

掺铒 a-Si : H, O 薄膜 1.54 μm 光致发光和微结构*

陈维德 梁建军 王永谦

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(中国科学院凝聚态物理中心和表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 采用等离子化学气相沉积方法, 改变 SiH₄ 和 N₂O 的流量比制备含有不同氧浓度的 a-Si : H, O 薄膜。用离子注入方法掺入铒, 经 300—935℃快速热退火, 在波长 1.54 μm 处观察到很强的室温光致发光。氧的加入可以大大提高铒离子的发光强度, 并且发光强度随氧含量的变化有一个类似于高斯曲线的分布关系, 不是单调地随氧含量的增加而增强。研究了掺铒 a-Si : H, O 薄膜和微结构, 讨论了发光强度与薄膜微结构的关系。

关键词: 铒; a-Si : H, O 薄膜; 光致发光

PACC: 7855; 6170

中图分类号: O482.3 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2000)10-0988-05

Photoluminescence and Microstructure of Er-Doped a-Si : H, O Deposited by PECVD*

CHEN Wei-de, LIANG Jian-jun and WANG Yong-qian

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Center for Condensed Matter Physics and State Key Laboratory for Surface Physics,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Received 26 October 1999, revised manuscript received 29 February 2000

Abstract: Amorphous Si : H, O films with oxygen concentrations in the range of 1 < O/Si < 2 were deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) technique using pure SiH₄ and N₂O mixture. Erbium was implanted at 500keV with a dose of $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. Annealing temperatures range

* 国家重点基础研究发展规划和国家自然科学基金资助项目, 项目号: 69636040, 69976028 [Project Supported by State Key Project Fundamental Research and by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69636040, 69976028].

CHEN Wei-de(陈维德) Professor. His current research interest is in the fundamental research on the silicon-based light-emission materials and devices.

1999-10-26 收到, 2000-02-29 定稿

from 300 to 935°C . Intense photoluminescence can be observed around $1.54\mu\text{m}$ at room temperature. There is a quasi-gauss line between the PL intensity and oxygen concentration. The ideal photoluminescence intensity is due to the films, whose O/Si is between 1 and 1.76. The Er luminescence strongly depends on the a-Si : H, O microstructure, with their relation having been presented. The mechanism concerned in the optically activated light emission was also been discussed.

Key words: erbium; a-Si : H, O film; photoluminescence

PACC: 7855; 6170

Article ID: 0253-4177(2000)-10-0988-05

1 引言

高效硅基发光器件在光电集成和光纤通讯中有非常重要的应用。由于硅是间接带隙的半导体材料, 带间辐射复合效率很低, 无法用来作发光器件。多年来人们一直在进行不懈的努力。研究表明, 当硅中掺入高浓度的 Er 时, 低温下在 $1.54\mu\text{m}$ 处可以观察到一个尖锐的发光光谱^[1]。这一波长正好对应于光纤通讯石英玻璃光吸收最小值, 因此引起人们极大兴趣。波长位于 $1.54\mu\text{m}$ 的这一特征光致发光是 Er³⁺ 4f 壳层内跃迁的结果, 由于受到 $5s^25p^6$ 外壳层电子的屏蔽, 因此受基体晶格的影响很弱。该峰能量位置也不依赖于激发的强度和所处的环境温度。这些重要的特性对硅基光电集成和光纤通讯的发展有重要的意义。

由于掺铒单晶硅室温发光很弱, 提高铒离子的发光强度一直是人们关注的重点, 而寻找合适的基体材料是最有效的方法之一。近年来研究表明, 当硅中加入氧, 掺铒硅的光致发光强度可以得到大大增强^[2-8], 但光致发光(PL)是否随着氧含量的增加而增加, 它们之间存在什么关系? 是否有一个最佳的氧浓度? 这些问题至今仍未有报道。本文系统地研究了不同氧含量对 PL 的影响。首次指出随着氧含量的变化, 当 O/Si < 1, PL 随着氧含量的增加而增加, 当 O/Si 接近 2 时, PL 减弱, 最强的 PL 对应着 $1 < \text{O/Si} < 1.76$ 。我们还研究了 a-Si : H, O 薄膜的微结构, 讨论了发光强度与薄膜微结构的关系。

