

氧、硼、磷掺杂对氢化非晶硅中铒 1.54 μm 发光的作用

梁建军^{1,2}, 王永谦^{1,2}, 陈维德^{1,2}, 王占国¹, 常 勇³

(1 中国科学院半导体研究所, 北京 100083; 2 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; 3 中国科学院上海技术物理研究所红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

摘要: 利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术生长氧、硼、磷掺杂的氢化非晶硅薄膜。在室温下注入铒离子后研究三种掺杂元素对铒离子发光的作用。室温下观察到很强的光致发光现象。氧的引入并且和铒离子形成发光中心, 提高了铒离子的发光强度。退火实验表明氧、硼、磷的掺杂补偿了材料中的缺陷, 提高了氢的逃逸温度, 改善材料的热稳定性, 使材料的退火温度因掺杂元素的加入而提高, 铒的发光得到增强。讨论了铒离子的发光机制。

关键词: 铒; 氧; 硼; 磷; 光致发光; 非晶硅

中图分类号: O472.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-7032(2000)03-0196-04

1 引 言

掺铒硅基材料的光学性质是硅基发光材料研究的重点之一。1983年 Ennen 等人^[1,2]报道掺杂铒离子的硅基材料的光致发光以及电致发光。人们对铒离子在单晶硅材料中的光学和电学性质也进行了很深入的研究^[3~8]。掺铒硅发光管研制的成功表明铒离子发光在光电子应用中很有潜力^[5]。氢化非晶硅材料具有很好的电学性质, 掺杂铒离子发光强度比掺铒单晶硅高许多, 比单晶硅材料有更大的带隙, 温度猝灭效应很弱等特点, 使它成为一种理想的制备掺铒电致发光的材料^[9,10]。我们研究了不同氧含量对掺铒氢化非晶硅材料的作用^[11~13], 证实氧对铒离子发光的增强以及氧的存在大大减弱了室温发光猝灭效应。除了掺杂氧以外, Michel 等人^[3]认为其它元素如: 硼、磷、碳、氮、氟等的掺杂对铒离子的光致发光有影响。本文研究了三种元素, 氧、硼、磷对铒离子发光的作用, 材料的退火特性和铒离子在非晶硅材料中的发光机理。

2 实 验

利用 PECVD 技术生长氢化非晶氧化硅薄膜。单晶硅作为薄膜生长的衬底, 生长温度为 250 $^{\circ}\text{C}$ 。硅烷(SiH_4 , 100%) 和笑气(N_2O , 100%)

按照 1:1 的流量比导入反应室中。生长时用氢气(H_2 , 100%) 稀释生长气体, 辉光放电分解硅烷和笑气淀积生长非晶氧化硅薄膜($\text{a-SiO}_2\text{H}$)。X 射线光电子谱仪对材料的分析证实其中的硅氧含量比为 1:1。掺杂硼、磷的材料是在制备氢化非晶氧化硅实验参数的基础上分别加上 B_2H_6 (0.5%) 和 PH_3 (5%) 的气源生长而成。室温下离子注入 Er^{3+} 的能量为 400keV, 剂量为 $2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 。我们也生长了氢化非晶薄膜(a-SiH), 气源流量 SiH_4 (100%) H_2 (100%) 为 5:20。离子注入共掺杂铒(能量和剂量同前面的样品)和氧(能量和剂量分别为 60keV, $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$)。样品退火处理是在氮气保护下的快速热退火(RTA)炉中进行。光致发光是在室温下用傅里叶红外光谱仪(FTIS, IFS/20HR) 测量。采用 Ar^+ 离子激光器作激发光源, 激光波长为 514.5nm。样品发光由液氮冷却的 InGaAs 探测器探测, 信号经锁相放大器放大后由计算机进行处理记录。

3 结果和讨论

图 1 是三种材料在室温下的光致发光谱线。掺硼和磷的 $\text{a-SiO}_2\text{H}(\text{Er})$ 薄膜的发光强度比不掺杂的材料要强。对于掺硼的材料的光致发光, 我们的结果与已有的报道相同; 磷掺杂对铒离子发

