

掺铒 SiO_x 1.54 μm 强的室温光致发光*

陈维德 马智训 许振嘉

何 杰 顾 诤 梁建军

(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 采用等离子化学汽相淀积方法, 改变 SiH_4 和 N_2O 的流量比制备含有不同氧浓度的 SiO_x . 用离子注入方法将铒掺入 SiO_x , 经 300 ~ 935 °C 快速热退火, 在波长 1.54 μm 处观察到很强的室温光致发光 (PL). 发光强度随氧含量和激发功率增加而增加, 与 SiO_x 的微结构有非常密切的关系. 对可能的发光机理进行了讨论.

关键词 掺铒 SiO_x , 光致发光

1 引 言

高效硅基发光材料对光电集成是非常重要的. 但硅是间接带隙的半导体材料, 它的带间辐射复合效率对光电器件实际应用来讲太低了. 为此, 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 1.54 μm 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 μm 的这一特征光荧光是 $\text{Er}^{3+} 4f$ 内壳层跃迁的结果, 由于受到 $5s^2 5p^6$ 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集成和光纤通讯的发展具有重要的意义.

但是即使采用最佳的工艺, 掺铒单晶硅室温发光仍然很弱. 近年来研究表明, 当硅中存在一定浓度的氧, 掺铒硅的发光强度可以得到大大增强^[2~6], 可望得到重大突破. 因此, 开展含有一定浓度氧的掺铒硅基材料研究是近期人们十分关注的热门课题之一. 尽管国际上已有不少报导, 但多数是关于低温发光的研究. 对影响硅基发光的一些重要因素, 如氧含量, Er-O 关系氧对基体微结构的影响, 尤其是氧对 Er^{3+} 室温发光的影响等, 还需进行深入的研究, 对发光机理也存在不同说法.

采用等离子化学汽相淀积不同氧含量的 SiO_x 和离子注入掺铒, 在室温下已在 1.54 μm 处观察到很强的光致发光峰. 对影响发光强度的一些主要因素进行了研究. 对可能的发光机理进行了讨论.

2 实 验

采用等离子汽相淀积 (PECVD) 的方法, 在 p 型、(111) 晶向的直拉硅 ($\rho = 8 \sim 13 \Omega \text{cm}$) 衬底上, 通过控制不同 $\text{N}_2\text{O}/\text{SiH}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 的流量比制备含有不同氧含量的 SiO_x 薄膜.

* 国家自然科学基金资助课题 (69636040)

1998年4月22日收到

生长时衬底温度为250 °C, 射频(13.56MHz)功率为0.10W/cm². 薄膜厚度约1μm, 氧含量为15~46%之间. 采用离子注入法在SiO_x膜中掺杂铒离子, 离子注入能量为500keV, 注入剂量为2×10¹⁵cm⁻². 离子注入损伤退火是用KST-2快速热处理设备在氮气气氛中进行. 光源为1.25kW×13卤钨灯. 退火温度范围为300~1000 °C, 退火时间为10秒至5分钟, 一般采用10~30秒. 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514.5nm, 功率为200~400mW. 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拉曼散射谱, 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

为了探讨氧对掺铒硅发光强度的影响, 采用PECVD法, 调节不同流量比的N₂O/SiH₄+N₂O, 在硅衬底上生长不同氧含量的SiO_x, 其氧含量分别为15.6, 31.2, 42.2和42.6at.%, 分别称为2[#], 4[#], 5[#]和6[#]样品. 氧含量是利用X射线光电子谱技术, 根据O_{1s}和Si_{2p}峰的面积和灵敏度因子进行定量计算, 并用SiO₂作为标样修正后获得. 铒的注入能量为500keV, 剂量为2×10¹⁵ions/cm². 退火温度为535 °C, 退火时间为20秒. 为了比较, *p*型(111)晶向的直拉硅和热氧化生长的SiO₂也与上述SiO_x样品在同一条件下进行铒离子注入、退火和发光强度的测量.

