

# 掺铒 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 薄膜中 nc-Si 和 Er<sup>3+</sup> 与非辐射复合缺陷间相互作用对薄膜发光特性的影响<sup>\*</sup>

陈长勇<sup>1)†</sup> 陈维德<sup>1)‡</sup> 王永谦<sup>1)</sup> 宋淑芳<sup>1)‡</sup> 许振嘉<sup>1)‡</sup>

<sup>1)</sup> 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

<sup>2)</sup> 中国科学院凝聚态物理中心, 表面物理国家重点实验室, 北京 100080)

(2002 年 4 月 26 日收到, 2002 年 6 月 28 日收到修改稿)

对 nc-Si/SiO<sub>2</sub> < Er > 薄膜中纳米硅(nc-Si)、Er<sup>3+</sup> 和非辐射复合缺陷三者间的关系作了研究. 在 514.5 nm 光激发下, nc-Si/SiO<sub>2</sub> < Er > 薄膜在 750nm 和 1.54μm 处存在较强的发光, 前者与薄膜中的 nc-Si 有关, 后者对应于 Er<sup>3+</sup> 从第一激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 到基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的辐射跃迁. 随薄膜中 Er<sup>3+</sup> 含量的提高, 1.54μm 处的发光强度明显增强, 750 nm 处的发光强度却降低. H 处理可以明显增强薄膜的发光强度, 但是对不同退火温度样品, 处理效果却有所不同. 根据以上实验结果, 可得如下结论: 在 nc-Si 颗粒附近的 Er<sup>3+</sup> 和其他的缺陷组成了 nc-Si 颗粒内产生的束缚激子的非辐射复合中心, 束缚激子通过 Er<sup>3+</sup> 的非辐射复合, 激发 Er<sup>3+</sup> 产生 1.54μm 处的发光, 同时降低了 750nm 处的发光强度. nc-Si 颗粒附近其他非辐射复合中心的存在会降低 Er<sup>3+</sup> 被激发的概率, 引起 1.54μm 处的发光强度降低.

关键词: Er<sup>3+</sup>, nc-Si, H 处理

PACC: 7855, 6170A, 6146

## 1. 引 言

尽管 Si 在微电子工业中取得了巨大成功, 但在迅速发展的光电子领域的应用却十分有限, 这是由于晶体 Si 是间接带隙的能带结构, 材料的光学性能很差. 然而, 微电子技术中成熟的 Si 工艺使得全硅光电集成成为科研工作者的努力方向. nc-Si 和掺铒 Si 基材料是目前能够在室温下获得稳定发光的两种硅基材料. 含 nc-Si 的 SiO<sub>2</sub>(nc-Si/SiO<sub>2</sub>) 薄膜的发光在可见光范围(约 750 nm), 发光波长与薄膜中的 nc-Si 有关<sup>[1]</sup>. 掺铒 Si 基材料中 Er<sup>3+</sup> 从第一激发态<sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> 到基态<sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> 的辐射跃迁产生的 1.54μm 处发光波长对应于石英光纤光吸收的最小值, 对于光纤通信具有重要应用价值. nc-Si/SiO<sub>2</sub> 薄膜也是一种较为理想的掺铒基体材料, 掺铒后得到的 Er<sup>3+</sup> 发光强度比同样条件下掺铒 SiO<sub>2</sub> 薄膜的 Er<sup>3+</sup> 发光强度高两个数量级以上<sup>[2]</sup>. 发光强度的巨大差异与 SiO<sub>2</sub> 和 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 薄膜在微观结构上的差异有关. 我们研究结

果<sup>[3]</sup>表明, nc-Si/SiO<sub>2</sub> 的微观结构是 nc-Si 颗粒镶嵌在 SiO<sub>2</sub> 基体中, 在它们之间存在一个 SiO<sub>x</sub> 过渡区. Franzo 的研究<sup>[4]</sup>虽然指出 Er<sup>3+</sup> 的注入不会使 750nm 附近的发光完全消失, 它与 Er<sup>3+</sup> 1.54μm 处的发光存在一定的联系, 但是专门就此进行研究的文献并不多见. 本文通过研究 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 和掺铒 nc-Si/SiO<sub>2</sub>(nc-Si/SiO<sub>2</sub> < Er >) 薄膜发光及 H 处理对其发光性质的影响, 揭示了 nc-Si、Er<sup>3+</sup> 和非辐射复合缺陷(指可以作为非辐射复合中心的缺陷)三者之间的关系. 研究表明, nc-Si/SiO<sub>2</sub> < Er > 薄膜中的束缚激子(产生于 nc-Si 内), Er<sup>3+</sup> 和非辐射复合缺陷之间存在着相互作用, 这种相互作用对薄膜的发光特性有较大的影响.

