

电化学引起 Si:Er³⁺ 材料 1.54μm 发光增强

周咏东¹⁾ 金亿鑫²⁾ 李仪²⁾ 蒋红²⁾ 李菊生²⁾

(¹⁾中国科学院上海技术物理研究所,上海,200083;(²⁾中国科学院长春物理研究所,吉林,长春,130021)

摘要 利用 77K 红外光致发光实验研究了电化学过程对离子注入 Si:Er³⁺ 样品的光致发光影响. 实验表明:电化学过程除在 Si:Er³⁺ 样品硅基质晶体中引入大量的深能级局域态外,还使 Si:Er³⁺ 样品中 Er³⁺ 的 1.54 μm 光致发光效率明显提高,且 Er³⁺ 发光峰增宽,次峰更丰富.

关键词 离子注入,Er³⁺ 发光,阳极氧化,低温光致发光,深能级.

对稀土离子在一些固体中的发光特性研究虽已形成了较完整的理论体系,并已应用在一些领域^[1],但已有的研究尚有很大局限性,特别是对用 III-V 族半导体材料和硅材料作为基质的稀土发光材料的制备及其发光特性研究,还处在实验阶段. 人们一直希望通过掺入稀土离子改善这些材料、特别是硅的发光特性. Er³⁺ 的 ⁴I_{13/2} 至 ⁴I_{15/2} 能级辐射跃迁发光波长为 1.54μm,恰好对应于石英光纤低损耗区,受到人们的重视^[2]. 但各种掺 Er³⁺ 半导体材料在这一波长的发光效率仍然很低,人们一直致力于提高该波长的发光效率,使之达到应用的要求,但进展尚不显著. 我们在研究多孔硅高效可见光发射机制的同时,研究了离子注入对多孔硅可见光发射的影响^[3],并在此基础上制备了掺 Er³⁺ 多孔硅(PS:Er³⁺)1.54μm 发光材料^[4]. 本文在离子注入硅单晶掺 Er³⁺(Si:Er³⁺)过程中,引入制备发光多孔硅的电化学过程,制备了 1.54μm 发光材料(a·Si:Er³⁺),并对这种材料进行了低温光致发光研究,实验表明,阳极氧化在 a·Si:Er³⁺ 样品的基质晶体 Si 中引入了大量的深能级局域态. 值得提出的是:阳极氧化过程使 a·Si:Er³⁺ 样品中 Er³⁺ 的 1.54μm 发光效率有数量级的提高,本文还对产生这一发光增强现象的原因进行了讨论.

用于离子注入制备 Si:Er³⁺ 样品的硅片是 n 型单面抛光,电阻率为 2.4~3.6Ω·cm,晶向为(100). Er³⁺ 注入是用电子工业部 48 所制造的 LC-3 型高能离子注入机进行的,所有样品中 Er³⁺ 的注入能量均为 350keV,注入剂量为 1×10¹²~1×10¹⁵ion/cm². 注入 Er³⁺ 后的不同注入剂量的 Si:Er³⁺ 样品均在同样的电化学条件下进行阳极氧化,其过程与制备发光多孔硅的电化学过程相同,使用的电解液是用含量不少于 40% 的氢氟酸与无水乙醇按体积比 1:1 配制而成. 为使阳极氧化电流密度均匀,在样品背面先蒸 Al,后接引线,再封蜡, Si:Er³⁺ 样品的被腐蚀面在电化学过程中用 250W 红外灯照射激发,腐蚀后,将样品 a·Si:Er³⁺ 在无水乙醇中清洗,然后在空气中用冷风吹干. 所有 a·Si:Er³⁺ 样品在进行光致发光实验前,均在 N₂ 保护下高温退火,以激活稀土中心 Er³⁺. 样品退火时间为 10min,退火温度

为 950 C.

光致发光实验用激发光源为 25mW He-Ne 激光器产生的 632.8nm 激光,经斩波器和光学系统后照射到待测样品表面(样品浸没在液氮中).样品产生的荧光用聚光透镜收集后经滤光片进入 MД P-2 型光栅光谱仪,分光后的信号光用 EO-817L 型 Ge 探测器转变成电信号,经 5101 型锁相放大器放大后输入 7040A 型 X-Y 记录仪.