图1为掺铒的Si, SiO₂和氧含量为15.6和42.6at.%的SiO_x的室温光致发光谱. 无论是SiO_x、Si或SiO₂, 在λ=1.54μm处都可以看到一个尖锐的发光光谱. 但是对于掺铒单晶硅, 其发光强度很弱, 掺铒SiO₂的发光强度仅比掺铒单晶硅稍强, SiO_x的发光最强, 而且随氧含量的增加而增强. 无论氧含量多少, 1.54μm的特征峰的能量位置都没有变化, 峰的形状也完全相似. 这应归因于Er³⁺内4f跃迁. 由于受到外壳层5s²和5p⁶电子的屏蔽, 不受基体晶格的影响, 因而其特征峰的能量位置保持不变.

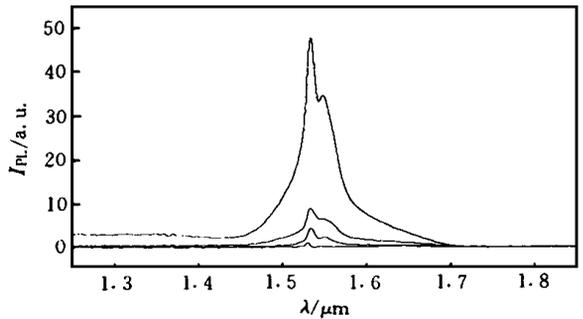


图1 掺铒Si, SiO₂和SiO_x的室温光致发光谱. 图中曲线从下而上分别为Si, SiO₂和含氧15.6和42.6at.%的SiO_x.

Fig. 1 Luminescence spectra of Si, SiO₂ and SiO_x with O concentrations of 15.6 and 42.6at.% at RT.

3.2 发光强度与退火温度的关系

6[#]样品(含氧42.6at.%的掺铒SiO_x)的光致发光强度与退火温度的关系如图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, 当退火温度升到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SiO_x微结构变化有关. 根据X射线双晶衍射(XRD)分析结果, 其典型的XRD如图3所示, 对于离子注入而未退火的样品是非晶硅组成, 它对激发光的吸收系数很高, 这意味

着大部分激发光被表层所吸收而未能达到 Er 离子注入区, 所以发光强度较弱. 随退火温度升高, 部分非晶硅转变为单晶颗粒, 而且离子注入引起光荧光猝灭的缺陷数目减少且光激活 Er 离子的数目增加, 这必然增加光荧光强度. 当温度升高到535 时, 单晶颗粒的成分进一步增加, 表面光吸收系数减少, 使 Er 离子注入区获得更多吸收光, 有助于 Er 离子附近载流子数目的增加. 因此, 对应于535 的退火, 使发光强度大大增强. 随着退火温度进一步增加, 由于微晶硅或纳米硅的再结晶, 使离子注入区对激发光的吸收减少, 这将使产生的载流子数目减少, 导致传递给 Er^{3+} 的能量减少, 所以光荧光强度减少. 这里特别要指出的是发光强度与退火温度关系曲线的峰值温度是与 SiO_x 中氧含量多少有关. 我们的结果指出, 随着氧含量增加, 其峰值强度对应的温度下降.

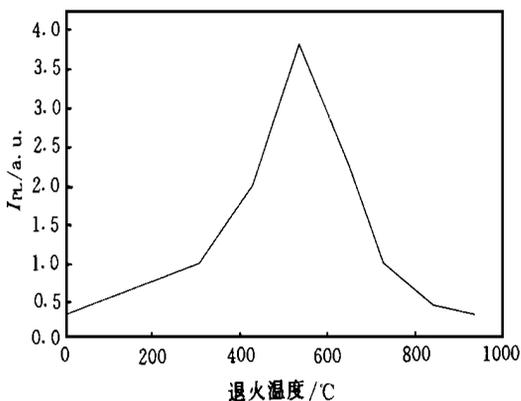


图2 含氧42.6at.%的掺铟 SiO_x 在1.54 μm 的室温光致发光强度与退火温度的关系. 退火30秒, Ar^+ 激光激发功率为200mW

Fig. 2 PL intensity of 1.54 μm peaks as a function of annealing temperature for the sample with O concentration of 42.6 at. %.

