

掺铒硅基材料发光的新途径*

肖志松¹⁾ 徐 飞²⁾ 张通和¹⁾ 程国安²⁾ 顾岚岚³⁾

¹⁾ 北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室 北京师范大学低能核物理研究所 北京市辐射中心 北京 100875)

²⁾ 南昌大学材料科学与工程系 南昌 330047)

³⁾ 复旦大学应用表面物理国家重点实验室 上海 200433)

(2000 年 7 月 7 日收到 2000 年 7 月 29 日收到修改稿)

采用 MEVVA 源离子注入机将 Si、Er 先后掺杂到不同厚度的热氧化硅薄膜中,利用卢瑟福背散射(RBS)能谱分析了掺杂层中 Er 原子的深度分布,Er 的掺杂浓度为 10^{21} cm^{-3} 量级;原子力显微镜(AFM)形貌观测中发现有纳米晶 Si 镶嵌在注入层中;X 射线光电子能谱(XPS)的结果显示了不同厚度掺杂层中 Er、Si、O 含量的变化.77 K 温度下,在退火态样品的近红外光致发光(PL)谱中观察到了 Er^{3+} 的 $1.54 \mu\text{m}$ 特征发射. Er^{3+} 作为孤立离子发光中心,其激活能主要来源于 nc-Si/SiO₂(c-Si/SiO₂)界面处的载流子复合,再将能量转移给 Er^{3+} 而产生发光.

关键词:离子注入,光致发光,铒,纳米硅

PACC:7855,6170T,7170

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.它的关键问题是探索以 Si 为基础的发光材料^[1-6].由于 Si 的间接带隙结构,使其不能有效发光,人们想了很多办法去克服它的这个缺陷.其中掺 Er 硅被认为是最有希望的途径之一^[7,8]. Er^{3+} 在石英光纤中的成功应用开拓了掺 Er 光纤放大器和光纤激光器,成为光通讯技术发展中的重大突破^[9,10]. Er^{3+} 第一激发态到基态的跃迁发出的光波长为 $1.54 \mu\text{m}$,正好对应于标准石英光纤的最小吸收窗口,因此掺 Er 硅在通讯应用方面也有诱人的前景.

目前,掺 Er 硅的主要问题是要解决 Er^{3+} 在硅基材料中的高浓度(大于 10^{19} cm^{-3})掺入,并提高激活权重,使之成为有效的发光中心;其次,必须降低非辐射衰减过程发生的概率.利用几百 keV 至 MeV 能量的离子注入可使 Er 掺杂浓度达到 10^{20} cm^{-3} 量级.但同时存在问题是缺陷密度高,损伤经高温退火也不能完全消除,且高温退火会有 Er 晶化析出.降低非辐射衰减过程发生概率的方法之一是将 Si 带隙拓宽,则激发态 Er^{3+} 的能量背转移到 Si 需要更大的激活能,因而降低了 Er^{3+} 非辐射跃迁的概率.拓

宽 Si 带隙的方法有多种,如将 Er 掺入氢化非晶硅以及多孔硅等.但这些非晶材料有两个缺陷:其一是这些非晶材料丧失了晶体 Si 优异的传输特性;其二是氢钝化的材料不能用于超过 350—400℃ 温度的场合,这明显与标准的 Si 工艺不相适应.因此,最近又提出一种方法,将 Er 掺入纳米晶 Si 中,则既可保留 Si 的优良传输特性,又可与 Si 工艺相匹配.

本文采用强流金属蒸汽真空弧(Metal Vapor Vacuum Arc, MEVVA)离子源注入机,先将 Si 大束流注入热氧化 SiO₂/单晶硅,直接形成镶嵌在 SiO₂ 中的纳米晶 Si,大束流注入产生的温升有利于缺陷消除和纳米 Si 晶粒形成;再小束流注入 Er,控制温升以避免 Er 晶化析出和无光学活性的 Er-Si 化合物形成,Er 离子在掺杂层中的浓度可达 10^{21} cm^{-2} 量级,大大地提高了作为孤立发光中心的 Er^{3+} 浓度.快速退火后,大量的 Er^{3+} 被有效激活,从而获得了 $1.54 \mu\text{m}$ 的光发射.

