

注入 Ar^+ 的蓝宝石晶体退火前后 光致发光谱的分析*

周丽宏^{1)†} 张崇宏¹⁾ 李炳生^{1)‡} 杨义涛^{1)‡} 宋 银¹⁾

1) 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) 中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2007 年 7 月 24 日收到, 2007 年 9 月 11 日收到修改稿)

对注入 Ar^+ 后不同晶面取向的蓝宝石晶体在不同退火条件下的光致发光谱进行了分析. 分析结果表明: 三种晶面取向的蓝宝石样品经 Ar^+ 注入后, 其光致发光谱中均出现了新的位于 506 nm 处的发光峰. 真空和空气气氛下的退火均对样品在 506 nm 处的发光有增强作用, 不同晶面取向的样品发光增强程度不同, 且发光增强至最大时的退火温度也不同. 空气气氛下的退火使样品发光增强程度更为显著. 由此可以看出, 退火气氛、退火温度和晶面取向均对样品发光峰强度有影响.

关键词: Al_2O_3 , 离子注入, 退火, 光致发光谱

PACC: 7855, 6180J, 6200, 6170A

1. 引 言

蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)晶体是一种重要的宽能隙($E_g = 9.0 \text{ eV}$)光学晶体, 属于较为典型的离子晶体. 该晶体具有硬度高、熔点高、化学稳定性好、耐辐射能力强和在中红外和紫外区域有极高的透过率(透过率可达 80%), 以及在大量射线和高能电子辐照条件下仍保持高透过率等特点, 因而常用于红外军事装置、空间卫星技术、核聚变装置, 并经常作为各种光学元件的窗口材料. 另外, 蓝宝石也是重要的工程陶瓷、催化剂、高 T_c 超导体、微电子材料和聚变反应堆候选材料. 因此, 开展蓝宝石的载能粒子辐照损伤和注入效应的研究具有重要的现实意义.

注入的惰性气体离子可在其基体中形成纳米尺寸的气泡或空腔, 这种由惰性气体离子形成的气泡或空腔可以吸附基体中的金属离子^[1,2], 以此可控制微电子器件局域重金属杂质的浓度, 或为金属纳米颗粒的合成提供成核中心. 而注入惰性气体离子在基体中缺陷的形成及其随退火温度和退火气氛变化规律的研究, 则是进一步认识和拓广基体材料的应

用不可缺少的重要环节^[3,4].

本文分析了 110 keV 的 Ar^+ 注入到晶面取向分别为(0001)($10\bar{1}0$)和($11\bar{2}0$)的蓝宝石晶体后, 在真空和空气中不同温度退火前后的光致发光(PL)谱, 分析了退火温度、退火气氛和晶面取向对 PL 谱的影响, 探讨了辐照损伤随退火气氛和退火温度的变化规律.

2. 实验过程

实验样品为高纯双面抛光的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型单晶片, 厚度均为 0.3 mm, 晶面取向分别为(0001)($10\bar{1}0$)和($11\bar{2}0$). Ar^+ 的注入实验是在中国科学院半导体研究所的 LG-4 型高能离子注入机上进行的, 注入时 Ar^+ 的能量为 110 keV, 此能量的 Ar^+ 在蓝宝石中的射程为 80 nm^[5]. Ar^+ 注入时的束流强度在 80 μA 左右, 每个样品的 Ar^+ 注量均为 $9.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, 在此注量下样品中 Ar^+ 的浓度峰值为 15 at%. Ar^+ 注入时样品托的温度保持在 623 K 左右. 注入 Ar^+ 后的蓝宝石样品分别在真空(真空度优于 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)和空气两种气氛下进行了退火处理, 退火温度分别为

* 中国科学院“西部之光”人才培养计划、国家自然科学基金(批准号:10575124)资助的课题.

† E-mail: zhouliahong2004@yahoo.com.cn

873, 1073, 1273 和 1373 K, 退火时间均为 1 h. 退火前后各样品的 PL 谱是用 RF-5301PC 型光谱仪在室温下测得, 测量时所用激发光的波长为 300 nm, 滤光片的波长为 390 nm, 扫描范围为 300—800 nm.

