

# 磁控溅射淀积掺 Er 富 Si 氧化硅膜中 Er<sup>3+</sup> 1.54μm 光致发光\*

袁放成<sup>1,2)</sup> 冉广照<sup>1)</sup> 陈 源<sup>1)</sup> 张伯蕊<sup>1)</sup> 乔永平<sup>1)</sup>

傅济时<sup>1)</sup> 秦国刚<sup>1)†</sup> 马振昌<sup>3)</sup> 宗婉华<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> 北京大学物理系, 北京 100871)

<sup>2)</sup> 泉州师院物理系, 泉州 362000)

<sup>3)</sup> 信息产业部电子第十三研究所, 石家庄 050051)

(2001 年 4 月 19 日收到, 2001 年 6 月 15 日收到修改稿)

用磁控溅射淀积不同富 Si 程度的掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜, 室温下测量其光致发光谱, 观察到各谱中都含有 1.54 和 1.38μm 两个发光峰, 其中 1.54 和 1.38μm 的光致发光峰分别来自 Er<sup>3+</sup> 和氧化硅中某种缺陷. 系统研究了 Er<sup>3+</sup> 1.54μm 光致发光峰强度对富 Si 程度及退火温度的依赖关系. 还发现 1.54μm 发光峰强度与 1.38μm 发光峰强度相互关联, 对此进行了讨论.

关键词: Er, 富 Si 氧化硅, 光致发光, 纳米硅

PACC: 7855, 6170T, 7170

## 1 引 言

在实现 Si 基发光的众多途径中, Si 中掺 Er 是很有希望的一种<sup>[1]</sup>, 由于 Er 离子产生的 1.54μm 波长的红外光正好位于光纤通讯的最小吸收窗口, 因此国内外科学工作者对 Si 中 Er 离子 1.54μm 的发光进行了大量的研究, 从实验上和理论上取得很多成果. 但是如何提高 Er 离子 1.54μm 红外波长发光效率, 使之走向实用化, 仍然还有相当差距. 由于 Er 离子的发光是由 4f 壳层中电子的<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> → <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 跃迁产生的, 它的发光波长基本上不受环境的影响, 例如发光波长对温度、基体材料和 Er 的浓度等的依赖性都很小, 但发射强度对这些因素却是敏感的. 在众多的研究工作中, 寻找合适的基体材料被认为是提高发光强度最有效的方法之一. 目前除 Si 以外已探索过的基体材料有: SiN<sup>[2]</sup>、GaN<sup>[3,4]</sup>、氢化非晶硅<sup>[5]</sup>、富 Si 氧化硅<sup>[6]</sup>等. 这些基体材料都具有宽或较宽的带隙, 可减弱 Er 离子发光强度的温度猝灭效应. Er 掺杂 Si 基材料的传统制备方法是离子注入<sup>[7]</sup>、化学气相沉

积<sup>[8,9]</sup>和分子束外延<sup>[10,11]</sup>等. 究竟用何种基体材料、以何种方法掺 Er 最有利于 Er<sup>3+</sup> 发光至今仍然没有定论. 本文用磁控溅射生长厚度为纳米量级的掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜, 发现它具有很强的 1.54μm 的光致发光(PL). 我们选择以富 Si 氧化硅作为 Er 的基体材料的原因是: 氧化硅具有宽的禁带(约为 9eV); 自身包含丰富的 O, 这是 Er 发光中心的必要成分; 高温退火后在富 Si 氧化硅薄膜中出现大量的纳米硅粒, 这些纳米硅粒的存在显著加强了 PL. 另外, 实验证明, 富 Si 氧化硅的富 Si 程度和退火温度决定了纳米硅的尺寸和密度, 退火温度还影响发光中心的形成. 本文重点研究富 Si 氧化硅薄膜的富 Si 程度及其退火温度对 Er<sup>3+</sup> 发光的影响.