## 2. 实 验

采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法, 以 SiH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O 和 H<sub>2</sub> 为反应气体, 在单晶 Si(100) (ρ = 15Ωcm) 衬底上制备了氢化非晶氧化硅(a-SiO<sub>x</sub>):

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 69976028)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: tsingyong@red.semi.ac.cn

H)薄膜. 气体的流量分别为 [ SiH<sub>4</sub> ] = 3sccm [ N<sub>2</sub>O ] = 8sccm [ H<sub>2</sub> ] = 30sccm. 反应气压、衬底温度和射频功率分别为 136 Pa、225 °C 和 10 W. 制备的薄膜经 1150°C 的 N<sub>2</sub> 气氛下退火后形成 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 薄膜<sup>[3]</sup>. 将制备的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 薄膜分成 4 片, 一片作为参考样品(样品 a), 另外三片注入 Er<sup>3+</sup>, 剂量分别为 1 × 10<sup>15</sup> ion/cm<sup>2</sup> (样品 b), 2 × 10<sup>15</sup> ion/cm<sup>2</sup> (样品 c) 和 3 × 10<sup>15</sup> ion/cm<sup>2</sup> (样品 d), 注入能量为 360keV. 样品 b 和 c 在 800°C、N<sub>2</sub> 气氛下进行快速退火, 将样品 d 分成若干小片, 在 300—1100°C N<sub>2</sub> 气氛下进行快速退火, 退火时间均为 50s. 退火后再将 d 组中每个样品分成两份, 其中一份进一步进行 H 等离子体处理, 处理条件为 [ H<sub>2</sub> ] = 50sccm, 气压 = 135Pa, 功率为 10W, 处理时样品被加热到 350°C. 室温 1.54μm 处的光致发光由 IFS/20HR 傅里叶变换红外光谱测量, 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. 薄膜在可见光范围的发光测量是在微区拉曼散射光谱仪上进行, 激光光源为 Ar<sup>+</sup> 激光器.

### 3. 实验结果与讨论

图 1 为不同 Er<sup>3+</sup> 含量样品 800°C 退火后在 750nm 和 1.54μm 处的光致发光谱. 随薄膜中 Er<sup>3+</sup> 含量的增加 (a → b → c → d), 薄膜在 1.54μm 处的发光强度增强, 在 750nm 处的发光强度却逐渐降低. 图 2 曲线 1 给出 d 组样品在不同退火温度 (300—1200°C) 下薄膜在 750 nm 处发光强度的变化, 可以看到发光强度随退火温度的升高而增强. 图 2 曲线 2 给出 H 处理后各样品在 750nm 处的发光强度, 较 H 处理前有了显著增强. 图 3 曲线 3 给出薄膜在 1.54μm 处的发光强度随退火温度的变化. Er<sup>3+</sup> 的发光强度随退火温度的升高而增强, 在 800°C 达到最大值, 更高温度的退火, 发光强度降低. 图 3 曲线 4 给出 H 处理后薄膜 1.54μm 处的发光强度, H 处理提高 Er<sup>3+</sup> 发光强度约 1.5—2.1 倍.

为了更清楚地展示不同温度退火样品经 H 处理后的效果 (指 H 处理后发光强度的增强), 将各样品 H 处理后和处理前在 750nm 和 1.54μm 处发光强度与退火温度的关系示于图 4. 对 750nm 处的发光 (曲线 5), 效果最好的是在 300°C 退火的样品, 约提高了 3 倍, 效果最差的是在 1100°C 退火的样品, 约提高了 2.1 倍. 图 4 曲线 6 为 H 处理对 1.54μm 处

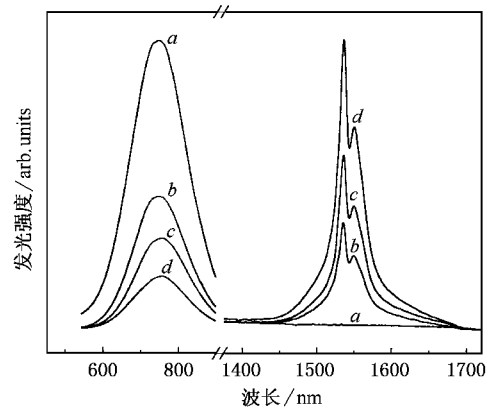


图 1 nc-Si/SiO<sub>2</sub> <Er> 薄膜 750 nm 和 1.54μm 处发光谱与 Er<sup>3+</sup> 浓度的关系. 退火温度为 800°C. 注入 Er<sup>3+</sup> 剂量: 曲线 a 为 0; 曲线 b 为 1 × 10<sup>15</sup> ion/cm<sup>2</sup>; 曲线 c 为 2 × 10<sup>15</sup> ion/cm<sup>2</sup>; 曲线 d 为 3 × 10<sup>15</sup> ion/cm<sup>2</sup>.

