

掺铒 SiO_x 的光致发光特性*

万 钧 盛 麓 陆 肪 龚大卫 樊永良 林 峰 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

(1998 年 2 月 5 日收到)

利用分子束外延设备生长了掺铒 SiO_x , 观察到铒掺入的同时 O 的掺入效率也得到提高. 铒可以促进氧的掺入的原因是铒与氧在硅衬底表面反应, 以络合物形式掺入硅中, 从而提高了硅中氧的浓度. 测量了铒在 SiO_x 中的光致发光特性, 结果表明掺铒的 SiO_x 的发光强度从 18 K 到 300 K 仅下降了约 1/2, 这说明 Er 掺在 SiO_x 中是一种降低发光强度的温度淬灭效应的途径, 最后讨论了温度淬灭的机制.

PACC: 7855; 6170

1 引 言

在实现硅基发光的各种途径中, Si 中掺 Er 是比较有希望的一种, 并且稀土 Er 离子 4f 电子从第一激发态 $^4\text{I}_{13/2}$ 到基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁发出的光波长在 $1.53 \mu\text{m}$ 范围, 正好对应于石英光纤吸收的最小窗口. 自从 Ennen 等^[1]报道了 Er 掺杂 Si 的光致发光(PL)以来, Si 中掺 Er 受到高度重视. 尽管目前用高能热电子激发实现了室温的电致发光, 为了使 Er 掺杂 Si 的发光器件达到实用化, 仍有两个问题需要解决: 第一, 增加具有光学活性的 Er 离子数目, 因为 Er 在 Si 中的固溶度很低^[3], 而为满足光强的要求, Er 的浓度至少要达到 $10^{19}/\text{cm}^3$ 才可能满足光强的要求^[4]; 第二, 降低 Er 发光的温度淬灭效应. 为了增加 Si 中 Er 的浓度, 一般是利用 Er 和 O 共掺杂, 因为氧的存在不仅可以避免 Er 的偏析而且可以提高具有光学活性的 Er 离子数目^[5]. 降低温度淬灭效应则有两个途径, 一种是减小体内和表面的非辐射复合中心, 另外一种途径是选择宽禁带的半导体作为 Er 掺杂的基体, 因为禁带宽度越高, 温度淬灭效应越强, 如 Er 掺入多孔 Si 中^[6,7].

富氧硅(SiO_x)是满足这两个条件的一种材料. SiO_x 中的氧可以提高 Er 在 Si 中固溶度, 并且 SiO_x 的禁带宽度随着 O 含量的增加而增大, 在 $x=0.3$ 时约为 2 eV, 可以有效地降低温度淬灭. Hoven 等^[8]利用低压化学气相外延方法(LPCVD)生长了无定形 SiO_x 层, 然后利用离子注入方法将 Er 掺入 SiO_x . PL 测量表明通过光生载流子激发, Er 发光的内量子效率可以达 10^{-3} . 而 Er 在 Cz-Si 中光致发光的内量子效率仅为 3×10^{-6} 左右^[9]. 因此掺铒 SiO_x 提供了一个得到较高的发光强度的途径.

与离子注入方法相比, 用分子束外延方法(MBE)生长掺铒 SiO_x 有许多优点, 如能够

* 国家自然科学基金资助的课题.

生长任意厚度的均匀掺杂的外延层,Er 掺入的浓度以及浓度的深度分布不受离子注入机能量的限制等.我们利用分子束外延设备生长了掺铒的 SiO_x , 测量了它的光致发光特性.

在分子束外延生长 Er 和 O 共掺杂 Si 的过程中,O 对 Er 偏析的抑制已经有过研究,但原因并不清楚^[5].我们观察了生长过程中 Er 的掺入对氧掺入效率的影响,从另一个角度确定了 O 抑制 Er 偏析的机理.

2 实 验

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 $8-12 \Omega\text{cm}$,铒源放入普通的束源炉中,其蒸发速率由源的温度控制,在本工作中保持在 900°C .高纯氧通过漏阀被引入生长室提供生长过程中所需的氧.生长过程中衬底温度保持在室温,硅的生长速率为 0.03 nm/s ,背景氧气的压强为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.生长的掺铒氧化硅层的厚度为 100 nm (样品 A).为了比较铒对氧的掺入的影响,在同样的生长条件下生长了未掺铒的 SiO_x ,记为 A'.生长结束后,反射高能电子衍射谱中没有衍射斑点,表明外延层是无定形的.利用原位的俄歇电子能谱测量了外延层中的组份.

