

## 快 讯

# 掺铒硅多孔化后的光致发光特性\*

顾岚岚 熊祖洪 陈 刚 徐少辉

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(1999 年 9 月 6 日收到; 1999 年 10 月 3 日收到修改稿)

采用一种新的方法制备掺 Er 多孔硅. 首先通过分子束外延法生长 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺的硅外延层, 然后通过常规的电化学阳极腐蚀法将外延层制备成掺 Er 离子的纳米硅柱结构. 由于实现了 Er 离子在多孔硅中沿深度方向的均匀分布, 得到峰宽仅 6 nm 的 Er<sup>3+</sup> 本征发光. 同时, 由于铒与氧共掺于硅柱内部, 多孔硅不再需要通过高温后处理引入氧来实现铒的光学激活. 实验还对多孔化前后 Er<sup>3+</sup> 的发光强度作出直观的比较, 讨论多孔硅可见光及红外光区域的发光对 Er<sup>3+</sup> 红外发射的影响.

PACC: 7855; 8115G; 4755M

## 1 引 言

长期以来, 实现硅基的光电子集成一直是人们不懈追求的目标. 由于硅体材料间接能带的特性, 导致其发光效率极低, 不能用来制作发光器件. 人们致力于用能带工程或杂质工程, 来改善硅的发光特性, 其中硅掺铒有可能发展为一种高效的硅基发光材料. 而且由于它的发光波长在 1.54 μm 附近<sup>[1-3]</sup>, 正好对应于石英光纤最小吸收窗口, 因此在通信应用方面具有诱人的前景.

在用 Si:Er 材料制作实用器件方面, 仍有一些难题有待解决, 其中之一是 Er<sup>3+</sup> 发光的温度淬灭. 虽然用掺 Er 硅制造的 p-n 结发光二极管在低温下有较高的发光强度, 但到室温, 其发光强度有数量级的下降. 这种温度淬灭效应被认为是由于 Er 离子在激发后, 载流子的能量背转移到 Si 而造成的. 人们发现, 如果将 Er 掺入禁带宽度较大的半导体基体中, 能量背转移可以被大大地抑制. 多孔硅(PSi)由于量子限制效应, 其能隙由 Si 的 1.1 eV 增大到 1.6 V 以上, 预期可以降低温度淬灭, 而成为一种高效的硅基发光材料. 到目前为止, 人们采用了离子注入, 电化学掺杂(ErCl<sub>3</sub> 溶液浸泡)及含 Er<sup>3+</sup> 硅胶旋涂<sup>[4-9]</sup>等方法, 来制备掺 Er 多孔硅, 并获得了室温下较强的红外发射. 所有这些方法都是先制备多孔硅, 然后再掺入 Er. 这样一方面在掺 Er 后, 必须采

用在氧气氛下的高温退火, 来实现 Er 与 O 共掺以使多孔硅中的 Er 成为光学激活的中心, 另一方面, 很难判断掺入的 Er<sup>3+</sup> 究竟是均匀地进入纳米硅柱内部, 还是附着于孔壁内表面或是在表面的氧化层中. 这后一种情形, 对于弄清多孔硅中 Er 的发光机理以进一步提高发光效率是不利的.

本文采用了另一种方法来制备掺 Er 多孔硅, 即首先通过分子束外延法(MBE)生长 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共掺的硅外延层, 然后通过常规的电化学阳极腐蚀法将外延层制备成掺 Er 离子的纳米硅柱结构. 这种方法的优点在于能生长任意厚度并且 Er 离子沿深度方向分布均匀的多孔硅, 而且掺入的 Er<sup>3+</sup> 与氧共存于硅柱内部, 不需要再进行高温后处理. 光致发光谱(PL)测量证明这种掺 Er 多孔硅结构的红外发射具有很小的线宽和发光的温度淬灭. 同时, 我们可以直接比较同样的 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂在晶体硅和多孔硅中的发光特性的差别, 这是其他方法不能做到的.

