

掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构中结晶形态 对 1.54 μm 发光的影响*

王军转¹⁾ 石卓琼¹⁾ 娄昊楠²⁾ 章新栾¹⁾ 左则文¹⁾ 濮林¹⁾ 马恩³⁾

张荣¹⁾ 郑有¹⁾ 陆²⁾ 施毅^{1)†}

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)

3) 中国科学院福建物质结构研究所, 福州 350002)

(2008 年 11 月 3 日收到, 2008 年 11 月 29 日收到修改稿)

利用脉冲激光沉积的方法制备掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构薄膜, 获得了由纳米结构的 Si 作为感光剂增强的 Er³⁺ 在 1.54 μm 高效发光. 利用拉曼散射、高分辨透射电镜和光致发光测量研究了在不同退火温度下(600—1000 °C)纳米结构 Si 层的结晶形态变化, 及对 Er³⁺ 在 1.54 μm 的发光的影响特征. 研究发现最佳发光是在退火温度 600—700 °C. 在这个条件下纳米 Si 的尺寸和密度, Si 和 Er 的作用距离以及 Er³⁺ 发光的化学环境得到了优化. 进一步, 光致发光瞬态衰减谱研究表明, 当纳米 Si 尺寸小时, 衰减遵循单指数模式(慢过程), 当纳米 Si 尺寸大时, 衰减遵循双指数模式(快过程和慢过程), 其中衰减中快过程来自类体 Si 的对激发态 Er³⁺ 去激发过程, 慢过程对应典型的纳米 Si 体系衰减过程.

关键词: 铒, 纳米硅, 能量转移, 氧化铝

PACC: 7855, 3200, 4270, 3250F

1. 引言

Er³⁺ 在 1.54 μm 的发光在光通讯中有重要的应用, 很多研究都在致力于制备出高效掺铒发光材料以及器件^[1-4]. 相比于 Er 离子对光的吸收截面只有 10⁻²¹ cm²^[4], 纳米 Si 吸收截面往往要高出 4—5 个数量级, 利用纳米 Si 吸收光产生电子空穴对, 然后通过 Forster 的方式把能量转移给附近的 Er 实现激发, 可有效提高其发光效率^[5]. 同时由于纳米 Si 具有大的禁带宽度可以抑制如 Er 在体 Si 材料中的温度淬灭效应^[6]. 原则上, 要实现增强的 Er 发光需要优化纳米硅的密度和可激活 Er 的数量, 优化能量转移过程和 Er 发光的环境, 对此已进行了大量的研究. 其中掺铒的 Si/SiO₂ 多层结构中实现了 Er 发光的增强^[7] 并且优化了 Er 和纳米 Si 的作用距离(小于 0.5 nm)和体/表面积比^[8,9]. 最近, Serna 等^[10]报道了

即使非晶态纳米 Si 层距离掺铒的 Al₂O₃ 层有 8 nm 的也能实现 Er 的间接激发, 表明 Al₂O₃ 基质材料中存在长距离能量转移过程. 同时, 纳米 Si 的微结构对于 Er 发光的影响这个问题依然存在争议^[11-13], 有些研究认为非晶态 Si 有利于 Er 发光, 有些研究认为晶化的纳米 Si 有利于 Er 发光, 或是两者的结合等.

这里, 我们原位制备了掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构样品, 采用多层结构可以有效地控制 Si 层的厚度, 从而控制纳米 Si 的尺寸. Al₂O₃ 对 Er 有高的固溶度, 陡峭的 Si/Al₂O₃ 界面使得 Si 结晶更容易, 同时高介电常数和高折射率使得 Al₂O₃ 薄膜在微型电学器件以及波导方面都有很好的用途^[14]. 将 Er 离子位于 Si/Al₂O₃ 界面处, 邻近的纳米硅有助于增强 Er 离子辐射几率^[10,15]. 这些特点能够使我们发现新的物理特性, 实现更高效发光.