图 1 中曲线(a)为 a · Si : Er³⁺样品的 77K 光致发光光谱,样品的 Er³⁺注入剂量为 1×10^{13} ion/cm².从图可知,该样品的光致发光光谱是由两宽峰组成的,长波方向的发光宽峰位于 1.54 μ m 附近,半高宽约为 0.248 μ m(0.134eV).其主峰出现在 1.538 μ m(0.806eV)处,在主峰的短波方向出现 1.516 μ m(0.818eV)的次峰,在主峰的长波方向出现了 1.555(0.797)、1.586(0.782)、1.670 μ m(0.743eV)的次峰.这一发光宽峰应该来自 a · Si : Er³⁺样品中的 Er³⁺中心发光;曲线(a)短波方向在 1.3 μ m 附近出现一更宽的发光谱带,这一发光谱带应该来自样品在电化学过程中引入的杂质、缺陷深能级^[4,5].

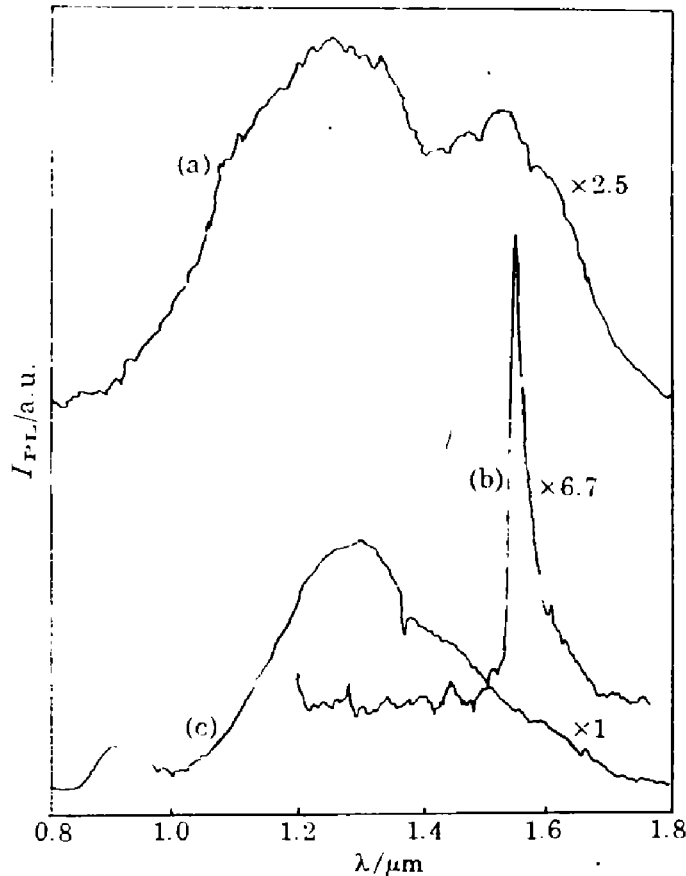


图 1 a · Si : Er³⁺样品(a)、a · Si : Er³⁺样品(b)和多孔硅(c)的 77K 光致发光光谱

Fig. 1 the 77K PL spectra of the a · Si : Er³⁺ sample

(a), Si : Er³⁺ sample (b) and the porous silicon (c)

图 1 中曲线(b)为与(a)相同注入剂量和退火工艺条件但未经阳极氧化制备的 Si : Er³⁺样品的 77K 光致发光光谱.从图可知样品中 Er³⁺的发光峰位于 1.546 μ m(0.802eV),半高宽为 0.03 μ m(0.015eV).在这一发光峰主峰的长波方向也有很弱的伴峰出现在 1.606 μ m(0.772eV)处.比较曲线(a)与曲线(b)的长波谱带可知:a · Si : Er³⁺样品中 Er³⁺ 1.54 μ m 附

近发光峰比 Si : Er³⁺样品中 Er³⁺1.54μm 附近发光峰发光强度有所增强(增强 1.7 倍左右),发光峰半高宽更宽(增宽 8 倍多),伴线也更丰富.