2 实 验

选用 p 型(100)Si,电阻率为 8—13 $\Omega \cdot \text{cm}$.在 Si 上热氧化生长一层 SiO₂,厚度分别为 30,60 和 90 nm.然后在强流 MEVVA 离子源注入机上先用大束流 $75 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 将 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 注入三种厚度

* 国家自然科学基金(批准号:59671051)及复旦大学应用表面物理国家重点实验室基金资助的课题.

的样品,大束流注入过程中引起的温升约为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$;再用小束流 $5\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 将 $1\times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 的 Er 注入上述样品,小束流引起的温升仅为 $50\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$. 两种元素注入的加速电压都为 45 kV , Er 离子的平均电荷态为 2.4,因此 Er 离子的平均能量为 108 keV . 注入后样品全部进行 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 s 的快速退火 (RTA),保护气氛为氩气.

卢瑟福背散射 (RBS) 分析在北京大学的 $2\times 1.7\text{ MV}$ 静电加速器上进行,正入射 $^4\text{He}^+$ 离子能量为 2.0 MeV ,散射角为 165° . X 射线光电子能谱 (XPS) 测试在 VGESCALABMK II 仪器上进行,仪器的整体分辨率为 0.2 eV ,样品室的真空度为 $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$,射线入射到样品上的面积约为 1 mm^2 ,这可减少样品因局部不均匀产生荷电积累导致谱峰移动. 实验中所用 X 射线源为 Mg 的 K_{α} 线. 光致发光 (PL) 谱测试的激发光源是 He-Cd 激光器的 441.6 nm 线,激光功率为 30 mW ,光斑直径约为 2 mm ,由频率为 31 Hz 的斩波器调制. 信号经单色仪分光,被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. 测试时样品置于液氮冷却的杜瓦瓶中. 用原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 观察样品表面形貌. 各样品的扫描面积均为 $1\text{ }\mu\text{m}\times 1\text{ }\mu\text{m}$,选取图形大小 $500\text{ nm}\times 500\text{ nm}$,扫描过程是在大气氛围中进行的.

3 结果和讨论

取表面能量近似,以相同的 Si 产额归一化 RBS 能谱 (Si, Er) 双注入不同厚度的热氧化 SiO_2/Si 薄膜中 Er 相对浓度 (相对于 Si) 分布如图 1, 对于 30 nm , 60 nm 和 90 nm 厚的热氧化 SiO_2 薄膜样品, Er 峰值浓度分别为 $13.52\text{ at}\%$ (距表面 30.5 nm 处), $13.62\text{ at}\%$ (距表面 22.8 nm 处) 和 $13.56\text{ at}\%$ (距表面 22.8 nm 处). 以 Si 的体浓度为 $5\times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$, 则相应最大 Er 的体浓度约为 $6.8\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$. Er 浓度分布没有明显的差别,主要集中在表面 53 nm 范围内 (半高宽处). 注入层中 Er 离子的分布特征明显与常规的高能量 (几百 keV—MeV) 扫描式离子注入得到的高斯分布不一样. MEVVA 源离子注入的主要特点是可以散焦形式引出大束流密度、平均能量为几十至几百 keV 的导电元素离子. 注入元素分布的特点是在投影射程 (R_p) 处有最大值,标准偏差

$\delta R_{p1} > \delta R_{p2}$. 另一方面,注入元素的浓度并非随注量的增大而增大,而是在一定的条件下存在饱和注量. 离子注量达到饱和时,溅射的去层厚度等于或大于 R_p ,则溅射的离子数比注入的离子数还要多,此时再增大注量对提高注入元素的浓度也是无效的.