在氮气保护下分别对样品 A 在不同温度进行了 30 min 的退火处理,然后测量了其光致发光特性.激发光为氩离子激光器的 514.5 nm 线,激光斑点直径约为 2 mm ,由频率为 170 Hz 的斩波器调制.PL 信号由液氮冷却的锗探测器接收,信号经锁相放大器放大后由计算机记录.

3 结果与讨论

3.1 Er 对 O 的掺入浓度的影响

用俄歇电子能谱测量了样品 A 和 A' 外延层中的组份.从图 1 的俄歇谱中计算出样品 A 中氧和铒的含量分别为 33% 和 1.7% ,对应的浓度分别为 $1.7 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 和 $8.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$.而样品 A' 中没有掺铒,其中氧的组份仅为 18% .

Serna^[5]等认为在外延生长过程中,氧能抑制铒的偏析的原因可能有两种,一种是表面吸附的氧改变了铒迁移的势垒,使得铒被埋入硅中,另一种可能性是铒与氧在表面形成了容易掺入的 Er-O 络合物.我们认为,如果是第一种可能,那么铒对氧的掺入不会有影响.根据我们对有铒和没有铒掺入时外延层中氧的浓度的测量,铒的存在可以使得氧更容易掺入,这说明生长过程中氧与铒在表面反应形成了更容易掺入的络合物,使得铒和氧的掺入效率之间相互促进,因此氧能抑制铒的偏析的原因是形成了 Er-O 络合物.这与离子束外延 Er 和 O 共掺杂 Si 时的结论^[10]以及我们的第一原理计算的结论是一致的^[11];在没有氧时,Er 在 Si 中的形成能是大于零的,即为了掺入铒必须给铒施加能量;而同时掺入氧后,铒与氧相互作用的结果可以大幅度降低体系的能量,并且降低的能量比仅仅掺杂氧降低的能量还要多.这就导致了在铒和氧共掺杂过程中,它们之间的掺入浓度是相关的,在相同的氧气气氛下,铒的掺入可以提高外延层中氧的含量.

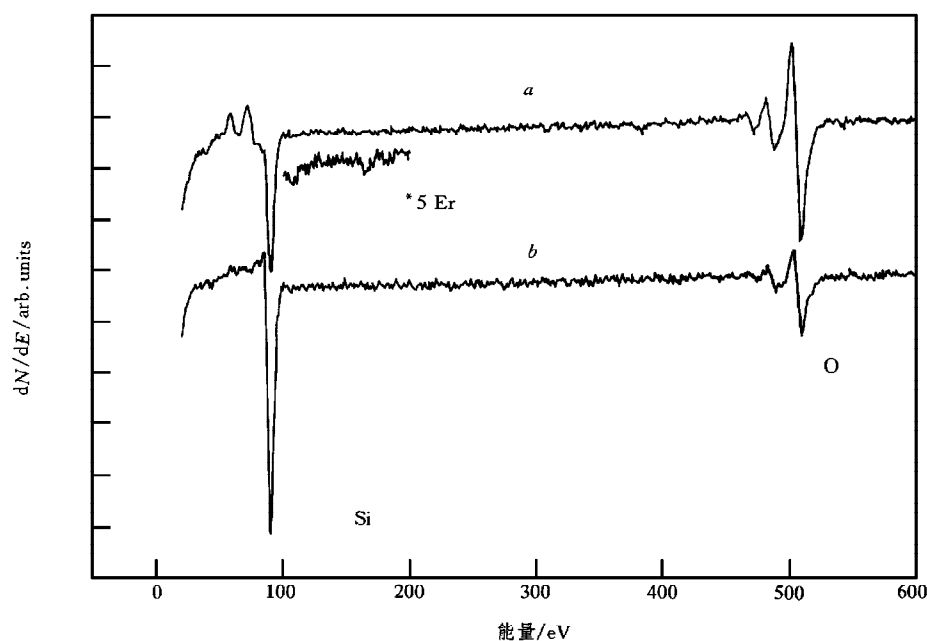


图1 *a* 为掺铒 SiO_x (样品 A), *b* 为 SiO_x (样品 A') 的俄歇谱

3.2 光致发光特性

Er 在 SiO_x 中可以通过光生载流子被激发, 即光照产生的电子空穴对将能量转移给 Er 离子, 从而激发 Er 离子的 4f 电子从基态 $^4\text{I}_{15/2}$ 激发到第一激发态 $^4\text{I}_{13/2}$, 从 $^4\text{I}_{13/2}$ 到 $^4\text{I}_{15/2}$ 的跃迁发出主峰在 $1.53 \mu\text{m}$ 附近的一系列谱线. 图 2 是经过 800°C 退火后掺铒的 SiO_x 样品在 18 K 和 300 K 下测到的 PL 谱, 为避免重叠, 将 18 K 时测得的 PL 谱向上平移. 图中峰 *a* ($1.534 \mu\text{m}$) 和峰 *b* ($1.546 \mu\text{m}$) 都来自于铒离子的发光. 由于在硅基体中铒离子的 4f 很局域, 受外界影响很小, 18 K 时峰 *a* 的半高宽仅为 10 nm, 随着温度增加到 300 K, 峰的宽度略有展宽, 但峰位没有移动. 谱峰展宽的原因是温度升高, 铒离子与声子的相互作用增大所致^[8].