## 2 实 验

用 <100> 晶向、电阻率为 6—9Ω·cm 的 p 型 Si 片作衬底, 在真空度约 10<sup>-5</sup> Pa 的真空室内进行磁控溅射, 生长温度为 200℃. 在淀积 Er 掺杂富 Si 氧化硅薄膜时使用了 SiO<sub>2</sub>-Si-Er 复合靶进行复合溅射, 在

\* 国家自然科学基金(批准号: 59832100), 集成光电子国家重点实验室基金资助的课题.

† 联系人: 秦国刚, 北京大学物理系半导体教研室, 电话: (010) 62751743.

不同薄膜的磁控溅射过程中,Er 靶在复合靶中的面积百分比固定为 1%,而 Si 靶在复合靶中的面积百分比不是固定的.由 X 射线光电子谱仪研究证实了富 Si 氧化硅的富 Si 程度随着 Si 靶在复合靶中的面积百分比的增长而增加.所以我们用 Si 靶在复合靶中的面积百分比来表示富 Si 程度.我们共采用了 4 种百分比 0%,10%,20% 和 30%,所生长的薄膜分别记作 S0 :Er, S10 :Er, S20 :Er 和 S30 :Er.薄膜的厚度由淀积时间控制,为了便于比较,本文中所有掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜厚度都是 12nm.在氮气保护下,它们分别在 600,700,800,900 和 1000℃ 的温度中退火 30min.

PL 谱的测量由 3W Ar 离子激光器作光源,激发光为 488nm 线,由频率为 200Hz 的斩波器调制.样品上激发功率密度为  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ ,激光斑点直径约 2mm,PL 信号由光栅单色仪分光、液氮冷却的锗探测器接收,经锁相放大器放大后由记录仪记录,测量在室温下进行.

### 3 结果与讨论

图 1 至图 4 分别示出 S0 :Er, S10 :Er, S20 :Er 和 S30 :Er 共 4 种薄膜在 600,700,800,900 和 1000℃ 退火后的 PL 谱.

由图 1 至图 4 可见,各 PL 谱都有 1.38 和 1.54  $\mu\text{m}$  两个发光峰.各掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜的 PL 谱的 1.54  $\mu\text{m}$  峰都比同样温度退火的掺 Er 的不富 Si 的氧化硅薄膜(S0 :Er)的 1.54  $\mu\text{m}$  峰要强.从图 1 看到 S0 :Er 薄膜 1.38  $\mu\text{m}$  的 PL 峰强度比 1.54  $\mu\text{m}$  的峰强度要强,而图 2,图 3 和图 4 中掺 Er 富 Si 氧化硅(S10 :Er, S20 :Er 和 S30 :Er)的 1.54  $\mu\text{m}$  的峰强度都比 1.38  $\mu\text{m}$  的峰强度要强.掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜 1.54  $\mu\text{m}$  的峰强度与 1.38  $\mu\text{m}$  的峰强度是相互关联的,即 1.38  $\mu\text{m}$  峰强度的减小对应于 1.54  $\mu\text{m}$  峰强度的增强,反之 1.54  $\mu\text{m}$  的峰强度减弱,则 1.38  $\mu\text{m}$  的峰强度增强.

图 5 示出 S0 :Er, S10 :Er, S20 :Er 和 S30 :Er 共 4 种薄膜的 1.54  $\mu\text{m}$  的 PL 峰强度对退火温度的关系曲线.对于 1.54  $\mu\text{m}$  的峰强度而言,一定富 Si 程度的掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜有一个最佳退火温度. S0 :Er, S10 :Er, S20 :Er 和 S30 :Er 4 种薄膜的最佳退火温度分别是 900,900,800 和 700℃.由此可见,富 Si 程度较高的薄膜的最佳退火温度是较低的.800℃ 退火的 S20 :Er 的 1.54  $\mu\text{m}$  的峰强度是本文所有测到的