## 2 实 验

Si 掺 Er 样品的生长是在 Riber-SSC MBE 系统中进行的, 衬底是 p 型(100)Si, 电阻率为 5—8 Ωcm. 首先采用 Shirak<sup>[10]</sup>的化学清洗方法处理 Si 衬底, 然后在 MBE 的超高真空中加热到 800℃, 10 min, 以去除表面的氧化层和沾污, 获得清洁的硅衬底表面, 然后在 500℃进行掺 Er 的外延生长. 硅

\* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 59832100)资助的课题.

源由电子束蒸发器产生,淀积速率由石英晶体测厚仪监控,约为  $0.06 \text{ nm/s}$ . 钇源由加热束源炉中的金属钇产生,蒸发速率由源的温度加以控制( $900^\circ\text{C}$ ),高纯氧通过漏阀被引入生长室,以实现氧和钇的共掺杂,氧气的分压强为  $133.3 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ ,生长的掺钇硅层厚度为  $500 \text{ nm}$ . 利用原位的俄歇电子能谱(AES)测量外延层组份,Er和O的含量约为  $1.6\%$ 和  $6.9\%$ ,对应的浓度分别为  $8.2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 和  $3.4 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ .

为制作电化学腐蚀时的欧姆接触,样品衬底背面蒸铝后,氮气保护下,在  $500^\circ\text{C}$ 的退火炉中进行合金化约  $30 \text{ min}$ . 选择不同条件进行电化学腐蚀,电解液为  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1$ ,采用脉冲电流腐蚀,占空比为  $1:10$ . 样品 *a* 在电流密度为  $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的条件下,腐蚀  $10 \text{ min}$ ,而样品 *b* 则在电流密度为  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的条件下,腐蚀  $5 \text{ min}$ .

PL光谱测量的激发光源是 He-Cd 激光器的  $441.6 \text{ nm}$  线,激光功率为  $30 \text{ mW}$ ,光斑直径约  $2 \text{ mm}$ ,由频率为  $31 \text{ Hz}$ 的斩波器调制. 信号经单色仪分光,被光电倍增管或液氮冷却的锗探测器接收,探测信号通过锁相放大器放大后,由计算机进行数据记录及处理. 样品架为 He 冷却的低温闭循环装置,最低致冷温度为  $12 \text{ K}$ .

### 3 结果和讨论

图 1 给出了样品在室温下可见光区域及  $77 \text{ K}$  近红外区域的 PL 谱. 样品 *a, b* 在中心波长分别位于  $680 \text{ nm}$ ,  $738 \text{ nm}$  处形成半峰宽近  $150 \text{ nm}$  的典型多孔硅发光峰. 这表明,样品的纳米硅柱结构已形成. 正是由于量子限制效应,其能隙已由原来硅的  $1.1 \text{ eV}$  增大到  $1.6 \text{ eV}$  以上. 据 Canham 等人<sup>[11]</sup>的研究发现, *p* 型硅材料随着腐蚀电流密度的增加,多孔度随之增大,可见光的中心波长将向短波方向移动,同时发光强度相应增加. 而我们在图 1 中给出的结果却与之不同. 大电流密度制备的样品 *b* 发光强度的确高于小电流密度制备的样品 *a*,但 *b* 的峰位却相对于 *a* 有近  $60 \text{ nm}$  的红移,这有异于一般的蓝移现象. Benton 等<sup>[12]</sup>在离子注入的 Si 中测得 Er 引入的深能级是施主型的,基于此可以做这样的猜测: Si:Er 外延层是偏 *n* 型的. 于是我们用 *n* 型的( $100$ )硅( $8-12 \Omega\text{cm}$ )进行相同条件的腐蚀(加冷光灯照射)其 PL 谱为图 2 所示. 谱线 *a, b* 分别对应于  $5$

$\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $10 \text{ min}$  和  $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $5 \text{ min}$  腐蚀条件下 *n* 型多孔硅样品的发光,我们发现 *b* 相对于 *a* 有明显的红移. 这一变化趋势同我们制备的 PSi:Er 样品发光峰位移动相一致,所以我们有理由推测,MBE 生长的 Si:Er 外延层的确是偏 *n* 型的. 虽然我们还不很清楚 *n* 型多孔硅发光峰位随电流增大而红移的物理机制,但试验表明,在电化学腐蚀中,由于 *n* 型, *p* 型硅材料相异的物理特性,导致腐蚀结果并不一致.