掺铒 SiO_x 样品的 PL 强度与退火温度的关系示于图 3, 测试是在室温下进行的. 没有退火前样品是无定形, 存在很多硅的悬挂键, 因此观察不到铒的光致发光. 通过退火使样品的结构发生变化, 硅的悬挂键得到饱和, 由此可以测到铒的发光. 随着退火温度的提高, 发光强度逐渐增加, 然后在退火温度 700°C 时达到最大, 在 700°C 到 800°C 之间基本稳定不变. 超过 800°C , PL 强度又开始下降. 在 700°C 以前 PL 强度增加的原因是退火引起硅的再结晶, 硅的悬挂键得到饱和, 降低了缺陷密度, 改善 Er 周围环境以及减少非辐射复合路径, 从而使掺入的铒能有效地被激发. 当退火温度为 900°C 或更高时, 发光强度反而下降, 这是由于在高温时, 铒与氧的络合物分解, 氧通过扩散而逃逸, 导致铒和硅形成了不能发光的硅化铒的沉淀. 利用 LPCVD 方法配合离子注入得到的掺铒 SiO_x ^[8] 中含有大量的 H, 而 H 在 SiO_x 中起着钝化 Si 中的悬挂键的作用, 只能用适度的低温退火来减少缺

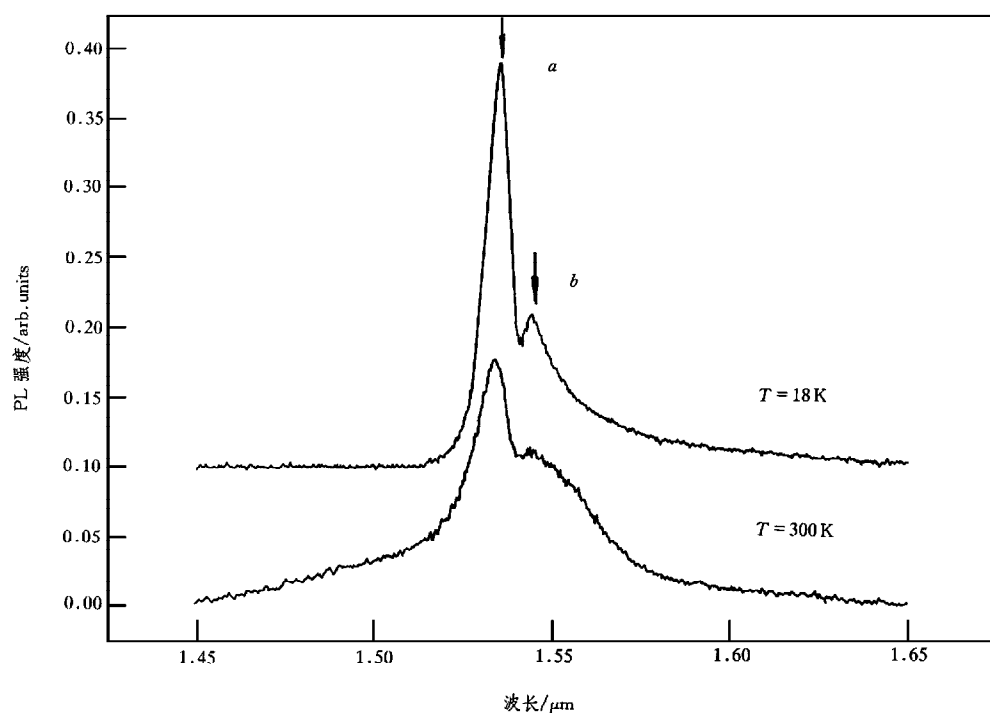


图2 掺钪 SiO_x 经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火后在 18 K 和 300 K 的 PL 谱

