

# 离子注入掺铒硅发光中心的光致发光研究

雷红兵 杨沁清 王启明

(集成光电子国家重点实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

周必忠 肖方方

(厦门大学物理系 厦门 361005)

吴名枋

(北京大学技术物理系 北京 100871)

**摘要** 本文详细地分析了离子注入掺铒硅的光致发光谱, 有 5 个发光峰分别位于  $1.536\mu\text{m}$ 、 $1.554\mu\text{m}$ 、 $1.570\mu\text{m}$ 、 $1.598\mu\text{m}$  和  $1.640\mu\text{m}$ , 其中  $1.536\mu\text{m}$  发光峰最强。结合背散射谱, 认为其有效的发光中心为处于  $T_d$  对称中心的填隙铒  $\text{Er}^{3+}$  离子。在 Er 与 O、N、C 共掺样品应分别存在 Er-O、Er-N 和 Er-C 发光中心, 其对应的 PL 发光峰分别为  $1.570\mu\text{m}$ 、 $1.536\mu\text{m}$  和  $1.608\mu\text{m}$ 。

**PACC:** 7855, 6170T, 7170

## 1 引言

近几年, 越来越多的产业部门在寻找价格低廉的硅基的光电集成器件(OEICs), 在芯片间的光互连, 并行处理等系统应用上, 硅基光电集成技术都具有重要的意义和应用前景<sup>[1]</sup>。这些可用于应用的器件有硅基光源和光探测器, 两类器件都要求一种特定波长(如  $1.54\mu\text{m}$ )的光源, 其波长恰好落在石英光纤的最低损耗区。

1983 年, Ennen 等提出了稀土离子在半导体材料 LED 和 LD 上的潜在应用<sup>[2]</sup>。特别是  $\text{Er}^{3+}$  发出的  $1.54\mu\text{m}$  光, 最具诱人前景。  $\text{Er}^{3+}$  自旋-轨道耦合分裂能级  $^4\text{I}_{3/2}$ - $^4\text{I}_{5/2}$  之间的光跃迁, 其波长受基质材料影响不大, 并且由于发光是由于 4f 层电子内部之间的跃迁, 温度对发光波长的影响不大, 因此人们自然希望硅掺铒能够做到室温发光, 达到应用的程度。因为单掺 Er 离子在 Si 中发光较弱, 人们则采用共掺方法, 使 Er 离子与 O、N、C 等离子同时掺入衬底中, 大大提高了发光强度<sup>[2]</sup>。本文从 PL 谱出发研究分析了 O、N、C 等元素对 Er 发光中心的影响。

## 2 样品的制备与测试

所用的硅晶体表面取向(100),经精细抛光后成镜面状态,室温下进行离子注入,注入条件:能量 300keV,注入剂量  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . 样品注入 Er 后进行两次退火处理,先在 650 °C 下退火两小时,再在 900 °C 下退火两分钟

为了比较不同基质下,铒离子的发光情况,我们在直拉单晶硅上进行了 Er、O、N、CO<sub>2</sub> 的离子注入研究,并在含 N 的硅基多层结构中注入铒离子. Er 离子的注入条件为能量 75~95keV,注入剂量  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ; O 离子的注入条件为能量 20keV,注入剂量  $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ; N 离子的注入条件为能量 16~32keV,注入剂量  $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ; CO<sub>2</sub> 离子的注入条件为能量 55keV,注入剂量  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ; 含 N 的多层结构材料是在硅单晶衬底上采用等离子体增强 CVD 方法淀积 (Si 2nm/SN 2.5nm)  $\times 29$  周期的薄层结构材料

样品的 PL 谱测量在低温(10K)下进行,采用 Ar<sup>+</sup> 离子激光器作激发光源,激发波长为 514.5 nm,样品置于能在 10~300K 中连续变温的致冷器中,样品发光经双光栅单色仪分光后,由液氮冷却的锗探测器探测,探测信号经锁相放大器放大后由 X-Y 记录仪记录

## 3 实验结果与讨论

单晶硅离子注入 Er 后,经两次退火处理以消除注入损伤和激活铒离子,图 1 为其 PL 谱图,测量温度为 10K. 在 1.536 $\mu\text{m}$  处有一尖锐的发光峰,半宽约为 6nm,在其长波长侧另有四个明显的发光峰,其位置分别为 1.554 $\mu\text{m}$ 、1.570 $\mu\text{m}$ 、1.598 $\mu\text{m}$  和 1.640 $\mu\text{m}$ .

