

doi: 10.3788/gzxb20174608.0816001

Er³⁺、Pr³⁺ 共掺杂 AlN 薄膜的发光特性和 能量传递机理

陈飞飞¹, 王晓丹¹, 阳明明², 毛红敏¹

(1 苏州科技大学 数理学院 江苏省微纳热流技术与能源应用重点实验室, 江苏 苏州 215009)

(2 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 江苏 苏州 215123)

摘要:采用离子注入的方法在氮化铝(AlN)薄膜中实现 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 的共掺杂,以阴极荧光光谱仪为主要表征手段,对其发光特性进行研究.对于 Er³⁺ 单掺杂的 AlN 薄膜,在 410 nm 和 480 nm 可以观察到 Er³⁺ 较强的发光峰,在 537 nm、560 nm、771 nm 和 819 nm 可观察到 Er³⁺ 的较弱的发光峰;对于 Pr³⁺ 单掺杂的 AlN 薄膜,Pr³⁺ 的最强发光峰位于 528nm,在 657 nm 和 675 nm 可以观察到 Pr³⁺ 的较弱的发光峰;而对于 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 共掺杂的 AlN 薄膜,在 494nm 观察到与 Pr³⁺ 相关的新跃迁峰.根据实验现象,对 AlN 薄膜中 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 之间的能量传递机制进行了深入分析,结果表明 Er³⁺ 的 ⁴F_{7/2} → ⁴I_{15/2} 能级跃迁与 Pr³⁺ 的 ³P₀ → ³H₄ 能级跃迁之间发生了共振能量传递,从而使 Pr³⁺ 产生了 494nm 新的发光峰.

关键词:光电子学;氮化铝;阴极荧光;铈;钷;发光;能量传递

中图分类号:TN29

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)08-0816001-5

Luminescence Properties and Energy Transfer Mechanism in Er³⁺ and Pr³⁺ Co-implanted AlN Films

CHEN Fei-fei¹, WANG Xiao-dan¹, YANG Ming-ming², MAO hong-min¹

(1 Jiangsu Key Laboratory of Micro and Nano Heat Fluid Flow Technology and Energy Application, School of Mathematics and Physics, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou, Jiangsu 215009, China)

(2 Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: Er³⁺ and Pr³⁺ co-doped AlN thin films were prepared by ion implantation, luminescence properties were characterized via cathodoluminescence spectrometer. For Er³⁺ doped AlN thin films, 410 and 480 nm peaks with higher intensity were observed, and there were other weaker peaks observed at 537, 560, 771, and 819 nm. For Pr³⁺ doped AlN thin films, 528 nm peak with higher intensity was observed, and there were other weaker peaks observed at 657 and 675 nm. However, for Er³⁺ and Pr³⁺ co-doped AlN thin films, a new luminescence peak at 494 nm was observed and was attributed to Pr³⁺. According to the experimental results, the energy transfer mechanism between Er³⁺ and Pr³⁺ in AlN thin films were investigated, the results show that resonant energy transfer exists between ⁴F_{7/2} → ⁴I_{15/2} of Er³⁺ and ³P₀ → ³H₄ of Pr³⁺, which results in the new 494 nm luminescence peak of Pr³⁺.

Key words: Optoelectronics; Aluminum nitride; Cathodoluminescence; Europium; Polonium; Luminescence; Energy transfer

OCIS Codes: 160.4760, 160.5690, 160.6000

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61306004,51002179, 51272270),江苏省自然科学基金(No. BK20130263),中国科学院功能开发项目(No. yg2012093),江苏高校优势学科建设工程项目,苏州科技学院氧化物薄膜材料与光学信息协同创新中心项目,苏州市低维光电材料与器件重点实验室项目(No. SZS201611)、苏州科技大学科研基金项目(No. XKZ201609)资助

第一作者:陈飞飞(1993-)女,硕士研究生,主要研究方向为稀土掺杂半导体材料的性能表征. Email: 1095986190@qq.com

导师:王晓丹(1980-)女,副教授,博士,主要研究方向为光功能材料的制备及性能表征. Email: xdwang0416@163.com

收稿日期:2017-02-27; **录用日期:**2017-05-27

0 引言

氮化铝(AlN)属于原子晶体,材料中的化学键很强,因此具有很高的环境稳定性和抗辐照性能,同时,它也是一种直接带隙半导体,禁带宽度达 6.2 eV,被称为第四代半导体,在光电子领域有着重要的应用前景.由于其大的禁带宽度,氮化铝对从红外到紫外波段的光都是透明的^[1-4],这使得氮化铝成为一种适合掺入稀土元素的优良基质材料.