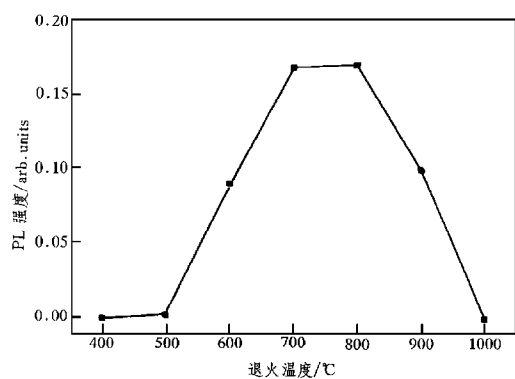


图3 掺钪 SiO_x 的室温 PL 强度与退火温度的关系, 退火时间均为 30 min , 激光强度为 0.1 W

陷. 在温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 30 min 就达到最高的发光强度. 当进一步提高退火温度时会引起氢逃逸, 从而使得原来饱和的悬挂键不再饱和, 增加了缺陷复合中心, 而引起发光强度下降, 而进一步退火只能使钪和硅结合成钪硅化物, 丧失发光能力, 所以这种材料不耐高温. 在我们掺钪的 SiO_x 层中是没有氢的, 因此达到最大发光强度所需的退火温度要高一些, 但能经受住器件后工艺的高温过程.

钪发光的温度淬灭效应一直是困扰掺钪硅材料实用化的主要原因之一, 即在低温发光强度较强, 随着温度的增加发光强度

逐渐下降. 我们测量了经过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 退火的样品的 PL (峰 a , $1.534\text{ }\mu\text{m}$) 强度与温度的关系 (见图 4), 测试时保持激光功率为 0.1 W . 从图中可以看出峰值发光强度随着温度的升高而降低, 但从 18 K 到 300 K 发光强度仅下降了 $1/2$. 而对掺钪的直拉硅材料, 当温度从 77 K 升高到室温, PL 强度的下降达到 3 个量级之多^[12], 这说明钪在 SiO_x 中发光的温度

淬灭效应很弱.

铒在硅中的发光强度与温度的关系可以用下面公式^[13]来描述:

$$I(T) = I_0 / (1 + c \times \exp(-E_a/kT)), \quad (1)$$

其中 I_0 是在 0K 时的发光强度, E_a 为激活能, k 是玻尔兹曼常数, c 是一个与激发效率有关的系数, T 为温度 (以 K 为单位). 图中的方形点是实验结果, 实线是拟合结果. 拟合表明在温度较低时 (<100 K) 温度淬灭主要是由 E_a 为 12 meV 的去激发过程决定的. 这种能量为硅中典型的杂质束缚激子的束缚能. 一般认为硅中铒的激发机制是俄歇效应, 铒与氧或其他杂质形成的络合物在硅禁带中引入一个杂质能级, 受到激发后在这个能级束缚一个激子, 激子将能量传递给 Er 离子的 4f 电子而复合, 当温度升高时, 微弱地束缚在缺陷能级上的激子会热分解, 从而使铒的激发效率降低, 导致发光强度下降. 在温度较高的区域温度淬灭主要是由激活能为 150 meV 的去激发过程决定, 淬灭的机制没有统一的结论: Priolo 等^[14]认为温度淬灭是由于束缚在导带下 0.15 eV 能级的电子被热激发到导带引起的, 而 Przybylinska 等认为^[13]是由于一个非辐射能量被转移过程而引起的, 即 Er 的 4f 电子从 $^4I_{13/2}$ 到 $^4I_{15/2}$ 态跃迁产生的能量不是辐射跃迁, 而是将能量被转移给 Si, 从而使发光效率降低, 导致强度下降.

图 5 是 Er 的积分发光强度随着激发功率的平方根之间的关系曲线, 从图中可以看出它们之间基本上是线形关系, 这种关系表明 Er 的激发是一个三能级激发机制或存在一个非辐射能量去激发机制^[15], 考虑到上面讨论的 Er 的温度淬灭机制, 这可能对应与非辐射能量被转移过程, 这与 Er 在 InP 中已观察到的非辐射能量被转移机制^[16]是一致的.