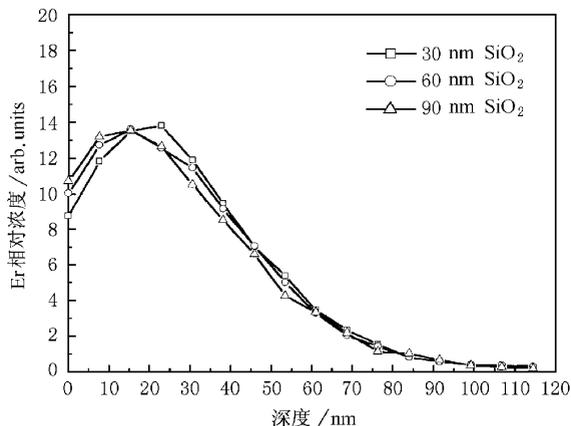


图 1 (Si, Er) 双注入不同厚度的热氧化 SiO_2/Si 薄膜样品 RBS 能谱中 Er 的相对浓度分布

图 2 为 (Si, Er) 双注入不同厚度热氧化 SiO_2/Si 薄膜退火态样品的 AFM 形貌. 30 nm 热氧化 SiO_2 薄膜样品, 经过 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 s 的 RTA 后, 样品表面平整, 有大颗粒分布在表面, 还有大量较小的颗粒镶嵌在薄膜中. 热氧化 SiO_2 膜厚度为 60 nm 时, 样品表面粗糙度有所增加, 分布在表面的颗粒大小不一. 当热氧化 SiO_2 膜为 90 nm 时, 样品表面粗糙度进一步增大, 同时, 有较大颗粒分布在样品表面, 镶嵌其中的小颗粒变得更细小, 达到纳米量级. 这些镶嵌在样品中的纳米级颗粒是由于 Si 以强束流、大注量的注入条件下直接在热氧化 SiO_2 膜表面生成的, 由 XRD 和 RHEED 证实为 Si 晶粒.

图 3 为 77 K 与室温下 (Si, Er) 双注入不同厚度热氧化 SiO_2/Si 薄膜退火态样品近红外区 PL 谱. 在 77 K 温度时仅注入了 Er 离子的样品中没有观察到明显的 PL, 虽然 Er^{3+} 在 SiO_2 层中可以被直接激活, 但其直接吸收截面系数非常小, 因此, 仅注入 Er 离子的样品很难观察到 Er^{3+} 的特征发射. 退火后的样品基本消除了注入导致的缺陷和应力, 并使 Er^{3+} 有效激活, 在 441.6 nm 激发下有明显的光致发光. 对于 30 nm 热氧化 SiO_2 薄膜的退火态样品, 在 1536 nm 附近可以观察到 PL 信号 (77 K), 出现了双峰结构, 这是 Er 处在基质的晶体场中 Stark 能级分裂的结果. 增加热氧化 SiO_2 膜厚到 60 nm 时, 退火态样