在 III-V 族半导体中掺入稀土元素已经取得了很好的进展,主要集中在氮化镓材料领域^[5-7].而在氮化铝中掺入稀土元素的研究工作还处于起步阶段.实际上氮化铝具有和氮化镓相类似的晶体结构,其空间群均为 $P6_3mc$,稀土离子掺入后占据的是 Al 的晶格位置,其点对称性为 $C_{3v}^{[1]}$.对于稀土离子,负责发光的 4f 内壳层跃迁从 Laporte 选择定则来讲是禁戒跃迁,但是由于受到稀土离子周围的晶体场环境的影响,相反的奇偶态产生了混合,选择定则被弛豫,因此稀土离子掺入氮化铝材料后可以获得有效光发射,在全色显示和白光发射等领域具有重要的应用前景^[8-9].

研究者对 Er 掺杂 AlN 材料的研究已经开展了一些工作^[1,10-11].T. Kallel 等采用分子束外延(Molecular Beam Epitaxy, MBE)的方法制备了 Er 掺杂的 AlN 薄膜,采用阴极荧光研究其光谱性质发现主要的发射峰位于蓝光波段,采用晶体场理论计算了 Er 离子的能级,实验结果和理论计算非常吻合,进一步证明了 Er 离子在 AlN 中取代的是 Al 的晶格位置^[1].对于 Pr 掺杂的 AlN 材料,也已经开展了一些研究工作^[12-13],H. J. Lozykowski 等采用 MBE 的方法生长了 AlN 薄膜,然后用离子注入的方法掺入了 Pr,研究了其发光性质,发现其主要的发射峰位于绿光波段^[12].

基于上述研究工作,如果在 AlN 薄膜中共掺入 Er 离子和 Pr 离子,那么将有可能同时实现蓝光和绿光的发射,通过控制 Er 离子和 Pr 离子的含量比例,就有可能实现对发光波长的调控,从而为全色显示和白光发射提供可能.但到目前为止,还没有关于在 AlN 薄膜中共掺入 Er 离子和 Pr 离子的相关报道.本文采用离子注入的方法在 AlN 薄膜中共掺入了不同含量比例的 Er 离子和 Pr 离子,采用阴极荧光表征了其发光性质,获得了蓝光和绿光共存的发射光谱,并对其中可能存在的能量传递机制进行了分析.

1 实验过程

采用氢化物气相外延(Hydride Vapor Phase Epitaxy, HVPE)在蓝宝石(0001)面上生长厚度约为 $2\ \mu\text{m}$ 的氮化铝薄膜,之后在薄膜中通过离子注入方法掺入稀土离子,注入能量为 200 keV,注入方向偏离表面法线方向 10° .在单掺 Er^{3+} 元素样品中,注入剂量为 $1 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$ 和 $5 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$;单掺 Pr^{3+} 元素样品中,注入剂量为 $1 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$ 、 $5 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$ 和 $1 \times 10^{15}\ \text{at}/\text{cm}^2$.制备 Er^{3+} 和 Pr^{3+} 共掺杂 AlN 样品时,先选择 Er^{3+} 注入剂量为 $1 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$ 的 AlN: Er^{3+} 薄膜样品,然后对其分别注入不同剂量的 Pr^{3+} 元素,注入剂量为 $1 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$ 、 $5 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$ 和 $1 \times 10^{15}\ \text{at}/\text{cm}^2$,得到 $\text{Pr}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 不同剂量比的双掺杂 AlN 样品.对所有离子注入样品在氮气气氛中退火 1 h,温度分别为 1050°C 和 1100°C .采用安装在 Quanta400FEG 场发射扫描电镜上的 MonoCL3 + 阴极荧光光谱仪测试其发光特性,得到阴极荧光光谱(Cathodoluminescence Spectrometer, CL)图.