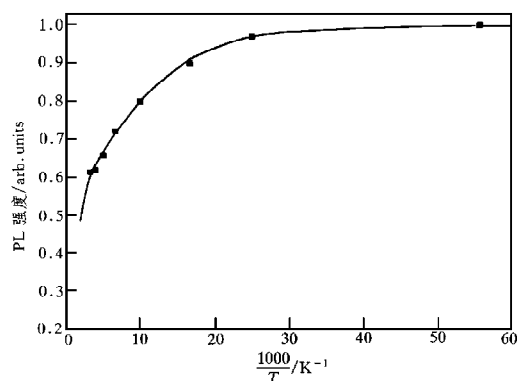


图 4 掺铒 SiO_x 的 PL (峰 a) 强度与温度的关系, 激光强度为 0.1 W

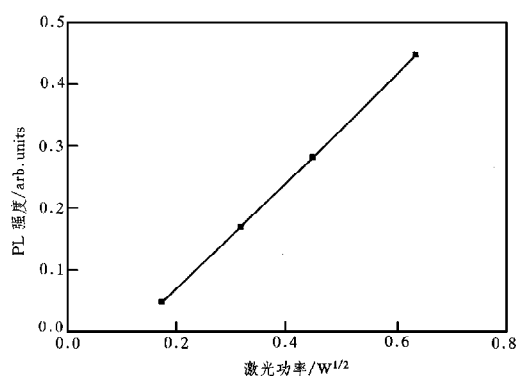


图 5 掺铒 SiO_x 的室温 PL 积分强度与入射激光强度的关系

4 结 论

在分子束外延过程中不仅氧可以抑制铒的偏析, 铒也可以使氧更容易掺入, 这从另一个角度说明了铒与氧形成了更容易掺入的 Er-O 络合物.

通过对掺铒 SiO_x 的光致发光特性的测量, 表明它是一种获得较强的发光强度和较低的温度淬灭的合适材料. 从 18 K 到 300 K 发光强度仅下降了 1/2, 温度淬灭在温度较低时

(<100 K)主要由激活能为 12 meV 的去激发过程决定,而在温度较高的区域则主要是由激活能为 150 meV 的去激发过程决定的.这两个温度淬灭的机制分别为激子的热分解和非辐射能量被转移.

- [1] H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke and A. Axmann, *Appl. Phys. Lett.*, **43**(1983), 943.
- [2] A. Reittinger, J. Stimmer and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 2431.
- [3] F. Y. G. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduan, B. Zheng, H. Kitagawa, D. C. Jacobson, J. M. Poate and L. C. Kimerling, in *Rare Earth Doped Semiconductors*, edited by G. S. Pomrenke, P. B. Klein and D. W. Langer, MRS Symp. Proc. **301**(Materials Research Society, Pittsburgh, 1993), p. 87.
- [4] Y. H. Xie, E. A. Fitzgerald and Y. J. Mii, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 3223.
- [5] R. Serna, M. Lohmeier, P. M. Zagwijn, E. Vlieg and A. Polman, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 1385.
- [6] Chi Sheng, Yongming Cai, Dawei Gong, Daming Huang, Xiaohan Liu and Xun Wang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **422**(1996), 93.
- [7] Zhou Yondong, Jin Yixin, Li Yi, Jiang Hong, Li Juesheng, *Acta Photonica Sinica*, **25**(1996), 451.
- [8] G. N. van den Hoven, Jung H. Shin, A. Polman, S. Lombardo and S. U. Campisano, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 2642.
- [9] A. Polman, G. N. van den Hoven, J. S. Custer, J. H. Shin, R. Serna and P. F. A. Alkemade, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 1256.
- [10] Morito Matsuoka and Shunichi Tohno, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 2751.
- [11] 万钧、叶令、王讯, 物理学报, 待发表.
- [12] S. Coffey, G. Frano, F. Priolo, A. Polman and R. Serna, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 16313.
- [13] H. Przybylinska, W. Jantsch, Yu. Suprun-Belavitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson and B. J. Sealy, *Phys. Rev.*, **B54**(1996), 2532.
- [14] F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie and D. Carey, *J. Appl. Phys.*, **78**(1995), 3874.
- [15] J. L. Benton, D. J. Eaglesham, M. Almonte, P. H. Citrin, M. A. Marcus, D. L. Adler, D. C. Jacobson and J. M. Poate, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **298**(1993), 447.
- [16] A. Taguchi, M. Taniguchi and K. Takahei, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1991), 965.

PHOTOLUMINESCENCE OF Er IN SiO_x

WAN JUN SHENG CHI LU FANG GONG DA-WEI

FAN YONG-LIANG LIN FENG WANG XUN

(State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 5 February 1998)

ABSTRACT

Erbium-doped SiO_x is prepared by molecular beam epitaxy. The influence of Er on the incorporation of O is studied by using Auger spectroscopy. Photoluminescence(PL) peaks around the wavelength of $1.53\mu\text{m}$ have been observed within the temperature range of 18 to 300 K after annealing. The relationship between PL intensity and annealing temperature is discussed. The temperature dependence of the PL intensity shows an exponential decay with an activation energy of 12 meV at low temperatures (<100 K) and 150 meV at high temperatures (>100 K).

PACC: 7855; 6170