

掺铒富硅氧化硅薄膜的光致发光

雷红兵 杨沁清 朱家廉 王红杰 高俊华 王启明

(集成光电子国家开放实验室 中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文研究了富硅氧化硅薄膜掺入铒的发光特性。富硅氧化硅薄膜(氧含量为 60%)采用 PECVD 方法生长,室温下离子注入铒,经过 800 °C, 5min 的退火,在 10~300K 温度下得到较强的波长 1.54 μm 光致发光。发光强度随温度升高而下降,其温度猝灭激活能为 14.3meV。发光谱表明富硅氧化硅中 Er-O 发光中心仍具有 T_d 对称性。

PACC: 7855, 6170T, 7170

1 引言

越来越多的研究工作近来集中到硅基的光电集成上,在芯片间的光互连、并行处理以及硅片的光集成上,硅基光电集成技术都具有重要的意义。前两种应用的前提是需要一个能工作在 77K 以上的硅基光源和光探测器,而后一种应用要求一种特定波长(如 1.54 μm)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。特别是 Er^{3+} 发出的 1.54 μm 光,最具诱人前景。 Er^{3+} 自旋-轨道耦合分裂能级⁴ $I_{3/2}^4$ - $I_{5/2}^4$ 之间的光跃迁,其波长与基质材料无关。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^[1-5]。

为增强 Er 的发光,人们在硅基质中同时掺入了 Er 和 O、N 等轻元素杂质,经过热退火处理, O、N 等原子聚集到铒离子周围以便于形成 Er-O 或 Er-N 复合体发光中心^[2]。同时又要避免杂质原子的析出和外扩散。Er 离子注入引入了晶格损伤,可成为非辐射复合中心,故热退火处理还可恢复晶体的完整性以提高 Er 发光的激发效率。文献[6]报道了用离子注入法在硅材料中掺入 Er 和 O,得到了室温的光致发光,并已制备成发光 LED。文献[7]报道了用 MBE 方法生长硅掺铒氧薄膜,并已得到了室温光致发光。本文采用 PECVD 方法生长富硅氧化硅(氧含量 60%),离子注入铒,研究其发光特性。

雷红兵 男,1970 年出生,博士研究生,从事硅基材料发光研究
杨沁清 男,1938 年出生,研究员,目前主要从事硅基光电子材料和器件研究
1997-07-23 收到,1997-12-18 定稿

2 实验

在 n 型直拉单晶 Si(111) ($\rho = 3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$) 衬底上, 采用 PE-CVD 方法, 淀积一层富硅二氧化硅薄膜, 生长温度为 300 , 反应气体采用 SiH_4 和 N_2O , 调节 SiH_4 的流量可得到富硅的二氧化硅薄膜. 淀积后的样品, 利用椭偏仪测量了薄膜的厚度和折射率, 薄膜厚度约为 200nm, 折射率为 1.56. 富硅 SiO_2 薄膜经清洁处理后, 室温下离子注入铒离子, 注入条件为: 能量 400keV, 剂量 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$. 样品注入后采用光加热在氮气保护下进行快速热处理. 光致发光测量采用 Ar^+ 离子激光器的 514.5nm 光为激发光源, 样品置于可在 10~ 300K 连续变温的样品室中, 用液氮冷却的锗探测器检测光信号, 信号经锁相放大器放大, 由计算机进行数据采集和处理.