2 结果与讨论

图 1(a)为注入剂量为 $5 \times 10^{14}\ \text{at}/\text{cm}^2$ 的 AlN: Er^{3+} 在 1050°C 退火之后的室温 CL 谱.峰值位于 387 nm 的宽峰位是与氧杂质相关的杂质峰位^[14].同时,在 410 nm 和 480 nm 出现了 Er^{3+} 的发光峰,分别对应 $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 和 $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ 两个跃迁,在 500~900 nm 的波长范围内,还有一些较弱的 Er 发光峰位出现在 537 nm、560 nm、771 nm 和 819 nm 处,分别对应于 $^4\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (537 nm)、 $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (560 nm)、 $^2\text{P}_{3/2} \rightarrow ^4\text{S}_{3/2}$ (771 nm)以及 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (819 nm)的能级跃迁,如图 1(b).

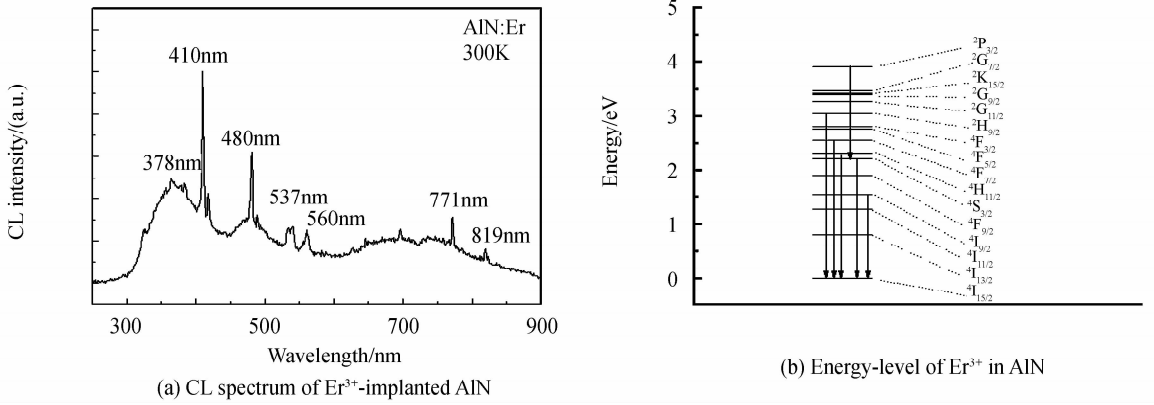


图 1 注入剂量为 5×10^{14} at/cm² 的 Er³⁺ 掺杂氮化铝在 1 050℃ 退火之后的室温 CL 谱和 Er³⁺ 的 4f 能级跃迁图
Fig. 1 CL spectrum and energy-level of Er³⁺-implanted AlN with a fluence of 5×10^{14} at/cm² after annealing at 1050℃

Pr³⁺ 注入剂量为 5×10^{14} at/cm² 的 AlN : Pr³⁺ 薄膜在 1 050℃ 退火之后的室温 CL 谱如图 2(a)。从图中可以看出,主要发光峰位于 528 nm、657 nm 以及 675 nm,分别对应于 ³P₁→³H₅、³P₀→³F₂ 和 ³P₀→³F₃ 相应的能级跃迁。Pr³⁺ 的能级跃迁如图 2(b)。图 2(a)插图显示 528 nm 发光峰强度随 Pr³⁺ 注入剂量的变化,结果表明注入剂量为 5×10^{14} at/cm² 时其跃迁峰强度最高。这是由于 Pr³⁺ 离子与缺陷之间的非辐射复合的效率取决于 Pr³⁺ 离子与缺陷之间的距离^[15]。较低的注入剂量下,缺陷浓度也较低,Pr³⁺ 离子与缺陷之间的平均距离相对较大,使得非辐射复合效率相对较低;而在高剂量下,较高浓度的缺陷浓度使得非辐射复合效率增强,部分稀土元素不再具有光学活性,CL 强度出现下降。

