

# Er离子在InP、GaAs和Si中的 1.54 $\mu\text{m}$ 特征发光峰\*

章蓓 陈孔军 王舒民 虞丽生

(北京大学物理系, 北京, 100871)

郑婉华 徐俊英

(集成光电子学联合实验室, 北京, 100083)

徐天冰 朱沛然 盖秀贞

(北京中关村地区测试分析中心, 北京, 100080)

**摘要:** 分别在 InP、GaAs 和 Si 中以  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  的剂量进行 Er 离子注入, 并采用闭管、快速和炉退火等热处理. 低温光致发光 (PL)、反射式高能电子衍射 (RHEED) 和卢瑟福背散射 (RBS) 实验研究表明, 上述样品中  $\text{Er}^{3+}$  离子特征发光的中心波长均出现在  $1.54 \mu\text{m}$  处, 其中 InP 的发光峰最强, 而注入损伤的恢复是影响  $\text{Er}^{3+}$  发光的重要因素之一. RBS 分析进一步证实退火后 Er 原子在 Si 中向表面迁移, 而在 InP 中的外扩散较小, 并比较了 Er 在 InP 和 Si 晶格中的占位情况:

**关键词:** Er 离子, 稀土杂质, 光致发光, 离子注入.

## 引言

近年来掺稀土元素的 III - V 族化合物和硅半导体的研究无论从物理或是器件应用方面都越来越引起人们的关注<sup>[1,2]</sup>. 其中 Er 掺杂的半导体倍受重视, 因为  $\text{Er}^{3+}$  的  ${}^4I_{13/2}$  至  ${}^4I_{15/2}$  的特征发光波长为  $1.54 \mu\text{m}$ , 该波长恰好对应于石英光纤的低损耗区. 离子注入技术因其简单易行而被普遍采用, 但注入后的热处理过程对 Er 注入半导体的发光性质有明显的影响. 已报道了不少有关 Er 注入 III - V 族化合物和 Si 的退火性质的研究<sup>[3~6]</sup>, 大多选用较低的注入剂量 (约  $10^{12} \sim 10^{14} \text{ Er/cm}^2$ ), 而对高剂量的情况有待于进一步研究. 此外, 多

本文 1992 年 10 月 16 日收到, 修改稿 1993 年 2 月 1 日收到.

\* 国家教委博士点基金、集成光电子学联合实验室和北京中关村地区联合分析测试中心资助课题.

数工作对注入的Ⅲ-V族半导体先淀积一层介质保护膜后再退火,这样得到的优化条件特别是退火温度往往差异很大. Favennec<sup>[7]</sup>认为 InP (Er:) 中最佳条件的差异主要由于采用不同的退火技术,以防止 P 从 InP 表面的外扩散,这种看法尚待商榷. 另外值得指出的是,至今室温下 Er<sup>3+</sup> 的 1.54 μm 发光效率仍然很低. 因此,在研究影响 Er<sup>3+</sup> 发光的因素、探讨其光激活机制、提高 Er<sup>3+</sup> 量子效率等方面还有很多工作要做.

本工作报道  $7 \times 10^{14}$  和  $1 \times 10^{15}$  Er/cm<sup>2</sup> 高剂量注入未加淀积膜复盖退火的半导体 Si (Er:)、GaAs (Er:) 和 InP (Er:) 的发光性质. 研究了发光强度对这种未加保护膜退火的温度 and 时间的依赖关系,并通过反射式高能电子衍射 (RHEED)、光致发光 (PL) 和卢瑟福背散射 (RBS) 等实验测量,讨论发光与 Er 原子分布、晶格损伤的恢复以及 Er 原子占位情况的关系.