2 实验

采用等离子化学气相沉积(PECVD)的方法, 在 P 型(111)晶向的直拉硅($\rho = 8\text{--}13\Omega \cdot \text{cm}$)衬底上, 通过控制不同 N₂O/SiH₄+N₂O 的流量比制备含有不同氧含量的 a-Si : H, O 薄膜。生长时衬底温度为 250°C 。射频(13.56MHz)功率为 $0.10\text{W}/\text{cm}^2$ 。薄膜厚度约 $1\mu\text{m}$ 。氧含量为 $1 < \text{O/Si} < 2$ 。采用离子注入法在薄膜中掺杂铒离子, 离子注入能量为 500 keV, 注入剂量为 $2 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 。恢复离子注入损伤的退火是在 KST-2 快速热处理设备的氮气氛中进行。光源为 $1.25\text{kW} \times 13$ 卤钨灯。退火温度范围为 $300\text{--}1000^\circ\text{C}$, 退火时间为 10s—5min, 一般采用 10—30s。室温光致发光是在 IFS/20HR 傅利叶变换红外光谱仪上测量, 激发光源为 Ar⁺激光器, 波长 514.5 nm, 功率为 200—400 mW。用液氮冷却的 InGaAs 探测器探测光信号, 经锁相放大器放大, 由计算机进行数据采集和处理。薄膜微结构分别采用微区喇曼散射谱, X 射线双晶衍射和 X 射线光电子谱仪进行分析。

3 实验结果与讨论

3.1 发光强度与氧含量关系

氧可以增强掺铒硅的发光强度已有不少报道, 如 Polman 等^[3]曾对两种氧含量(1.3at% 和 0.3at%)的掺铒非晶硅薄膜的 PL 强度做过研究, 证实氧含量多的薄膜 PL 强。Lomborado 等^[4]在半绝缘多晶硅的制

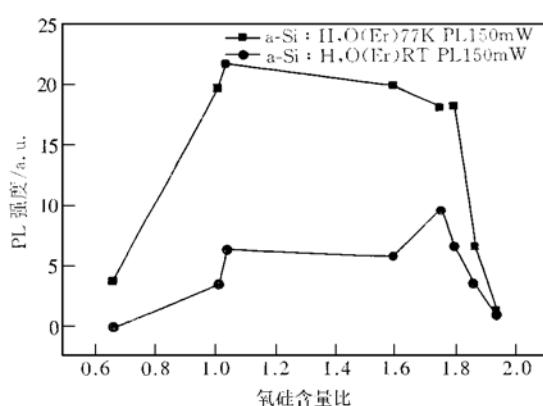


图 1 77K 和室温下, PL 强度和氧含量的关系

FIG. 1 Oxygen Content Dependence of PL Intensity at 77K and RT

铒离子发光强度对应的最佳的氧含量为 $O/Si = 1.76$. 由于温度淬灭效应, 随着温度升高, 发光减弱. 值得指出的是, 我们研究的掺铒薄膜的发光强度随着温度从低温 77K 到室温下降了 2 倍, 而对于掺铒单晶硅, 相应的 PL 下降了两个数量级. 这一结果说明掺铒 a-Si : H_xO 薄膜不仅比掺铒单晶硅发光强度大大提高, 而且温度淬灭效应得到极大的改善. 以上结果表明, 掺铒 a-Si : H_xO 薄膜发展成为一种高效的硅基发光材料是很有希望的.

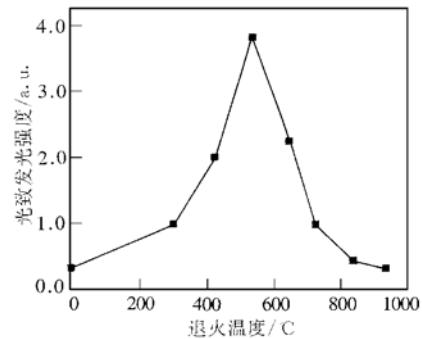
3.2 发光强度与退火温度关系

光致发光强度与退火温度的典型关系如图 2 所示. 从图 2 看出, 离子注入未经退火的样品的发光强度接近于零. 随退火温度升高, 发光强度逐步增强, 到 535°C 时达最大值. 而后随温度升高而逐步下降, 当温度增高到 935°C 时, 其发光强度下降到未退火时的水平. 这种发光强度随退火温度变化的趋势与退火期间 a-Si : H_xO 微结构变化有关. 对于 a-Si : H 薄膜, 随着温度升高, 有两个释氢峰, 一个在 360°C, 认为氢是从 SiH₂ 和 SiH₃ 中释放; 另一个释氢的温度范围在 600—700°C, 认为是从 Si—H 单键断裂而释出. 当温度小于 535°C, 虽然温度升高会有部分氢从 SiH₂ 和 SiH₃ 结构中逸出, 但由于离子注入引起的晶格损伤因退火得到恢复, 后者对发光的影响起主要作用. 因此发光强度随退火温度的升高而增强. 当温度达到 535°C 左右, 发光强度达到最大. 温度进一步升高, 大量的氢在高温逸出所造成的缺陷将引起荧光淬灭, 发光强度会急剧下降.