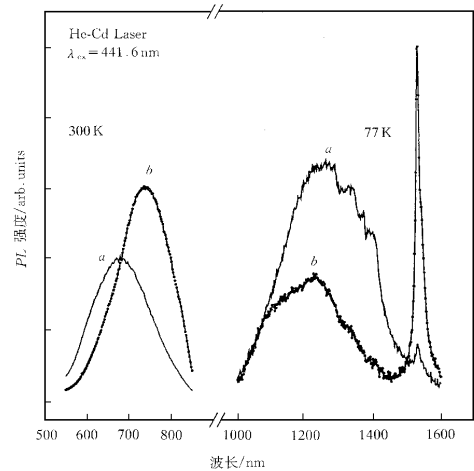


图 1 多孔硅掺钇在室温下可见光区域及  $77 \text{ K}$  近红外区域的 PL 谱 *a* ( $5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 时间占空比  $1:10$ , 腐蚀时间  $10 \text{ min}$ )  
*b* ( $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , 时间占空比  $1:10$ , 腐蚀时间  $5 \text{ min}$ )

由图 1 可知,大电流密度下制备的样品 *b* 在  $1.533 \mu\text{m}$  处的发光强度远大于小电流密度下制备的样品 *a*,它们之间有数量级的差别. 同时近红外区域,样品 *a, b* 都在  $1.2 \mu\text{m}$  附近出现一个强度可以与  $\text{Er}^{3+}$  特征发光相比拟的宽峰. 这个红外波段的宽峰一般被认为是由多孔硅中硅的悬挂键形成的缺陷辐射复合中心所带来的<sup>[13]</sup>. 样品 *a* 中缺陷发光明显强于样品 *b*,由此可推测, *a* 样品中存在的较多的缺陷发光中心成为  $\text{Er}^{3+}$  发光减弱的原因之一. 图 3 是样品 *b* 的  $1.533 \mu\text{m}$  和  $1.2 \mu\text{m}$  发光峰的强度随温度的变化.  $1.2 \mu\text{m}$  处的多孔硅缺陷发光峰的温度淬灭明显小于  $1.533 \mu\text{m}$  处的  $\text{Er}^{3+}$  特征发光,这很有可能进一步证实我们的推测,即红外区域,多孔硅缺陷峰的存在影响了  $\text{Er}^{3+}$  的发光强度及温度淬灭效应. 在图 1 的可见光区域,样品 *a* 的中心波长( $680 \text{ nm}$ )比样品 *b* ( $738 \text{ nm}$ )短,近红外区域  $1.533 \mu\text{m}$  处, *a*

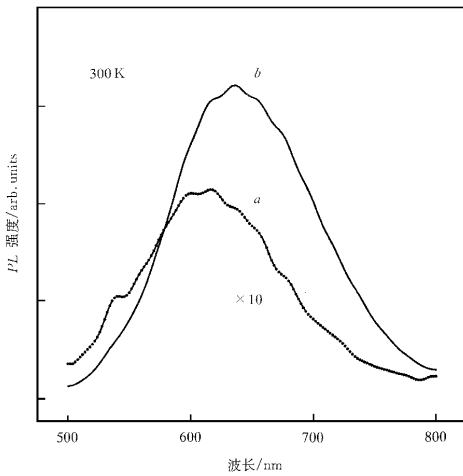


图2 N型多孔硅的PL谱 *a* ( $5 \text{ mA/cm}^2$ , 时间占空比 1:10 腐蚀时间 10 min) *b* ( $50 \text{ mA/cm}^2$ , 时间占空比 1:10, 腐蚀时间 5 min)