3. 实验结果及讨论

3.1. 注入 Ar⁺ 后蓝宝石的 PL 谱

图 1 为三种不同晶面取向的蓝宝石样品在 Ar⁺ 注入前后的 PL 谱. 从图 1 可以看出, 未注入或注入 Ar⁺ 前蓝宝石样品的 PL 谱中, 在 450 nm 附近有发光带, 注入后这一发光带基本消失. 从图 1 还可以看出, 注入 Ar⁺ 后三种晶面取向蓝宝石样品的 PL 谱中, 均在 506 nm 处出现了新的发光峰, 其中晶面取向为 (10 $\bar{1}0$) 的注 Ar⁺ 样品 PL 谱中的这个发光峰最强, 而 (11 $\bar{2}0$) 取向注入 Ar⁺ 样品 PL 谱中的这个发光峰最弱.

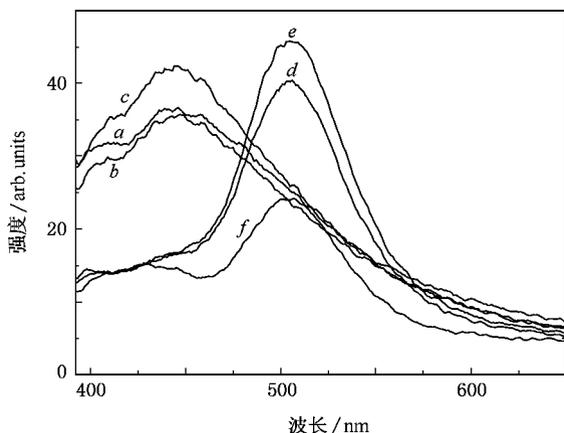


图 1 晶面取向分别为 (0001) (10 $\bar{1}0$) 和 (11 $\bar{2}0$) 蓝宝石样品在注入 Ar⁺ 前后的 PL 谱. 曲线 a、曲线 b 和曲线 c 为注入前样品的 PL 谱, 晶面取向分别为 (0001) (10 $\bar{1}0$) 和 (11 $\bar{2}0$); 曲线 d、曲线 e 和曲线 f 为注入后样品的 PL 谱, 晶面取向分别为 (0001) (10 $\bar{1}0$) 和 (11 $\bar{2}0$)

注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品的 PL 谱中出现在 506 nm 处的发光峰, 是由注入 Ar⁺ 产生的间隙铝离子引起的. 这是因为离子注入会引起可导致晶体光学性质发生改变的色心缺陷, 蓝宝石晶体中的色心缺陷主要有 F 心、F⁺ 心、F₂ 和间隙铝离子, 在 PL 谱中, 这些色心缺陷的发光峰分别位于 415, 330, 517 和 506 nm 处^[6-8]. 从注入 Ar⁺ 后样品出现的荧光峰峰位及荧光峰所对应的激发谱中的激发光波长 300 nm (4.1 eV) 判断, 506 nm 处的发光峰与蓝宝石中间

隙铝离子的发光机制^[7,8]一致. 因此, 这个发光峰是由间隙铝离子引起的.

3.2. 注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品退火后的 PL 谱

图 2、图 3 和图 4 分别是晶面取向为 (0001), (10 $\bar{1}0$) 和 (11 $\bar{2}0$) 注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品, 在真空和空气中退火后的 PL 谱. 从图 2—图 4 可看出: 在两种退火气氛下, 适当温度的退火处理均会使注入 Ar⁺ 的样品 PL 谱中 506 nm 处的发光峰增强. 晶面取向不同的样品发光峰增强的程度不同, 且发光峰增强至最大时的退火温度也不同. 所有注入 Ar⁺ 样品 PL 谱中 506 nm 处的发光峰在 1373 K 退火后基本消失. 与真空退火相比, 空气气氛中的退火使样品发光峰增强程度更为显著.