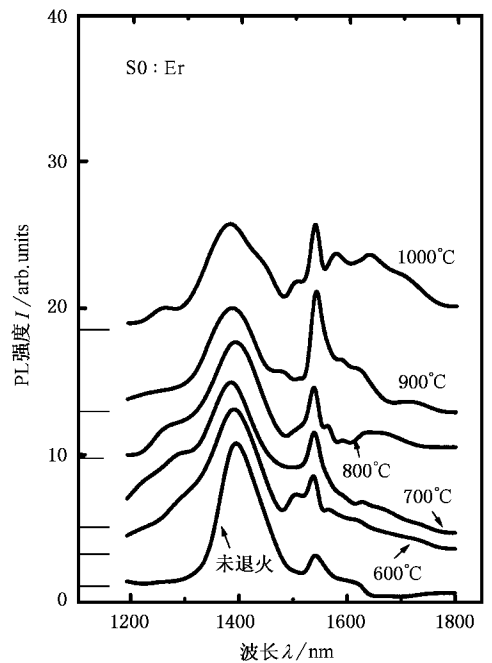


图 1 掺 Er 富 Si 氧化硅富 Si 程度 0% 薄膜 600,700,800,900 和 1000℃ 退火和未退火的光致发光谱

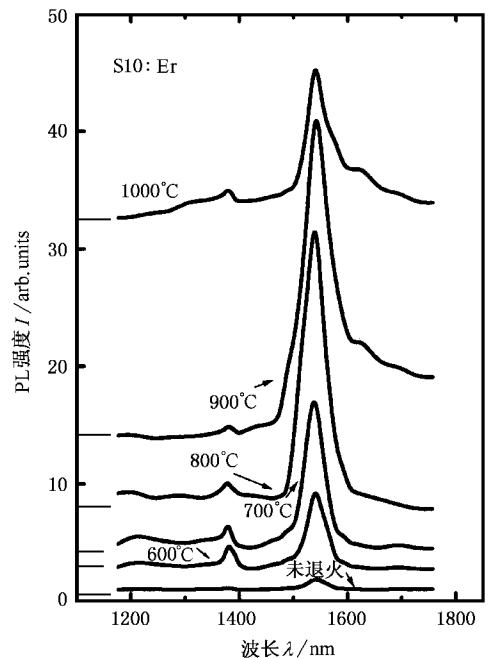


图 2 掺 Er 富 Si 氧化硅富 Si 程度 10% 薄膜 600,700,800,900 和 1000℃ 退火和未退火的光致发光谱

PL 谱中最强的,比同样温度退火的 S0 :Er 强了约 20 倍.

在室温下测量并研究了掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜的 PL 谱.其中掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜的 1.54  $\mu\text{m}$  的

