

# 硅中稀土掺杂层的光致发光研究及其关键问题

程国安

北京师范大学射线束技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学材料科学与工程系,  
低能核物理研究所, 北京市辐射中心, 北京 100875

**摘要** 利用离子注入技术,对稀土掺杂到半导体单晶硅中的光致发光行为进行了研究。室温下得到了 La, Ce 和 Nd 稀土掺杂层的蓝紫色光致发光光谱,并首次观测到硅中稀土掺杂层室温下的光致上转换发光现象。光致发光强度随着稀土掺杂量的增加和热处理温度的上升急剧增强。在紫外光激发下,发光强度随着激发光波长的减小而增大;在光致上转换过程中,发光强度随着激发波长的增加而上升。这表明光致发光强度与稀土元素的掺杂量、掺杂层的结构与热处理温度有密切的关系。文章对在室温下这些稀土掺杂层的光致发光行为进行了分析,并提出了硅中稀土掺杂层光致发光行为研究今后需要重点解决的几个主要问题。

**关键词** 稀土掺杂;半导体硅;光致发光

**中图分类号**: O482.3 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2005)03-0351-05

## 引言

稀土离子的电子结构相当特殊:其价电子在  $4f$  层,而外面有填满的  $5s5p$  壳层包围着。 $4f$  电子在基态能级和激发态能级之间跃迁就能产生光子。稀土金属离子分散在载体材料中后,由于有  $5s, 5p$  壳层的屏蔽, $4f$  电子在跃迁时受温度、晶体场和基体材料的影响很小,因此它们在原子内的光学跃迁被严格地限制在极窄的波长范围内,有可能制造光谱线单一的发光器件。将稀土元素掺入共价半导体 GaAs 和 Si 中的概念最早出现在 1963 年的一篇短讯中,其后美国国防部的专家对 Si, GaAs 和 InP 中掺入稀土制造发光管进行了研究,但相继宣告失败。经过 20 多年的停滞,直到 1986 年,科技界才从一篇有关掺铟 InGaAsP 激光作用的文章得到启示,稀土掺杂半导体的研究工作才得以发展。10 多年来,半导体硅中稀土元素掺杂层光致发光行为的研究,大多数仅限于掺 Er 硅  $1.54\mu\text{m}$  发射的研究<sup>[1-12]</sup>及玻璃、晶体等基体稀土掺杂的光致上转换发光的研究<sup>[13-18]</sup>,而对硅中稀土掺杂的发光机理及硅中其他稀土元素掺杂层的光致上转换发光性能研究还不够。从目前已发表的文献来看,也仅本研究组对硅中稀土掺杂层室温下光致上转换发光进行了部分的研究<sup>[19,20]</sup>。本文对硅中稀土掺杂层的室温光致发光行为进行了研究。

## 1 实验方法

采用直径为 76.2 mm 的 N 型、(111) 抛光单晶硅片为基

体,硅片的电阻率为  $10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。稀土掺杂是在 MEVVA (Metal Vapour Vacuum Arc) 源强流金属离子注入机上采用散焦注入进行的。RE (稀土) 离子注入的能量范围为 45 ~ 135 keV,束流密度为  $50 \sim 75\ \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ;注入剂量的范围为  $(1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18})\ \text{cm}^{-2}$ 。在高剂量注入过程中由于束流引起基靶的升温升大约为 350 ~ 600 。

稀土掺杂后的样品在 Ar 气氛保护红外快速热处理炉中进行,热处理时间为 15 s,热处理温度范围为 900 ~ 1200 。

室温光致发光特性用 Hitachi F3010 荧光分光光度计测量。该机的激发光可选取紫外光区 (220 ~ 300 nm) 或红光区 (620 ~ 800 nm) 中任意波长的单色光,以一定的角度入射到样品上。选择合适的阶跃式透射滤色片以消除激光反射光进入荧光单色仪的光栅产生的二次光干扰。波长测量精度为 2 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 RE 注入剂量对掺杂层光致发光行为的影响

