

文章编号: 0258-7025(2004)Supplement-0459-03

# 离子注入制备掺铒富硅氧化硅退火温度 对光致发光的影响

张昌盛, 肖海波, 林志浪, 张峰

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所离子束实验室, 上海 200050)

**摘要** 研究了离子注入掺铒富硅氧化硅材料的光致发光和发光强度随退火温度的变化。在实验中发现, 材料在 $1.54\ \mu\text{m}$ 处的发光波形与发光强度均与退火温度有关。在 $1100\ \text{°C}$ 退火条件, 材料形成较好的硅纳米晶, 提高了Er的激发和发光效率。在 $T > 100\text{K}$ 时, Er发光的温度淬灭与非晶硅的含量有关,  $1100\ \text{°C}$ 退火样品的温度淬灭效应比较小。

**关键词** 离子注入; 光致发光; 铒; 富硅氧化硅

中图分类号 TN252; O482.31

文献标识码 A

## Effect of Thermal Treatment on Photoluminescence of Er-Doped Silicon-Rich $\text{SiO}_2$ Prepared by Ion Implantation

ZHANG Chang-sheng, XIAO Hai-bo, LIN Zhi-lang, ZHANG Feng

(Ion Beam Laboratory, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology,  
The Academy of Sciences, Shanghai 200050, Chinese)

**Abstract** Er-doped silicon-rich  $\text{SiO}_2$  were prepared by ion implantation; Silicon nanocrystals, which enwrapped by amorphous Si, were observed when the implanted films were annealed above  $900\ \text{°C}$ . The efficiency of PL at  $1.54\ \mu\text{m}$  and the microstructure of the material are effected greatly by thermal treatment. Er ions lie in amorphous Si and couple with nc-Si through a-Si. The excitation energy from nc-Si to Er was shared by a-Si; At  $T > 150\ \text{K}$ , energy back transfer between excited Er and a-Si decreased the PL efficiency. The sample annealed at  $1100\ \text{°C}$  has a rather good emission efficiency.

**Key words** ion implantation; photoluminescence; erbium; silicon-rich  $\text{SiO}_2$

### 1 引言

$\text{Er}^{3+}$ 从第一激发态 $^4I_{13/2}$ 跃迁到基态 $^4I_{15/2}$ 时发射能量为 $0.8\ \text{eV}$ 的光子, 相应的波长为 $1.54\ \mu\text{m}$ 。此波长在石英光纤低损耗传输的C波段( $1525\sim 1565\ \mu\text{m}$ ), 对应于光纤通讯石英玻璃的最小光吸收。因此掺Er发光材料与器件在光通讯、光信息处理等方面有重大的应用前景<sup>[1]</sup>。

掺铒光纤放大器(EDFA)解决了远距离光通讯的光讯号衰减问题, 波分复用(WDM)加上掺铒光纤放大器技术上的突破, 能充分挖掘光纤带宽潜力, 降低光信息能量的传输损耗, 实现超高速通讯, 是目前光信息传输的主流技术。在城域网、接入网等短程光通讯网络中, 为了补充光路损耗和分光造成的光衰减, 需要研制低增益、小尺寸、低成本的光波导放大器; Si成本低廉, 有成熟的材料与器件制备工艺,

是最重要的半导体和微电子工艺的基础。目前, 人们已利用硅基光波导技术制作了马赫-曾德尔干涉仪、热光开关阵列、分光器、窄带滤波器和方向耦合器等分立的密集波分复用(DWDM)系统组件, 如果Si基掺Er激光光源、光波导放大器等关键技术得以解决, 那么芯片间的光互连和并行处理以及硅片上的光集成将会得以突破。

人们已对掺Er的Si基发光材料展开了广泛的研究。材料发光的温度淬灭效应是限制实现室温下高效发光的主要因素。对于掺Er的体硅材料来说, 有两个明显的温度淬灭区域: 在 $100\ \text{K}$ 温度以下, 温度淬灭主要是掺杂离子与载流子间的俄歇效应引起的; 在 $100\ \text{K}$ 以上, 温度淬灭主要是多声子参与的激发态Er离子与基体材料间的能量背迁移造成的<sup>[2]</sup>。一些宽禁带半导体材料如非晶硅、多孔硅、纳米硅等