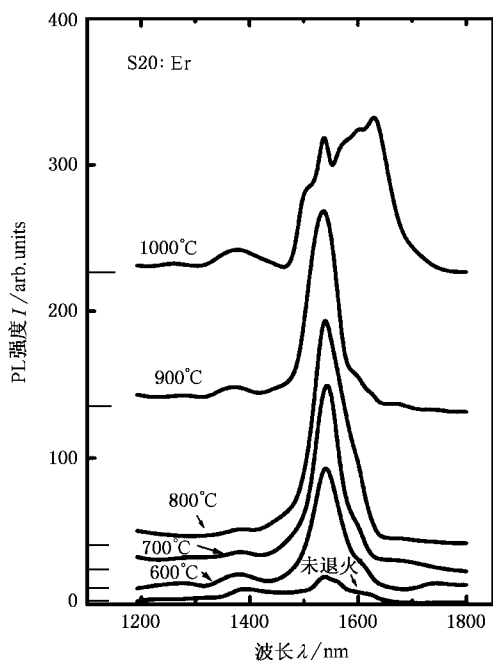


图3 掺 Er 富 Si 氧化硅富 Si 程度 20% 薄膜 600 700 800 , 900 和 1000°C 退火和未退火的光致发光谱

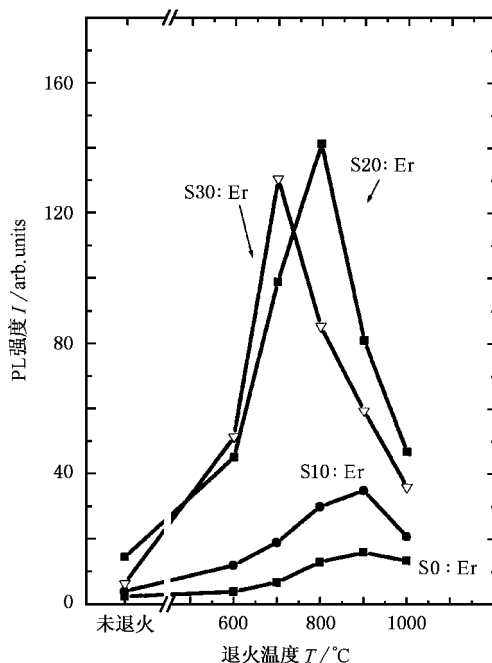


图5 4 种薄膜 1.54 $\mu\text{m}$  峰强度与退火温度的关系

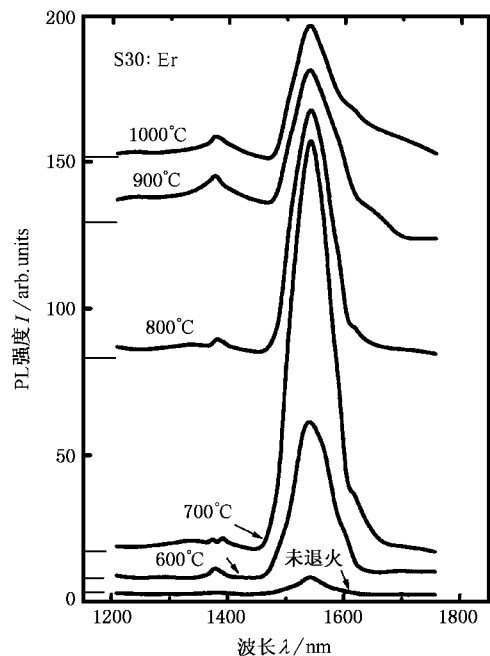


图4 掺 Er 富 Si 氧化硅富 Si 程度 30% 薄膜 600 700 800 , 900 和 1000°C 退火和未退火的光致发光谱

峰强度比掺 Er 的不富 Si 的氧化硅薄膜的 1.54 $\mu\text{m}$  的峰强度大得多. 文献[12,13]证实了富 Si 氧化硅经高温退火后存在大量的纳米硅晶粒. 在我们以前的研究中<sup>[14]</sup>, 我们证实过由 Si 和  $\text{SiO}_2$  复合靶溅射

生成的富 Si 氧化硅经高温退火后存在大量的纳米硅晶粒, 而实验与理论研究<sup>[15-18]</sup>都已经证明了纳米硅包括纳米硅晶粒和纳米非晶硅粒中光激发的电子和空穴对可将能量转移给  $\text{Er}^{3+}$ , 将  $\text{Er}^{3+}$  中 4f 电子从基态  $^4\text{I}_{15/2}$  激发到激发态, 从而导致  $\text{Er}^{3+}$  的光发射 ( $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ). 掺 Er 富 Si 氧化硅中 PL 的光激发过程主要发生在纳米硅中<sup>[16,18]</sup>, 由于量子限制效应, 纳米硅的禁带比体 Si 明显较宽, 温度猝灭就较小<sup>[19-21]</sup>, 从而又增强了发光效率. 因此掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜的 PL 谱比没有或很少含有纳米硅粒的掺 Er 不富 Si 的氧化硅薄膜明显较强. 虽然掺 Er 富 Si 氧化硅 PL 的光激发过程也可能发生在  $\text{Er}^{3+}$  中, 但这不是主要的光激发过程, 否则无法解释为什么纳米硅的存在能使  $\text{Er}^{3+}$  的 1.54 $\mu\text{m}$  的 PL 强度增强了 20 倍之多.

氧的存在对  $\text{Er}^{3+}$  的有效发光起了重要的作用, 这是由于 O 能够与  $\text{Er}^{3+}$  相互结合而形成 Er-O 发光中心, 这是  $\text{Er}^{3+}$  发光的前提条件. 由于富 Si 程度大的氧化硅薄膜中的 O 的相对缺乏将会导致 Er-O 发光中心减少, 因此 PL 的强度不是富 Si 程度的单调上升函数, 而存在一个对  $\text{Er}^{3+}$  发光最有利的富 Si 程度, 由我们的实验来看, 最佳富 Si 程度约为 20% (指 Si 靶在复合靶中的面积百分比).