本文采用脉冲激光沉积(pulsed Laser deposition,

* 国家自然科学基金(批准号:30574062, 90606021)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: yshi@nju.edu.cn

简称 PLD 技术,原位制备了具有不同 Si 层厚度的 Er 掺杂 Si/Al₂O₃ 多层结构的样品,获得 Er 在 1.54 μm 高效发光.结合微结构和光学表征,以及时间分辨荧光衰减谱研究了不同退火温度下纳米 Si 的晶化形态演变过程,及对 Er 发光的影响特征,分析给出了这种体系材料中实现 Er 高效发光的优化条件和参数.

2. 掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构薄膜制备与测试表征

利用 PLD 方法在 Si(100)或石英衬底上沉积了 20 个周期的掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构薄膜,作为对比,我们制作了三个系列的样品,改变了 Si 层的厚度,分别选择为 2、3 和 6 nm.样品是在 10⁻³ Pa 的真空下沉积的,脉冲激光器波长为 248 nm,脉冲时间为 30 ns,频率设为 5 Hz,每个脉冲能量约为 1.5 J/cm²,衬底台温度设为 300 °C.靶材是商业购买的 Al₂O₃, Si 和金属 Er 靶,每周脉冲激光打在 Al₂O₃ 和金属 Er 靶上的次数固定为 40:4, Si 层的厚度通过改变脉冲数目来控制.沉积完后,样品在 N₂ 气氛中从 600—1000 °C 进行快速热退火 90 s.同样的过程和参数制备了不含 Si 层的掺铒 Al₂O₃ 薄膜参照样品,从能谱仪(EDS, OXFORD350)检测不到 Er 的信息,说明 Er 的浓度应该在仪器的最小精度 0.5% 以下.

拉曼散射(Raman scattering, Jobin-Yvon T64000)和高分辨透射电镜(HRTEM, JEOL 4000EX)用来表征样品中 Si 层随退火温度变化的微结构特征.光致发光(photoluminescence, PL)谱是在室温下利用可变波长的 Ar 离子激光器激发,1400—1700 nm 的波段的光信号通过锁相放大器使用 InGaAs 探测器探测.时间分辨的衰减荧光谱是使用 OPO 激光器,脉宽 5 ns,频率 20 Hz,时间步长选为 100 ns.

3. 实验结果与讨论

图 1(a)和(b)分别给出了 Si 层厚度为 3 和 6 nm 退火温度分别为 600 和 900 °C 的样品剖面 TEM 照片,可以看到清晰的层状结构,得到 Si 层厚度和预先设计的厚度基本一致,Al₂O₃ 层厚度约为 1.5 nm.图 1(c)为(a)的高分辨 TEM 图像, Si 的纳米晶粒也出现在 Si 层当中(由圆圈标识),值得注意的是,在 600 °C 退火下晶态和非晶态两相共存,图 1(d)为(b)

的高分辨 TEM 图像, Si 和 Al₂O₃ 层有明显的分界,在 900 °C 退火下 Si 层大部分已经结晶.一般情况下,在富硅氧化硅体系中(silicon-rich-oxide, SRO),由于 Si 需要一定的能来克服与 SiO₂ 相分离过程^[6],所以纳米 Si 结晶需要在高温退火下进行(约 900 °C),在我们样品 Al₂O₃ 体系中,则不需要这部分额外能量,所以结晶温度比较低与此也有关系.

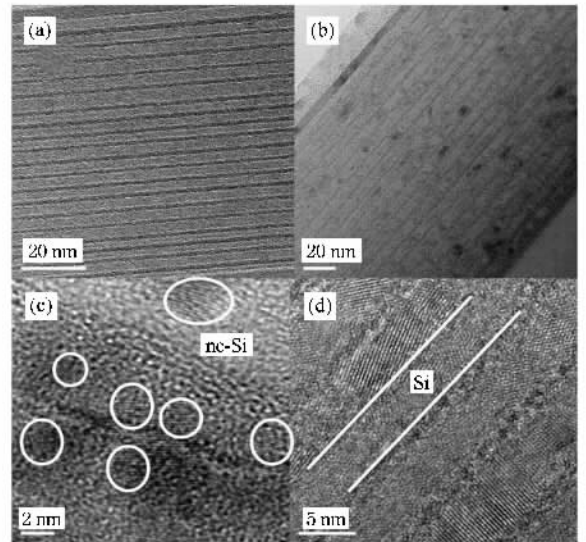


图 1 Si 层厚度为 3 nm (a) 和 6 nm (b) 的掺铒 Si/Al₂O₃ 多层薄膜的剖面 TEM 照片(黑带对应 Al₂O₃ 层,灰带对应 Si 层)(c)和(d)分别为(a)和(b)对应的高分辨 TEM 照片

