ 中心、自陷激子的复合及未桥键的氧空穴中心等缺陷有关^[4~6], 实验证明该类缺陷经 400~ 600 退火后密度下降 1~ 2 个量级^[7], 而图 1 中发光强度呈现相反的退火行为, 随 T_a 升高而增大, 说明 604nm 发光带并非来源于上述缺陷的发光. 图 2 所示, 这 604nm 发光带形状不变而其强度随 Eu^{3+} 剂量的增加而增大, 因此可初步认为 604nm 发光带是与 Eu^{3+} 相关的.

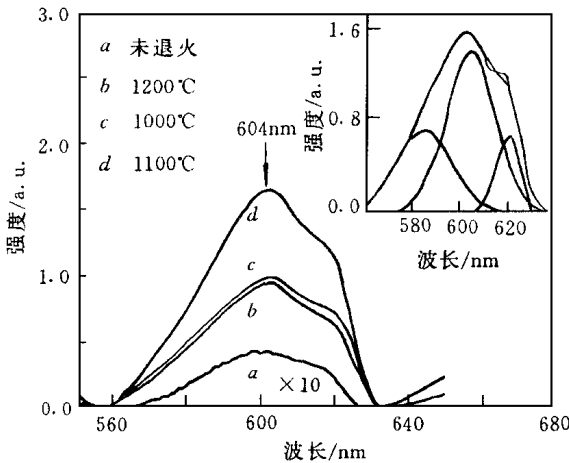


图 1 不同温度退火后 Eu^{3+} 注入 SiO_2 膜的光致发光光谱
激发波长为 464nm.

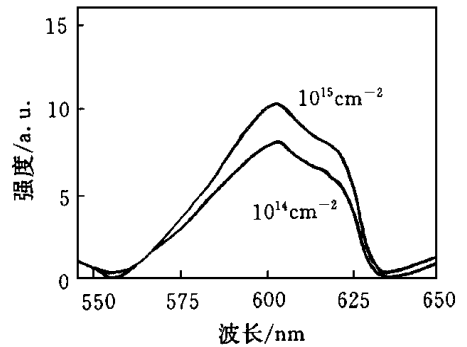


图 2 不同注入浓度, 1100 退火后
 SiO_2 Eu^{3+} 的光致发光光谱
激发波长为 464nm.

人所共知 Eu^{3+} 是红光发射中心, 根据 Eu^{3+} 的能级图^[8], 与 Eu^{3+} 能级 $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$ 的跃迁有关的发光峰位分别是 580nm ($J = 0$), 590~ 596nm ($J = 1$), 610~ 620nm ($J = 2$), 650nm ($J = 3$) 和 687~ 703nm ($J = 4$), 其中 610~ 620nm 为发光主峰. 在晶体中 Eu^{3+} 的光谱是上述波长的锐光谱. 图 1 显示发光峰位为 604nm, 偏离通常观察到的在 615~ 617nm 主峰位, 且有一定的峰宽. 发光谱似乎失去了与 Eu^{3+} 对应的各能级光发射的结构, 我们认为这是由于 Eu^{3+} 在非晶态的 SiO_2 基质中谱线的展宽, 邻近谱线的交叠所致. 为证明这一点, 以图 1 中 1100 下退火的发光谱为例来解谱, 得到该发光带是由多峰组成, 它们分别为 585, 604 及 620nm 的三个峰, 对应半高宽分别为 21.4, 20.3 和 9.5nm, 如图 1 右上角插图所示. 与 Eu^{3+} 的典型

峰位相比,这三个发光峰虽有约 5nm 的红移,但还是相对应的 这红移很可能是受晶场影响而致 为了进一步确认这红光发射与 Eu^{3+} 的关系,我们在 604nm 检测了该 Eu 离子注入样品在退火前后的激发谱如图 3 所示 图 3 显示在 465nm 处有一激发峰,经过 1000 以上退火,激发峰强度明显增加,样品经 1200 的退火在 375nm 处呈现一个宽的激发带,而 465nm 激发峰强度有所下降 该激发峰的退火行为与光发射谱相同 根据 Eu^{3+} 的能级可以确认在图 3 中的 465nm 的激发峰正是对应电子 ${}^7\text{F}_0-{}^5\text{D}_2$ 的跃迁 因此其激发和发光过程可清晰地描述成:在光激发下电子从 Eu^{3+} 基态 ${}^7\text{F}_0$ 激发到 ${}^5\text{D}_2$ 态,经过热弛豫到 ${}^5\text{D}_0$ 态,在发射光子后回到 ${}^7\text{F}_J$ 态 图 1、图 2 及图 3 综合表明了 604nm 的发光带是来自 Eu^{3+} 的光发射

