

掺铈硅光致发光激子传递能量机制*

雷红兵 杨沁清 欧海燕 余金中 王启明

(中国科学院半导体研究所 集成光电子国家重点实验室 北京 100083)

摘要 铈离子在硅中呈现弱施主特性, O、Er 双掺杂可提高施主浓度两个数量级. 氧杂质与铈离子形成复合体, 其施主能级可能是铈离子发光能量转换的重要通道. 提出了掺铈硅光致发光激子传递能量模型, 建立了发光动力学速率方程, 并进行了详细推导. 发光效率与光激活铈离子浓度、激发态寿命及自发辐射寿命等因素有关. 指出铈离子-束缚激子复合体的热离化和激发态铈离子能量反向传递是引起铈离子发光猝灭的主要原因. 拟合 PL 测量实验结果表明: 它们对应的激活能分别为 6.6 meV 和 47.4 meV.

关键词: 激子传递能量, 光致发光, 掺铈硅

PACC: 7855, 6170T, 7170

文章编号: 0253-4177(2000)03-0232-07

Mechanism on Energy Transfer of Photoluminescence Exciton in Erbium Doped Silicon*

LEI Hong-bing, YANG Qin-qing, OU Hai-yan, YU Jin-zhong and WANG Qi-ming

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

Received 19 November 1998, revised manuscript received 1 February 1999

Abstract Erbium-implanted silicon was treated by lamp-heating rapid thermal annealing (RTA). An exciton-mediated energy transfer model in erbium-doped silicon is presented. The emission intensity is related to optical active erbium concentration, lifetime of excited Er^{3+} ion and spontaneous emission time. The thermal quenching of the erbium luminescence in Si is caused by thermal ionization of erbium-bound exciton complex and nonradiative energy backtransfer processes, which correspond to the activation energy of 6.6 meV and 47.4 meV, respectively.

* 国家自然科学基金重大项目(No. 69896260)和重点基金项目(No. 69889701)[Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69896260 and 69889701].

雷红兵 男, 1970 年出生, 博士后, 从事硅基光电子材料与器件研究.

王启明 男, 1934 年出生, 中国科学院院士, 从事光电子材料与器件研究.

1998-11-19 收到, 1999-02-01 定稿

Key Words: Energy Transfer of Excitons, Photoluminescence, Erbium Doped Silicon

PACC: 7855, 6170T, 7170

Article ID: 0253-4177(2000)03-0232-07

1 引言

半导体的稀土掺杂因其在光电子器件上的应用前景,正受到重视.其发光来自稀土离子的4f内层电子,由于5s5p外层电子的屏蔽作用,发光受基质、温度等的影响很小,发光谱峰尖锐.近来对掺铈硅研究越来越多,因为其发光峰在1.54 μm 附近,位于光纤的低损耗、零色散区,且可望将光电子与硅工艺相结合^[1-8].通常掺铈硅发光较弱,人们已利用共掺杂的方法,在硅衬底中同时掺入铈和氧等杂质,可提高其发光强度.氧对铈发光中心的作用有两种可能性:一是Er-O发光中心通过束缚激子,激发 Er^{3+} ;再一个就是O分布在 Er^{3+} 周围,可降低 Er^{3+} 位置的晶体场对称性,从而改变4f电子的波函数,以提高其光跃迁几率.但其发光效率仍然很低,特别是发光强度随温度升高迅速降低.为提高发光效率并得到室温较强发光,我们有必要弄清铈离子4f电子与硅基质之间的能量传递机制,同时进一步研究了氧杂质对铈离子的发光与电学性质的影响.

2 实验

在n型直拉单晶Si(111) ($\rho=3\sim 5\Omega\cdot\text{cm}$)衬底上,室温下离子注入铈离子,铈离子注入条件为: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发射谱线为激发光源,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.注入铈离子的电学激活采用扩展电阻(SR)测量方法,测量样品先磨成一个斜角,考虑到铈离子的施主特性,采用n型硅衬底更为合适.参考已校对过样品的扩展电阻数据,先把测量数据转换成电阻率,然后转换为载流子的浓度分布.而样品中离子注入掺杂杂质分布采用计算机模拟得到.