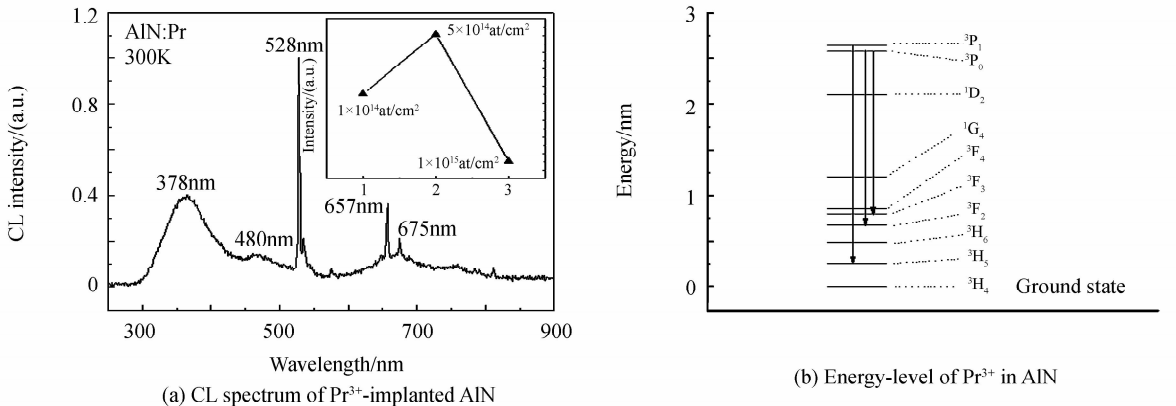


图 2 注入剂量为 5×10^{14} at/cm² 的 Pr³⁺ 掺杂氮化铝在 1 050℃ 退火之后的室温 CL 谱和 Pr³⁺ 的 4f 能级跃迁能级图,插图为 528 nm 发光峰强度随 Pr³⁺ 注入剂量的变化

Fig. 2 CL spectrum and energy-level of Pr³⁺-implanted AlN with a fluence of 5×10^{14} at/cm² after annealing at 1 050℃, inset is the influence of Pr³⁺ dose to the luminescence intensity of 528 nm peak

在 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 共掺杂 AlN 薄膜的研究中,图 3(a) 显示了不同剂量比的 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 共掺杂 AlN 薄膜在 1100℃ 退火之后的室温 CL 谱。从图中可以看出,在 494 nm 处出现了一个新的 Pr³⁺ 离子跃迁峰,该峰位对应于 ³P₀→³H₄ 的能级跃迁^[16]。

在 Pr 单掺杂的样品中不存在 494 nm 的跃迁峰位,而在 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 共掺杂的样品中却能够检测到,这表明在 Er³⁺、Pr³⁺ 之间很可能存在能量传递,其能量传递示意图如图 3(b)。480 nm 的发光峰对应于 Er³⁺ 的 ⁴F_{7/2}→⁴I_{15/2} 跃迁,而 494 nm 的发光峰对应于 Pr³⁺ 的 ³P₀→³H₄ 跃迁,相近的能量使得两种跃迁之间很容易产生能量共振现象,位于 ⁴F_{7/2} 激发态上的 Er³⁺ 离子无辐射弛豫到基态,将能量传递给处于 ³H₄ 基态的 Pr³⁺,使其跃迁到 ³P₀ 激发态,Pr³⁺ 由激发态跃迁回基态时发射出波长为 494 nm 的光。能量传递的效率取决于稀土元素之间的平均距离^[12],在该体系中影响稀土元素之间距离的主要因素是注入剂量。

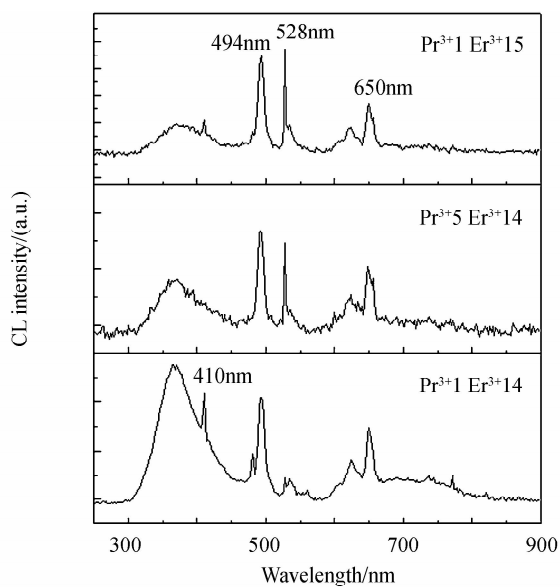
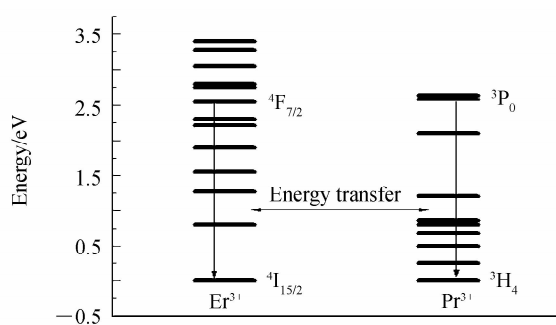
(a) CL spectra of Er³⁺ and Pr³⁺ co-implanted AlN(b) Energy transfer model between Er³⁺ and Pr³⁺