La, Ce 和 Nd 稀土离子掺杂到单晶硅中,紫外光激发下在可见光区观测到较好的光致发光现象。图 1 和图 2 所示分别为 1100 退火的 La 掺杂层和 1200 退火的 Nd 掺杂层在 220 nm 紫外光激发下掺杂剂量对光致发光的影响,图 3 所示为 Ce 掺杂硅中在 223 nm 紫外光激发下的光致发光光谱。La, Ce 和 Nd 稀土离子掺杂层在紫外光激发下,室温时在可见光区观测到明显的光致发光现象。各样品的发光曲线形状

收稿日期: 2003-09-17, 修订日期: 2004-01-25

基金项目: 国家自然科学基金 (10275005) 和北京市优秀人才基金资助项目

作者简介: 程国安, 1963 年生, 北京师范大学材料科学与工程系教授

基本相似, 发光峰主要为蓝紫色荧光。荧光峰的强度随着稀土掺杂量的增加而迅速上升。如图 1 和图 2 所示, La 和 Nd 稀土掺杂层, 掺杂量为  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  时发光最强。相比低剂量掺杂层, 高剂量掺杂层的荧光强度增大了 6~10 倍。在 Ce 掺杂层中观测到类似的结果(见图 3)。

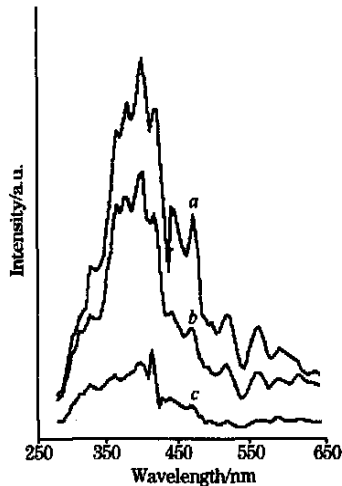


Fig. 1 Photoluminescence spectra excited by ultraviolet light in the layers doped by La ions with different doses  
a,  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; b,  $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; c,  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$

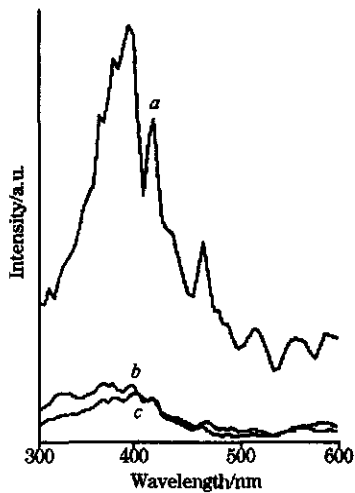


Fig. 2 Photoluminescence spectra excited by ultraviolet light in the layers doped by Nd ions with different doses  
a,  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; b,  $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; c,  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$

## 2.2 退火温度对发光的影响

图 4 和图 5 所示分别为 220 nm 紫光激发下 La 掺杂剂量为  $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  和 Nd 掺杂剂量为  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  的掺杂层光致发光随热处理温度的变化。

$4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  剂量的 La 注入 Si 的样品经 900, 1 000, 1 100 和 1 200 的退火后, 发现 1 200 退火后的样品发光强度最高, 各发光峰位分立很明显。而 900, 1 000, 1 100 退火的样品的发光强度相近, 但 1 100 退火发光最强峰为 378.6 nm, 其他样品的发光最强峰位都在 395 nm 附近。其

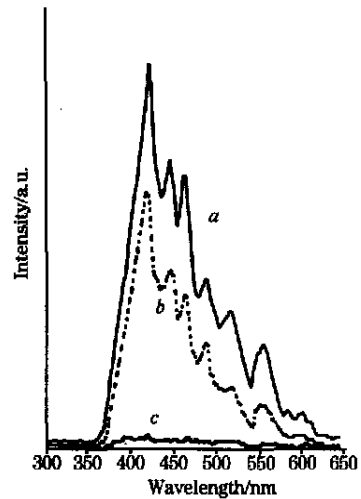


Fig. 3 Photoluminescence spectra excited by ultraviolet light in the layers doped by Ce ions with different doses  
a,  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ ; b,  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; c,  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$