3 能量传递模型及发光动力学方程

我们发现硅中铈离子表现为弱施主特性.图1为扩展电阻测量得到的掺铈硅样品n型载流子浓度分布,以及铈离子在硅中的纵向浓度分布.从图中可看出对应于铈离子注入区,电子浓度有一相应的提高,且载流子浓度分布形状与铈的浓度分布形状基本吻合,离子注入区载流子浓度峰值为 10^{16}cm^{-3} .测量得到的硅衬底载流子浓度约为 10^{15}cm^{-3} ,这与硅衬底的电阻率 $3\sim 5\Omega\cdot\text{cm}$ 相一致.

双注入硅衬底与单注铈硅衬底相同,铈离子注入能量400keV,注入剂量为 10^{15}cm^{-2} ,峰值浓度对应于140nm处.注O条件为60keV,对应峰值浓度位置与注入铈离子相同.氧注入剂量为 $5\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$,比铈离子注入剂量大.样品经过注入后,进行退火处理,退火条件同为 800°C ,5min.计算机模拟O、Er两种注入离子浓度分布如图2中实线所示,图中点线为采用扩展电阻方法测得的施主浓度分布.铈与氧离子的双注入退火激活,使施主浓度提高到 10^{18}cm^{-3} 的水平.此时硅中氧施主特性可以忽略,对照前面相同浓度单注入铈离子的施主特性,O离子与铈离子的双掺杂提高了铈离子的电学激

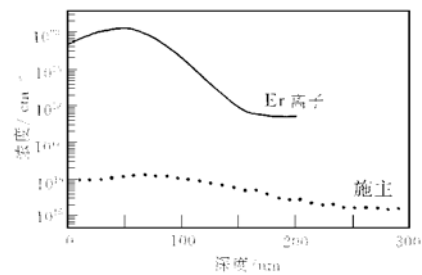


图1 掺铈硅中铈离子浓度纵向分布及施主浓度纵向分布

FIG. 1 Erbium and Donor Profiles for Erbium Doped Silicon

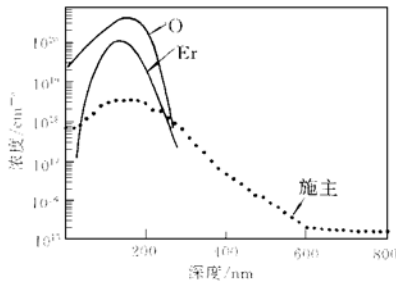


图2 n型($3 \sim 5 \Omega \cdot \text{cm}$)硅中离子注入掺杂Er离子(400keV , 10^{15}cm^{-2})、O离子(60keV , $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$)的纵向浓度分布(Trim96程序模拟结果)及施主浓度分布(扩展电阻测量)

FIG. 2 Erbium, Oxygen and Donor Profiles for Si Implanted with Er and O (Er: 400keV , 10^{15}cm^{-2} , O: 60keV , $5 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$)

处于激发态的铈离子4f电子跃迁回基态可以发射出 $1.54\mu\text{m}$ 光子。激发态4f电子也可以把能量俄歇反向传递回到晶体基质中,为非辐射跃迁。很显然在铈离子俄歇激发前的各种过程及与其平行竞争的过程,都将影响到发光强度。为说明半导体中铈离子发光通过载流子传递能量,我们从正面和背面两种不同泵浦方向测量铈离子发光强度。硅衬底正面离子注入铈离子,铈离子分布在正表面 200nm 范围内。波长 514.5nm 的激发光入射深度约为 $1\mu\text{m}$ 。图3给出了样品的光致发光谱,可以看出在背入射激发光时,仍有较强的铈特征发光,即入射光子在硅背面 $1\mu\text{m}$ 厚度内产生载流子,载流子通过扩散传输到掺铈发光区,并把能量传递给发光中心铈离子。