图3 对于共掺 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 的样品, Er³⁺ 的注入剂量保持 1×10^{14} at/cm² 不变时, 不同 Pr³⁺ 注入剂量的样品在 1100 °C 退火之后的室温 CL 谱以及 Er³⁺、Pr³⁺ 之间的共振能量传递机制模型

Fig. 3 CL spectra and energy transfer model of Er³⁺ and Pr³⁺ co-implanted AlN thin films after annealing at 1100 °C with the different Pr³⁺/Er³⁺ dose ratio when Er is kept as 1×10^{14} at/cm²

当 Er³⁺、Pr³⁺ 的注入剂量均为 1×10^{14} at/cm² 时, 离子浓度较小, Er³⁺、Pr³⁺ 之间较大的平均距离使得两者之间的能量传递作用相对较弱, 此时仍旧可以观察到 Er³⁺ 的 480 nm 的发光峰. 随着 Pr³⁺ 元素剂量的增加, Er³⁺、Pr³⁺ 之间的平均距离开始逐渐减小, 两者相互作用开始增强^[17]. 当 Pr³⁺ 元素的剂量增加到 5×10^{14} at/cm² 及以上时, 已经观察不到 Er³⁺ 的 480 nm 的发光峰, 同时 Pr³⁺ 元素的 528 nm 发光峰进一步增强. 通过图 3 (b) 所示模型很好地解释了 AlN 薄膜中 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 之间的能量传递机制.

3 结论

本文采用离子注入的方式, 在单晶氮化铝薄膜中注入了稀土元素 Er³⁺ 和 Pr³⁺. 对 Er³⁺ 元素单注入、Pr³⁺ 元素单注入以及 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 共掺杂三种薄膜样品进行了详细研究. 阴极荧光谱的结果表明, Er³⁺ 掺杂氮化铝的主要发光峰位于 410 nm 和 480 nm, Pr³⁺ 掺杂氮化铝的主要发光峰位于 528 nm. Er³⁺ 和 Pr³⁺ 共掺杂的光谱显示, Er³⁺ 的引入使 Pr³⁺ 产生了 494 nm 新的发光峰, 这是由于 Er³⁺ 的 $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ 能级跃迁与 Pr³⁺ 的 $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ 能级跃迁之间发生共振能量传递的结果. 此研究可为 Er³⁺ 和 Pr³⁺ 共掺杂氮化铝薄膜在光显示领域的应用提供参考.

参考文献

- [1] KALLEL T, KOUBAA T, DAMMAK M, *et al.* Optical characterization and crystal field calculation of Er³⁺ in AlN epilayers[J]. *Journal of Luminescence*, 2013, **134**:893-899.
- [2] YAN Guo-jun, CHEN Guang-de, QIU Fu-sheng, *et al.* The optical properties of AlN film[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(2):221-223.
颜国君, 陈光德, 邱复生, 等. 氮化铝薄膜的光学性能[J]. 光子学报, 2006, **35**(2):221-223.
- [3] LÜ Hui-min, CHEN Guang-de, YE Hong-gang, *et al.* Synthesis and violet luminescence mechanism of hexagonal monocrystal aluminum nitride films[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(9): 1687-1690.
吕惠民, 陈光德, 耶红刚, 等. 六方单晶氮化铝薄膜的合成与紫外发光机理[J]. 光子学报, 2007, **36**(9): 1687-1690.
- [4] SHEN Long-hai, ZHANG Xuan-shuo. Photoluminescence and synthesis of AlN microrods[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(8):927-931.
沈龙海, 张轩硕. AlN 微晶棒的制备及光致发光性能研究[J]. 发光学报, 2016, **37**(8):927-931.
- [5] MO Ya-juan, WANG Xiao-dan, ZENG Xiong-hui, *et al.* Study on the mechanism of cathode fluorescence of Er ions implanted GaN thin films[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2015, **44**(6): 1569-1574.
莫亚娟, 王晓丹, 曾雄辉, 等. Er 离子注入 GaN 薄膜的阴极荧光机制研究[J]. 人工晶体学报, 2015, **44**(6): 1569-1574.
- [6] NISHIKAWA A, KAWASAKI T, FURUKAWA N. Room-temperature red emission from a p-type/europium-doped/n-