对掺 Er 量和富 Si 程度都一定的掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜的 1.54 $\mu\text{m}$  发光峰的强度而言, 存在一个

最佳退火温度的实验事实可以解释如下:纳米硅粒的尺寸与密度和 Er-O 发光中心的存在与密度都和退火温度有关. 纳米硅粒的尺寸随退火温度的升高而增大, 较大尺寸的纳米硅粒的带隙较小, 对抑制温度猝灭不利; 另外退火温度较低时, Er-O 发光中心的密度较小. 高于 900°C 时  $\text{Er}^{3+}$  开始偏析, 导致 Er-O 发光中心的密度下降, 所以存在最佳退火温度.

文献 [22] 认为 1.4 $\mu\text{m}$  附近的 PL 带是由氧化硅中缺陷引起的. 在纳米硅粒中的光生电子-空穴对既可以把能量转移给  $\text{Er}^{3+}$ , 也可以通过这样的缺陷辐射复合, 因此缺陷的 1.38 $\mu\text{m}$  发光与  $\text{Er}^{3+}$  的 1.54 $\mu\text{m}$  发光相互竞争, 可以解释如下实验结果: 1.38 $\mu\text{m}$  的峰强度增强时, 1.54 $\mu\text{m}$  的峰强度就减弱; 反之亦然.

## 4 结 语

我们对比研究了富 Si 程度为 0% ,10% ,20% 和

30%(指 Si 靶在复合靶中的面积百分比)的掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜在 600 ,700 ,800 ,900 和 1000°C 退火的 PL 谱. 富 Si 程度为 0% ,10% ,20% 和 30% 的掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜各有自己的最佳退火温度, 分别为 900 ,900 ,800 和 700°C. 富 Si 程度为 20% 的掺 Er 富 Si 氧化硅薄膜 800°C 退火后的 1.54 $\mu\text{m}$  的 PL 峰强度是所有薄膜中最强的, 它比同样温度退火的掺 Er 不富 Si 的氧化硅薄膜强了约 20 倍. 本文证实了磁控溅射也是一种生长掺 Er 发光材料的有效方法. 在实际应用领域, 我们认为磁控溅射法具有效率高和低成本的优点, 而且薄膜厚度、富 Si 程度和掺 Er 量都容易控制.