**作者简介:** 张昌盛(1973-), 男, 中国科学院上海微系统与信息技术研究所博士, 主要从事半导体功能薄膜材料和光电子器件的研究。E-mail: zcs1024@yahoo.com.cn

能够在一定程度上抑制温度淬灭效应<sup>[3-5]</sup>。利用在SiO<sub>2</sub>中注入高剂量的Si,1100℃高温快速退火,可以生成2~5nm的硅纳米晶<sup>[6]</sup>,在这种材料中注入Er离子,利用纳米硅作为增强中心,提高Er的激发效率;量子限域效应使Si材料带隙提高(约3.0eV,具体取决于纳米颗粒的尺寸大小),使Er与基体间能量背迁移需要更高的活化能,抑制了Er发光的温度淬灭效应,P. G. Kik等提出纳米硅与Er离子的强耦合模型并进行了解释<sup>[7]</sup>。

本文研究了离子注入掺铒富硅氧化硅材料的光致发光和发光强度随退火温度的变化。在实验中发现,材料在1.54 μm处的发光波形与发光强度均与退火温度有关。研究了发光强度的温度淬灭,分析了不同退火条件下材料微观结构对发光的影响。

### 2 实验

在p型(100)取向的单晶硅衬底上热氧化500 nm厚SiO<sub>2</sub>层。在室温下,将35 keV的硅离子注入SiO<sub>2</sub>层,注入剂量是6×10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>。注入样品分别在700℃,900℃,1100℃退火30 min。退火样品作X射线衍射测量,1100℃退火样品作透射电镜和透射电子选区衍射分析。三种退火样品中注入120 keV的铒离子,根据TRIM程序计算,注入铒与注入硅的分布很好地重合在一起,铒的注入剂量是5×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>。注入Er样品在800℃退火1 h,以消除注入导致的缺陷,并且激活Er离子。光致发光测量利用514 nm波长氩离子激光激发,利用双光栅单色仪分光,用液氮冷却的锗探测器检测,样品测量时放在低温恒温装置里,测量了样品从5 K到250 K的光致发光。

### 3 结果与讨论

图1显示了材料在900℃(a)和1100℃(b)退火后的光致发光波形。样品(a)只有一个明显的发光峰,与铒在氢化非晶硅和SiO<sub>2</sub>的发光光谱极为相似。样品(b)的发光峰比较窄,并且有3个斯塔克分裂造成的精细结构峰存在,与铒在晶体结构材料中的发光波形相似。两种退火条件下材料发光波形的变化表明材料的微观结构的不同。1100℃退火样品中有硅纳米晶生成,铒的能级结构受到晶场的影响,发光谱出现较明显的精细结构。

图2分别是掺铒富硅氧化硅在700℃,900℃,1100℃条件下退火后在1.545 μm光致发光强度与测量温度的关系。富硅氧化硅材料中Er发光的温

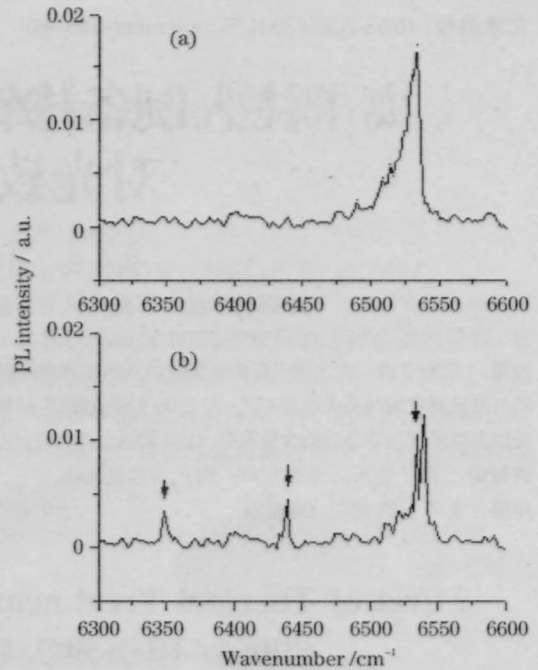


图1 Er在900℃(a)和1100℃(b)退火后的光致发光谱 测量温度10 K

Fig.1 Erbium related luminescence of samples annealed at 800℃(a) and 1100℃(b) measured at 10 K. The arrows in (b) indicate the field-splitting lines of Er

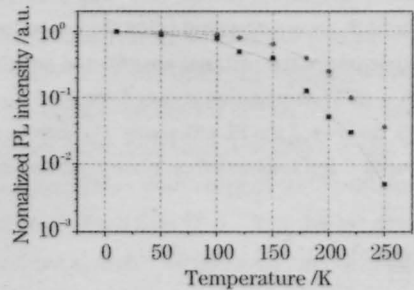


图2 富硅氧化硅材料中的Er光致发光强度与温度的关系 (■ 700℃; ● 900℃; ▲ 1100℃退火)