## 1 实验

衬底材料为半绝缘和 N 型 GaAs 单晶 (掺 Si,  $1 \times 10^{18}$ /cm<sup>3</sup>)、非掺杂的 InP ( $\leq 1 \times 10^{16}$ /cm<sup>3</sup>) 以及 P 型 Si (电阻率  $\approx 10 \Omega\text{cm}$ ), 晶片全部是 (100) 取向. Er 注入在室温下进行,注入离子束与样品的法向偏离 7°,以防止注入时的沟道效应. 本工作将样品分为两组,其注入能量与剂量分别是 150 keV、 $7 \times 10^{14}$  Er/cm<sup>2</sup> 和 350 keV、 $1 \times 10^{15}$  Er/cm<sup>2</sup>. 根据计算机 TRIM 模拟计算,在 Si、GaAs 和 InP 中 Er 离子注入的射程深度约为 34、42 和 62 nm; 而 350 keV 的射程分别约为 66、84 和 120 nm.

对以上注入样品在各种温度下进行了谨慎的退火处理,采取了 3 种无淀积膜复盖的退火方式. 对 Si (Er:) 样品,全部采用在 N<sub>2</sub> 保护下快速退火,多数情况下退火时间为 30 s,温度分别为 650, 850, 900, 950 和 1050 °C. 对 GaAs (Er:) 和 InP (Er:) 采用了两种在普通水平炉中的退火方式: 其一为在流动的高纯 H<sub>2</sub> 气保护下面对面退火,简称 FFA,即在注入样品的表面同另一片纯 GaAs 或 InP 面对面地一起退火; 另一种则是将样品与 As 或 P 一起真空封闭在石英安瓿中退火,简称 APA 方式. 退火后样品表面均仍保持光亮的镜面.

光致发光测量 (PL) 是在 10 K 低温下进行的. 样品装在低温光学杜瓦瓶中,测量样品用 Ar 离子的 514.5 或 488.0 nm 激光束激发,通过国产的 WDG-30 单色仪用液 N<sub>2</sub> 冷却的 Ge 探测器测量荧光. 通过用 JEM-200CX 透射电子显微镜反射式高能电子衍射 (RHEED) 和用 GIC 型  $2 \times 1.7$  MeV 串列式加速器卢瑟福背散射谱 (RBS) 分析晶格损伤的恢复情况,同时通过 RBS 测量也得到了 Er 原子在半导体中的分布和晶格位置的有关信息. RBS 测量用 Li 离子为分析束,其入射能量为 4.2 MeV,在 165° 处探测背散射粒子.

## 2 结果和讨论

图 1 中 3 条曲线分别给出典型的 InP (Er:)、GaAs (Er:) 和 Si (Er:) 在 10 K 时与 Er<sup>3+</sup> 相

关的光致发光谱. 实验表明, 这 3 种材料经 Er 注入和退火后,  $\text{Er}^{3+}$  光致发光谱的中心波长均处于 1.537  $\mu\text{m}$ . 这一观测结果也证实了  $\text{Er}^{3+}$  发射波长确实与半导体基质材料的能隙无关. 3 种样品在长波长方向不同位置处出现一些次峰, InP (Er:) 在 1.545 和 1.580  $\mu\text{m}$  处有 2 个次峰, GaAs (Er:) 中伴有 1.545  $\mu\text{m}$  的次峰, 而 Si (Er:) 在 1.546、1.553 和 1.597  $\mu\text{m}$  等处出现小峰. 但是所有这些退火样品中均没有观测到  $T_d$  对称性的精细结构. 这表明这些 Er 注入样品的光致发光比较复杂, 其中 Er 的再分布以及剩余的晶格损伤等很可能会影响  $\text{Er}^{3+}$  光致发光的精细结构. 实验中还发现, 相同注入条件 (能量与剂量) 的 3 种样品, InP (Er:) 的  $\text{Er}^{3+}$  光致发光强度最强, GaAs (Er:) 次之, Si (Er:) 最弱.