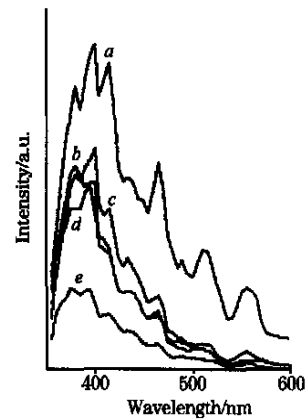


Fig. 4 Photoluminescence spectra of the excited layers doped by La ions in the dose of  $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  at different post-annealing temperature  
a, 1 200 ; b, 1 100 ; c, 1 000 ; d, 900 ; e, Original

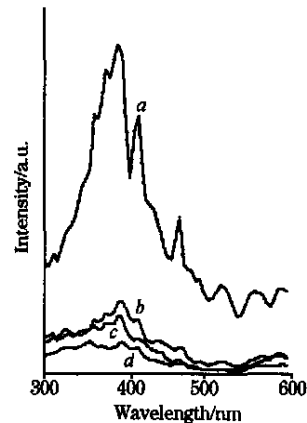


Fig. 5 Photoluminescence spectra of the layers doped by Nd ions in the dose of  $8 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  excited at different post-annealing temperature  
a, 1 200 ; b, 1 000 ; c, 900 ; d, Original

他各发光峰的位置都基本相同。

8 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>剂量的 Nd 注入 Si 的样品经 900, 1 000 和 1 200 °C 退火后, 在 220 nm 的激发下, 与 La 注入 Si 有相近的特征, 1 200 °C 退火发光最强, 而且比 La 注入 Si 增强得更显著。从上面发光谱分析, 退火温度对于荧光强度的影响十分明显, 特别是 1 200 °C 退火 15 s, 对于增强其荧光强度有显著的作用。

### 2.3 激发波长对荧光的影响

我们对 8 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>剂量的 La 注入 Si, 1 100 °C 退火的样品和 8 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>剂量的 Nd 注入 Si, 1 200 °C 退火的样品, 用不同的激发波长测定了其荧光谱。紫外光分别用 220, 230, 240, 250 nm 波长的光激发样品, 各荧光峰位未变, 但得到的荧光强度随着激发波长的增加而下降。220 nm 波长激发所致的荧光强度是 250 nm 波长激发的荧光强度的 10 倍多, 如图 6 和图 7 所示。(111) 单晶硅在注入 5 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> Ce 离子并经 300 °C 真空退火 30 min 后, 以 230, 240 和 250 nm 紫外光激发。从 PL 谱(见图 8)中可以看到其峰均在蓝光区: (400 ± 5) nm 和 (450 ± 5) nm。随着紫外光激发波长的增加, 发射的蓝光峰强度迅速降低。而波长 250 nm 激发的蓝光峰强度只有波长 230 nm 激发峰的 ~ 1/4。而未经 Ce 离子注入

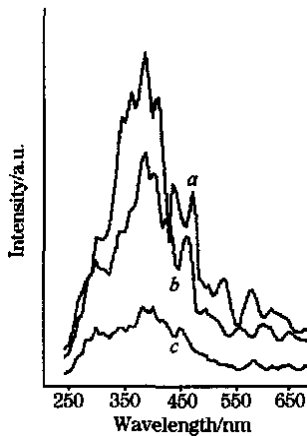


Fig. 6 Photoluminescence spectra excited by ultraviolet light in the layers of (111) Si wafer implanted with La ions  
a, 230 nm; b, 240 nm; c, 250 nm

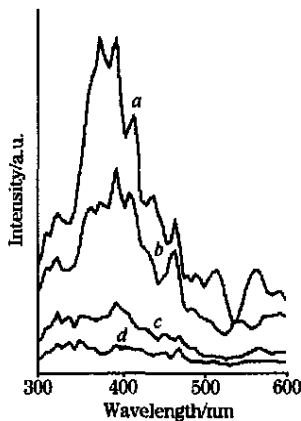


Fig. 7 Photoluminescence spectra excited by ultraviolet light in the layers of (111) Si wafer implanted with Nd ions  
a, 220 nm; b, 230 nm; c, 240 nm; d, 250 nm