光强度的作用, 我们的结果与 Michel 等人^[3]的结果不一致。Michel 等人对一些轻元素掺杂对铈发光的作用进行的研究认为, O、B、C、N 等元素的掺杂均可以增强铈的发光, 但是 P、Cl 等不会增强铈的发光。但是图 1 中的实验结果表明磷的掺入同硼一样会提高铈离子的发光强度。

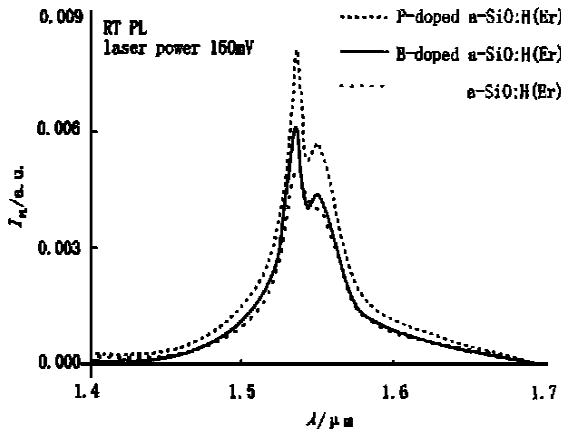


图 1 三种薄膜材料 $\alpha\text{-SiO}_x\text{H(Er)}$, $\alpha\text{-SiOB}_x\text{H(Er)}$ 和 $\alpha\text{-SiO H(Er)}$ 室温下的光致发光谱线。三种样品在相同的退火条件下处理, 激发功率均为 150mW

Fig. 1 PL spectra of three samples, $\alpha\text{-SiO}_x\text{H(Er)}$, $\alpha\text{-SiOB}_x\text{H(Er)}$ and $\alpha\text{-SiO H(Er)}$ at room temperature, the samples annealed at same condition and excitation power is 150mW.

这一实验结果可以从铈离子跃迁到激发态的能量来自激子复合产生的能量得到解释。图 2 是束缚激子产生后, 简单的能量传递示意图。光照后产生的束缚激子复合后可以将能量通过俄歇过程传送给铈离子相关的能级, 使得铈离子激发到激发态(T1), 这是我们所希望的; 束缚激子在复合前分解或者复合后能量以其它形式损失掉(D1), 这不利于铈的发光。铈离子在接受到由激子传送的能量跃迁到激发态后, 一是以辐射复合的形式释放能量(T2), 即发出 1.54 μm 的光; 或者铈离子从激发态回到基态, 能量重新回送给基体材料(D2), 使原来被 Er 有关的缺陷能级俘获的载流子去俘获 (de-trapping) 或者使电子从价带激发到与铈有关的缺陷能级上^[14]。D2 过程是没有发光现象的。铈离子的发光将取决于哪种机制在能量传送过程中占据主导地位。当共掺杂了硼、磷杂质后, 基体材料中有较多的可以形成激子的电子或空穴, 激子数目将增加, 激子复合的数目增多, 过程 T1 的几率将增大, 这可以提高能量向铈离子传递的几率, 从而提高铈离子的发光。同时, 硼或磷的引入可以补偿材料中的缺陷, 降低缺陷中心的数目, 减少能量被缺陷中心吸收的几率。这些都是掺杂硼或磷后铈离子发光强度提高的原因。Michel 等人认为掺 B 可以提高 PL 强度, 而掺 P 的作用相反, 他们的这一结果令人难以理解。



图 2 束缚激子能量传递给铈的示意图

Fig. 2 Schematic of the energy transfer from banded exciton to Er.