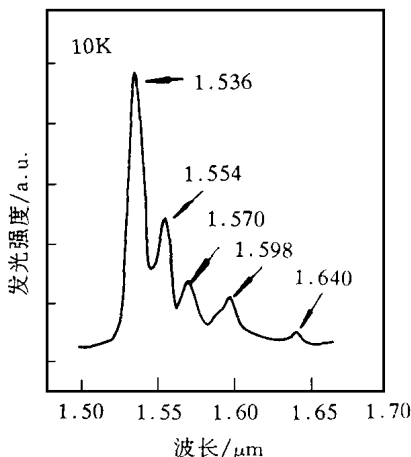


图 1 Si:Er 低温光致发光

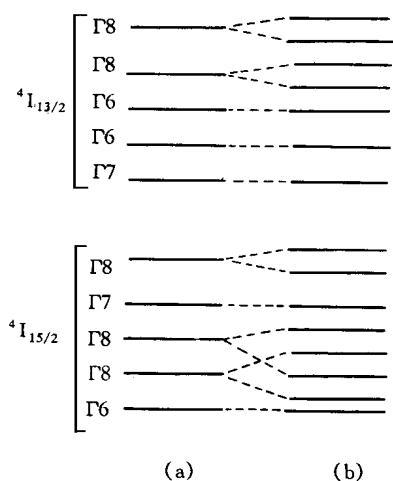


图 2 不同对称晶格位置上 Er<sup>3+</sup> (4f<sup>11</sup>) 能级分裂  
(a) 立方对称, (b) 非立方对称

当 Er<sup>3+</sup> 处于 T<sub>d</sub> (正四面体对称) 中

心位置时,由于周围晶格原子的作用,基态<sup>4</sup>I<sub>5/2</sub> (16重简并)将分裂成三个四重简并态 Γ<sub>8</sub> 和两个二重简并态 Γ<sub>6</sub>、Γ<sub>7</sub>, 14重简并的第一激发态<sup>4</sup>I<sub>3/2</sub>分裂成 2个四重简并态 Γ<sub>8</sub> 和一个 Γ<sub>7</sub> 和两个 Γ<sub>6</sub> 态,因此测量精细 PL 谱,我们便可以看到 5个发光谱峰 而当 Er<sup>3+</sup> 由于晶格形变等原因而处于非立方对称位置(如 C<sub>2v</sub>)时,按照群论的观点我们知道,晶场的非对称性,将使 Er<sup>3+</sup> 基态<sup>4</sup>I<sub>5/2</sub> 和第一激发态<sup>4</sup>I<sub>3/2</sub> 中的 4重态 Γ<sub>8</sub> 分裂成 2个双重态 图 2 给出了不同对称晶格位置上 Er<sup>3+</sup> (4f<sup>11</sup>) 的能级分裂情况<sup>[3]</sup>. 从 PL 谱图 1,我们认为 Er<sup>3+</sup> 主要处在 T<sub>d</sub> 对称位置上(替代或间隙). 为确定 Er<sup>3+</sup> 在晶格中的占位情况,对不同的样品进行了 RBS 测量 图 3 给出了 Si:Er 退火前后的 RBS 谱图 尽管退火后,晶格的注入损伤基本上得到了恢复,但 Er<sup>3+</sup> 离子的沟道谱和随机谱都没有明