3 实验结果与分析

图 1 为 Si/Si- SiO_2 -Er 样品的背散射随机谱图. 2MeV He^+ 离子垂直入射到样品表明, 在偏离样品表面法线 8 方向探测背散射 α 离子. 图中所示, 第一个硅散射台阶 Si_f 代表薄膜中硅原子的散射, 第二个台阶 Si_s 表示衬底硅散射; 铒离子的散射峰较弱, 在 450 通道附近, 图中已局部放大了 10 倍; 氧散射离子能量低, 其散射峰宽度与 Si_f 散射峰宽度相一致. 用背散射方法测量薄膜的厚度时, 直接测出的将是薄膜的原子面密度, 以每平方厘米的原子数为单位. 利用俄歇电子谱测量薄膜中 Si 与 O 含量之比约为 40%~ 60%, 我们采用了 SiO_2 的体密度, 测得薄膜几何厚度约为 200nm, 这与采用椭偏仪测量的结果相一致. 铒的分布浓度约为 10^{19}cm^{-3} 量级, 深度约在 120~ 230nm. 图 2 为采用 TR M 96 软件模拟的铒离子注入在 Si/Si- SiO_2 -Er 中的分布结果, 铒分布峰值位置约为 170nm.

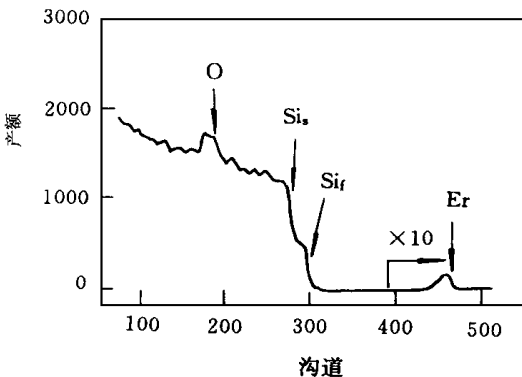


图 1 掺铒硅基富硅氧化硅薄膜和背散射谱图

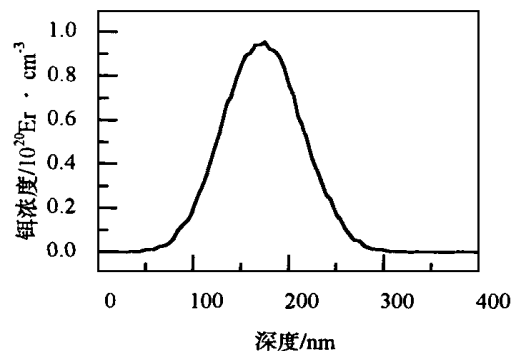


图 2 离子注入掺铒硅基富硅氧化硅 Er 浓度分布的模拟结果
注入条件: 400keV, $10^{15} \text{cm}^{-2} \text{Er}^+$.

图 3(a) 给出了上述样品在三种温度下的光致发光曲线. 从图中可以看到无论在 10K、77K 或室温下, 发光波长变化不大, 约在 $1.54 \mu\text{m}$ 位置, 这 $1.54 \mu\text{m}$ 发光来自 Er^{3+} 离子 4f 内层电子的光跃迁, 表明由于外层 5s5p 电子层的屏蔽作用, 发光波长受基质温度的影响很小.

为了研究富硅二氧化硅薄膜掺钕发光的热猝灭性质, 我们测量样品在不同温度下的光致发光, 激发功率为 100mW. 图 3(b) 给出了钕的 1.54 μm 特征发光峰强度随测量温度变化情况. 整个曲线可分为两个区段: 在较低温度下(低于 30K), 发光强度衰减较慢, 这可能是由于激发功率较强, 激活钕发光中心大多处于激发状态. 在另一区段, 即温度高于 50K 以上时, 这种衰减增快, 其温度猝灭激活能约为 14.3meV. 温度升至室温下, 其发光强度约为 10K 时的二十分之一.