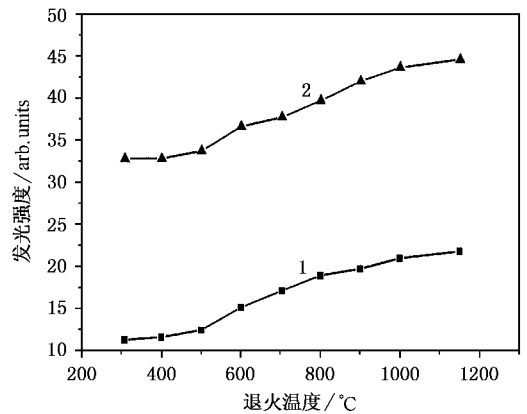


图 2 d 组样品 750 nm 处发光强度与退火温度的关系 (曲线 1), d 组样品 H 处理后 750nm 处发光强度与退火温度的关系 (曲线 2)

Er<sup>3+</sup> 发光的影响, 其变化和 H 处理对 750nm 处发光的影响基本相同. 效果最好的是 300°C 退火的样品, 约提高了 2.1 倍; 1100°C 退火样品提高了不到 1.5 倍.

nc-Si/SiO<sub>2</sub> 薄膜的微观结构是一种三相结构<sup>[3]</sup>, 即 nc-Si 镶嵌于 SiO<sub>2</sub> 中, 它们之间存在一个 SiO<sub>x</sub> 过渡区. 光照下在 nc-Si 内产生束缚激子, 束缚激子的辐射复合将发出波长在 750nm 左右的光. 但是如果在 nc-Si 附近存在非辐射复合中心, 束缚激子非辐射复合的概率就会远远超过辐射复合的概率, 因为束缚激子辐射复合的寿命在毫秒量级, 非辐射复合的寿命仅在微秒量级<sup>[4]</sup>. 这些非辐射复合中心可能来自于 SiO<sub>x</sub> 自身存在的缺陷<sup>[5]</sup>, 也可能来自于

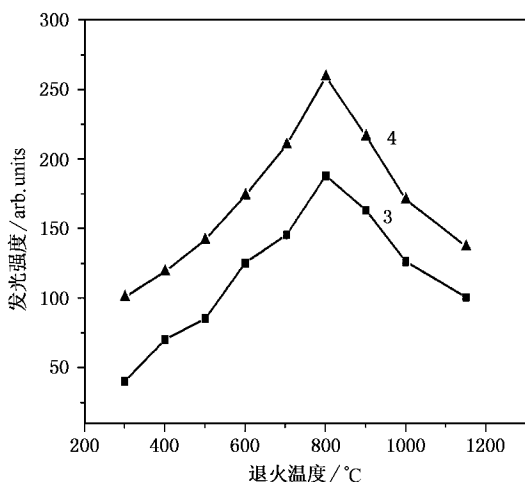


图3  $d$  组样品  $1.54\mu\text{m}$  处发光强度与退火温度的关系(曲线3),  $d$  组样品 H 处理后  $1.54\mu\text{m}$  处发光强度与退火温度的关系(曲线4)

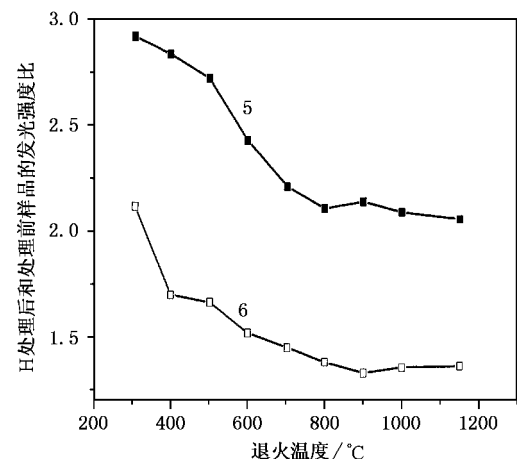


图4  $d$  组样品经 H 处理后与处理前  $750\text{ nm}$  处发光强度比随退火温度的变化(曲线5),  $d$  组样品经 H 处理后与处理前  $1.54\mu\text{m}$  处发光强度比随退火温度的变化(曲线6)