的发光远比 *b* 弱, 这同 Kimura 等<sup>[5]</sup>给出的红外光强度随可见光峰位移动而变化的曲线相一致. 人们普遍认为,  $\text{Er}^{3+}$  的激发是由多孔硅能量的转移来实现的, 其本征发光同宿主的可见光发射有着必然的联系<sup>[5,9,14]</sup>. 我们推测由于多孔硅的宽禁带电子空穴对复合, 转移能量令  $\text{Er}^{3+} 4f$  壳层的  $^4I_{9/2}$  能级受到激发, 电子通过弛豫到达  $^4I_{13/2}$  能级, 再向  $^4I_{15/2}$  跃迁, 实现  $1.54 \mu\text{m}$  的近红外发射.  $\text{Er}^{3+} 4f$  壳层  $^4I_{15/2}$ ,  $^4I_{9/2}$  之间的能量差约为  $1.55 \text{ eV}$  (受周围环境的影响)<sup>[15]</sup>, 而样品 *b* 的可见光发射能量为  $1.68 \text{ eV}$ , 比样品 *a* 在  $1.82 \text{ eV}$  处的可见光发射更接近  $1.55 \text{ eV}$  的  $\text{Er}^{3+}$  激发能量, 所以 *b* 的激发效率更高, 发光更强. 也许, 这正是样品 *a*, *b* 在  $1.533 \mu\text{m}$  处发光强度悬殊的又一个原因.

图4给出了多孔化的样品 *b* 及未经腐蚀原始的掺铒硅样品 *c* 分别在  $77 \text{ K}$  及室温下的PL谱. 谱 (a) 是低温谱, 我们发现腐蚀后样品 *b* 的  $\text{Er}^{3+}$  本征发光强度比腐蚀前样品 *c* 的更强. 样品 *b* 的多孔度约为  $60\%$  左右, 可以推测腐蚀过程中  $\text{Er}^{3+}$  被带走了近一半, 发光物质少了, 但为什么  $\text{Er}^{3+}$  的发光强度却增加了呢? 人们普遍认为<sup>[5,7-9]</sup>,  $\text{Er}^{3+}$  在多孔硅中的激发与在硅宿主环境中类似, 都是靠宿主材料中电子空穴对复合, 能量发生转移, 来实现  $\text{Er}^{3+}$  的激发. 因此这一发光的增强现象可能表明, 多孔硅宿

主材料中的能量转移效率要高于硅宿主. 谱 (b) 是室温谱, 样品 *c* 在  $1.533 \mu\text{m}$  处的发光在  $160 \text{ K}$  温度下就已完全淬灭, 而样品 *b* 在室温下依然能观察到较

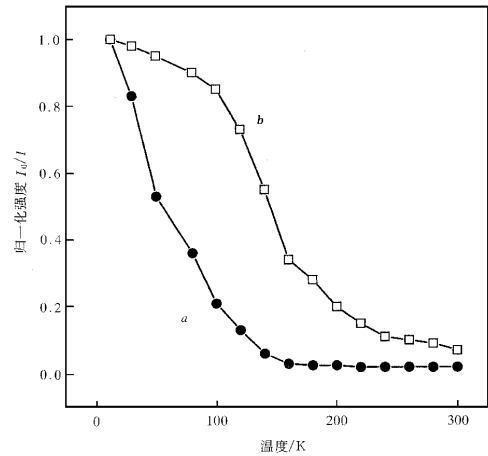


图3 多孔硅掺铒样品的PL强度随温度的变化. 曲线 *a* 为  $1.533 \mu\text{m}$  处的发光. 曲线 *b* 为  $1.2 \mu\text{m}$  处的发光 (峰面积)

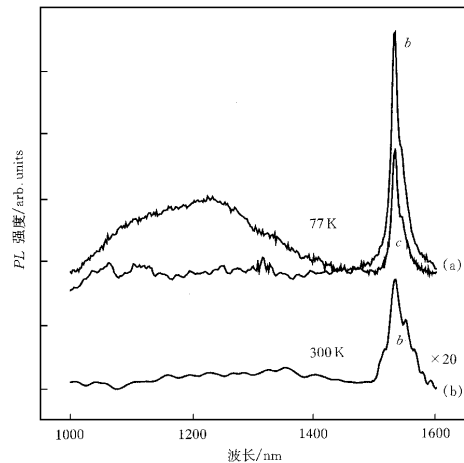


图4 样品 *b*, *c* 在 (a)  $77 \text{ K}$  及 (b) 室温下近红外区域的PL谱. 曲线 *b* 为掺铒多孔硅 ( $50 \text{ mA/cm}^2$ , 占空比 1:10, 腐蚀时间 5 min). 曲线 *c* 为掺铒硅 (样品 *b* 多孔化之前)