的抛光单晶硅在这些波长紫外光激发时则无明显的特征发射峰出现。

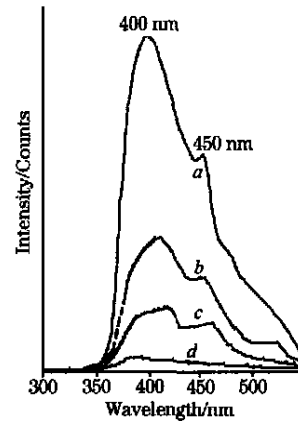


Fig. 8 Photoluminescence spectra excited by ultraviolet light in the layers of (111) Si wafer implanted with 45 keV Ce ions

a, 230 nm; b, 240 nm; c, 250 nm;  
d, Original (111) Si excited by 250 nm

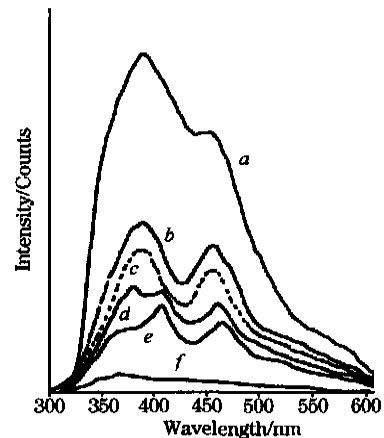


Fig. 9 Photoluminescence spectra excited by red light in the layers of (111) Si wafer implanted with 45 keV Ce ions  
a, 250 nm; b, 700 nm; c, 680 nm;  
d, 650 nm; e, 600 nm; f, Original (111) Si excited by 250 nm

### 2.4 光致上转换发光性能

对注入层的发光分析, 我们发现用红光区波长激发注入层, 有较显著的上转换荧光发射。图 9 所示为(111) 单晶硅中 Ce 离子掺杂层在不同波长的红光激发的 PL 谱。图 10 和图 11所示分别为(111) 单晶硅中稀土 La 和 Nd 离子掺杂层在不同波长的红光激发的 PL 谱。由图可知, 在稀土离子掺杂层中随着激发红光波长的增长, 荧光增强, 荧光谱线发生变化。各荧光峰位置发生变化。有的荧光峰分裂成几个峰, 而且同紫外光激发相比, 其荧光峰有蓝移现象。分别在 400 和 460 nm 附近, 出现两个强峰。用红光激发产生的上转换荧光同紫外光产生的荧光相比, 其强度相差较大, 以最强的荧光发射峰的强度来比, 相差 10 多倍。

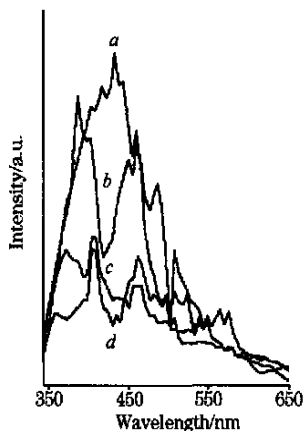


Fig. 10 Photoluminescence spectra of (111) Si wafer doped with La ions excited with red light

*a*, 700 nm; *b*, 675 nm; *c*, 650 nm; *d*, 625 nm

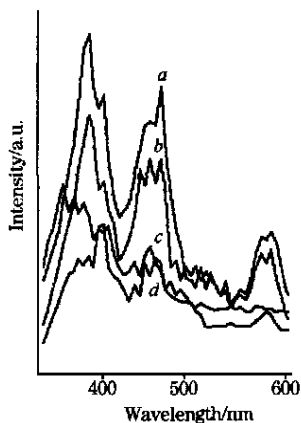


Fig. 11 Photoluminescence spectra of (111) Si wafer doped with Nd ions excited with red light