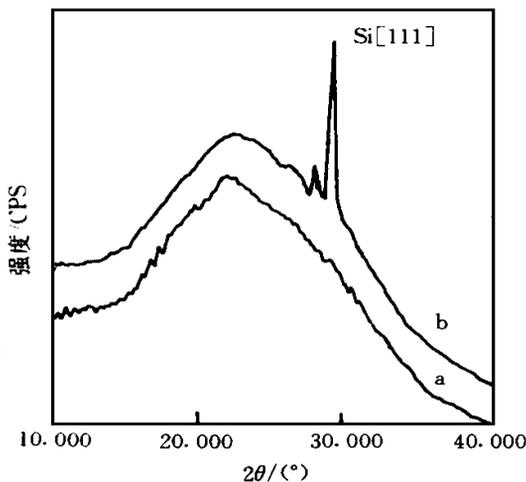


图3 含氧42.6at.%的掺铟 SiO_x 的X-射线衍射谱. (a) 未退火, (b) 535 退火

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of SiO_x with 42.6 at. % O_2 . (a) as-deposition, (b) after annealing at 535 .

3.3 发光强度与退火时间关系

为了选择最佳的退火时间, 在实验中对6[#] 样品在最佳退火温度下选择不同的退火时间, 其范围从10秒到5分钟. 结果表明, 采用快速热退火, 退火时间10~60秒足以使离子注入损伤得到恢复, 使结构得到弛豫. 随退火时间进一步增加, 光致发光强度反而下降, 5分钟退火的光致发光为退火10秒的70%左右. 退火时间增长引起光致发光下降, 可能与导致薄膜中结晶颗粒的再晶化有关.

3.4 发光强度与激发功率关系

图4给出了 Ar^+ 激光器的激发功率与掺铟 SiO_x 样品的发光强度关系. SiO_x 的氧含量为42.6at.%, 离子注入退火温度为535 , 时间为20秒. 从图4可以看出, 发光强度随激发功率增加遵循抛物线的规律而增加, 但到 Ar^+ 激光器最大输出功率为2500mW 时, 还未达到完全饱和. 2500mW 时发光强度比5mW 时增加近两个数量级. 对于一定浓度的

Er^{3+} 来说, 转移到 Er^{3+} 的能量受到 Er^{3+} 的数目的限制. 因此其发光强度与激发功率不会有线性关系, 应当会达到一饱和值. 我们的结果表明, 激发光产生的电子-空穴对再复合时, 仅很小部分的能量转移到 Er^{3+} 就可以发出很强的光, 而且 Er^{3+} 远没达到全部被激发的状态. 因此, 对于掺铒 SiO_x , 其潜在的室温发光强度还可以得到进一步增强.

4 讨 论

从以上实验结果可以看到, 掺铒 SiO_x 的发光强度不仅与铒的浓度有关, 而且与 SiO_x 中氧的含量、 SiO_x 的微结构和激发功率都有密切关系. 掺铒 SiO_x 的发光强度随氧含量的增加而增强. 并在较高的激发功率下才能获得更强的室温光荧光. X-射线双晶衍射的结果指出在退火前样品仅含有 a-Si, 这时的光致发光很弱. 535 退火后^{2#} 样品的 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) 的单晶硅信号, 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单晶硅颗粒 (直径 < 50 μm). 535 退火的^{6#} 样品单晶硅颗粒尺寸在 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. Lombardo 等^[7] 指出多晶硅中硅晶粒半径随氧含量增加而下降, 当氧含量从 2at. % 增加到 30at. % 时, 平均颗粒半径从 15nm 降到 2.5nm. 显然, 较高的氧含量对纳米硅的形成是有利的. 关于氧对 SiO_x 微结构的影响, 我们将另文详细报导. 我们的结果表明, 与掺铒单晶硅相比, 掺铒 SiO_x 的发光强度提高了近 2 个数量级, 氧是如何影响掺铒 SiO_x 的发光强度? 至今未见令人信服的解释. Michel 等^[2] 和 Fevenec 等^[3] 将氧对掺铒单晶硅发光的影响归因于 [Er-O] 络合物的形成. 而 Terrasi 等人^[8] 指出, 即使 Er 和 O 的含量很高, 在低于 450 退火时并没观察到 [Er-O] 络合物的形成, 也就是说并不存在 [Er-O] 发光中心. 但我们的实验指出, 在 450 以下退火后的掺铒 SiO_x 仍可观察到较强的发光. 对于掺铒 SiO_x , 我们认为氧含量的增加不仅可以增加 [Er-O] 发光中心^[3], 而且还可以促进 SiO_x 中结晶硅颗粒尺寸的减小, 形成微晶硅或纳米硅. 如果能量转移是通过纳米硅转移到 Er^{3+} , 上述的实验结果可以解释如下: 在 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-空穴对再复合时释放的部分能量转移到 Er^{3+} , 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导致 1.54 μm 峰的出现. 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 Er^{3+} , 从而产生更强的光荧光.