强的  $\text{Er}^{3+}$  本征发射. 正是由于多孔硅结构的量子限制效应, 拉大了宿主的禁带宽度, 以致减少了能量的背转移, 从而改善了材料的温度淬灭.

图5给出样品 *b* 多孔化前后  $\text{Er}^{3+}$  本征发光的

峰宽比较. 我们发现, 多孔化前后发光主峰位置始终保持  $1.533 \mu\text{m}$  不变, 峰宽也保持  $6 \text{ nm}$  (温度为  $12 \text{ K}$ ) 没有展宽. 由于离子注入等方法,  $\text{Er}^{3+}$  离子进入纳米硅柱的均匀性无法控制, 形成并不均一的周围环境, 所以发光峰都会有所展宽. 而我们用 MBE 生长的样品能实现  $\text{Er}^{3+}$  在掺杂层内的均匀分布. 从图 5 的峰宽比较中, 我们发现多孔化并未改变  $\text{Er}^{3+}$  的发光峰宽, 所以可以判断, 硅柱中  $\text{Er}^{3+}$  的均匀分布并没有在腐蚀中遭到破坏. 与文献 [4, 5, 9] 报道中  $12 \text{ K}$  温度下测量的结果相比, 我们的样品发光峰半高宽减小了一半.

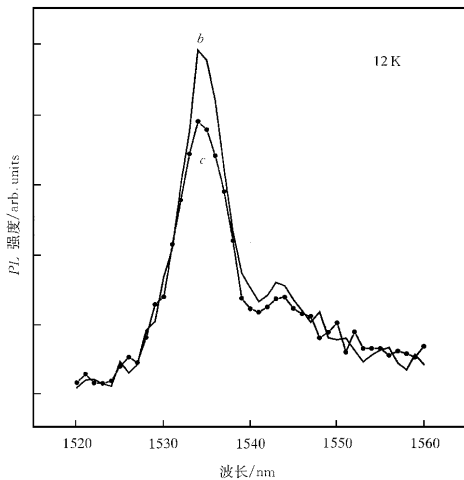


图 5 样品多孔化前后  $\text{Er}^{3+}$  本征发光的峰宽比较. 曲线  $c$  为多孔化前, 曲线  $b$  为多孔化后

根据人们现在普遍采用的离子注入, 电化学掺杂, 含  $\text{Er}^{3+}$  硅胶旋涂等方法, 为使  $\text{Er}^{3+}$  有效地掺入纳米硅柱, 高温退火是必不可少的后处理. 但是多孔硅可见光范围的发光对于高温退火显示出极度的不稳定性, 有时甚至会全部熄灭. 目前虽然对于  $\text{Er}^{3+}$  在多孔硅中的激发机制并没有很清楚的解释, 但普遍认为多孔硅的可见发射对  $\text{Er}^{3+}$  的特征发光有着极大的影响. 所以我们希望尽可能避免这一有损  $\text{Er}^{3+}$  发光效率的负效应. 再有, 在极高温度的加热下, 铈与氧的络合物容易分解, 氧通过扩散而逃逸, 这就导致了铈与硅形成无光学活性的硅化铈沉淀 [16], 严重阻碍了发光强度的提高. 我们所采用 MBE 的生长方法实现了  $\text{Er}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{O}$  共掺, 使  $\text{Er}^{3+}$  有效均匀地协同  $\text{O}$  共掺于宿主  $\text{Si}$  中, 并通过电化学腐

蚀的方法得到  $\text{Er}^{3+}$  均匀分布的  $\text{PSi}:\text{Er}$ , 没有进行高温退火的必要, 从而避免了退火这一负面效应.