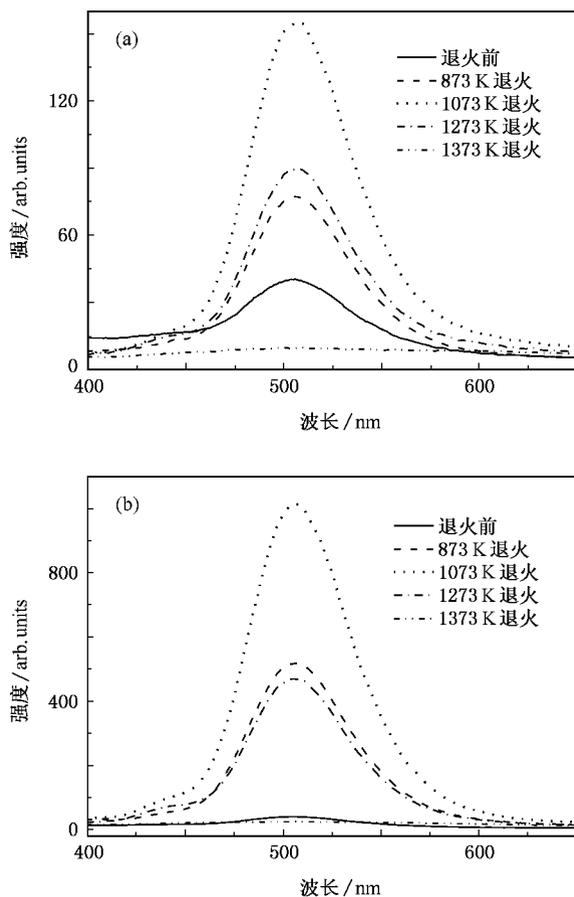


图 2 晶面取向为 (0001) 注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品在真空和空气中退火前后的 PL 谱 (a) 真空中 (b) 空气中

图 5 给出了注入 Ar⁺ 后三种晶面取向的蓝宝石样品分别在真空和空气中退火后, PL 谱中 506 nm 发光峰的强度 I_{ann} 与注入后未经退火处理样品 PL 谱中 506 nm 发光峰的强度 $I_{\text{as-imp}}$ 之比 $I_{\text{ann}}/I_{\text{as-imp}}$ 随退

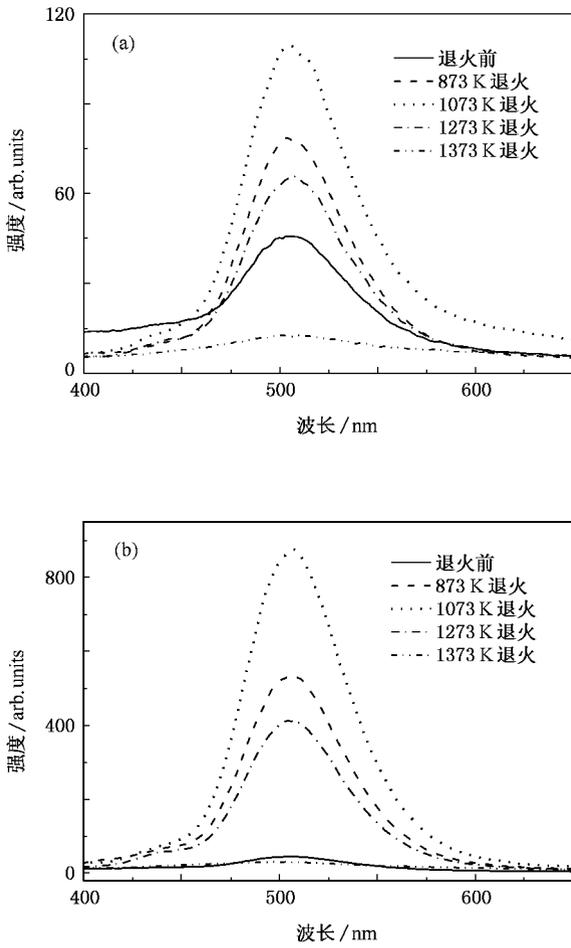


图 3 晶面取向为 $(10\bar{1}0)$ 注入 Ar^+ 的蓝宝石样品在真空和空气中退火前后的 PL 谱 (a)真空中 (b)空气中

减弱.