Fig.2 PL intensity versus temperature for Er in Si-rich SiO<sub>2</sub>(Annealed at ■ 700℃; ● 900℃; ▲ 1100℃). The insert displays PL spectrum

度淬灭没有晶体硅中的强,只有一个指数下降的淬灭区域。在100 K以下,温度淬灭基本得到抑制,这是因为材料中的自由载流子比体硅材料少很多,自由载流子与Er离子间的俄歇效应得到了抑制。在温度T>100K的区域,不同条件退火的样品对温度淬灭的抑制效率不同,但相对于体硅材料都有很大的提高。这是因为基体材料带隙的提高,增大了基体材料禁带与Er能级的不匹配能量,使激发态Er向基体材料的能量背迁移需要更大的活化能。

三种退火条件下,样品的温度淬灭在T>150 K时有很大的区别,700℃退火样品的发光从150 K

开始减弱, 到 250 K 发光强度下降 2 个量级; 1100 °C 退火样品从 200 K 开始减弱, 只有 1 个量级的下降, 对温度淬灭的抑制效果最好, 而 900 °C 退火样品介于两者之间。这表明离子注入制备的富硅氧化硅在不同退火条件下形成不同的微观结构, 基体材料与 Er 的能量输运机制也有所不同。

纳米硅与 Er 耦合模型认为, 纳米硅吸收抽运能量, 形成束缚激子, 束缚激子复合, 激发 Er。但是在壳层结构中, 由于非晶硅的禁带宽度(约 1.6 eV)比 Er 的第一激发能级高(0.8 eV), 比纳米硅的禁带宽度低(约 3.0 eV)。束缚激子复合也可以激发非晶硅, 受激发的非晶硅可以激发 Er, 也可以辐射复合发光, 还可以非辐射复合, 因此非晶硅的存在将会与 Er 的激活发光互相竞争能量, 降低 Er 的激发效率, 在温度升高时, 激发态的 Er 在声子参与下可以与非晶硅发生能量背迁移, 这会降低激发态 Er 的发光效率, 产生温度淬灭效应。但非晶硅相对单晶硅(禁带宽度 1.1 eV)禁带宽度高, 温度淬灭有所减弱。在  $T < 150$  K, 不同退火温度样品的温度淬灭都很小, 趋势相同, 表明壳层结构非晶成分的多少对发光影响很小; 在  $T > 150$  K 时, 较高温度(1100 °C)退火样品温度淬灭相对较小, 这是因为高温退火使壳层结构中的非晶成分减少, 晶化加强, 非晶硅对激发能量的竞争和以非晶硅为介质的能量背迁移减弱。可见, 减少非晶层, 形成高质量纳米硅材料有利于提高 Er 在室温下的发光效率。

## 4 结论

利用离子注入方法制备了掺铒富硅氧化硅材料, 材料在不同温度下有不同的发光波形。在 1100 °C 退火条件下, 材料形成较好的硅纳米晶, 提高了 Er 的激发和发光效率。在  $T > 100$  K 时, Er 发光的温度淬灭与非晶硅的含量有关, 1100 °C 退火样品的温度淬灭效应比较小。

## 参考文献

- 1 A. Polman. Erbium implanted thin film photonic materials[J]. *J. Appl. Phys.* 1997, **82**(1): 1-39
- 2 S. Coffa, G. Franzo, A. Polman. Temperature dependence and quenching processes of the intra-4f luminescence of Er in crystalline Si[J]. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**(23): 16313-16320
- 3 F. Namavar, F. Lu, H. Clive *et al.* Visible and infrared (1.54 $\mu$ m) emission from Er-implanted porous Si for photonic applications[J]. *J. Elec. Mate.*, 1996, **25**: 43-49
- 4 H. A. Lopez, P. M. Fanchet, S. Chen *et al.* Infrared LEDs and Microcavities based on erbium-doped silicon nanocomposites [J]. *Mat. Sc. Eng. B*, 2001, **81**: 91-96
- 5 M. Stepikhova, W. Jantsch, G. Kocher *et al.* Direct excitation spectroscopy of Er centers in porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(20): 2975-2977
- 6 M. L. Brongersma, A. Polman Tuning the emission wavelength of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> by oxidation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(20): 2577-2580
- 7 P.G. Kik, M.L. Brongersma, A. Polman. Strong exciton-erbium coupling in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(11): 2325-2327