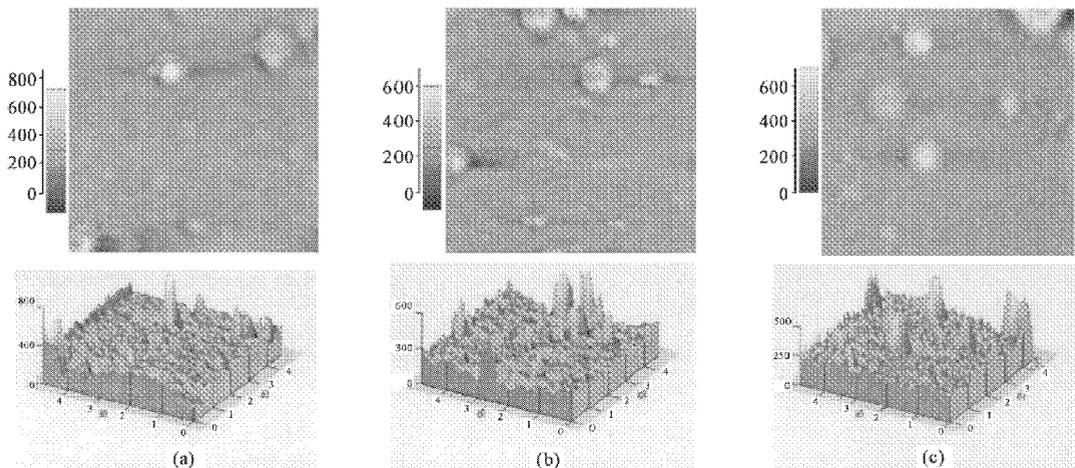


图2 (Si,Er)双注入不同厚度热氧化 SiO₂/Si 薄膜退火态样品 AFM 形貌(a)30 nm 热氧化 SiO₂ (b)60 nm 热氧化 SiO₂ (c)90 nm 热氧化 SiO₂

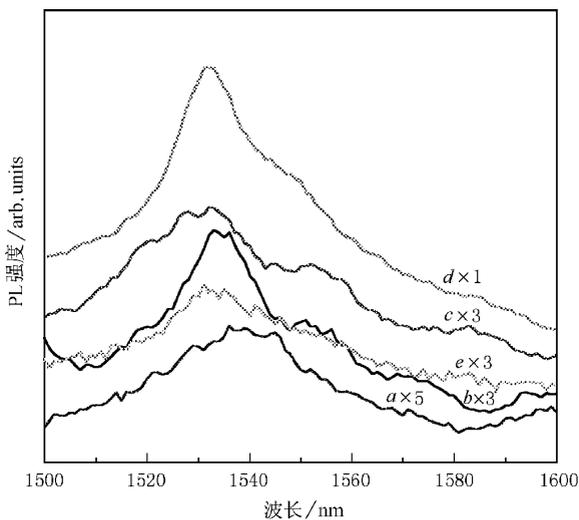


图3 77 K 温度下(Si,Er)双注入不同厚度热氧化 SiO₂/Si 薄膜退火态样品近红外区 PL 谱

a. 未注 Si 的样品 ;b. 30 nm 热氧化 SiO₂ ;c. 60 nm 热氧化 SiO₂ ;
d. 90 nm 热氧化 SiO₂

品仍然保持双峰结构,峰强没有明显增加,但最强发射峰移至 1532 nm(77 K).对于热氧化 SiO₂ 膜厚度为 90 nm 的样品,77 K 温度下 PL 信号明显增强,约为前面两样品的 5 倍,双峰结构不明显,主峰在 1531 nm 处;在室温下,仍然观察到 PL 信号,但发光强度显著下降,出现了双峰结构,主峰仍在 1531 nm 处.

一般认为 Er 离子的浓度超过 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 会由于 Er 晶化析出,产生的 Er-Er 原子团的交叉弛豫过程导致发光猝灭.另有研究指出 Er 的掺杂浓度达

到 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 后,会生成 Er-Si 无光学活性的沉淀而使发光猝灭^[11].(Si,Er)双注入热氧化 SiO₂/Si 薄膜退火态样品中 Er 平均浓度都超过了 10^{21} cm^{-3} 量级,仍然获得了 Er³⁺ 的 1.54 μm 的光发射.我们认为这与 Er³⁺ 在掺杂层中的存在状态以及 Er, Si, O 的浓度分布相关. Chryssou 等^[12]认为在 Er 掺杂纳米 Si(nc-Si)镶嵌的热氧化 SiO₂/Si 薄膜中,存在三种类型的 Er³⁺: 1)在 SiO₂ 中可被直接激活的活性 Er³⁺; 2)在 SiO₂/Si 界面可被直接或间接激活的活性 Er³⁺; 3)在 nc-Si 中无光学活性的 Er³⁺.(Si,Er)双注入 SiO₂/Si 的样品中,Er 离子浓度主要集中在近表面.1000 °C,20 s 的退火可使表面形成纳米级的针状 Si 晶体和微晶 Si,因而产生大量 nc-Si/SiO₂ (或 c-Si/SiO₂)界面.Er³⁺ 可在上述三种状态中同时存在.