图 4(a) 给出了掺钕富硅二氧化硅薄膜低温变激发功率光致发光谱线组, 激发功率从 1mW 到 100mW, 测量温度为 10K. 从谱图中可清楚地看到几个发光峰: 主发光峰为 1.539 μm , 强度最强, 在其长波长一侧, 另有三个发光峰, 波长分别为 1.558、1.577 和 1.600 μm . 上述的四个发光峰强度随激发功率的增大而增大. 图 4(b) 给出了 1.539 μm 发光峰强度随激发功率变化的情况. 当激发功率小于 20mW 时, 发光强度随激发功率增大而明显增强, 而当激发功率大于 20mW 时, 1.539 μm 发光开始进入饱和状态. 说明此时钕发光中心已在强激发下全部处于激发态. 激发功率较大时, 可看到发光谱线的精细结构. 我们还测量了掺钕硅衬底在相同条件下的变激发功率光致发光, 其饱和激发功率为 50mW, 这说明富硅二氧化硅薄膜掺钕的激发效率比掺钕硅要高, 也表明了 O 杂质的增强作用.

图 5 为 Si/Si-SiO₂:Er 样品在 10K 温度下的光致发光谱. 激发功率为 20mW. 同图也

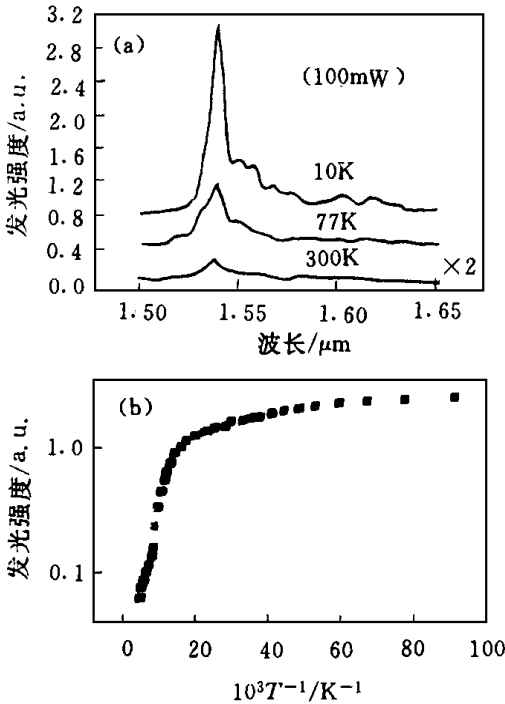


图 3 掺钕硅基富硅氧化硅薄膜不同温度下光致发光

- (a) 样品在 10, 77 和 300K 光致发光;
- (b) 1.54 μm 发光峰强度随温度的变化

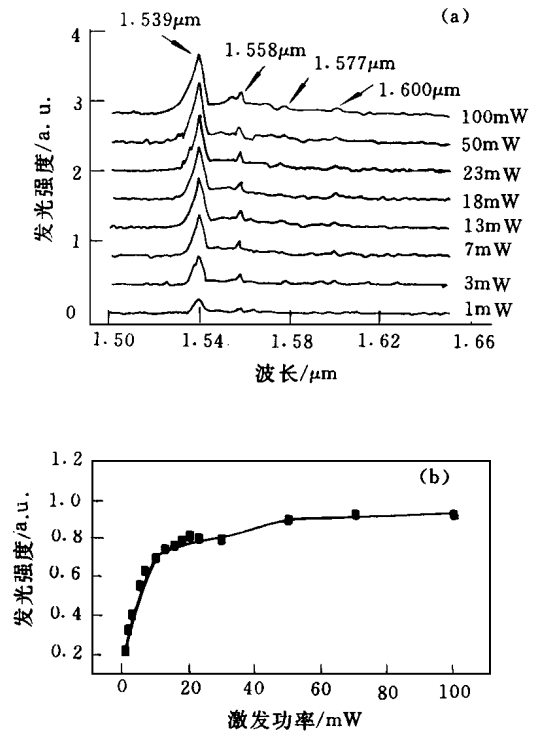


图 4 掺钕富硅氧化硅不同激发功率下的光致发光

- 退火条件: 800 , 5m in;
- (a) 1~ 100mW 激发功率下样品的光致发光谱;
- (b) 1.54 μm 发光峰强度随激发功率的变化

给出了相同条件下纯硅掺铒的光致发光谱。不同的基质下铒离子的发光峰位都在 $1.54\mu\text{m}$ 左右,但富硅氧化硅掺铒样品发光强度比纯硅掺铒样品要强两倍。富硅氧化硅薄膜由于有氧的存在使铒的发光强度提高了许多。文献也报道了O与Er可形成 ErO 复合体。在复合体中配位杂质原子氧对铒发光有如下几个可能的作用:

(1) $\text{Er}^{3+}-\text{O}^-$ 复合体,通过耦合使电子-空穴对复合,能量传递给铒4f电子,以激发4f多重态到高能级

(2) 电负性强的配位原子O,可以从Er中获得电子,促使Er形成光学激活所必需的 $4f^{11}$ 电子组态

(3) O离子所形成的配位场加到铒离子上,以充分打破铒离子位置上的反对称性。这种对称性的打破允许相反宇称态的混合以后,原孤立原子下禁戒的偶极跃迁解除禁戒

(4) 配位原子由于原子半径小, $\text{Er}-\text{O}$ 形成的局域化复合体可增加铒离子的溶解度,使激活铒离子浓度增加

Er^{3+} 光谱的晶体场分裂已在实验中观测到,文献[8,9]已对铒发光光谱分裂与晶体场对称性的关系作了详细的分析。从图4可看出四个明显的发光峰在 1.539 、 1.558 、 1.577 和 $1.600\mu\text{m}$ 。他们把这些发光峰归于 $^4\text{I}_{3/2}$ 、 $^4\text{I}_{5/2}$ 光跃迁在 T_d 晶体场作用下分裂的结果。尽管Si/Si- SiO_2 -Er发光光谱结构分析说明其发光中心 Er^{3+} 的对称性与Si-Er一样,仍为 T_d 对称,但晶体场的强度,显然影响到了 $\text{Er}^{3+} 4f^{11}$ 能级的分裂程度和各发光峰的强度。其主发光峰 $1.54\mu\text{m}$ 强度增加的同时,文献中报道的 $1.64\mu\text{m}$ 发光峰在本样品谱图中未观测到

图6给出了样品的热退火温度对掺铒富硅二氧化硅薄膜的光致发光($1.54\mu\text{m}$ 发光强度)的影响。可以看出800左右的热退火对发光最有利。未退火样品中, $1.54\mu\text{m}$ 波长的发光几乎为零,随着退火温度升高,发光强度慢慢增强,退火温度达到750时,发光强度明显增强,到800时, $1.54\mu\text{m}$ 发光峰强度达到最强。当退火温度升高到1000时,发光强度已下降到20%。

在退火温度低于800,铒的发光强度随退火温度的升高而增强,可归结为以下几方面

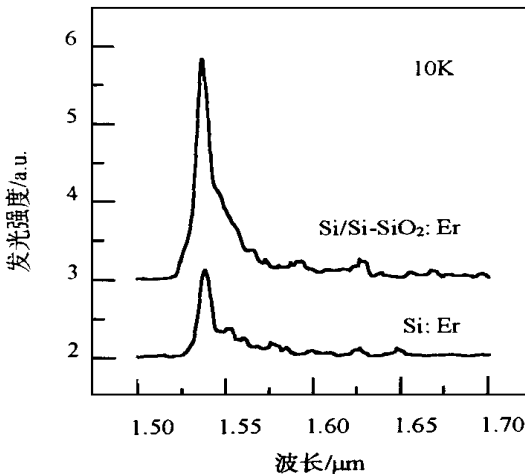


图5 10K温度下富硅氧化硅掺铒薄膜与纯硅掺铒的光致发光谱
激发功率20mW.