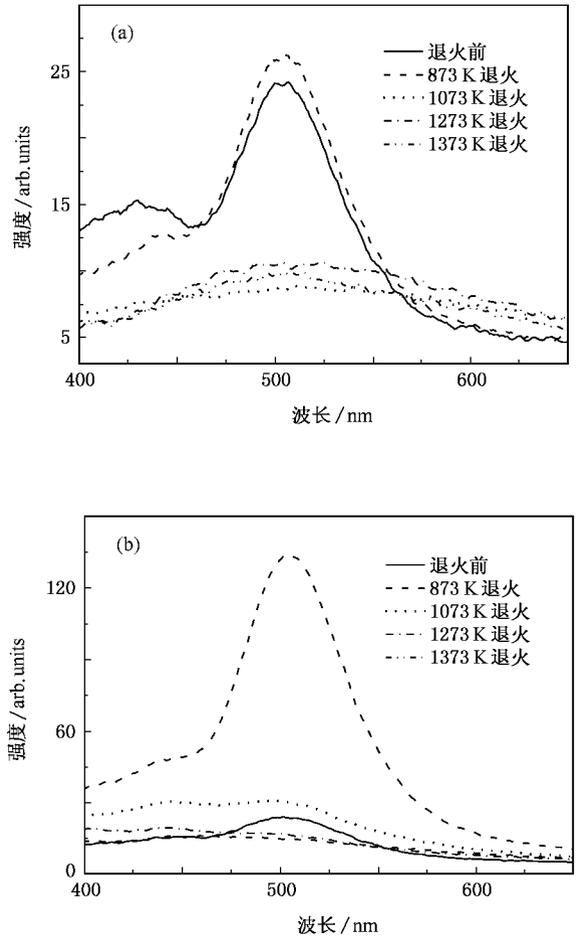


图 4 晶面取向为 $(11\bar{2}0)$ 注入 Ar^+ 的蓝宝石样品在真空和空气中退火前后的 PL 谱 (a)真空中 (b)空气中

火温度的变化.从图 5 可以看出,同种气氛下退火后,晶面取向为 (0001) 和 $(10\bar{1}0)$ 注入 Ar^+ 的样品 PL 谱中的 506 nm 处发光峰增强的程度明显高于取向为 $(11\bar{2}0)$ 注入 Ar^+ 的样品 PL 谱中该峰的增强程度,而且前两种注入 Ar^+ 的样品发光峰强度随退火温度的变化趋势基本相同.在两种气氛下,经 873,1073 和 1273 K 退火后,样品 PL 谱的 506 nm 峰均有增强现象,在空气中经 1073 K 退火后,样品 PL 谱的发光峰变为最强,增强至退火前的 20 倍.晶面取向为 $(11\bar{2}0)$ 注入 Ar^+ 的样品在 873 K 退火后,其发光峰最强,而在温度高于 873 K 退火后未见发光增强现象.从 506 nm 发光峰的发光机制和其强度随退火温度的变化趋势,可以推测出随着退火温度的升高样品中间隙铝离子的浓度增加,发光增强.当退火温度进一步升高时,间隙铝离子的浓度减小,发光随之

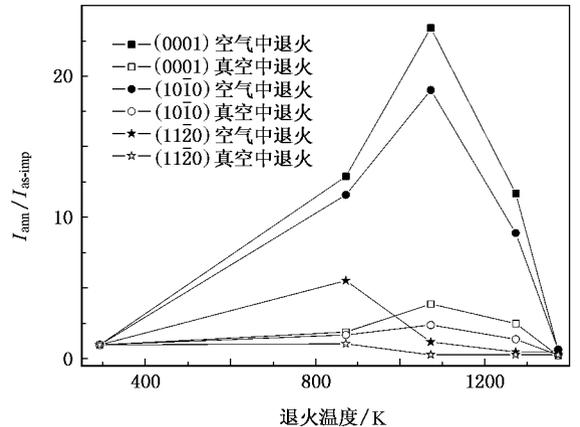


图 5 PL 谱中三种晶面取向注入 Ar^+ 的样品退火后 506 nm 峰强度与注入后未经退火样品 506 nm 峰强度之比 $I_{506}/I_{506-imp}$ 随退火温度的变化关系

3.3. 讨 论

本研究使用的蓝宝石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)的晶体结构为六方晶系,其中 O^{2-} 为六方密堆排列, Al^{3+} 占据 O^{2-} 八面体间隙 2/3 的间隙位置,而 Al^{3+} 未占据的八面体间隙位置位于 $[\bar{1}1\bar{2}0]$ 晶向上^[9]. 蓝宝石中不同晶向的原子排列是不同的,离子注入后,在不同晶向所造成的损伤是有差别的^[10]. 因此,本研究工作中相同注量的 Ar⁺ 对不同晶面取向的蓝宝石样品所造成的损伤程度不同,可能是样品在 506 nm 处发光峰的强度不同的原因.