文献[6, 11]利用时间分辨光谱,在一短激发光脉冲后,测量铈离子的激发时间在 4K 时约为 $50\mu\text{s}$ 。一般说来,在掺铈硅中激发光产生的过剩载流子寿命比 $50\mu\text{s}$ 短得多,这种实验结果说明铈离子的激发与铈离子相关能级局域载流子有关。例如,铈离子的激发通过束缚于这个能级的电子-空穴复合体有关。这样 $50\mu\text{s}$ 的激发时间就对应于这种束缚复合体的寿命。能量传递的通道就是铈氧复合体的相关施主能级 E_T 。这个施主能级,俘获一个电子后成中性。由于铈离子引起较大应变,这个能级仍可以束缚一个空穴。当空穴被俘获以后形成铈离子+束缚激子复合体,束缚激子的复合就可以把能量传递给铈离子(图4a)。但是如果电子热离化进入导带,带正电的发光中心由于库仑作用立即把空穴排斥出去(图4b)。如果热离化在能量传递之前,通过这种机制的有效激发效率将大大减小。在高温下,这种载流子的热离化更为严重。

掺铈硅发光通过激子传递能量模型可以分成四个部分(见图5):电子空穴对的产生、光激活 Er^{3+} 离子束缚激子、束缚激子通过俄歇把能量传递给 Er^{3+} 、激发态 Er^{3+} 发光跃迁到基态。光学激活的 Er^{3+} 这时就可以有三种状态:处于基态铈离子,其浓度为 N_{Er}^0 ;处于基态铈离子加束缚激子复合体,其浓度为 n_{Er}^0 ;处于激

活达两个数量级。

在光谱分析中,我们得出结论:铈与硅基质弱的相互作用足以使4f电子态发生分裂,而无需共掺杂O、N、P、C等来打破宇称对称性^[9, 10]。尽管氧离子与铈离子双掺杂能大大提高铈发光强度,但它们的发光光谱谱线特征表明发光中心铈离子的晶体场对称性是不变的。即从发光中心的晶体场对称性上我们无法充分解释氧等杂质对铈发光的作用。而这种电学性质与发光性质的相似性表明铈离子的施主特性可能与光学激活铈离子发光中心有关。

理解半导体掺稀土中能量传递图像是非常重要的。在电注入或光激发下,基质中产生过剩电子、空穴对。电子、空穴对可以自行复合或以激子形式复合掉。而光激活铈离子,可以通过其在禁带中的能级束缚激子,形成铈离子加束缚激子复合体。束缚激子可以辐射复合,也可以非辐射复合把能量俄歇传递到另一个电子上。同时,铈离子束缚激子复合能量通过俄歇传递到铈离子的4f电子上,使铈离子从基态跃迁到激发态。

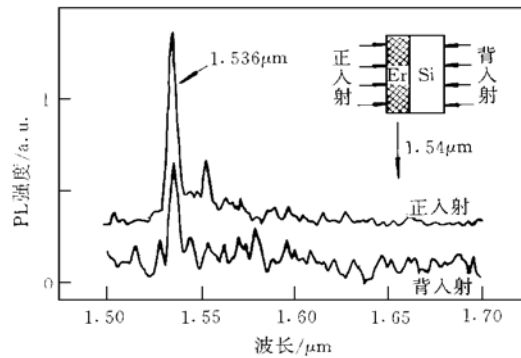


图3 掺铈硅光致发光谱(正、背面激发光入射,边缘出光)

FIG. 3 Photoluminescence Spectra of Erbium Doped Silicon with Different Incident Directions