*a*, 700 nm; *b*, 675 nm; *c*, 650 nm; *d*, 625 nm

## 2.5 光致发光激发谱的分析

图 12 所示为稀土 La, Nd 注入 Si 的样品的光致发光激发 (PLE) 谱。由图可知: 固定荧光波长在  $\lambda_{em} = 397 \text{ nm}$ , 在 250 nm 附近存在一明显的激发带边。激发光波长在 220 ~ 250 nm 之间, 能产生强的荧光发射。250 ~ 350 nm 之间存在连续等距的 PLE 峰。荧光峰强度随波长增大而缓慢增大。350 ~ 450 nm 范围由于受散射影响很大, 未能测得 PLE 谱。从 500 ~ 600 nm 又出现一些连续等距的 PLE 峰。但峰值相同。从 600 ~ 770 nm 范围, PLE 峰又开始增强, 在 700 ~ 760 nm 之间出现两个较强的 PLE 峰。各连续等距 PLE 峰之间对应的能量差值约为 0.15 eV 左右, 为分子振动能级的能量范围。因此, 在 500 ~ 600 nm 波长范围的入射光激发下, 其 PL 光谱估计是振动能级之间的跃迁产生的。

由不同剂量注入样品的 PLE 谱, 发现其中的 PL 峰强随着注入剂量的增大而增强, 这说明注入元素在发光中起重要作用。从 PLE 谱中还可以发现, 要产生强的蓝色荧光发射, 最佳的激发波长范围在紫外 220 ~ 250 nm 和红光 600 ~ 760 nm 之间。

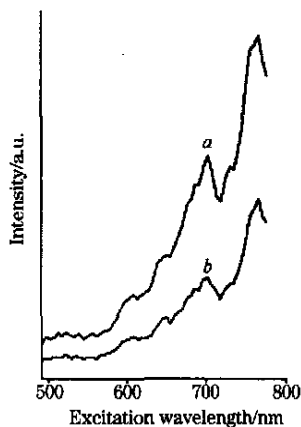
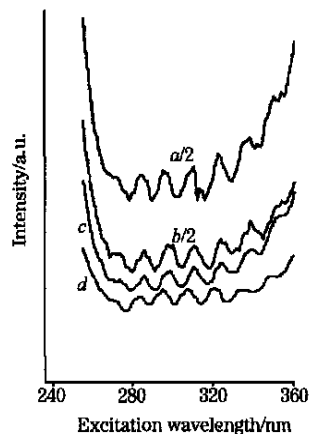


Fig. 12 Photoluminescence exciting spectra of implanted layers with La and Nd

*a*, Nd  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ; *b*, La  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ;  
*c*, La  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ; *d*, La  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$

## 3 结 论

室温下得到了 La, Ce 和 Nd 稀土掺杂层的蓝紫色光致发光光谱, 并首次观测到硅中稀土掺杂层室温下的光致上转换发光现象。光致发光强度随着稀土掺杂量的增加和热处理温度的上升急剧增强。在紫外光激发下, 发光强度随着激发光波长的减小而增大; 在光致上转换过程中, 发光强度随着激发波长的增加而上升。这表明光致发光强度与稀土元素的掺杂量、掺杂层的结构与热处理温度有密切的关系。

## 4 硅中掺杂稀土元素光致发光行为研究中几个需要重点解决的问题

从目前研究的情况来看, 半导体硅中掺杂稀土元素光致发光行为研究中有以下几个需要重点解决的问题。

(1) 常见的电子跃迁中一般是电子的轨道发生变化, 而在 RE:Si 发光层中电子的跃迁是通过改变自旋来实现的, 其过程与一般情况有所不同, 而且 RE:Si 发光涉及到电子在 Si 和 RE 中的互相转移等问题, 使其发光机理更为复杂。因此 RE 在硅中的能量位置和发光机理需要进一步研究, 为探讨

提高发光层的发光效率和强度提供理论依据。

(2)在半导体硅中稀土元素的固态溶解度非常有限(约  $10^{18}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$ ),而在这当中只有很小的一部分稀土原子呈现光学活性,只能发出极其微弱的荧光。当掺入一些高负电性的杂质或掺杂层形成  $\text{RESi}_{2-x}$  稀土硅化物相后,能够使稀土元素处于电激活态的数量增加 1~3 个数量级。但是发光层的最高发光效率和强度最终可达多少,通过何种方法来实现在这种最佳状态至今也还没有详细研究过。