为优化  $\text{Er}^{3+}$  的光激活退火过程, 对退火条件进行了摸索. 图 2 给出了两组注入条件下 GaAs、InP 衬底中  $\text{Er}^{3+}$  发光强度  $I_{PC}$  与退火温度  $T$  和退火方式的关系. 图 2 中 FFA 数据分别取自 GaAs (Er:) 经 15min 和 InP (Er:) 经 10 min 退火的结果, 而图 2(b) 中的 APA 数据则取自经 20 h 安瓿退火的 InP (Er:) 的样品. 实验还得到了一定温度下退火时发光强度随退火时间的变化关系. 图 3 就是  $7 \times 10^{14} \text{Er}/\text{cm}^2$  注入样品的 Er 发光相对强度与 FFA 退火时间  $t$  的变化关系, 其中曲线 a 和 b 分别为 GaAs (Er:) 750  $^\circ\text{C}$  和 InP (Er:) 700  $^\circ\text{C}$  退火的结果. 结合图 2 和图 3, 可归纳成如下结论: (1) 在面对面退火技术中, 针对一定的注入剂量, GaAs (Er:) 和 InP (Er:) 中的  $\text{Er}^{3+}$  发光都有其各自的最佳退火温度范围. 很自然, 较高的注入剂量必然会引入较严重的晶格损伤. 如图 2(a) 所示, 注入剂量越大, GaAs (Er:) 达到最佳退火所需的温度越高. 如果认为这一规律在较宽的注入剂量范围对 InP (Er:) 也都适用, 那么就不难理解为什么不同作者在 InP (Er:) 实验中会得到如此不同的最佳退火温度<sup>[3,6,7]</sup> 比如 Pomrenke<sup>[3]</sup> 对  $5 \times 10^{13} \text{Er}/\text{cm}^2$  剂量得到 625  $^\circ\text{C}$  FFA 的最佳温度, Favennec<sup>[7]</sup> 对  $10^{14} \text{Er}/\text{cm}^2$  得到 700  $^\circ\text{C}$  最佳退火温度, 而曹望和<sup>[6]</sup> 对  $5 \times 10^{14} \text{Er}/\text{cm}^2$  得到 750  $^\circ\text{C}$  最佳退火温度, 与我们的结果一致. (2) InP (Er:) 的石英安瓿 APA 技术远比 FFA 技术能更有效地提高  $\text{Er}^{3+}$  的发光强度, 如图 2(b) 所示, 这说明在消除由注入引入的晶体内部损伤的同时, 还要尽量防止因高温分解引入新的表面缺陷和有关不利影响. 因此, 尽

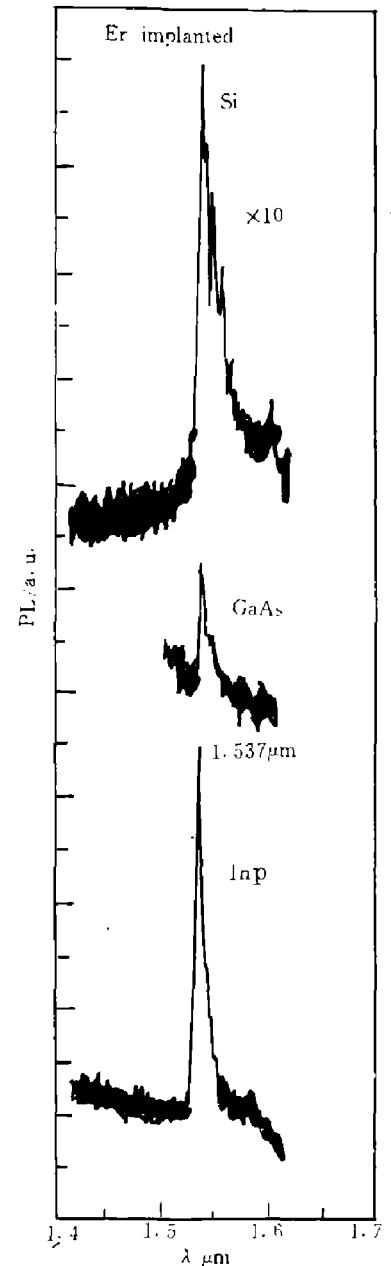


图 1 Er 离子注入样品的  $\text{Er}^{3+}$  的光致发光光谱 (注入能量为 150 keV, 注入剂量  $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ )  
Fig. 1  $\text{Er}^{3+}$  characteristic photoluminescence spectra of Er-implanted semiconductors (implanting energy: 150 keV, dose:  $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ )

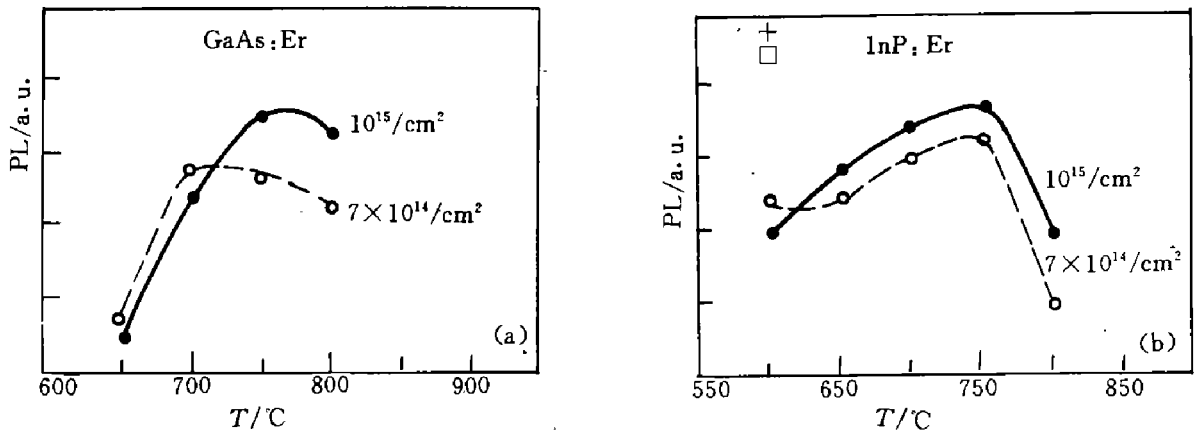


图2 Er<sup>3+</sup> 相对光荧光强度  $I_{PL}$  与退火温度  $T$  的关系

(a) GaAs(Er:) FFA 退火 15 min; (b) InP(Er:) FFA 退火 10 min, APA 退火 20 h  
 ● FFA 退火, Er 注入 350 keV,  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ; ○ FFA 退火, Er 注入 150 keV,  $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ;  
 + APA 退火, Er 注入 350 keV,  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ; □ APA 退火, Er 注入 150 keV,  $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$

Fig. 2 Relative intensity of Er<sup>3+</sup> PL peak versus annealing temperature

(a) GaAs(Er:), FFA for 15 min.; (b) InP(Er:), FFA for 10 min.; APA for 20 h

- FFA annealing: implanting energy — 350 keV, dose —  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ;
- FFA annealing: implanting energy — 150 keV, dose —  $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ ;
- + APA annealing: implanting energy — 350 keV, dose —  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ;
- APA annealing: implanting energy — 150 keV, dose —  $7 \times 10^{14}/\text{cm}^2$

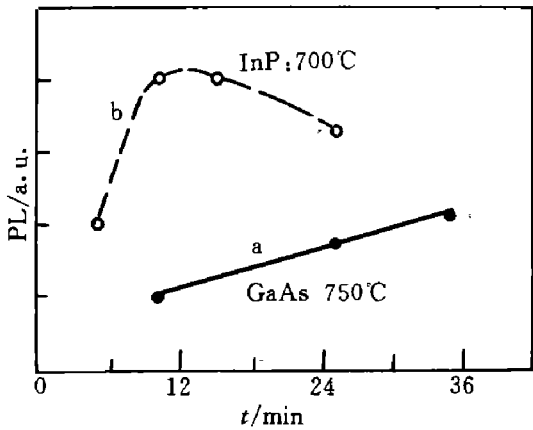


图3 GaAs(Er:) 和 InP(Er:) 中 Er<sup>3+</sup> 光致发光峰强度  $I_{PL}$  随 FFA 退火时间  $t$  的变化 (退火温度: GaAs—750°C, InP—700°C)