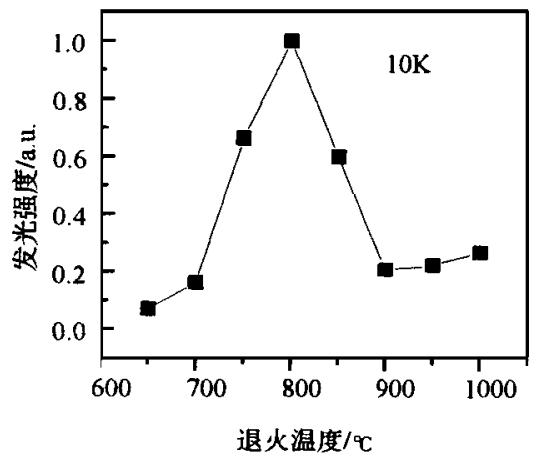


图6 Si/Si- SiO_2 -Er样品10K光致发光强度随退火温度的变化
退火时间:5min.

的原因: 首先由于退火温度升高, 促进铈与氧、硅形成复合发光中心, 增加激活铈离子浓度, 从而增加发光强度; 另一方面, 随退火温度升高, 注入缺陷减少, 薄膜层对光的吸收系数减少, 激发光透射深度从薄膜表面逐渐向铈离子分布区延伸, 这样更多的光用来激发铈离子, 使光激发效率提高。同时, 由于因注入而引起的缺陷在退火过程中逐渐恢复, 缺陷对发光的猝灭作用也逐渐减弱。而当退火温度大于 900 时, 一部分铈离子可能会淀积出来, 不能成为有效的光激活中心, 同时过高温度退火不利于形成 Er-O 复合体, 减弱了铈的发光强度。

4 结论

本文研究了硅基富硅氧化硅薄膜注入铈离子的发光特性。富硅氧化硅薄膜采用 PECVD 方法生长, 室温下离子注入铈, 经过退火热处理得到较强的室温光致发光。光谱结构分析表明 Er 与 O 作用形成的局域复合体, 其对称性仍为 T_d 对称。但其配位场的增强显然使 Er 发光强度得到了很大的提高。在 10K 温度下 Si/Si-SiO_2 Er 发光强度为 Si-ER 样品的三倍。离子注入后样品经过 800 , 5min 退火, 可得到最强的光致发光。硅基材料的室温光致发光将为硅基电致发光器件的研究打下基础。

参 考 文 献

- [1] H. Ennen, J. Schneider and G. Pomrenke *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1983, **43**: 943
- [2] J. Michel, J. L. Benton and R. F. Ferrante *et al.*, *J. Appl Phys*, 1991, **70**: 2672
- [3] A. Polman, J. S. Custer and E. Snoeks *et al.*, *Nucl Instrum. Methods B*, 1993, **80/81**: 653
- [4] H. Ennen, G. Pomrenke and A. Axman *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1985, **46**: 381
- [5] A. Polman, J. S. Custer and E. Snoeks *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1993, **62**: 507
- [6] G. Franzo, F. Priolo and S. Coffa *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1994, **64**: 2235
- [7] R. Serna, E. Snoeks and G. N. Van den Hoven *et al.*, *J. Appl Phys*, 1994, **75**: 2644
- [8] Y. S. Tang, K. C. Heasman and W. P. Gillin *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1989, **55**: 432
- [9] Shang Yuan Ren and John D. Dow, *J. Appl Phys*, 1997, **81**: 1877

Photoluminescence From Erbium Implanted Silicon-Rich SiO_2

Lei Hongbing, Yang Qinqing, Zhu Jialian, Wang Hongjie, Gao Junhua, Wang Qiming

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 23 July 1997, revised manuscript received 18 December 1997

Abstract Si-rich SiO_2 films were deposited by plasma-enhanced CVD onto silicon substrates, then implanted with $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 400keV Er ions. After annealing at 800 for 5min, the samples show strong photoluminescence around $1.54 \mu\text{m}$ at 10~300K. By increasing temperature the photoluminescence intensity decreases, indicating quenching mechanism with activation energy of 14.3meV. Luminescence spectra shows that Er-O luminescence centers with T_d symmetry exist.

PACC: 7855, 6170T, 7170