$\text{Er}^{3+}$  注入过程中产生的缺陷,  $750\text{ nm}$  处发光强度随退火温度的增强(图2曲线1)表明退火可以降低薄膜中的非辐射复合中心的数量, 从而参与发光的 nc-Si 的数量增加, 提高了薄膜  $750\text{ nm}$  处的发光。影响  $\text{Er}^{3+}$  发光随退火温度变化(图3曲线3)的因素较多, 退火中非辐射缺陷、Er-O 发光中心的变化等对发光都有影响。300—800°C 退火后  $\text{Er}^{3+}$  发光强度的增强应该和非辐射复合缺陷的减少以及  $\text{Er}^{3+}$  发光中心数量增加有关。800°C 以上更高温度的退火会使 Er-O 配置向类似  $\text{Er}_2\text{O}_3$  配置转变<sup>[6-8]</sup>, 并可能产生  $\text{Er}^{3+}$  的团聚<sup>[9,10]</sup>, 这会造成  $\text{Er}^{3+}$  发光强度的降低。

$\text{Er}^{3+}$  的激发一般是通过一个俄歇过程完成的, 因为对  $\text{Er}^{3+}$  而言载流子激发截面约比直接光吸收的激发截面高 5 个数量级以上<sup>[11,12]</sup>。因此  $\text{Er}^{3+}$  也是 nc-Si 内束缚激子的非辐射复合中心。存在于 nc-Si/SiO<sub>2</sub> < Er > 中 SiO<sub>2</sub> 相内的  $\text{Er}^{3+}$  的发光效率很低, 原因是 SiO<sub>2</sub> 相内的  $\text{Er}^{3+}$  只能通过直接的光吸收进行激发; 存在于 nc-Si 内的  $\text{Er}^{3+}$  由于缺乏氧发光效率也非常低; 只有存在于过渡区 SiO<sub>x</sub> 相内的  $\text{Er}^{3+}$  不仅有充足的氧形成 Er-O 发光中心, 而且 SiO<sub>x</sub> 具有较宽的带隙 ( $x$  越大, 带隙越宽), 可有效地抑制  $\text{Er}^{3+}$  温度淬灭。该位置上的  $\text{Er}^{3+}$  还可以利用 nc-Si 内产生的束缚激子完成  $\text{Er}^{3+}$  的载流子激发。现已证明 nc-Si 内的束缚激子可以隧穿势垒, 到达 nc-Si 附近的复合中心<sup>[13]</sup>, 实际上这是 nc-Si/SiO<sub>2</sub> < Er > 薄膜  $\text{Er}^{3+}$  发光强度远高于掺铒 SiO<sub>2</sub> 薄膜的主要原因。

nc-Si 内的束缚激子通过其附近的  $\text{Er}^{3+}$  和其他非辐射复合中心的复合会大大降低薄膜在  $750\text{ nm}$  处的发光强度; 另一方面, 通过  $\text{Er}^{3+}$  非辐射复合的束缚激子越多, 受激发的  $\text{Er}^{3+}$  就越多, 从而  $1.54\mu\text{m}$  处的发光强度就越强, 由此可以理解图1中的实验结果。其他非辐射复合中心的存在会降低  $\text{Er}^{3+}$  激发的概率, 因而降低薄膜中非辐射缺陷的数量, 也应当能够增强薄膜  $1.54\mu\text{m}$  处的发光强度。