图4为(Si,Er)双注入热氧化 SiO₂/Si 薄膜退火态样品中 Si2p 的 XPS 能谱.采用 ASF 法计算了 Er, Si, SiO₂ 和 O 的含量,见表 1.不同厚度热氧化 SiO₂/Si 薄膜中 Si2p 都是双峰结构,随着热氧化 SiO₂ 膜增厚,Si 的 Si2p 峰降低,SiO₂ 的 Si2p 峰升高,这表明样品表面 Si 含量减少,SiO₂ 量增加.这是由于经过(Si,Er)双注入热氧化 SiO₂ 膜被溅射掉一部分,氧化膜厚的样品其 SiO₂ 保留量多.30 nm 的 SiO₂/Si 薄膜样品中,大部分 SiO₂ 层都被溅射掉,Er 的高浓度掺杂区主要位于基体 Si 的范围;60 nm 的 SiO₂/Si 薄膜样品中 Er 的高浓度掺杂区部分位于 SiO₂ 层,其余部分在基体 Si 的范围;90 nm 的 SiO₂/Si 薄膜

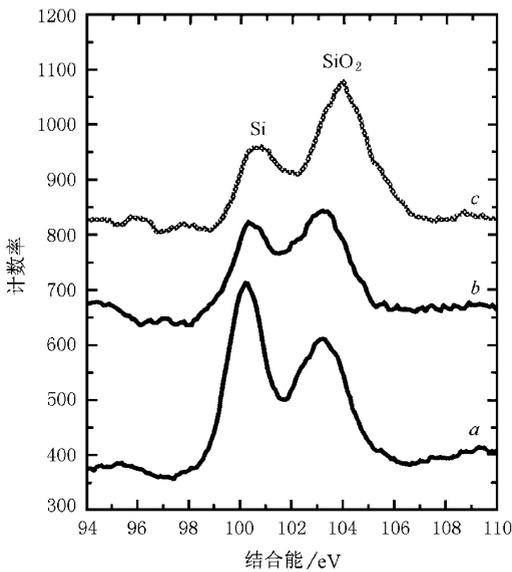


图4 (Si,Er)双注入不同厚度热氧化 SiO₂/Si 薄膜退火态样品 Si2p 的 XPS 能谱
a. 30 nm 热氧化; b. 60 nm 热氧化 SiO₂; c. 90 nm 热氧化 SiO₂

样品中 Er 的高浓度区域几乎全部位于 SiO₂ 层或 SiO₂/Si 界面. 文献[11]认为在热氧化 SiO₂/Si 中, 如果 Si/SiO₂ 比例过大, 则 Er³⁺ 主要存在于晶体 Si 或纳米 Si 环境中, 会使 PL 强度急剧下降且半峰宽减小. XPS 谱的结果表明, 三种不同厚度 SiO₂ 膜的样品中过量 Si 与 SiO₂ 的比例依次为 91%、56% 和 37%, 同时由于掺杂层表面形成纳米级的针状 Si, 使得 Er³⁺ 主要存在于晶体 Si 或纳米 Si 环境中. 我们认为在过量 Si 浓度较低的 SiO₂/Si 薄膜(90 nm 厚的样品)中, Er³⁺ 的发光主要是由于 nc-Si/SiO₂ 或 c-Si/SiO₂ 界面处的 Er³⁺ 与 Si 能量交换产生的; 在

过量 Si 浓度较高的 SiO₂/Si 薄膜(30 和 60 nm 的样品)中, 由于 Er 主要存在于 SiO₂ 薄膜表面的 Si 团簇中, 使发光减弱.