Fig. 3 Relative intensity of Er<sup>3+</sup> PL peak vs. FFA annealing time (annealing temperature: GaAs(Er) — 750°C, InP(Er:) — 700°C)

管 FFA 方式简单易行, 可得到 Er<sup>3+</sup> 荧光, 但相对而言, FFA 并不是最好的退火方式. (3) GaAs(Er:) 经较低温度退火后, 低剂量样品的 Er 发光强度相对地较高, 如图 2(a) 所示. 但经接近或高于最佳温度退火后, 高剂量样品的发光强度明显高于低剂量样品. 这一事实说明晶格损伤越严重就越不利于 Er 发光, 但在晶格损伤获得一定程度的恢复后, 高剂量的样品中一般会有较多的 Er 得到光激活.

这些结果从各个方面反映出注入损伤的恢复程度是影响 Er<sup>3+</sup> 发光的重要因素之一. 为了进一步探讨退火对于 Er<sup>3+</sup> 光激活的影响, 对注入和退火样品进行了 RHEED 和 RBS 测量. 图 4 和 5 分别是 350 keV,  $1 \times 10^{15}$  Er/cm<sup>2</sup> 注入 Si(Er:) 和 InP(Er:) 退火前后典型的 4.2 MeV Li 离子束 RBS 结果. 图中  $x$  轴表示沟道数,  $y$  轴表示产额. 以图 4 为例, 曲线 2 和 3 分别为经 RTA 850°C 和 1050°C 退火的沟道谱, 曲线 4 为未注入 Si 单晶衬底的沟道谱, 用作比较. 由曲线 1 分析估算, 注入后在 Si 表面形成了约 210 nm 厚

的非晶层, 这一晶体损伤层深度大大超过相应能量下 Er 离子在 Si 中的注入射程. RHEED 测量也给出类似的结果, 所有未经退火的 InP (Er:), GaAs (Er:) 和 Si (Er:) 都显示出混沌的月晕状 RHEED 图像, 一致说明晶体表面由于注入损伤而导致非晶化. 随着退火温度的增加, 在最佳退火温度附近, RHEED 出现多晶环和衍射点阵, 表明损伤区的再结晶, 其中安部退火出现的图像最接近未注入单晶点阵, 并仍伴有多晶环和晕状背景. 总之, RHEED 测量表明所有样品仍或多或少地残留着晶格损伤. 进一步比较图 4 和 5 中退火样品的沟道谱的变化, 可得到退火过程晶格恢复的物理图像. 也就是说, 随着退火温度的增加, 注入引起的非晶层厚度逐渐减小. 退火使晶格损伤恢复或再结晶的过程是从注入损伤层与衬底单晶的界面逐步向表面推移的. 图 4 和图 5 中 RBS 谱数据的详细分析和计算另文详述<sup>[8~10]</sup>.