光致发光强度的退火特性表明,退火后的样品发光强度有很大增强,这是由于退火提高了铈离子的激活率,增加发光中心的浓度 另一方面,高温退火减少了离子注入引入的大量结构缺陷如悬挂键等,降低了非辐射复合几率而提高辐射复合的强度 然而我们注意到,经 1200 退火后 Eu^{3+} 的激发峰与发光强度反而下降,下面将讨论这一点

为了观察可能的蓝光发射,测量了上述样品在激发波长为 377nm 的光致发光谱,如图 4 所示,对于未退火的样品,在 415nm 观察到半高宽为 23nm 的窄峰及伴随的在 440nm 和

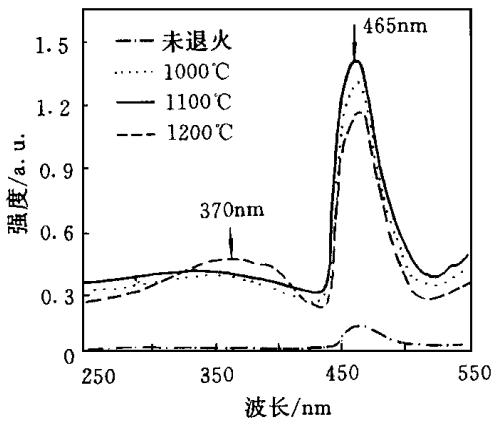


图 3 Eu 离子注入样品在退火前后的激发谱
发射波长为 604nm.

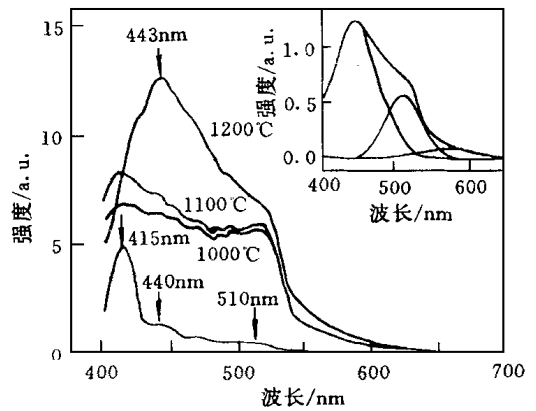


图 4 Eu 离子注入样品在退火前后的光致发光谱
激发波长为 377nm.

510nm 处的弱发光带,但是这里没有观察到 604nm 红光的发射 随着退火温度的升高,出现了高强度的蓝绿光宽带发射(半高宽为 140nm),与图 1 中 604nm 发光带相比发光强度高出一个量级,由于 440nm 及 510nm 光发射随 T_a 的迅速增加,光谱呈现平台结构,在 1000 及 1100 退火下样品发光谱的小峰结构是由光相干效应引起的 注意到当 T_a 度增加到 1200 ,440nm 发光带的强度有一个明显的增加,成为发光带的主峰 为进一步分析图 4 所示的发光带的来源,拟合分析 1200 退火样品的发光谱,得到该谱线由 443nm, 509nm 及很弱的 566nm 三个峰组成,示于图 4 右上角,它们的半高宽分别为 64、46 和 78nm. 分解的峰位与未退火样品呈现的峰位拟合得十分好

下面讨论 415nm, 443nm 及 509nm 三个峰的来源 415nm 的发光峰主要出现在未退火的样品中,它随着退火温度的升高相对强度逐渐减少,1200 退火后基本消失或被湮灭,这个实验观察与 Zhu 等及 Song Tong 等报道的在非晶 $\text{SiO}_x\text{-H}$ 膜中 410~ 430nm 的强光发

射有相似的退火特点^[9,10],因此可认为 415nm 的光发射是与 Si-O 类缺陷有关

SiO₂ 薄膜中 450nm (2.7eV) 的光发射已被广泛地观察及研究,对于它的来源有多种解释 Tohmon 等在 He⁺, Kr⁺, P⁺ 离子注入的 SiO₂ 中观察到了 2.7eV 的光发射,认为它是欠氧缺陷的三重态与单态之间的跃迁^[11]. Skuja 等则认为它是与两配位的硅缺陷有关^[12],这类缺陷的退火行为不同于我们的实验观察 讨论这 443nm 的光发射是否与 Eu²⁺ 中 f-d 跃迁相联 我们知道在低对称性基质材料中 Eu²⁺ 激发态 4f⁶5d₁ 4f⁷ (⁸S_{7/2}) 的跃迁是与 450nm 的光发射对应的,与它对应的激发峰波长是 375nm. Nogami 等在用溶胶凝胶方法制备的 Al₂O₃·SiO₂/Eu³⁺ 样品中,经 H₂ 还原处理后观察到 Eu²⁺ 的发射谱及激发谱^[13]. 这是由于在还原气氛中退火,共价的 Eu-O 键的形成使 Eu³⁺ 转变成 Eu²⁺. 分析图 3 和图 4 中经 1200 °C 退火后样品的光致发光谱和激发谱,不难发现,1200 °C 退火后 443nm 的发光强度与 375nm 处激发强度的增加是同步的,它们的跃迁在能量上是与 Eu²⁺ 发光中心对应的 图 4 中 Eu²⁺ 发光谱较宽,这正显示了 Eu²⁺ 离子 5d 波函数在空间的扩展和周围的晶格振动影响的特征^[13]. 虽然本实验在 N₂ 气氛中退火,不是最强的还原条件,但在 1200 °C 的高温下氮原子有可能起还原作用,导致 Eu³⁺ 向 Eu²⁺ 转变 因此我们认为 443nm 的发光带是与 Eu²⁺ 发光中心相关的