为了获得 Er³⁺ 的高效发光, 仅提高掺 Er 浓度是不够的, 已有一些研究者在 Si 中掺入了较高浓度的 Er, 但发射效率仍然很低. 因此, 最重要的是 Er 处于三价态并能够被高效激发. 大量的研究表明, O 的存在能增强掺 Er 硅的发光[13,14]. 由 XPS 分析可知, 随着热氧化 SiO₂ 膜增厚, O 在衬底中保留量增多. 这表明, 氧离子在提高 Er³⁺ 离子发光效率也起了重要作用. 因为氧离子分布在 Er 离子周围, 氧离子的配位场进一步降低 Er 离子的对称性, 使 Er³⁺ 中 4f 层内电子的辐射跃迁概率增大. 这样, SiO₂ 含量增多, 氧离子处在 Er 离子周围机会增大, 从而发光强度得到进一步提高.

Er³⁺ 吸收能量与发射光子的过程是: Er³⁺ 掺入后在 nc-Si(或 c-Si)中引入了杂质能级, 这些能级高于表面态 e-h 对的能级. Er 在激活前被认为是载流子陷阱中心. 载流子被这些中心俘获的概率比表面态要大, 但 nc-Si(或 c-Si)中的辐射复合概率很小, 所以这些 e-h 对向 nc-Si(或 c-Si)表面扩散, 高温快速退火使表面形成的微晶或纳米 Si 增多, e-h 对激发的吸收增强. 同时, 大量 nc-Si/SiO₂(或 c-Si/SiO₂)界面使 Er³⁺ 位于 SiO₂/Si 界面的概率增大. e-h 在 nc-Si/SiO₂(或 c-Si/SiO₂)界面非辐射复合并将能量传递给 Er³⁺, 使 Er³⁺ 中 4f 层内电子的辐射跃迁而发光. 因此, 在 Er 掺杂不同厚度的热氧化 SiO₂/Si 薄膜中, 作为孤立离子发光中心的 Er³⁺, 其激活能主要来源于 nc-Si/SiO₂ 或 c-Si/SiO₂ 界面处的载流子复合, 再将能量转移给 Er³⁺ 而产生 1.54 μm 光发射.

表1 (Si,Er)双注入不同厚度热氧化 SiO₂/Si 薄膜中 Er, Si 和 O 含量

热氧化 SiO ₂ 厚度 nm	Si2p at %	Si2p in Si		Si2p in SiO ₂		Er4d		O1s	
		at%	峰位	at%	峰位	at%	峰位	at%	峰位
30	47.68	22.72	100.22	24.96	103.15	3.17	170.0	49.15	532.0
60	38.79	13.98	100.40	24.81	103.13	5.20	170.3	56.02	531.8
90	34.32	11.08	100.73	29.64	103.93	4.42	170.9	61.26	532.4

4 结 论

用 MEVVA 离子源注入将 Si 和 Er 共掺杂到热

氧化 SiO₂/Si 中, Er 的最高掺杂浓度达 10²¹ cm⁻³ 量级. 快速退火后, 有大量纳米级晶体 Si 形成, 在 77 K 温度下观察到了 Er³⁺ 的特征发射. 掺杂层中过量 Si 的增多会使发光减弱. Er³⁺ 作为孤立离子发光中心

的,其激活能主要来源于 c-Si/SiO₂ 界面处的载流子复合,再将能量转移给 Er³⁺ 而产生发光.