5 结 论

采用 PECVD 法和离子注入技术制备的 $\text{SiO}_x:\text{Er}$ 在室温时可以发出很强的光致发光. 发光强度随氧含量的增加而增加. 氧含量的增加可以使单晶硅的颗粒尺寸减小, 大大增强 $\text{SiO}_x:\text{Er}$ 的发光强度.

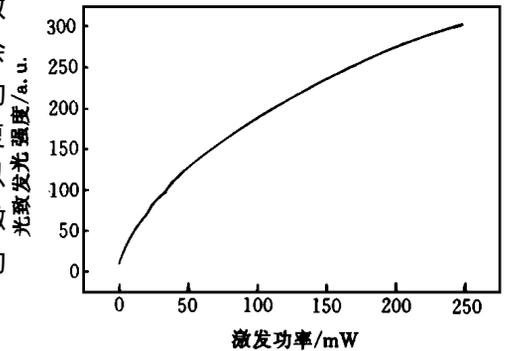


图4 发光强度与激发功率的关系

Fig. 4 PL intensity of 1.54 μm peak as a function of excitation power for the sample with O concentration of 42.6at. %.

参 考 文 献

- [1] Ennen H, Schneider J, Pomrenke G *et al*, Appl. Phys. Lett., 1983, **43**: 943.
[2] Michel J, Benton J L, Ferrante R F *et al*, J. Appl. Phys., 1991, **29**: 2672.
[3] Favennec P N, Haridon H L, Moutonnet D *et al*, Jpn. J. Appl. Phys., 1991, **29**: L524.
[4] Adler D L, Jacobson D C, Eaglesham D J *et al*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 2181.
[5] Serna R, Snokes E, Van den Hoven G N *et al*, J. Appl. Phys., 1994, **75**: 2644.
[6] Lombarlo S, Campisano S U, Van den Hoven G N *et al*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 1942.
[7] Lombarlo S, Campisano U. Phys. Rev., 1993, **B47**: 13561.
[8] Terrasi A, Franro G, Coffa S. Appl. Phys. Lett., 1997, **70**: 1712.

STRONG ROOM-TEMPERATURE LUMINESCENCE AT 1.54 μm FROM Er-IMPLANTED SiO_x

Chen Weide Ma Zhixun Xu Zhenjia

He Jie Gu Quan Liang Jianjun

(*Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083*)

(*Center for Condensed Mater Physics and State Key Laboratory for Surface
Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract

SiO_x films with oxygen concentrations in the range 13 ~ 46% were deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technique using pure SiH_4 and N_2O mixture. Erbium was then implanted at an energy of 500keV with dose of 2×10^{15} ions/ cm^2 . After annealing at temperature in the range 300 ~ 950 , the samples show intense room-temperature luminescence peaked at around 1.54 μm . The luminescence intensity increases with increasing oxygen concentration in the film. The Er luminescence depends strongly on the SiO_x microstructure. The related mechanism for optical activation and emission was discussed.

Key words erbium-implanted SiO_x , photoluminescence