H 处理对薄膜光学性质的影响证明上述分析合理。一般认为 H 可以钝化 (passivation) 薄膜中的缺陷 (如 nc-Si 内和 Si/SiO<sub>2</sub> 交界处过渡区 SiO<sub>x</sub> 内的缺陷), 从而改善薄膜发光特性。图2和图3中 H 处理后薄膜在  $750\text{ nm}$  和  $1.54\mu\text{m}$  处发光强度增强就是因为 H 处理后薄膜中的非辐射复合中心的数量减少的缘故(曲线2和4)。图4曲线5的变化特别值得关注。随退火温度的升高, 对于  $750\text{ nm}$  处发光, H 处理效果降低, 这表明此时薄膜中可以被 H 钝化的缺陷数目随退火温度的升高而减少。如果将 H 处理后薄膜中的 nc-Si 数量作为薄膜中所有能参与发光的 nc-Si 颗粒数量, 那么 300°C 退火样品能够发光的纳米颗粒的数量仅是全部数量的 33%, 70% 的 nc-Si 颗粒由于存在非辐射复合中心(这里不包括  $\text{Er}^{3+}$ )而不能在  $750\text{ nm}$  处发光, 然而 1100°C 退火样品参与发光的 nc-Si 数量却占到约 50%, 这说明随退火温度的升高, 薄膜中参与发光的 nc-Si 的数量提高, 这也表明退火可以降低薄膜中非辐射复合中心的数量。对于  $\text{Er}^{3+}$  的发光, 从图4曲线6也大致看到了同样的趋势, 但 H 处理的平均效果要低于  $750\text{ nm}$  处的发

光表明非辐射复合中心对 nc-Si 的发光影响更大。

## 4. 结 论

存在于 nc-Si 附近的 Er<sup>3+</sup> 可以作为 nc-Si 内束缚激子的非辐射复合中心, 束缚激子通过 Er<sup>3+</sup> 的非辐

射复合, 降低了薄膜在 750nm 处的发光强度, 增强了 1.54 $\mu$ m 处的发光强度. 此外, 薄膜中其他非辐射复合中心的存在, 不仅使薄膜中参与发光的 nc-Si 数量降低, 而且也降低了 Er<sup>3+</sup> 激发的概率, 从而导致了薄膜在 750nm 和 1.54 $\mu$ m 处发光强度的降低.

- [ 1 ] Priolo F , Franzo G , Pacifici D and Vinciguerra V 2001 *J. Appl. Phys.* **80** 264
- [ 2 ] Fujii M , Yoshida M , Kanzawa Y , Hayashi S and Yamamoto K 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1198
- [ 3 ] Wang Y Q *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2418 [ 王永谦等 2001 物理学报 **50** 2418 ]
- [ 4 ] Franzo G 2000 *Phil. Mag.* B **80** 719
- [ 5 ] Campbell J P and Lenahan P M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 1945
- [ 6 ] Tessler L R , Piamonteze C , Martins Alves M C and Tolentino H

- 2000 *J. Non-cryst. Solids* **266** 598
- [ 7 ] Adler D L *et al* 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2181
- [ 8 ] Terrasi A *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1712
- [ 9 ] Lombardo S *et al* 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 1942
- [ 10 ] Polman A *et al* 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 3778
- [ 11 ] Priolo F , Franzo G , Coffa S and Camera A 1998 *Phys. Rev. B* **57** 4443
- [ 12 ] Takahei K and Taguchi A 1992 *Mater. Sci. Forum* **83** 641
- [ 13 ] Qin G G *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2182

# Influence of coupling between Er<sup>3+</sup> , nc-Si and nonradiative centers on photoluminescence from Er<sup>3+</sup> -doped nc-Si/SiO<sub>2</sub> films \*

Chen Chang-Yong<sup>1)†</sup> Chen Wei-De<sup>1)‡</sup> Wang Yong-Qian<sup>1)</sup> Song Shu-Fang<sup>1)‡</sup> Xu Zhen-Jia<sup>1)‡</sup>

<sup>1)</sup>( Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China )

<sup>2)</sup>( Center for Condensed Matter Physics and State Key Laboratory for Surface Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China )

( Received 26 April 2002 ; revised manuscript received 28 June 2002 )

## Abstract

Correlation between nc-Si , Er<sup>3+</sup> and nonradiative defects in Er-doped nc-Si/SiO<sub>2</sub> films is studied . Upon the 514.5 nm laser excitation , the samples exhibit a nanocrystal-related spectrum centered at around 750 nm and an Er<sup>3+</sup> luminescence line at 1.54 $\mu$ m . With increasing Er<sup>3+</sup> content in the films , the Er<sup>3+</sup> emission becomes intense while the photoluminescence at 750 nm decreases . Hydrogen passivation of the samples is shown to result in increases of the two luminescence peaks . However , the effect of hydrogen treatment is different for the samples annealed at different temperatures . The experimental results show that the coupling between Er<sup>3+</sup> , nc-Si and nonradiative centers has a great influence on photoluminescence from nc-Si/SiO<sub>2</sub> < Er > films .

**Keywords :** Er<sup>3+</sup> , nc-Si , H treatment

**PACC :** 7855 , 6170A , 6146

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 69976028 ) .

† E-mail : tsingyong@red.semi.ac.cn