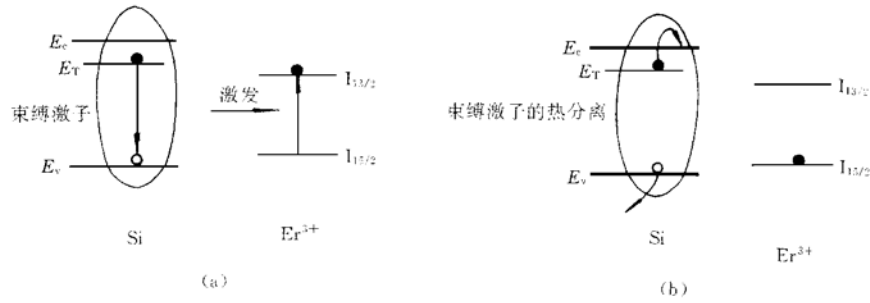


图 4(a) 束缚激子 Auger 传递能量给铈离子; (b) 束缚激子的热分离
 FIG. 4 (a) Auger Excitation of Erbium by Bound Exciton;
 (b) Deexcitation of Bound Exciton

发态铈离子, 其浓度为 n_{Er}^* . 光学激活 Er^{3+} 离子浓度 (N_{Er}) 即为 N_{Er}^0 , n_{Er}^0 和 n_{Er}^* 三者之和.

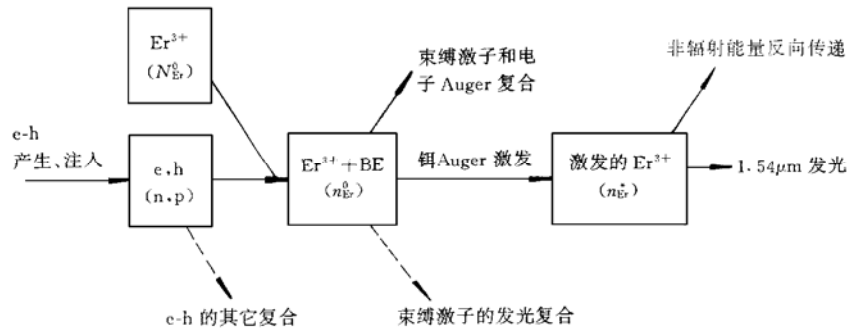


图 5 掺铈硅发光通过束缚激子传递能量过程
 FIG. 5 Excitation and Deexcitation Processes of Erbium in Silicon

n_{Er}^0 速率方程为:

$$\frac{dn_{Er}^0}{dt} = R_C - R_D - R_{Er} \tag{1}$$

其中 R_C 为产生率

$$R_C = \sigma_p V_{th} P f(E_T) N_{Er}^0 \tag{2}$$

式中 σ_p 为空穴的俘获截面; V_{th} 为空穴的热运动速率; P 为空穴浓度, $P = G_1 \tau_c$, G_1 为光激发电子-空穴对产生速率, τ_c 为载流子寿命; $f(E_T)$ 为铈氧复合体在硅禁带内施主能级 E_T 处电子占有几率. 分离率

$$R_D = e_n n_{Er}^0, \tag{3}$$

e_n 为电子从施主能级 E_T 到导带的发射速率(图 4b). 束缚激子通过 Auger 复合将能量传递给铈离子(图 4a), Er^{3+} 激发速率为

$$R_{Er} = n_{Er}^0 / \tau_{Er}. \tag{4}$$

τ_{Er} 表征能量从束缚激子向 Er^{3+} 转移的快慢. 在稳态时, 设激发 Er^{3+} 过程相对于 $Er^{3+} + BE$ 复合体的分离速率可以忽略, 复合体的产生率与分离率达到平衡. 在掺杂样品中设施主浓度超过 10^{17}cm^{-3} , 可以近似取 $f(E_T) = 1$.