- type gallium nitride light-emitting diode under current injection[J]. *Applied Physics Express*, 2009, **2**: 071004.
- [7] MO Ya-juan, WANG Xiao-dan, YANG Ming-ming, *et al.* Temperature-dependent cathodoluminescence investigation of Er-implanted GaN thin films[J]. *Physica Status Solidi (b): Solid State Physics*, 2016, **253**(3): 515-520.
- [8] NEPAL N, ZAVADA J M, LEE D S, *et al.* Dynamics of ultraviolet emissions in Tm-doped AlN using above band Gap excitation[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, **93**: 061110.
- [9] LIU Jin-jin, XU Ming-xiang. Photoluminescence of SiO₂ thin films doped by Tb³⁺ [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(12):1464-1470.
刘金金, 徐明祥. 氧化硅薄膜中掺杂 Tb³⁺ 离子的发光敏化[J]. *发光学报*, 2016, **37**(12):1464-1470.
- [10] RINNERT H, HUSSAIN S S, BRIEN V, *et al.* Photoluminescence properties of Er-doped AlN films prepared by magnetron sputtering[J]. *Journal of Luminescence*, 2012, **132**: 2367-2370.
- [11] MAQBOOL M, AHMAD I, ALI G, *et al.* Energy level splitting and luminescence enhancement in AlN:Er by an external magnetic field[J]. *Optical Materials*, 2015, **46**:601-604.
- [12] LOZYKOWSKI H J, JADWISIENCZAK W M, BENSAOULA A, *et al.* Luminescence and excitation mechanism of Pr, Eu, Tb and Tm ions implanted into AlN[J]. *Microelectronics Journal*, 2005, **36**(3-6):453-455.
- [13] FIALHO M, MAGALHAES S, ALVES L C, *et al.* AlN content influence on the properties of Al_xGa_{1-x}N doped with Pr ions[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2012, **273**: 149-152.
- [14] MAQBOOL M, CORN T R. Optical spectroscopy and energy transfer in amorphous AlN-doped erbium and ytterbium ions for applications in laser cavities[J]. *Optical Letters*, 2010, **35**(18):3177-3119.
- [15] WANG Xiao-dan, MO Ya-juan, YANG Ming-ming, *et al.* Cathodoluminescence properties of Pr, Tm co-implanted GaN thin films[J]. *Optical Materials Express*, 2016, **6**(5): 1692-1700.
- [16] MAQBOOL M, AHMAD I, RICHARDSON I, *et al.* Direct ultraviolet excitation of an amorphous AlN: praseodymium phosphor by codoped Gd³⁺ cathodoluminescence[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, **91**(19): 193511.
- [17] STECKL A J, HEIKENFELD J C, LEE D S. Rare-earth-doped GaN: Growth, proerties, and fabrication of electroluminescence devices[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2002, **8**(4): 749-766.

Foundation item: The National Natural Science Fund of China (Nos. 61306004, 51002179, 51272270), the Natural Science Fund of Jiangsu Province (No. BK20130263), the Functional Development Program of the Chinese Academy of Sciences (No. yg2012093), the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions, the Program of Suzhou University of Science and Technology Cooperative Innovation Center for Functional Oxide Films and Optical Information, the Program of Suzhou Key Laboratory for Low Dimensional Optoelectronic Materials and Devices (No. SZS201611), the Natural Science Fund of Suzhou University of Science and Technology (No. XKZ201609)