通过拉曼散射测量,我们分析 Si 层的晶化特征和计算晶粒的大小^[17].图 2(a)给出了 900 °C 退火下 Si 层厚度分别为 2、3 和 6 nm 样品的拉曼散射谱.基于拉曼峰位的频移以及半高宽,我们可以计算出纳米 Si 晶粒的大小约为 2、3 和 6 nm,和 TEM 观测结果相符.另外,不同退火温度下具有 Si 层厚度为 6 nm 的掺铒多层结构样品的拉曼散射谱见图 2(b).可以看到,即使在未退火情况下,除了中心在 475 cm⁻¹附近一个大包络来自于非晶 Si 部分的 TO 模外,还有一个微小的凸起在 513 cm⁻¹,这是来自于纳米晶 Si 的 TO 模,说明在沉积过程中样品已经出现了晶化纳米 Si 小晶粒.随着退火温度的升高,拉曼峰不断向高波数移动,表明晶粒在不断长大,同时非晶部分在减少.当样品经过 1000 °C 退火后,拉曼峰位移至 518 cm⁻¹,形状也变成了一个尖锐的峰,说明 Si 层晶化已经比较完全,晶粒尺寸也相当大了.

图 3(a)为掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构在 Ar 离子激光器 476 nm 波长非共振激发下测量的 PL 谱,在这

样的条件下, Er 的激发是主要来自于纳米 Si 的能量转移. 从谱线为 Si 层 2、3 和 6 nm 样品和不含 Si 的掺铒 Al₂O₃ 薄膜参考样品比较, 可以知道, 参考没有探测到发光, 然而多层结构的样品得到了非常强的发光. 并且 Si 层越薄, 发光越强, 其强度可以达到共振激发下参考样品的 1—2 个数量级. 这些结果说明以 Si 为感光剂的激发过程有效地提高了 Er 发光效率. 同时我们在改变 Ar 离子激光激发波长时发现,

发光强度基本不随激发波长改变而有明显变化, 说明薄膜中 Er 的整个激发过程是以纳米 Si 为感光剂的间接激发占主导地位, 这与 Al₂O₃ 层存在长距离能量转移过程有关^[10]. 图 3 (b) 为退火温度和 PL 发光强度之间的关系. 可以看到随退火温度升高, 发光强度很快上升, 在 600—700 °C 时达到最大值, 随后迅速减弱, 这些现象与作为感光剂的纳米 Si 层微结构以及 Er³⁺ 光的周围环境的变化有很大的关系.