被施主能级 E_T 束缚的电子发射率可以用 DLTS 方法测到^[5], 可表示为

$$e_n = e_{n0} e^{-E_T / kT}, \tag{5}$$

其中 $e_{n0} = \sigma_n V_{th} N_c$; σ_n 为电子从 Er^{3+} 能级 E_T 到导带底俘获截面; N_c 为导带底有效态密度. 这样得到:

$$n_{Er}^0 = \frac{N_{Er}^0}{\frac{e_{n0}}{\sigma_p V_{th} P} e^{-E_T/kT}} \quad (6)$$

而有关 n_{Er}^* (激发态 Er^{3+}) 的速率方程为:

$$\frac{dn_{Er}^*}{dt} = \frac{n_{Er}^0}{\tau_{tr}} - \frac{n_{Er}^*}{\tau} \quad (7)$$

τ 为 Er^{3+} 激发态 ${}^4I_{13/2}$ 能级寿命, 稳态时:

$$n_{Er}^* = \frac{\tau}{\tau_{tr}} n_{Er}^0 \quad (8)$$

解联立方程组(1), (6), (8)得:

$$n_{Er}^* = \frac{N_{Er}}{1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau} \left[1 + \frac{A}{G_l} e^{-E_T/kT} \right]} \quad (9)$$

其中 $A = \frac{e_{n0}}{\sigma_p V_{th} \tau_c}$, G_l 表示光激发强度. 发光强度正比于激发态 Er^{3+} 浓度 n_{Er}^* , 与发光跃迁寿命 τ_{rad} 成反比. τ 为 Er^{3+} 激发态寿命, 包括发光跃迁(τ_{rad}) 和非辐射能量反向传递(τ_{bt}) 两个过程.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{bt}} = \frac{1}{\tau_{rad}} \left[1 + B \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right) \right] \quad (10)$$

当铒离子处于激发态后, 可通过两种通道跃迁到基态, 一个是发射出光子, 另一个是通过能量反向传递到硅基质中, Δ 为铒离子激发态能量与接受能量基质粒子激发态能量之差, 上式说明了温度对 Er^{3+} 激发态寿命的影响. 此时发光强度 $I(T)$ 可表示为:

$$I(T) \propto \frac{1}{1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau} \left[1 + \frac{A}{G_l} e^{-E_T/kT} \right]} \times \frac{N_{Er}}{\tau_{rad}} \quad (11)$$

4 实验结果与讨论

从式(11)中可看出发光强度与发光中心铒离子浓度 N_{Er} 、铒离子激发态 ${}^4I_{13/2}$ 寿命 τ 及其辐射跃迁寿命 τ_{rad} 、能量从束缚激子到铒离子的传递时间常数 τ_{tr} 及激发功率 G_l 等因素有关. 其中特征发光跃迁寿命 τ_{rad} 由于外层 $5s^2 5p^6$ 电子屏蔽, 受基质影响较小, 约为 ms 量级.

4.1 发光强度随激发功率变化

从式(11)中考虑 I 与 G 的关系, 可得:

$$I \propto \frac{1}{M + \frac{N}{G_l}} \quad (12)$$

其中 $M = 1 + \tau_{tr}/\tau$, $N = A \frac{\tau_{tr}}{\tau} e^{-E_T/kT}$

图6为掺铒硅在不同温度下(10K, 40K, 70K, 100K)光致发光强度随激发功率的变化, 采用(12)式拟合所有四条曲线. 低温下(10K)发光强度在一定激发功率下达到饱和; 而升高温度(100K), 饱和和需要的激发功率就要更大一些. 但在100K曲线中也可以看到这种饱和趋势. 四条曲线分别拟合, 拟合参数如表1.