3.3 掺铒 a-Si : H_xO 薄膜的微结构

为了揭示和解释 a-Si : H_xO 薄膜发光强度与氧含量的关系以及有关能量转移机理, 我们利用微区喇曼散射、X 光电子谱(XPS)和 X 射线衍射(XRD)等技术对薄膜的组分和微结构进行分析. 喇曼散射谱有两个明显的尖峰, 分别位于 488.17 cm⁻¹ 和 520.65 cm⁻¹, 如图 3 所示. 这一结果说明该薄膜含有非晶硅和晶体硅成分. XPS 结果(图 4)进一步证明该薄膜含有元素硅(Si2p = 98.84 eV)和氧化硅(Si2p =

25at%), 给出最强的 PL 强度来自氧含量最高的材料. 我们也曾研究氧含量对 PL 的影响, 当时发光强度最强的氧含量为 42.6at%, 而且 PL 强度比掺铒单晶硅的发光强度增强了 2 个数量级^[5]. 究竟氧对 PL 如何影响? 对应于最强 PL 的氧含量是多少? 有没有一个最佳的氧浓度的掺铒 a-Si : H_xO 样品? 带着这些问题, 我们制备了八个不同氧含量的掺铒 a-Si : H_xO 薄膜, 氧硅含量比为: 0 < O/Si < 2, 即对 Si 和 SiO₂ 之间的可能 SiO_x 进行了研究. 图 1 为八种不同氧含量的 a-Si : H_xO 掺铒薄膜在 77K 和室温下发光强度随薄膜中氧含量的变化关系. 发光强度并不是随着氧含量的增大一直增强, 而是存在一个最佳氧浓度分布. 在 77K 时, 当 O/Si ≤ 1, 随着氧含量增加, PL 快速增强; 当 O/Si ≈ 1, PL 为最强. 室温下测量时, 与

图 2 含氧 42.6 at % 的掺铒 a-Si : H_xO 在 1.54 μm 的室温光致发光强度与退火温度的关系
退火时间 30s, Ar⁺ 激发功率为 200 mW.FIG. 2 Annealing Temperature Dependence of 1.54 μm PL at RT
The oxygen content of the sample is 42.6 at%. Annealing time is 30s,
Ar⁺ pump power is 200mW.

101.25 eV). 我们测得 4 个不同氧含量的 a-Si:H, O 薄膜, 它们的 XPS 的 Si2p 峰分别位于 101.25、102.9 和 103.5 eV, 它们处在 Si(Si2p= 98.84 eV) 和 SiO₂(Si2p= 104.9 eV) 之间, 说明 a-Si:H, O 薄膜至少含有两相结构, 即晶体硅(或微晶硅)和氧化硅(SiO_x). 经红外吸收谱、微区拉曼谱、透射电子显微镜和原子力显微镜等进一步分析指出^[9], a-SiO_x:H 薄膜由富硅区和富氧区两部分组成, 富硅区主要成分是 a-Si:H; 富氧区为 HSi-SiO₂ 和 HSi-O₃, 并随着氧含量的增多, 富氧区逐渐扩大而富硅区缩小.

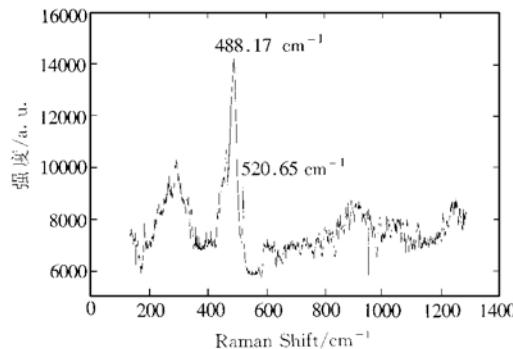


图 3 a-Si:H, O 薄膜(15.6 at% O)的 Raman 散射谱

FIG. 3 Raman Spectrum of a-Si:H, O (15.6 at% O)

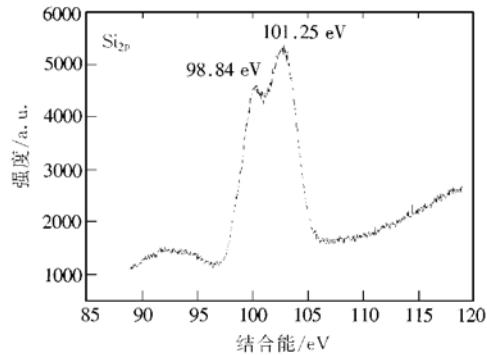


图 4 a-Si:H, O(15.6 at% O)的 XPS Si2p 谱

FIG. 4 Si2p XPS Line of a-Si:H, O(15.6 at% O)