关于图 1 中 1200 °C 退火后红光发射的减弱,可能是高温下 Eu 离子的凝聚而引起光发射的淬灭,或是由于 Eu³⁺ 向 Eu²⁺ 的转变 我们认为红光发射的减弱不是由于高温下 Eu 离子的凝聚,因为凝聚同样会引起 Eu²⁺ 光发射的淬灭 图 1 表明 Eu³⁺ 光发射的减弱伴随的是 Eu²⁺ 光发射的增强,这从另一方面表明了 Eu³⁺ 向 Eu²⁺ 的转变 至于弱的 509nm 的发光带,它的强度随着 T_a 的变化不如 443nm 峰灵敏,但经过退火也有增加,认为它可能与 Eu 与 Si-O 原子成键过程中形成的 O-Eu-Si 缺陷发光有关

4 结 论

成功地采用 Eu³⁺ 离子注入热生长 SiO₂, 观察到了强的 Eu³⁺ 的从 ⁵D₀-⁷F₁ 的红光发射 在 N₂ 气氛中经 1200 °C 的退火观察到了 450nm 的强蓝光发射,它是与 Eu²⁺ 4f⁶5d₁ 4f⁷ (⁸S_{7/2}) 的跃迁相对应,表明了 Eu³⁺ 向 Eu²⁺ 的转变 发光带的展宽或主峰位的偏离是由于在非晶态基质环境下展宽的结果

致谢 实验中的离子注入是在国家教委射线束材料工程开放实验室中完成

参 考 文 献

- [1] B. Zheng *et al*, Appl Phys Lett, 1994, **64**: 2842
- [2] M. S. Bresler *et al*, Appl Phys Lett, 1995, **67**: 3599
- [3] Edward J. Pope, Mat Res Soc Symp. Proc., Vol 336(1994).
- [4] H. Nishikawa *et al*, J. Appl Phys, 1996, **80**: 3513
- [5] T. Shimizu-Iwayama *et al*, Appl Phys Lett, 1994, **65**: 1814
- [6] W. C. Choi *et al*, Appl Phys Lett, 1996, **69**: 3402
- [7] D. L. Griscom, J. Non-Cryst Solids, 1985, **73**: 51.

- [8] J. A. Caird *et al* , Crystalline Paramagnetic Ion Lasers, CRC, Handbook of Laser Science and Technology (Suppl 1), ed by M. J. Weber, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998, P3~ 100
- [9] M. Zhu *et al* , J. Appl Phys , 1998, **83**: 5386
- [10] Song Tong *et al* , Appl Phys Lett , 1997, **71**: 698
- [11] R. Thomon *et al* , Phys Rev. Lett , 1989, **62**: 1388
- [12] L. Skuja, J. Non-Cryst Solids, 1992, **149**: 77.
- [13] M. Nogami *et al* , J. Lum in , 1998, **74**: 63

Photoluminescence From Eu Implanted SiO₂ Thin Films

Wang Liang^{1,4}, Zhu Meifang¹, Zheng Huaide², Hou Yanbin³, Liu Fengzhen¹

(1 Graduate School, University of Science and Technology of China and State Key Laboratory of Materials Chemistry and Applications, Beijing 100039)

(2 Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Science, Beijing 100084)

(3 Institute of Optoelectronics, Northern Jiaotong University, Beijing 100044)

(4 Department of Electrical and Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Received 17 December 1998, revised manuscript received 23 April 1999

Abstract The Eu doped SiO₂ thin films are prepared by Eu ion implantation. The implanted doses of Eu ions are 10¹⁴ cm⁻² and 10¹⁵ cm⁻², respectively. No photoluminescence is observed for as-implanted thin films. After annealing at 1000 °C in N₂, the red light emission from doped SiO₂ film, corresponding to the ⁵D₀ - ⁷F_J transition of Eu³⁺, is observed. As the annealing temperature rises to 1200 °C, a strong light emission band at wavelength of 450nm appears. The transition from Eu³⁺ to Eu²⁺ has been discussed.

PACC: 6855L, 7855