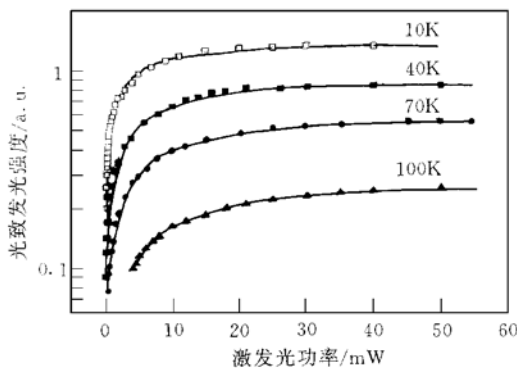


图6 四种不同温度下光致发光强度随激发功率的变化

FIG. 6 Photoluminescence Intensity of Si:Er vs Pump Power at 10K, 40K, 70K and 100K

饱和激发过程中, 铈中心束缚激子的热电离可以忽略不计. 在公式(11)中, $G_1 \rightarrow \infty$, 则有 $\frac{A}{G_1} e^{-E_T/kT} \rightarrow 0$, 此时式(11)可转换为:

$$I(T) \propto \frac{1}{1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau}} \times \frac{N_{Er}}{\tau_{rad}}$$

能量从束缚激子到铈离子的俄歇传递时间常数 τ_{tr} 和激发态寿命 τ 决定了 Er^{3+} 激发态 $^4I_{13/2}$ 的浓度 n_{Er}^* , 进而决定了饱和激发发光强度.

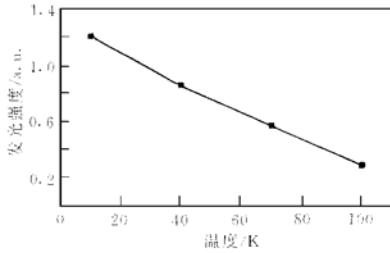


图7 饱和激发下发光强度随温度变化
FIG. 7 Saturating Intensity of Photoluminescence vs Temperature for Si : Er

表1 发光强度随激发功率变化曲线拟合参数

Table 1 Fit Results of PL Intensity as a Function of Pump Power

温度	10K	40K	70K	100K
M	0.83	1.17	1.75	3.45
N	2.2	5.9	12.6	32.1

图7为饱和激发下发光强度($1/M$)随温度的变化. 在饱和激发下, 温度的升高可引起能量非辐射反向传递, 从而使 Er^{3+} 激发态 $^4I_{13/2}$ 寿命减小, 最终降低了发光强度. 文献[3]报道了温度升高对铈离子激发态寿命的影响. 在低温下激发态寿命约为 1ms, 且随温度变化较小, 到 130K 时激发态寿命下降到 130 μ s.

4.2 发光强度随温度的变化

在式(11)中, τ_{tr}/τ 值较小, 即 $\tau_{tr}/\tau \ll 1$, 则可简化为:

$$I(T) \propto \frac{1}{1 + \frac{\tau_{tr}}{\tau} \frac{A}{G_1} e^{-E_T/kT}} \times \frac{N_{Er}}{\tau_{rad}}$$

将式(10)代入上式得到发光强度随温度变化关系式:

$$I = \frac{1}{R + \frac{S}{G_1} \exp\left[-\frac{E_T}{kT}\right] + \frac{T}{G_1} \exp\left[-\frac{E_T + \Delta}{kT}\right]} \quad (13)$$

其中 $R = \tau_{rad}/N_{Er}$, $S = \tau_{tr}A/G_1N_{Er}$, $T = \tau_{tr}AB/G_1N_{Er}$.

测量不同激发功率下掺铈硅发光强度随温度的变化, 利用式(13)对实验结果进行了曲线拟合(见图8), 得到引起铈发光温度淬灭的激活能. 其中铈离子加束缚激子热离化激活能 $E_T = 6.6meV$, 而激发态铈离子的能量反向传递引起高温时铈离子激发态寿命降低, 其激活能为 $\Delta = 47.4meV$.

分析光致发光温度淬灭, 激活能为 6.6meV 的淬灭过程, 为铈离子束缚激子的热离化过程. 在硅衬底中, 浅施主、受主束缚激子的束缚能约为 5meV^[12-15], 而对稀土离子或大离子束缚激子则没有相关的数据. 在这里得到的铈离子束缚激子束缚能为 6.6meV 应是合理的.