图 1 中曲线(c)为用与 a · Si : Er³⁺样品制备相同的电化学条件制备的多孔硅的 77K 红外光致发光光谱,比较曲线(c)与曲线(a)短波谱带,可知 a · Si : Er³⁺样品中阳极氧化引入的杂质和缺陷深能级跃迁发光更弱,这可能是因为 a · Si : Er³⁺样品经过了退火工艺所致(多孔硅没有退火).实验中制备的另外 3 个注入剂量分别是 1×10¹²、1×10¹⁴和 1×10¹⁵ion/cm²的 a · Si : Er³⁺样品,它们的低温光致发光有相似的实验结果,与相同注入剂量和退火工艺制备的 Si : Er³⁺样品相比,Er³⁺在 1.54μm 附近的发光强度分别提高 1.4、16 和 13 倍左右,半高宽分别增宽了 7、9 和 8 倍多.3 个样品在 1.3μm 附近也出现了阳极氧化引入的硅晶体中深能级跃迁发光宽峰.

上述实验结果表明:在利用离子注入制备掺 Er³⁺的 Si 发光材料过程中,引入阳极氧化过程可以使材料中 Er³⁺的 1.54μm 发光强度得到有效的提高(提高了 1.4~16 倍),阳极氧化同时还引起了 Er³⁺发光峰增宽,次峰更丰富,表明 a · Si : Er³⁺材料中 Er³⁺中心在基质中的占位情况更复杂,晶体场情况和配位情况也比未经阳极氧化的 Si : Er³⁺材料更复杂.如果我们考虑 Er³⁺发光峰的积分强度,所有 a · Si : Er³⁺材料中 Er³⁺的 1.54μm 附近发光强度均有数量级的提高.

我们认为,Er³⁺在 a · Si : Er³⁺中发光增强的原因,可能是由于电化学过程在 a · Si : Er³⁺材料中引入了大量的缺陷和杂质所致,这些缺陷和杂质与材料中的稀土中心 Er³⁺产生了某些相互作用.由于这些相互作用的存在,有利于材料基质晶体的能量更有效地传递到稀土中心,使得 a · Si : Er³⁺材料中的 Er³⁺发光强度得到增强.

本文提出了一种有效提高硅材料中稀土中心(Er³⁺)发光效率的新方法,进一步的研究工作正在进行中.

致谢 感谢长春物理所刘学彦在样品低温光致发光实验中的帮助.

参考文献

- 1 Hufner S. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, New York: Academic, 1978.
- 2 Ennen H, Schneider J, Pomrenke G, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**(10), 943~945
- 3 周咏东, 金亿鑫, 宁永强, 等. *光子学报*, 待发表
- 4 Zhou Yongdong, Jin Yixin, Ning Yongqiang, et al. *MRS' 95 Spring Meeting, San Francisco, California, U. S.*, **B17**:16
- 5 周咏东, 金亿鑫, 宁永强. *红外与毫米波学报*, 1995, **14**(1): 77~78

THE ANODIZATION INDUCED 1.54 μm LUMINESCENT INTENSIFICATION OF THE Si : Er³⁺ MATERIAL

Zhou Yongdong¹⁾ Jin Yixin²⁾ Li Yi²⁾ Jiang Hong²⁾ Li Juesheng²⁾

(* Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China;

²⁾ Changchun Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130021, China)

Abstract The influence of electrochemical anodization on the Er³⁺ luminescence from Si : Er³⁺ samples fabricated by the ion implantation technique was studied by using the infrared photoluminescence experiment at 77K. The experiment suggested that there is a great number of localized deep levels formed in the silicon crystal of the Si:Er³⁺ samples in the anodization process. It is significant that the 1.54 μm emission of the Er³⁺ from the Si : Er³⁺ samples is intensified efficiently by the addition of anodization into the sample-fabricating process. The Er³⁺-emitting peak of 1.54 μm of the samples is also widened and there are rich companion peaks of the Er³⁺ luminescence appearing in the PL spectra of the anodized samples.

Key words ion-implantation, Er³⁺ emission, anodization, low-temperature photoluminescence, deep levels.