图 3 是 4 种样品中铈离子 PL 强度同退火温度的关系。对氢化非晶硅铈共注入样品(S1), 退火曲线在 450 °C 处有最强的 PL, 对注铈氢化非晶氧化硅(S2), 在 550 °C 处有最强的 PL, 而掺杂硼、磷的氢化非晶氧化硅材料(S3, S4), 最强的 PL 来自退火温度为 650 °C 的样品。对于 S1, 材料中含有硅、氢和经离子注入的铈、氧。氧同铈离子形成 [Er-O] 发光中心, 在室温下可以观测到强的 PL 峰。但是材料中有较多的悬挂键, 氢与其它元素的结合不能经受高温处理等, 所以当退火温度稍高 (> 400 °C), 材料中的氢就会逸出, 在材料中

留下的缺陷可以束缚自由激子, 与铈离子争夺激子复合释放出的能量, 导致传递给铈离子的能量减少。S2 中高浓度的氧同铈离子形成较多的 [Er-O] 发光中心, 并且加固了氢同其它元素的键合, 改善了材料的稳定性, 所以它可以经受更高温度的退火。掺杂硼、磷的材料退火温度比未掺杂硼、磷的材料退火温度又高出 100 °C。在相同的退火条件下, 硼和磷的引入补偿了材料中的悬挂键, 提高了材料的稳定性, 使得氢的逸出温度升高。材料热稳定性的改善会减少束缚激子分解的几率, 这样相当于提高了束缚激子复合以及复

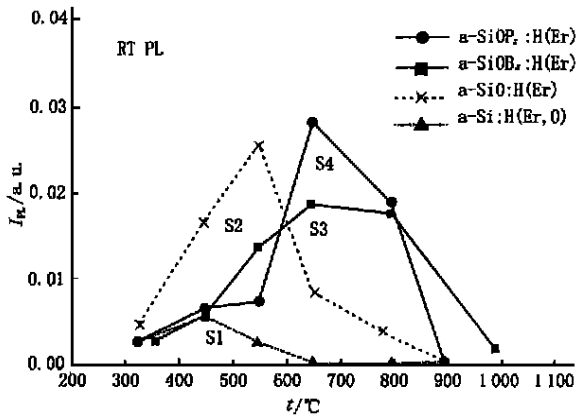


图 3 四种材料 $a\text{-SiO}_x\text{H}(\text{Er})$, $a\text{-SiOB}_x\text{H}(\text{Er})$, $a\text{-SiO}\text{H}(\text{Er})$, $a\text{-Si}\text{H}(\text{Er},\text{O})$ 的 PL 强度与退火温度的关系

Fig. 3 Annealing temperature dependence of PL intensity of four films: $a\text{-SiO}_x\text{H}(\text{Er})$, $a\text{-SiOB}_x\text{H}(\text{Er})$, $a\text{-SiO}\text{H}(\text{Er})$, $a\text{-Si}\text{H}(\text{Er},\text{O})$.

合后能量传递给铒离子的几率,相应的铒离子发光强度增强。单从退火激活铒离子而言,高温有

参 考 文 献:

- [1] Ennen H, Schneider J, Pomrenke G, Axmann A. 1.54 μm luminescence of erbium-implanted Si semiconductors and silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1983, **43**: 943-945.
- [2] Ennen H, Pomrenke G, Axmann A, et al. 1.54 μm electroluminescence of erbium-doped silicon grown by molecular beam epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, **46**: 384-383.
- [3] Eaglesham D J, Michel J, Fitzgerald E A, et al. Microstructure of erbium-implanted Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **58**: 2797-2799.
- [4] Franzo G, Priolo F, Coffa S, Polman A, Carnera A. Room-temperature electroluminescence from Er -doped crystalline Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 2235-2237.
- [5] Zheng B, Michel J, Ren F Y G, Kimerling L C, et al. Room-temperature sharp line electroluminescence at $\lambda = 1.54 \mu\text{m}$ from an erbium-doped silicon light-emitting diode [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**: 2842-2844.
- [6] Peters P M, Houde-Walter S N. X-ray absorption fine structure determination of the local environment of Er^{3+} in glass [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**: 541-543.
- [7] Pomrenke G S, Klein P B, Langer D W. Rare Earth Doped Semiconductors [C]. Vol. 301, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1993.
- [8] Coffa S, Polman A, Schwartz R N. Rare Earth Doped Semiconductors [C] Vol. 422, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996.
- [9] Polman A, Shin J H, Serna, et al. Luminescence quenching in erbium-doped hydrogenated amorphous silicon [C]. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, **422**: 239-245.
- [10] Zanatta A R, Nunes L A O. Green photoluminescence from Er -containing amorphous SiN thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3127-3129.
- [11] Chen W D, Liang J J, Hsu C C. The influence of oxygen content on photoluminescence from Er -doped SiO_x [C]. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1999, **560**: 107-111.
- [12] Chen weide, Ma zhixun, Xu zhenjia, et al. Strong room-temperature luminescence at 1.54 μm from Er -implanted SiO_x [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20**(supp): 77-78.
- [13] Chen Weide, Ma Zhixun, Xu Zhenjia, et al. The effect of oxygen content on the 1.54 μm from Er -implanted SiO_x at room temperature [J]. *Chin. J. Lumin.*, 1999, **20** (supp.): 77-78.
- [14] Priolo F, Franzo G, Coffa S, Carnera A. Excitation and nonradiative deexcitation process of Er^{3+} in crystalline Si [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **57**: 4443-4455.