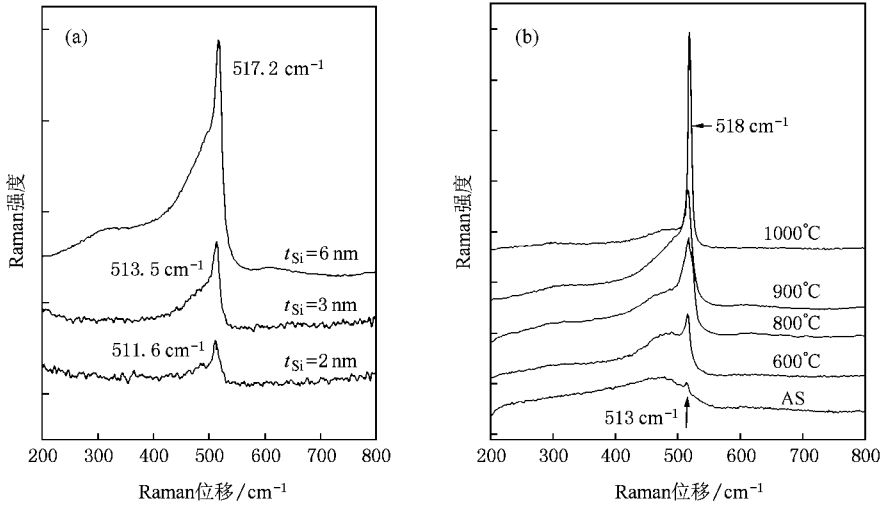


图 2 (a) 900 °C 退火下, 不同 Si 层厚度样品的拉曼散射谱 (b) Si 层厚度为 6 nm 的样品在不同退火温度下的拉曼散射谱

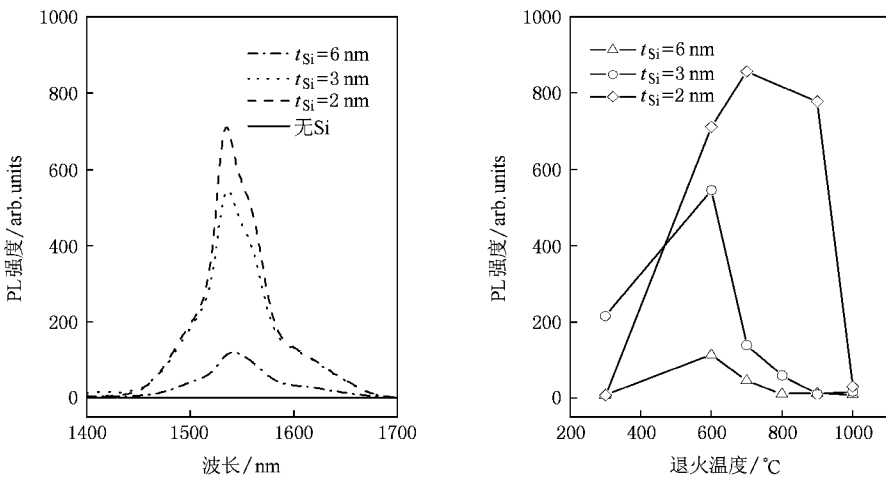


图 3 (a) 不同 Si 层厚度的掺铒 Si/Al₂O₃ 多层薄膜和不含 Si 的掺铒 Al₂O₃ 薄膜的最强光致发光谱对比 (600 °C 退火, 40 mW Ar⁺ 激光器, 476 nm 波长) (b) 不同 Si 层厚度的掺铒 Si/Al₂O₃ 多层薄膜在 1.54 μm 波峰处的发光强度随退火温度的变化曲线 (RTA 在氮气中退火 90 s, 40 mW Ar⁺ 激光器, 476 nm 波长)

理解纳米 Si 结晶形态对发光环境的作用特征, 对于提高和优化 Er³⁺ 发光性能非常重要. 为此, 我

们对不同退火处理以及不同 Si 层厚度的样品进行了时间分辨荧光时间衰减谱测量与分析. 图 4 给出

了具有 Si 层厚度 $t_{\text{Si}} = 2, 3$ 和 6 nm, 600 °C 退火的样品时间衰减荧光谱, 图 5 给出了这些样品在 1000 °C 退火下的时间衰减荧光谱. 通过对衰减曲线进行拟合, 我们可以得到发光寿命, 在发光衰减的过程中, 有的遵循单指数衰减, 有的遵循双指数衰减, 说明不同条件下, Er^{3+} 发光的周围环境和衰减渠道有很大的不同, 表 1 给出了各种样品具体的衰减寿命数值.