荷能离子穿过物质时,主要通过两种几乎相互独立的过程损失其能量. 一是入射离子与靶原子电子的非弹性碰撞(电子阻止本领),在这个过程中,荷能离子将部分能量转移给晶格原子的电子,使其激发和电离. 二是入射离子与靶原子核的弹性碰撞(核阻止本领),在这个过程中,荷能离子将其部分能量直接转移给晶格原子,使其产生移位. 所以,能量为 110 keV 的 Ar⁺ 主要是通过蓝宝石晶格原子之间弹性碰撞损失能量,同时在蓝宝石中产生缺陷,而在蓝宝石中 Al 和 O 在晶格中的移位阈能差别很大,Al 的移位阈能为 18 eV^[11],比 O 的移位阈能 72 eV^[11] 小得多,因此 Ar⁺ 注入后使铝原子产生移位的数目较之氧原子移位的数目更多. 在注入和随后的退火过程中 Al 最容易成为间隙离子,且在此后的快速扩散过程中形成间隙原子集团^[11].

蓝宝石中的惰性气体离子在注入和随后的退火过程中会形成纳米气泡或空腔^[3,12,13],气泡的大小和密度会随着退火温度的变化而变化. 一般情况下,惰性气体原子随着退火温度的升高会聚集成气泡,退火温度进一步升高时会有惰性气体原子从气泡中释放^[3,12]. 所以氩原子在注入层聚集成气泡的同时会将气泡附近处于晶格位置的氧离子和铝离子挤到间隙位置,从而使样品中间隙铝离子的浓度增加,发光随之增强. 温度进一步升高时,氩原子开始从气泡中释放,使部分间隙铝离子回到晶格位置,间隙铝离子的浓度下降,发光强度减弱. 从样品在 506 nm 处发光峰强度随退火温度的变化趋势判断,蓝宝石中氩原子聚集成气泡的温度可能在 873 K 左右,晶面取向为(0001)和(10 $\bar{1}0$)注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品中氩原子释放的温度在 1073—1273 K 之间,而晶面取向为(11 $\bar{2}0$)的蓝宝石样品中氩原子释放温度可能在

873—1073 K 之间. 由于未被铝离子占据的八面体间隙位置位于 $[\bar{1}1\bar{2}0]$ 晶向,这可能有利于氩原子的扩散和聚集,使氩原子释放的温度较低,故晶面取向为(11 $\bar{2}0$)的注氩样品发光增大至最强时的退火温度低于另外两种晶面取向的样品.

从注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品在同一温度不同气氛下退火后的光吸收谱可知,真空气氛下退火后样品对光的吸收程度高于空气气氛下退火后样品对光的吸收程度,而且,1273 和 1373 K 真空气氛下退火后样品的吸收谱在 230—255 nm 处出现吸收带,此吸收带是由 F^+ (带一个电子的 O^{2-} 空位)色心引起的^[6,14],而空气中退火样品的吸收光谱中没有明显的吸收带出现. 注入 Ar⁺ 后蓝宝石样品由原来的透明无色变为灰褐色,真空中退火后样品颜色仍为灰褐色,而在空气中退火后样品又变为无色透明. 样品对光吸收程度的不同及其颜色的变化,说明空气中退火后样品中的色心浓度低于真空中退火后样品中的色心浓度. 这是由于空气中存在氧,在退火过程中氧原子会进入样品内与样品中氧空位复合形成 O^{2-} ,使样品中的 F^+ 色心浓度降低. 进入样品中的氧原子需要获得两个电子才能形成 O^{2-} ,而蓝宝石中铝离子空位相当于带负电,故氧原子与氧空位复合形成 O^{2-} 的同时会抑制铝空位与间隙铝离子的复合,从而使空气中退火后样品中的间隙铝离子浓度高于真空中退火后样品中间隙铝离子的浓度. 因此,一定温度范围内空气中退火后样品的发光增强程度要明显高于真空中退火后样品的发光增强程度.