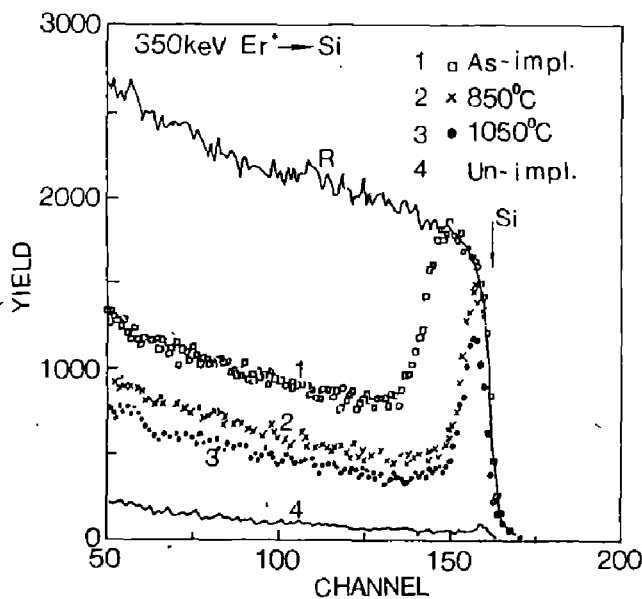


图 4 350 keV,  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入 Si (Er:) 的 4.2 MeV Li 离子束 RBS 谱 (R 为随机谱, 1、2、3、4 为沟道谱)

R, 1—未退火样品; 2—RTA 850°C 退火; 3—RTA 1050°C 退火; 4—未注入 Si 单晶衬底

Fig. 4 4.2 MeV Li ion Rutherford backscattering spectra of 350 keV,  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  implanted Si (Er:) (R—Random, 1, 2, 3, 4—Channeling)

R, 1—as-implanted; 2—850°C RTA annealed; 3—1050°C RTA annealed; 4—virgin

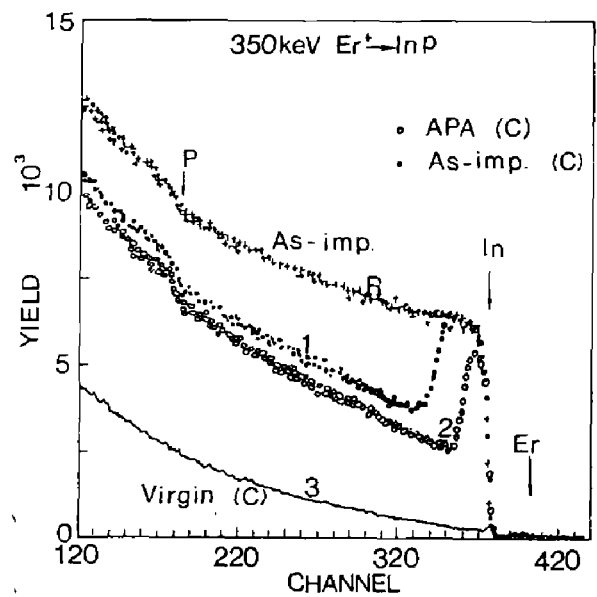


图 5 350 keV,  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  注入 InP (Er:) 的 4.2 MeV Li 离子束 RBS 谱 (R 为随机谱, 1、2、3 为沟道谱)

R, 1—未退火样品; 2—APA 退火; 3—未注入 InP 单晶

Fig. 5 4.2 MeV Li ion Rutherford backscattering spectra of 350 keV,  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  implanted InP (Er:) (R—Random, 1, 2, 3—Channeling)

R, 1—as-implanted; 2—APA annealed; 3—virgin

实验中还值得注意的是 Er 在 Si (Er:) 和 InP (Er:) 中表现出两个极为不同的特点, 如图 6、7 所示. 首先, 经过退火之后, Er 在 Si 中浓度分布的峰值位置明显地向表面移动. 图 6 给出注入剂量为  $1 \times 10^{15} \text{ Er}/\text{cm}^2$  的 Si (Er:) RBS 随机谱中 Er 信号随退火温度  $T$  的变化, 与 Gillin<sup>[11]</sup>和 Moutonnet<sup>[12]</sup>等的观测一致. 与此相反, InP (Er:) 的 RBS 中各温度退火的样品中 Er 分布与未退火样品的分布基本重合, 说明 Er 在 InP (Er:) 中的分布基本不变, 这一结论与 Favennec<sup>[7]</sup>的实验完全一致. 其次, RBS 沟道分析表明, 退火后 Si (Er:)