- 
- [ 1 ] H. B. Lei *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **40**(1998), 1201(in Chinese) [ 雷红兵等, 物理学报, **40**(1998), 1201 ].
- [ 2 ] A. R. Zanatta, L. A. O Nunes, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 3127.
- [ 3 ] J. T. Torvik, C. H. Qui, R. J. Feuerstein, J. I. Pankove, F. Namavar, *J. Appl. Phys.*, **81**(1997), 6343.
- [ 4 ] S. Kim, S. J. Rhee, D. A. Turnbull, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 2662.
- [ 5 ] J. J. Liang, Y. Q. Wang, W. D. Chen, Z. G. Wang, Y. Chang, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 1386(in Chinese) [ 梁建军、王永谦、陈维德、王占国、常 勇, 物理学报, **49**(2000), 1386 ].
- [ 6 ] H. B. Lei, Q. Q. Yang, Q. M. Wang *et al.*, *Chin. J. Semcond.*, **20**(1999), 67(in Chinese) [ 雷红兵、杨沁清、王启明等, 半导体学报, **20**(1999), 67 ].
- [ 7 ] A. Polman, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997), 1.
- [ 8 ] M. Yoshihara, A. Sekiya, T. Morita, K. Ishii, S. Shimoto, S. Sakai, Y. Ohki, *J. Phys.*, **D30**(1997), 1908.
- [ 9 ] J. J. Liang, Y. Q. Wang, W. D. Chen, Z. G. Wang, Y. Chang, *Acta Phys. Sin.*, **49**(2000), 738(in Chinese) [ 梁建军、王永谦、陈维德、王占国、常 勇, 物理学报, **49**(2000), 738 ].
- [ 10 ] J. Stimmer, A. Reittinger, J. F. Nützel, G. Abstreiter, H. Holzbrecher, Ch. Buchal, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 3290.
- [ 11 ] J. Wan, C. Sheng, F. Lu, S. Yuan, D. W. Gong, L. S. Liao, Y. L. Fang, F. Lin, X. Wang, *J. Lumin.*, **80**(1999), 369.
- [ 12 ] L. A. Nesbit, *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 38.
- [ 13 ] H. Takagi, Ogawa, Y. Yamazaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 2396.
- [ 14 ] Li-ping You, C. L. Heng *et al.*, *J. Cryst. Gryst.*, **212**(2000), 109.
- [ 15 ] C. E. Chryssou, A. J. Kenyon, T. S. Iwayama, C. W. Pitt, D. E. Hole, *Appl. Phys. Lett.*, **75**(1999), 2011.
- [ 16 ] M. Fujji, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 1198.
- [ 17 ] Jung. H. Shin, Se-young Seo, Sangsig Kim, S. G. Bishop, *Appl. Phys. Lett.*, **76**(2000), 1999.
- [ 18 ] G. Qin, G. G. Qin, S. H. Wang, *J. Appl. Phys.*, **83**(1999), 6738.
- [ 19 ] A. Dorofeev, E. Bachilo, V. Bondarenko, N. Gaponenko, N. Kazuchits, A. Leshok, G. Troyanova, N. Vorozov, V. Borisenko, H. Gnaser, W. Bock, P. Becker, H. Oechsner, *Thin Solid Films.*, **276**(1996), 171.
- [ 20 ] U. Hommerich, F. Namavar, A. Cremins, K. L. Bray, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 1951.
- [ 21 ] X. Wu, U. Hommerich, F. Namavar, A. M. Cremins-Costa, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 1903.
- [ 22 ] J. Michel, J. L. Benton, R. F. Ferante, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, E. A. Fitzgerald, Y. H. Xie, J. M. Poate, L. C. Kimerling, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2672.

# ROOM-TEMPERATURE 1.54 $\mu\text{m}$ $\text{Er}^{3+}$ PHOTOLUMINESCENCE FROM Er-DOPED SILICON-RICH SILICON OXIDE FILM GROWN BY MAGNETRON SPUTTERING \*

YUAN FANG-CHENG<sup>1,2)</sup> RAN GUANG-ZHAO<sup>1)</sup> CHAN YUAN<sup>1)</sup> ZHANG BO-RUI<sup>1)</sup> QIAO YONG-PING<sup>1)</sup>

FU JI-SHI<sup>1)</sup> QIN GUO-GANG<sup>1)</sup> MA ZHEN-CHANG<sup>3)</sup> ZONG WAN-HUA<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> ( Department of Physics , Peking University , Beijing 1000871 , China )

<sup>2)</sup> ( Department of Physics , Quanzhou Teachers College , Quanzhou 362000 , China )

<sup>3)</sup> ( The 13th Institute of Ministry of Electronic Industry , Shijiazhuang 050051 , China )

( Received 19 April 2001 ; revised manuscript received 15 June 2001 )

## ABSTRACT

Room-temperature photoluminescence ( PL ) has been observed from Er-doped silicon-rich silicon oxide films grown by magnetron sputtering. For all kinds of silicon-rich silicon oxide films grown with different excess-Si contents , each PL spectrum has two peaks at 1.54 and 1.38 $\mu\text{m}$  , which originate from  $\text{Er}^{3+}$  and a certain kind of defects , respectively , in the silicon-rich silicon oxide. It was found that 1.54 and 1.38 $\mu\text{m}$  PL peak intensities are correlated with each other. The PL intensity-dependence on the excess - Si content and annealing temperature was studied in detail.

**Keywords** : erbium , silicon-rich silicon oxide , photoluminescence , nc-Si

**PACC** : 7855 , 6170T , 7170

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 59832100 ) and by the State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics , China.