## 4 结 论

用分子束外延方法生长掺  $\text{Er}$  晶体硅, 然后通过电化学腐蚀来制备掺铈多孔硅, 得到与其他制备方法相比, 发光峰宽更窄的  $\text{Er}^{3+}$  本征外发射. 我们发现多孔硅的结构, 如多孔度, 纳米硅柱的尺寸等, 对  $\text{Er}^{3+}$  的发光强度会产生很大的影响. 可以通过摸索, 寻找最优化的生长腐蚀条件, 来获得发光强、峰宽窄、淬灭小, 颇具应用前景的发光材料. 最后, 我们对多孔化前后,  $\text{Er}^{3+}$  的发光强度和温度淬灭作出直观的比较, 这些工作为研究  $\text{Er}^{3+}$  在多孔硅中的激发机制提供了更为直接、丰富的信息.

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke, A. Axmann, *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983), 943.
- [2] Y. H. Xie, E. A. Fitzgerald, Y. J. Mii, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 3223.
- [3] G. Franzo, F. Priolo, S. Coffa, A. Polman, A. Canera, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994), 2235.
- [4] F. Namavar, F. Lu, C. H. Perry, *J. Appl. Phys.*, **77** (1995), 4813.
- [5] T. Kimura, A. Yokoi, H. Horiguchi, R. Satio, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994), 983.
- [6] V. E. Borisenko, *Solid State Processes in Semiconductors Subjected to Rapid Heating* (Naykai Technika, Minsk, 1992), p. 248.
- [7] M. Stepikhova, W. Jantsch, G. Kocher, L. Palmetshofer, *Appl. Phys. Lett.* **71** (1997), 2975.
- [8] J. H. Shin, G. N. Van den Hoven, A. Polman, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 2379.
- [9] X. Wu, U. Hommerich, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996), 1903.
- [10] A. Ishizaka, Y. Shiraki, *J. Electrochem. Soc.* (1996), 13366.
- [11] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* **57** (1990), 1046.
- [12] J. L. Benton, R. F. Ferrante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y.-H. Xie, J. M. Poate, L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.* **70** (1991), 2672.
- [13] Y. Mochizuki, M. Mizuta, Y. Ochiai, S. Matsui, N. Ohkubo, *Phys. Rev.* **B46** (1992), 12353.
- [14] U. Hommerich, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996), 1951.
- [15] A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82**, 1 July 1997.
- [16] 万钧、盛簾、陆肪、龚大卫、樊永良、林峰、王迅, *物理学报* **47** (1998), 1741. [J. Wan, C. Shen, F. Lu, D. W. Gong, Y. L. Fan, F. Lin, X. Wang, *Acta Physica Sinica*, **47** (1998), 1741. (in Chinese)]

# PHOTOLUMINESCENCE OF ERBIUM-DOPED POROUS SILICON PREPARED BY ANODIC ETCHING OF MOLECULAR BEAM EPITAXIAL GROWTH<sup>\*</sup>

GU LAN-LAN XIONG ZU-HONG CHEN GANG XU SHAO-HUI

( *Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433* )

( Received 6 September 1999 ; revised manuscript received 3 October 1999 )

## ABSTRACT

A new method for fabricating Er-doped porous silicon is presented. The sample is prepared by anodization of the Er-doped silicon grown by molecular beam epitaxy. A pretty narrow 1.533  $\mu\text{m}$  emission with a full width at half maximum ( FWHM ) of 3meV is achieved ,which reflects the uniformity of doping Er in the Si nanostructure. Meanwhile ,there is no need to employ high temperature procedure to incorporate oxygen into the PSi:Er matrix since the codoping of O and Er has already been achieved before the anodization. We demonstrate the direct comparison of the photoluminescence between the anodized PSi:Er and the Si:Er grown by MBE. The influence of the visible light and the infrared luminescence bands on the emission of the  $\text{Er}^{3+}$  is also discussed.

**PACC** : 7855 ; 8115G ; 4755M

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 59832100 ).