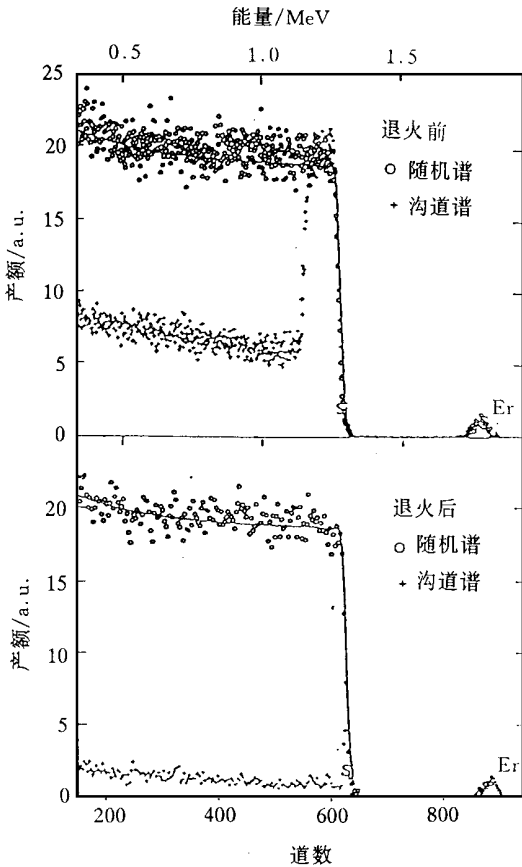


图3 离子注入掺铒硅退火前后的RBS图

注铒后,我们也进行了共掺CO<sub>2</sub>的实验,CO<sub>2</sub>的注入条件为55keV, 5 × 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>,样品经过600和900的两次退火后,测量PL谱能看到1.570μm处很强的光致发光(图4),这个发光峰位可与图1中Er离子发光的第三个发光峰相对应 另外在1.608μm处有一个较弱的光致发光峰 Er<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>的共掺入比较Er<sub>2</sub>O的共掺入1.570μm谱峰提高了两倍,但其它的几条分裂发光峰在本样品的PL谱中没有观察到

在直拉单晶硅上进行了Er<sub>2</sub>N的离子注入研究 为得到相对均匀的Er离子浓度分布,在直拉单晶上注入Er,采用不同能量、不同剂量两次注入法,N离子的注入也采用两次注入,它们的注入条件为:注Er, 75keV, 4 × 10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>+ 180keV, 1 × 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>, 加注N, 16keV, 5 × 10<sup>15</sup>/cm<sup>2</sup>+ 32keV, 1 × 10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>. 注入后进行退火处理,在N<sub>2</sub>

显的变化,这说明Er<sup>3+</sup>在硅晶体中很少占据替代位置

从RBS谱图3及PL谱图1可以看出,Er离子绝大部分处于非晶格位置,退火的作用不能使它处于晶格位置 Si Er中发光中心是以具有T<sub>d</sub>立方对称中心的填隙Er<sup>3+</sup>离子为主 理论计算表明处于间隙位置的铒离子比处于替代位置的铒离子能量低;T<sub>d</sub>对称比六角对称位置能量低 即处于间隙位置T<sub>d</sub>对称中心位置的Er<sup>3+</sup>能量最低 本文结果与理论计算一致<sup>[4]</sup>.

为研究不同基质掺杂对Er的PL发光的影响,我们先在直拉硅中注入Er<sub>2</sub>O,注Er的条件为:能量95keV,剂量4 × 10<sup>14</sup>cm<sup>-2</sup>;注O的条件为:能量20keV,剂量8 × 10<sup>15</sup>cm<sup>-2</sup>.在N<sub>2</sub>中退火,600 60分,或600 60分+ 900 30分.经600退火只在1.570μm处看到弱发光峰,而再经900退火后,1.570μm峰明显增强,并出现1.536μm发光峰(图4).在直拉单晶硅

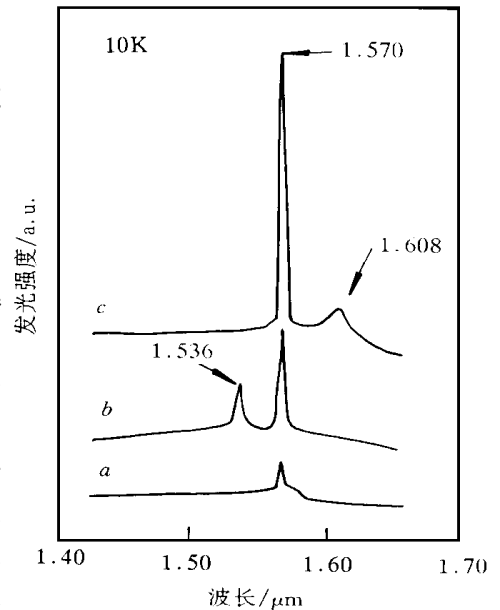


图4 Er<sup>3+</sup>与其它离子共注入Si低温光致发光

气氛下, 700 30 分钟, 但未能观察到  $\text{Er}^{3+}$  离子的光致发光, 再进行 900 30 分钟的退火后, 就能观察到  $1.536\mu\text{m}$  波长的发光峰(图 5)。