利于铒离子发光。但温度升高对基体材料的负面作用因不同的材料而有所不同,所以提高材料的热稳定性是首先要解决的问题。多种掺杂,例如,在掺杂氧的同时,加入硼或者磷可以增强铒离子的发光强度,可以增加材料的热稳定性。这一特性对掺铒硅发光器件的研制非常有利。掺杂氧的主要作用是同铒离子结合成为 $[\text{Er}-\text{O}]$ 发光中心,为提高铒离子发光,最佳氧浓度应接近甚至超过硅的含量。

4 结 论

本文讨论了在掺铒氢化非晶氧化硅薄膜基础上,掺杂硼、磷杂质对铒离子发光的影响。分析了硼和磷引入对材料的结构,稳定性的作用;讨论了铒离子在非晶硅材料中发光机理。证实硼、磷的引入提高了材料的稳定性,增强铒离子的发光。室温下强的光致发光表明氢化非晶氧化硅是一种理想的掺铒基体材料。

Influence of O, B, P on $1.54\ \mu\text{m}$ Luminescence of Erbium-doped Hydrogenated Amorphous Silicon

LIANG Jian-jun^{1,2}, WANG Yong-qian^{1,2}, CHEN Wei-de^{1,2},

WANG Zhan-guo¹, CHANG Yong³

(1 *Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences (CAS), Beijing 100083, China;*

2 *Center for Condensed Matter Physics and State Key Laboratory for Surface Physics, CAS, Beijing 100080, China;*

3 *National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, CAS, Shanghai, 200083, China*)

Abstract: Luminescence of Er in hydrogenated amorphous silicon film is promising for its potential application in optoelectronics. We investigated the influence of some light elements on the luminescence of Er in silicon-based materials. O, B, P doped hydrogenated amorphous silicon films are fabricated via plasma enhanced chemical vapor deposition technique. XPS analysis indicated the ratio of Si and O contents in the film is 1:1. After room-temperature erbium implantation and rapid thermal annealing in N_2 ambient, photoluminescence (PL) of Er was measured. At room temperature strong PL of $1.54\ \mu\text{m}$ peak was observed. Oxygen has a great enhancement function on Er photoluminescence and B or P co-doped with O further enhances PL intensity of Er. Rapid thermal annealing experiments indicated that the incorporation of three elements compensated the defects of the films, improved the thermal stability and enhanced the escaping temperature of H. The annealing temperature corresponding to the optimum PL intensity increased by $100\ ^\circ\text{C}$, respectively, in three different kinds of samples. We attributed this phenomenon to the incorporation of O, B and P. The presence of oxygen with erbium formed optically active [Er-O] complexes which greatly enhanced PL intensity. Also the excitation mechanism of Er was discussed.

Key words: Er; O; B; P; luminescence; hydrogenated amorphous silicon