5 小结

铈离子在硅中呈现弱施主特性, 而 O、Er 双

掺杂可提高施主浓度两个数量级. 氧杂质促使铈离子的电学激活, 并形成铈氧复合体, 其在禁带中产生的能级可能是铈发光能量转换的重要通道. 本文分析了晶体硅中铈离子光致发光的能量传递特性. 提出了掺铈硅激子传递能量模型, 建立了发光动力学速率方程, 并进行了详细推导. 发光强度与光激活铈离子浓度、

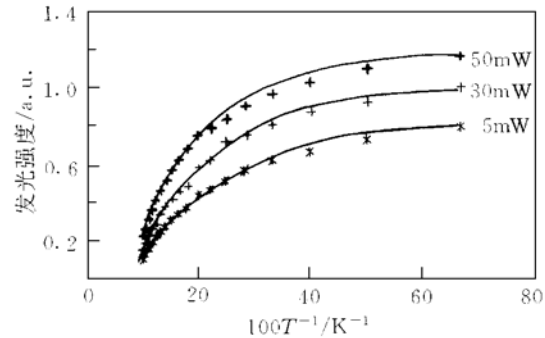


图8 同激发功率下发光强度随温度变化实验值与拟合结果

FIG. 8 Temperature Dependence of PL Intensity of Si : Er with Temperature and Pump Powers of 5, 30 and 50mW (Scatter dots: Experiment; Solid line: fit)

激发态寿命及自发辐射寿命等因素有关. 指出铟离子-束缚激子复合体的热离化和激发态铟离子能量反向传递是引起铟离子发光温度淬灭的主要原因. 拟合实验结果表明: 它们对应的激活能分别为 6.6meV 和 47.4meV.

参 考 文 献

- [1] S. Lombardo, S. U. Campisano, G. N. van den Hoven *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 1942.
- [2] H. Efeoglu, J. H. Evans, T. E. Jackman *et al.*, Semicond. Sci. Technol., 1993, **8**: 236.
- [3] J. Palm, F. Gan, B. Zheng *et al.*, Phys. Rev., 1996, **B54**: 17603.
- [4] Lei Hongbing, Yang Qinqing, Wang Qiming *et al.*, Chinese Physics Letters, 1998, **15**(1): 72.
- [5] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa *et al.*, J. Appl. Phys., 1995, **78**: 3874.
- [6] Jung H. Skin, R. Serna, G. N. van den Hoven *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 997.
- [7] P. G. Kik, M. J. A. de Dood, K. Kikoin *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1997, **70**: 1721.
- [8] S. Coffa, G. Franzo, F. Priolo *et al.*, Phys. Rev., 1994, **B49**: 16313.
- [9] Lei Hongbing, Yang Qinqing, Wang Qiming *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(12): 931.
- [10] 雷红兵, 杨沁清, 王启明, 物理学报, 1998, **47**(7): 1201. [LEI Hongbing, YANG Qinqing, WANG Qiming, Acta Physica Sinica, 1998, **47**(7): 1201(in Chinese)].
- [11] S. Coffa, G. Franzo and F. Priolo, Appl. Phys. Lett., 1996, **69**: 2077.
- [12] W. Schmid, Phys. Status. Solidi B., 1977, **84**: 529.
- [13] T. Steiner and M. L. W. Thewalt, Solid State Commun., 1984, **49**: 1121.
- [14] M. A. Vouk and E. C. Lightowers, J. Lumin., 1977, **15**: 357.
- [15] 雷红兵, 杨沁青, 王启明, 等, 半导体学报, 1999, **20**(1): 67~ 71[LEI Hongbing, YANG Qinqing, WANG Qiming *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1999, **20**(1): 67~ 71(in Chinese)].