(3)到目前为止,报道的 RE:Si 发光层都是应用 RE 离子

注入 Si 得到的。而高能量的离子轰击会对硅晶格引起损伤,虽经退火这种损伤可以被部分消除,但仍然存在缺陷影响发光效率;且掺杂元素为一个高斯型纵向分布,这种分布并不一定是高发光效率的最佳分布。因此如何制作低缺陷密度而 RE 的纵向分布又可任意变化的 RE:Si 发光层是目前必须解决的一个难题。

致谢:感谢北京师范大学张荟星教授、北京大学电镜实验室张晓萍等老师在制样和分析中给予的很大的支持。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Franzo Gorgia, Prolo Francesco, Coffa Salvatore. *J. of Luminescence*, 1999, 80: 19.
- [ 2 ] Priolo F, Coffa S, Franzo G. *J. Appl. Phys.*, 1993, 74: 4936.
- [ 3 ] Adler D L, Jacobson D C. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, 61: 2181.
- [ 4 ] Carey J D, Ponegan J F, Borklie R C et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 3854.
- [ 5 ] Libertino S, Coffa S et al. *J. Appl. Phys.*, 1995, 78: 3867.
- [ 6 ] Przybylinska H, Hendorfer G. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, 66: 490.
- [ 7 ] Michel J, Benton J L, Ferrante R F et al. *J. Appl. Phys.*, 1991, 70: 2672.
- [ 8 ] Komuro S, Maruyama S, Morikawa T. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 69: 3896.
- [ 9 ] Polman A, Van den Hoven G N, Custer J S et al. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77: 1256.
- [ 10 ] Ennen H, Pomrenke G, Axmann A et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1985, 46: 381.
- [ 11 ] Xiao Zhisong, Xu Fei, Zhang Tonghe, Cheng Guoan, Gu Lanlan, Wan Xun. *Journal of Luminescence*, 2002, 96: 195.
- [ 12 ] Xiao Zhisong, Xu Fei, Zhang Tonghe, Cheng Guoan, Wong S P. *Physics Letters A*, 2002, 304: 172.
- [ 13 ] Macfarlane R M, Tong F, Silversmith A J, Lenth W. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 52: 1300.
- [ 14 ] Yeh D C, Sibley W A. *J. Appl. Phys.*, 1988, 63: 4644.
- [ 15 ] Pan Z, Morgan S H. *J. Appl. Phys.*, 1995, 77: 4688.
- [ 16 ] Wu Xu, Denis J P, Ozen G, Pelle F. *J. of Luminescence*, 1994, 60 & 61: 212.
- [ 17 ] Xie P, Rand S C. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57: 1182.
- [ 18 ] Ter-Mikirtychev V V, Tsuboi T. *Phys. Rev.*, 1995, B52: 15027.
- [ 19 ] CHENG Guo-an, XU Song-lan, ZHU Jing-huan et al(程国安,徐松兰,朱景环等). *Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1999, 13(1): 36.
- [ 20 ] Cheng Guoan, Xiao Zhisong, Zhu Jinghuan et al. *Nucl. Instru. And Meth. In Phys. Res. B*, 1998, 135: 550.

## Investigation of the Layers Doped with Rare Earth Elements in Si Substrate and It's Key Problems

CHENG Guo-an

Key Laboratory in University for Radiation Beam Technology and Materials Modification, Dept. of Materials Science & Engineering, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University; Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China

**Abstract** The photoluminescence properties of rare earth doped silicon were investigated with ion beam technique. The photoluminescence spectra in the layers doped with ions of La, Ce and Nd were obtained at room temperature. At the same time, the up-conversion luminescence in the doped layers was observed. The intensities of both the luminescence and the up-conversion luminescence increased with increasing the doping dose and the treatment temperature. However, the intensities of the luminescence decreased with increasing the exciting wavelength between 220 nm and 300 nm; the intensities of the up-conversion luminescence increased with increasing the exciting wavelength between 600 nm and 800 nm. It was indicated that the luminescence and the up-conversion luminescence in the layers doped with ions of La, Ce and Nd depended on the doping dose, the heat treatment temperature and the exciting wavelength.

**Keywords** Rare earth doping; Silicon; Photoluminescence

(Received Sep. 17, 2003; accepted Jan. 25, 2004)