- [1] L. T. Canham ,*Appl. Phys. Lett.* **57**(1990),1046.
 [2] A. G. Gullis ,L. T. Canham ,*Nature* **353**(1991),335.
 [3] K. D. Hirschmann ,L. Tsysheskov ,S. P. Duttagupta ,P. M. Fauchet ,*Nature* **384**(1996),338.
 [4] M. W. Cole ,J. F. Harvey ,R. A. Lux ,D. W. Eckart ,R. Tsu ,*Appl. Phys. Lett.* **60**(1992),2800.
 [5] V. Lehmann ,U. Gosele ,*Appl. Phys. Lett.* **58**(1991),856.
 [6] L. L. Gu ,Z. H. Xiong ,G. Chen ,S. H. Xu ,*Acta Physics Sinica* ,**49**(2000),383 [in Chinese] 顾岚岚等 ,*物理学报* **49**(2000),383] .
 [7] J. L. Benton ,J. Michel ,L. C. Kimerling ,D. C. Jacobson ,W. H. Xie ,D. J. Eaglesham ,E. A. Fitzgerald ,J. M. Poate ,*J. Appl. Phys.* **70**(1991),2667.
 [8] F. Priolo ,S. Coffa ,G. Franzo ,C. Spinella ,A. Carnera ,V. Belani ,*J. Appl. Phys.* **74**(1993),4936.
 [9] E. Desurvire ,R. J. Simpson ,P. C. Becker ,*Opt. Lett.* ,**12**(1987),888.
 [10] A. M. Glass ,*Phys. Today* **46**(1993),34.
 [11] M. L. Gong ,J. X. Shi ,W. K. Wong ,K. K. Shiu ,W. H. Zheng ,K. W. Cheah ,*Appl. Phys.* **A68**(1999),107.
 [12] C. E. Chryssou ,A. J. Kenyon ,T. S. Iwayama ,C. W. Pitt ,D. E. Hole ,*Appl. Phys. Lett.* **75**(1999),2011.
 [13] F. Priolo ,S. Coffa ,G. Franzo ,C. Spinella ,A. Carnera ,V. Belani ,*J. Appl. Phys.* **74**(1993),4936.
 [14] S. Libertino ,S. Coffa ,G. Franzo ,F. Priolo ,*J. Appl. Phys.* **78**(1995),3867.

A NOVEL APPROACH OF PHOTOLUMINESCENCE FROM ERBIUM-DOPED SILICON-BASED MATERIALS*

XIAO ZHI-SONG¹⁾ XU FEI²⁾ ZHANG TONG-HE¹⁾ CHENG GUO-AN²⁾ GU LAN-LAN³⁾

¹⁾ Key Laboratory in University for Radiation Beam Technology and Materials Modification ,Beijing Normal University ;
 Institute of Low Energy Nuclear Physics ,Beijing Normal University ;Beijing Radiation Center ;Beijing 100875 ,China)

²⁾ Department of Materials Science and Engineering ,Nanchang University ,Nanchang 330047 ,China)

³⁾ Surface Physics Laboratory ,Fudan University ,Shanghai 200433 ,China)

(Received 7 July 2000 ;revised manuscript received 29 July 2000)

ABSTRACT

Silicon and erbium were dual-implanted into thermally oxidized SiO₂/Si by MEVVA(Metal Vapor Vacuum Arc)ion source implanter. After rapid thermal annealing ,the 1.54 μm photoluminescence was observed at 77 K. RBS results indicated that Er ions were mainly distributed near the surface of the samples ,and the highest Er concentration reached 10²¹ cm⁻³. Nanometer crystalline silicon(nc-Si) was embedded in the implanted layer. X-ray photoelectron spectrum(XPS) showed the concentration variation of Er ,Si and O in the implanted layer. Er³⁺ acted as an isolated ion luminescence center ,and most excitation energy originated from the e-h combination at the interface of nc-Si/SiO₂(or c-Si/SiO₂) ,then the energy transferred to Er³⁺ ions resulted in light emission of 1.54 μm.

Keywords : ion implantation , photoluminescence , erbium , nc-Si

PACC : 7855 , 6170T , 7170

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China. (Grant No. 59671051) and Foundation of Surface Physics Laboratory in Fudan University.