4. 结 论

从上述注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品退火前后 PL 谱的分析可以得出如下结论:三种晶面取向蓝宝石样品经 Ar⁺ 注入后,其 PL 谱中均出现了新的位于 506 nm 处的发光峰,这个发光峰是由注入 Ar⁺ 产生的间隙铝离子引起的. 退火气氛、退火温度和晶面取向均不同程度地影响样品 PL 谱中发光峰的强度,其原因在于退火气氛、退火温度和晶面取向均不同程度地影响了蓝宝石样品中间隙铝离子的浓度. 退火使注入 Ar⁺ 的蓝宝石样品发光效应增强,可能会有利于蓝宝石在蓝绿波段固体激光器和光致发光器件中的应用.

- [1] Wong-Leung J , Nygren E , Williams J S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 416
- [2] Raineri V , Battaglia A , Rimini E 1995 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **96** 249
- [3] van Huis M A , van Veen A , Labohm F , Fedorov A V , Schut H , Kooi B J , De Hosson J T M 2004 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **216** 149
- [4] Fedorov A V , van Huis M A , van Veen A , Schut H 2000 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **166—167** 215
- [5] Ziegler J F , Biersack J P , Littmark U 1984 *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Vol. 1) (New York : Pergamon Press)
- [6] Wang X L , Zou P , Wang C F 2006 *Atom. Ener. Sci. Techn.* **40** 584 (in Chinese) [王新练、邹 萍、王春芬 2006 原子能科学技术 **40** 584]
- [7] Kristianpoller N 1998 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **141** 343
- [8] Spring J M , Valbis J A 1984 *Phys. Stat. Sol. B* **123** 335
- [9] Krefft G B , Eer Nisse E P 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2725
- [10] McHargue C J , Alves E , da Silva M F , Soares J C 1999 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **48** 730
- [11] Zhang T H , Wu Y G 1999 *Ion Beam Materials Modification Science and Application* (Beijing : Science Press) p384 (in Chinese) [张通和、吴瑜光 1999 离子束材料改性科学和应用(北京 : 科学出版社) 第 384 页]
- [12] Sasajima N , Matsui T , Furuno S 1999 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **148** 745
- [13] McHargue C J , Farlow G C , Lewis M B , Williams J M 1987 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **19—20** 809
- [14] Bruce D E 1995 *J. Nucl. Mater.* **219** 202

Photoluminescence of Ar⁺ implanted sapphire before and after annealing^{*}

Zhou Li-Hong¹✉† Zhang Chong-Hong¹⁾ Li Bing-Sheng¹✉† Yang Yi-Tao¹✉† Song Yin¹⁾

¹✉ *Institute of Modern Physics , Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China*)

²✉ *Graduated School of Chinese Academy of Sciences , Beijing 100049 , China*)

(Received 24 July 2007 ; revised manuscript received 11 September 2007)

Abstract

Single crystals of sapphire (Al₂O₃) with (0001) , (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) orientations were implanted at 623 K with 110 keV Ar ions to fluence of 9.5×10^{16} cm⁻² . The ion-implanted Al₂O₃ samples were annealed at 873 , 1073 , 1273 and 1373 K for 60 min in vacuum and in air , respectively . Photoluminescence (PL) spectra of the as-implanted samples showed an emission band at 506 nm , with excitation wavelength at 300 nm . The PL peak intensity of (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) orientation samples were maximum after annealing at 1073 K in both vacuum and in air . The annealing in air at 873 , 1073 and 1273 K lead to much higher PL peak intensity compared to annealing in vacuum . In all the samples the emission band disappeared after annealing at 1373 K both in vacuum and in air . The experimental results indicate that annealing temperature , annealing atmosphere and crystal orientation play important roles for the PL peak intensity at 506 nm of sapphire implanted with Ar ions . The PL peak at 506 nm after Ar-implantation and annealing is related with the population of interstitial Al atoms introduced by the ion bombardment and the formation of argon gas bubbles and the resolution of Ar atoms during annealing .

Keywords : Al₂O₃ , ion-implantation , annealing , photoluminescence

PACC : 7855 , 6180J , 6200 , 6170A

^{*} Project supported by the “ West Light ” Talents Cultivation Program of Chinese Academy of Sciences and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10575124).

† E-mail : zhouliahong2004@yahoo.com.cn