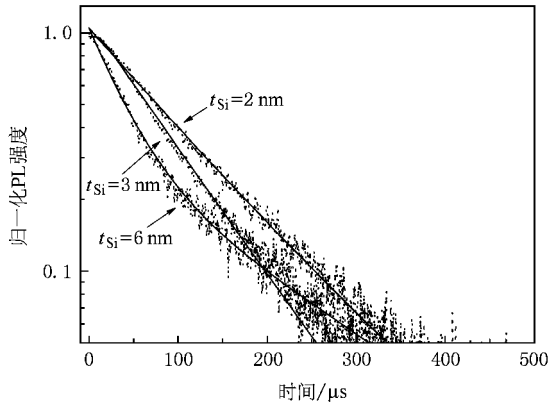


图 4 退火温度为 600 °C 时, 具有不同 Si 层厚度样品的时间分辨瞬态荧光衰减寿命谱. 虚线为测量曲线, 实线为拟合曲线

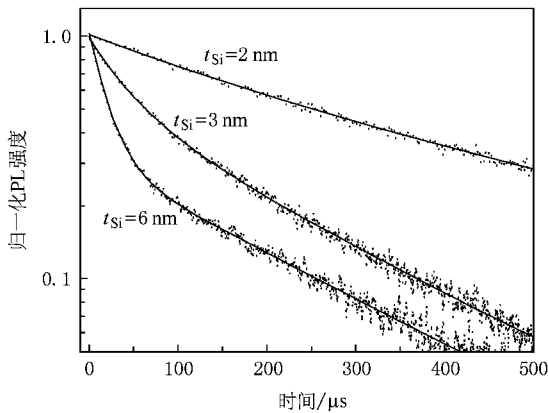


图 5 退火温度为 1000 °C 时, 具有不同 Si 层厚度样品的时间分辨瞬态荧光衰减寿命谱. 虚线为测量曲线, 实线为拟合曲线

表 1 具有不同厚度 (t_{Si}) Si 层和在不同温度 (T_a) 下退火的样品在 1.54 μm 衰减的慢过程和快过程的拟合寿命值

t_{Si}/nm	6		3		2	
$T_a/^\circ\text{C}$	600	1000	600	1000	600	1000
快过程/ μs	39.2	19.8	0	43.2	0	0
慢过程/ μs	192.0	224.3	84.3	209.5	106.0	535.0

对于在 600 °C 退火的样品, 当样品的 Si 层比较薄时, 衰减呈单指数过程, 而当 Si 层比较厚时, 有两个衰减过程, 一个快过程, 一个慢过程, 这样的双指

数衰减过程在退火温度高时尤为明显, 并且 Si 层越厚, 快过程越快, 而 Si 层只有 2 nm 的样品, 即使是在 1000 °C 退火也依然没有发现明显的快衰减过程. 这个慢衰减过程是比较典型的 Er 在纳米 Si 体系中的衰减, 我们需要知道快衰减过程来源. 我们知道, 体 Si 中激子的玻尔半径约 5 nm, 在纳米 Si 尺寸小于 10 nm 时, 尺寸量子效应就变得比较明显, 大尺寸纳米 Si 就被认为是类体 Si^{f} [18]. 同时我们还知道, Er 在体 Si 中由于存在明显的比较快的能量背转移过程, 即处于激发态的 Er^{3+} 通过俄歇过程又把激子能量转移给体 Si 材料, 从而导致处于激发态 Er^{3+} 的去激发 [6]. 所以尺寸较大的纳米 Si 附近的处于激发态 Er^{3+} 很容易进行非辐射复合, 很合理的在我们实验中观测到的这个快的衰减过程是类体 Si 参与的, 对处于激发态 Er^{3+} 去激发的非辐射复合过程.

在我们的样品中, 从 TEM 的结果可以知道, 对于具有 $t_{\text{Si}} = 6$ nm 的薄膜, 即使是在 600 °C 退火时, 除了小的纳米 Si, 也存在尺寸较大的纳米 Si; 当退火温度达到 1000 °C 时, 无论是 $t_{\text{Si}} = 6$ nm 还是 $t_{\text{Si}} = 3$ nm 的薄膜中, 由于大面积的结晶, 存在较多尺寸较大的纳米 Si. 由于尺寸较大的类体 Si 对激发态 Er^{3+} 去激发这一快衰减存在, 使得这些样品的衰减呈双指数模式衰减, 并且退火温度高时快过程更明显. 与此同时, 退火温度越高, 衰减寿命越长, 与高温退火使得其他非辐射中心缺陷减少有关.