利用 PECVD 技术, 我们在 Si 单晶样品上淀积了一种多层结构( $\text{Si } 2\text{nm} / \text{SiN } 2.5\text{nm}$ )  $\times$  29 周期, 然后在多层结构中注入稀土铒离子, 样品在真空中退火 700 30 分钟, 测量其 PL 谱, 在  $1.536\mu\text{m}$  处可看到一个很强的发光峰(图 5), 其峰值强度比  $\text{Er}_x\text{N}$  共掺杂要强一倍, 其精细发光峰可辨为  $1.537\mu\text{m}$ ,  $1.549\mu\text{m}$ ,  $1.585\mu\text{m}$ ,  $1.593\mu\text{m}$ 。

从上述发光谱可看出硅中注 Er 进行 600 和 900 两个温度的退火, 比较 600 一次退火, 可以更好地激活 Er 成有效的发光中心。当  $\text{Er}_x\text{O}$  共掺时, Er 和 O 可形成一种  $\text{Er-O}$  复合中心, 其发光峰位为  $1.570\mu\text{m}$ , 所以在注 O 或注  $\text{CO}_2$  的掺铒硅中都能看到  $1.570\mu\text{m}$  的发光谱。注  $\text{CO}_2$  的掺铒硅 PL 谱中弱的  $1.608\mu\text{m}$  峰可能来源于 Er 与 C 形成的复合中心, 它们的发光强度比  $1.570\mu\text{m}$  弱, 说明其  $\text{Er-C}$  激活中心浓度比  $\text{Er-O}$  激活中心低。而 N 与 Er 共掺时可形成  $\text{Er-N}$  复合发光中心, 其峰位为  $1.536\mu\text{m}$ , 故在直拉硅上共掺入铒、氮则能看到  $1.536\mu\text{m}$  发光峰。在铒注入的多层结构中, 其发光峰与  $\text{Er}_x\text{N}$  共注入掺杂硅相一致, 则其发光中心应同为  $\text{Er-N}$  复合发光中心。由于 N 原子浓度更高, 则更加有利于形成  $\text{Er-N}$  复合发光中心, 故在 700 温度下退火即可激活 Er 成有效的发光中心。由于多层结构一个周期的厚度为几个纳米, 除了 N 对 Er 发光的增强作用外, 纳米尺寸效应可能也有利于 Er 的发光能量传输。

弄清硅掺铒的发光中心对理解其发光机理是极其重要的。贝尔实验室的 Adler 等利用 EXAFS 对 CZ-Si 和 FZ-Si 掺铒样品中  $\text{Er}^{3+}$  的配位情况进行了研究<sup>[5]</sup>, 认为直拉 Si 样品中  $\text{Er}^{3+}$  最近邻原子为 6 个 O 原子, 平均距离为  $0.225\text{nm}$ , 而区熔 Si 样品中 Er 最近邻为 12 个 Si 原子, 其平均距离为  $0.300\text{nm}$ 。Er-Si 或 Er-O 所形成的簇属于点缺陷, 溶于 Si 晶格中。从光激活的角度来看, Si 基质一方面作为 O 的储存器, 为  $\text{Er-O}$  簇的形成提供 O 元素, 另一方面由于 Er 周围六重氧并不能形成中心对称, Si 基质则通过次近邻 O-Si 作用打破氧的反对称性。Er-O 形成激活中心, 能很好地解析铒氧共掺后, 发光强度的提高。在 EDFA 石英光纤中掺铒, 其最可能的发光中心是  $\text{Er-O}$  中心。这为探索  $\text{Er-O}$  共掺杂发光机制提供了另一条研究途径。

依据前面的分析, 可以认为在硅掺铒发光材料中存在下面几种激活发光中心:

- 1) 具有立方对称的孤立填隙  $\text{Er}^{3+}$  离子(PL 有 5 个发光峰);
- 2) 具有非立方对称的孤立填隙  $\text{Er}^{3+}$  离子(PL 有 8 个发光峰);
- 3) 具有立方对称的孤立替代位置的  $\text{Er}^{3+}$  离子(PL 有 5 个发光峰);
- 4)  $\text{Er}^{3+}$ -O、-N、-C 等复合发光中心。