a-Si:H, O 膜掺铒后, 在富硅区中的 Er 退火将与 Si 形成 ErSi₂, 它是光学不激活的; 在富氧区中的 Er, 退火后将形成[Er—O]络合物, 成为铒离子发光中心. 当氧含量较少时, a-Si:H, O 薄膜的主要结构为 HSi-Si₃ 和 HSi-Si₂O, 后者是 O 取代 HSi-Si₃ 中一个 Si 而形成. 这时[Er—O]发光中心数目较少, PL 强度较弱. 当氧含量增加, 薄膜中的 HSi-Si₃ 和 HSi-Si₂O 中的 Si 逐渐被 O 取代, 使[Er—O]发光中心数目增多, PL 强度增强. 当 1 < O/Si < 1.76, 薄膜主要成分为 HSi-SiO₂ 和 HSi-O₃, 由于形成[Er—O]发光中心的数目仍然较多, 因此, 这时还可以获得较强的发光强度. 当 O/Si 接近或等于 2, 由于大量 SiO₂ 形成, 使[Er—O]发光中心大量减少, 导致发光强度急剧下降. 以上结果说明掺铒 a-Si:H, O 薄膜的发光强度与薄膜的微结构有密切关系. 只要适当地控制 O/Si 范围在 1—1.76 之间, 可以获得强的室温光致发光.

X 射线双晶衍射的结果指出在退火前样品仅含有 a-Si, 这时的 PL 很弱. 535°C 退火后 2# 样品(15.6 at% O)的 X 射线双晶衍射分析图中不仅含有 a-Si 的信号, 而且含有晶向为(111)的晶体硅信号, 从微区 Raman 谱仪的光学显微镜中可以清楚地看到从非晶硅中结晶出的微晶硅颗粒(直径< 50 μm). 535°C 退火的 6# 样品(42.6 at% O)微晶硅颗粒的尺寸在 1 μm 以下. 我们注意到随着氧含量增加, 其结晶颗粒逐渐变小. 显然, 较高的氧含量对微晶硅或纳米硅的形成是有利. 这一结果表明, 对于掺铒 a-Si:H, O, 氧含量的增加不仅可以增加[Er—O]发光中心, 而且还可以促进薄膜中结晶硅颗粒尺寸的减小, 形成微晶硅或纳米硅. 能量转移可以通过纳米硅转移到 Er. 根据这一实验结果, 掺铒 a-Si:H, O 的发光可以解释如下: 在来自 Ar⁺ 激光辐照下, 激发光主要被微晶硅或纳米硅吸收并产生大量电子-空穴对. 电子-空穴对被束缚在 Si 带隙中与[Er—O]有关的缺陷能级上, 形成束缚激子. 它们复合释放的部分能量转移到 Er³⁺, 使铒离子处于激发态. 铒离子从激发态到基态的辐射跃迁结果发出波长为 1.54 μm 的光致发光. 显然 SiO_x 中含纳米硅成份越多, 就越有可能转移更多的能量给 Er³⁺, 从而产生更强的光致发光.

4 结论

采用 PECVD 法和离子注入技术制备的 a-SiO_x:H(Er) 在室温时可以发出很强的光致发光. 当 O/Si<1 时, 发光强度随氧含量的增加而增强, 氧含量介于 1 < O/Si < 1.76, 发光达到最强, 当 O/Si 接近 2 时, 发

光急剧下降。掺铒 a-Si : H, O 薄膜的发光与薄膜的微结构有密切关系。与掺铒单晶硅相比, 掺铒非晶氧化硅的温度淬灭效应很弱。

参 考 文 献

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke and A. Axman, Appl. Phys. Lett., 1983, **43**(10): 943.
- [2] J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferrante *et al.*, J. Appl. Phys., 1991, **70**(5): 2672.
- [3] A. Polman, Jung H. Shin, R. Serna *et al.*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, **42**: 239.
- [4] S. Lombarlo, S. U. Campisano, G. N. den Hoven *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**(14): 1942.
- [5] 陈维德, 马智训, 许振嘉, 等, 发光学报, 1999, **20**(1): 55 [CHEN Wei-de, MA Zhi-xun, XU Zhen-jia *et al.*, Chinese Journal of Luminescence, 1999, **20**(1): 55(in Chinese)].
- [6] 陈维德, 马智训, 许振嘉, 等, 发光学报, 1999, **20**(Supp.): 77 [CHEN Wei-de, MA Zhi-xun, XU Zhen-jia, *et al.*, Chinese Journal of Luminescence, 1999, **20**(Supp.): 77].
- [7] W. D. Chen, Z. X. Ma and J. J. Liang, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1999, **560**: 107.
- [8] 雷红兵, 杨沁清, 朱家廉, 等, 半导体学报, 1999, **20**(1): 67 [LEI Hong-bing, YANG Qin-qing, ZHU Jia-lian *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(1): 67 (in Chinese)].
- [9] 马智训, 博士论文, 中国科学院半导体研究所 (1997) [MA Zhi-xun, Doctoral Thesis, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, 1997 (in Chinese)].