另外, 从图 3(a) 和 (b) 中我们可以看到, Si 层厚度越薄, 发光越强. 文献 [5] 中掺铒 Si/SiO₂ 体系中也得到了类似的结论, 他们归因为纳米 Si 尺寸小时有大的比表面积. 我们认为, 除此之外, 还应该考虑以下两个因素: 一是 Si 和 Er 的耦合情况. 我们知道这两者能量传递过程是通过 dipole-dipole 相互作用的 Forster 方式进行的 [5, 49], 与距离的五次方成反比, 同时还与极化场的强弱有关系, 尺寸小的纳米 Si 的电子云分布对外界影响比较大, 所以小尺寸的纳米 Si 对 Er 离子的耦合能力就强 [19], 这样相同的激发条件下, 参与发光 Er 的数目就多. 二是非辐射复合中心的影响. Si 层增大, 薄膜里面的缺陷等非辐射复合中心增加, 所以 Si 层厚的发光寿命整体上都比较短. 由于以上原因使得 Si 层越薄, Er 发光越强.

结合以上测量数据, 我们来分析讨论纳米 Si 和 Er^{3+} 发光特征随退火温度变化的关系. 作为感光剂的纳米 Si 起到两个作用: 一方面吸收入射光的能量, 产生激子, 另一方面, 它把激子能量转移给附近

的 Er³⁺,使其激发.因此,需提高纳米 Si 的密度,优化 Er-Si 作用距离和减小非辐射复合的通道.从前面的分析已经知道,在退火前,在所制备的薄膜样品中已存在着纳米 Si 小晶粒的胚胎,后续低温退火中将会有大量 Si 晶粒出现,同时表面富含 Er 的 Si 的纳米晶粒将会使得 Er-Si 作用距离缩小,极大地增强能量转移机率,所以 650 °C 附近的退火对发光非常重要.随着退火温度升高,纳米 Si 层继续晶化,小晶粒就会相互融合变成大晶粒,结果减少了纳米 Si 晶粒数目,也减少了 Er 与 Si 接触的表面积,同时增大了 Er-Si 作用距离,并且尺寸大的纳米晶粒加速了衰减过程.通过以上对发光强度的分析,我们可以通过控制以下几个因素来达到增强 Er 发光效率:1)作为感光剂的纳米 Si 的密度;2)Er 和纳米 Si 的作用距离;3)Er 发光的周围化学环境.另外,Al₂O₃ 作为阻挡层对于能量转移过程以及 Si 层晶化过程均起到良好的促进作用.

4. 结 论

用脉冲激光沉积的方法成功制备了结构可调控的掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构,实现了 Si 作为感光剂的 Er³⁺ 在 1.54 μm 强发光.结合微结构和光学的表征,及时间分辨荧光瞬态谱测量研究了 Si 晶化过程对 Er³⁺ 发光的影响特征,发现退火温度在 600—700 °C 区域 Si 层中晶态和非晶态共存时,达到非共振激发下 Er³⁺ 高效的发光条件:高的纳米 Si 密度,大的 Er 和纳米 Si 的比表面积,短的 Er-Si 作用距离,和良好的 Er³⁺ 复合体化学环境.同时,Al₂O₃ 优化了能量转移过程以及 Si 层晶化过程.目前研究结果表明,良好可控结构参数的掺铒 Si/Al₂O₃ 多层结构薄膜在光电子器件应用领域有很好的发展前景.

作者感谢刘俊明教授在样品制备中给予的帮助.