前两种发光中心主要存在于 Si:Er 中, 以第一种发光中心为主。由于铒本身在硅中大多处于填隙位置, 故第三种发光中心所占比例较小。而第四种发光中心主要存在于 O、N、C

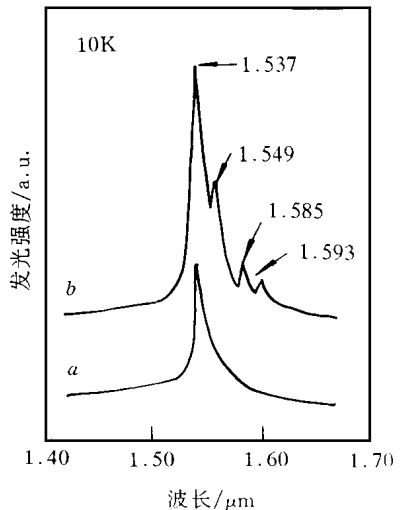


图 5  $\text{Er}^{3+}$  与 N 共掺杂 Si 低温光致发光

与 Er 共掺的 Si 半导体或绝缘体中, 由于 Er 与其它轻元素形成的复合发光中心大大改善了掺铒硅的发光特性, 这将成为实现硅基发光器件的重要突破口。

## 4 结 论

采用离子注入方法在硅单晶上注入 Er 离子, 经优化退火后测量其低温 PL 谱, 有 5 个发光峰分别位于  $1.536\mu\text{m}$ 、 $1.554\mu\text{m}$ 、 $1.570\mu\text{m}$ 、 $1.598\mu\text{m}$  和  $1.640\mu\text{m}$ , 其中  $1.536\mu\text{m}$  发光峰最强。从 PL 谱及样品的 RBS 谱可看出, 有效的发光中心为处于  $T_d$  对称中心的间隙位置。Er 与 O、Er 与 N 及 Er 与 C 的大剂量共掺杂, 经过有效的激活可形成 Er-O、Er-N 和 Er-C 复合发光中心, 其对应的发光波长为  $1.570\mu\text{m}$ 、 $1.536\mu\text{m}$  和  $1.608\mu\text{m}$ 。Er 注入多层结构 (Si 2nm/SiN 2.5nm)  $\times$  29 周期时, 低温退火处理即可得到强的  $1.536\mu\text{m}$  发光峰, 除了 N 的增强作用外, 纳米尺寸对 Er 的发光可能也有利。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] B. Zheng, J. Michel, F. Y. G. En *et al.*, Appl Phys Lett, 1994, **64**(21): 2842
- [ 2 ] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke *et al.*, Appl Phys Lett, 1983, **43**(10): 943
- [ 3 ] J. Michel, J. Lenton, R. F. Ferrante *et al.*, J. Appl Phys, 1991, **70**(5): 2672
- [ 4 ] H. Ennen, J. Wagner, H. D. Muller *et al.*, J. Appl Phys, 1987, **61**(10): 4877.
- [ 5 ] M. Needels, M. Schluter and M. Lannoo, Phys Rev., 1993, **B47**: 15533
- [ 6 ] D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham *et al.*, Appl Phys Lett, 1992, **61**(18): 2181.

## Photoluminescence Study on Luminescence Centers in Erbium-Implanted Silicon

Lei Hongbing, Yang Qinqing, Wang Qiming

*National Laboratory of Integrated Optic Electronics, Institute of Semiconductors,  
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*

Zhou Bizhong, Xiao Fangfang

*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*

Wu Mingfang

*Department of Technical Physics, Beijing University, Beijing 100871*

Received 21 March 1997, revised manuscript received 19 May 1997

**Abstract** Five peaks at  $1.536\mu\text{m}$ ,  $1.554\mu\text{m}$ ,  $1.570\mu\text{m}$ ,  $1.598\mu\text{m}$  and  $1.640\mu\text{m}$  are found from the photoluminescence spectra of Si:Er, the peak at  $1.536\mu\text{m}$  is the strongest. The efficient luminescent centers in Si:Er is attributed to the interstitial  $\text{Er}^{3+}$  with  $T_d$  symmetry. Er-O, Er-N and Er-C luminescent centers exist in O, N, C codoped Si:Er and the characteristic PL peaks are located at  $1.570\mu\text{m}$ ,  $1.536\mu\text{m}$  and  $1.608\mu\text{m}$ , respectively.

**PACC:** 7855, 6170T, 7170