- [1] Da N , Yang L Y , Peng M Y , Meng X G , Zhou Q L , Chen D P , Tomoko A , Kohei K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2771 (in Chinese) [达 宁、杨旅云、彭明营、孟宪庚、周秦岭、陈丹平、赤井智子、角野广平 2006 物理学报 **55** 2771]
- [2] Yu C L , Dai S X , Zhou G , Zhang J J , Hu L L , Jiang Z H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3894 (in Chinese) [于春雷、戴世勋、周刚、张军杰、胡丽丽、姜中宏 2005 物理学报 **54** 3894]
- [3] Wang J Z , Xia Y , Shi Y , Shi Z Q , Pu L , Zhang R , Zheng Y D , Tao Z S , Lu F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 191115
- [4] Pavasi L , Lockwood D J 2004 *Silicon Photonics* (Berlin :Springer) p180
- [5] Pavasi L , Lockwood D J 2004 *Silicon Photonics* (Berlin :Springer) p213
- [6] Kenyon A J 2005 *Semicond. Sci. Technol.* **20** R65-84
- [7] Xiao Z S , Xu F , Zhang T H , Cheng G A , Gu L L 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 164 (in Chinese) [肖志松、徐 飞、张通和、程国安、顾岚岚 2001 物理学报 **50** 164]
- [8] Jhe J H , Shin J H , Kim K J , Dae W M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4489
- [9] Adeola G W , Rinnert H , Miska P , Vergnal M 2006 *J. Lumin.* **121** 238
- [10] Toudert J , Núñez-Sánchez S , Jiménez de Castro M , Serna R 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121111
- [11] Fukata N , Morihiro H , Shirakawa R , Murakami K , Mitome M , Bando Y 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 114309-1
- [12] Frazzo G , Boninelli S , Pacifici D , Priolo F , Iacona F , Bongiorno C 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3872
- [13] Chen C Y , Chen W D , Wang Y Q , Song S F , Xu Z J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 736 (in Chinese) [陈长勇、陈维德、王永谦、宋淑芳、许振嘉 2003 物理学报 **52** 736]
- [14] Li C R , Ming C G , Li S F , Ding J H , Wang B C , Zhang L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6604 (in Chinese) [李成仁、明成国、李淑凤、丁建华、王宝成、张 丽 2008 物理学报 **57** 6604]
- [15] de Dood M J A , Knoester J , Tip A , Polman A 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115102
- [16] Bi L , Feng J Y 2006 *J. Lumin.* **121** 95
- [17] Yue L P , He Y Z 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1756 (in Chinese) [岳 兰平、何怡贞 1996 物理学报 **45** 1756]
- [18] Fujii M , Imakita K , Watanabe K , Hayashi S 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 272
- [19] Forster T 1959 *Discuss. Faraday Soc.* **27** 7

Influence of Si crystallization evolution on 1.54 μm luminescence in Er-doped Si/Al₂O₃ multilayer^{*}

Wang Jun-Zhuan¹⁾ Shi Zhuo-Qiong¹⁾ Lou Hao-Nan²⁾ Zhang Xin-Luan¹⁾ Zuo Ze-Wen¹⁾ Pu Lin¹⁾
Ma En³⁾ Zhang Rong¹⁾ Zheng You-Liao¹⁾ Lu Fang²⁾ Shi Yi^{1)†}

1 \AA Key Laboratory of Photonic and Electronic Materials, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2 \AA Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

3 \AA Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

(Received 3 November 2008 ; revised manuscript received 29 November 2008)

Abstract

The crystallization evolution of the nanostructured Si (ns-Si) in the Er-doped Si/Al₂O₃ multilayer fabricated by using pulsed laser deposition technique and its effects on the Er³⁺ luminescence at 1.54 μm are investigated. Raman scattering and transmission electron microscopy measurements are used to characterize the microstructure evolution of the ns-Si during annealing treatment processes. The maximum photoluminescence intensity is obtained in the sample with ultrathin ns-Si sublayers annealed at 600—700 $^{\circ}\text{C}$, where the density, the size of Si nanocrystals, the interaction distance, and the optimized local environment for effectively activating the Er³⁺ are well controlled. From the analysis of the decay process of time-dependent luminescence, two decay channels are considered, the fast and slow decay channels. The bulk-like Si is responsible for the fast process and the Si nanocrystals are responsible for the slow decay process.

Keywords : Er, Si nanocrystal, sensitizer, Al₂O₃

PACC : 7855, 3200, 4270, 3250F

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

[†] Corresponding author. E-mail : yshi@nju.edu.cn