中的 Er 信号无任何沟道效应. 相反, InP (Er:) 中 Er 信号显示出一定的沟道效应, 如图 7 所示. 图 7 表示 InP (Er:) 经 APA 退火后 RBS 中 Er 信号的随机谱和沟道谱. 尽管实验中 Er 信号的统计产额并不足够大, 但两个谱的差异是无可置疑的, 这反映出 InP (Er:) 中有一小部分 Er 原子可能进入了晶格的原子排列中, 而 Si (Er:) 中的 Er 却主要是占据间隙原子的位置. 不难看出, 同样注入剂量的样品, 一方面由于退火时 Si (Er:) 中 Er 的再分布使晶格恢复区内的 Er 浓度比 InP (Er:) 明显减少, 另一方面, 虽然 Si (Er:) 中原注入区的晶格恢复情况比 InP (Er:) 好, 但退火后 Si (Er:) 中 Er 原子仍处于间隙位置, 而 InP (Er:) 中的一部分 Er 却进入了晶格中某些对称位置. 这样, 作为冶金学方面的因素, 上述两个明显差异会使 InP (Er:) 比 Si (Er:) 更有利于产生较多的光激活的 Er 离子.

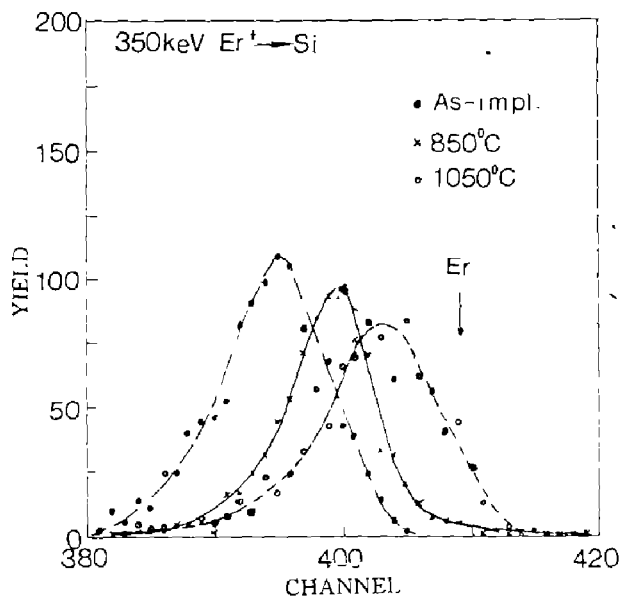


图 6 350 keV,  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  Er 离子注入的 Si (Er:) 的 RBS Er 信号随机谱  
Fig. 6 RBS random spectra of Er signal on Si (Er:) (implanting energy: 350 keV, dose:  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ )

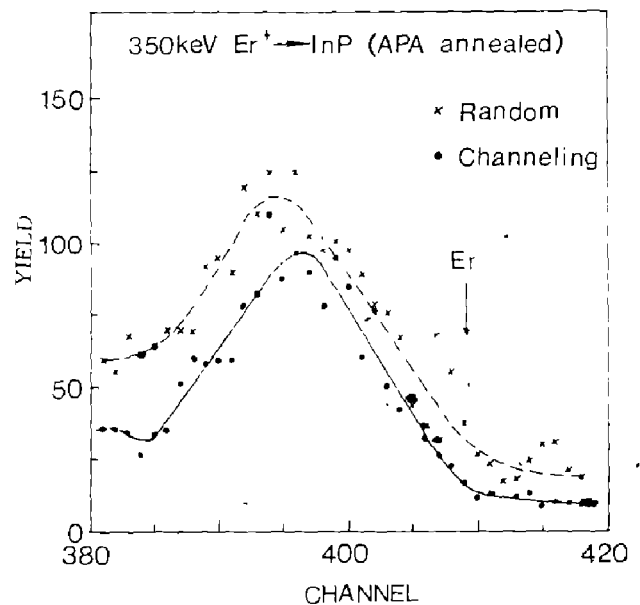


图 7 350 keV,  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  Er 离子注入 InP (Er:) 经 APA 退火后的 RBS Er 信号随机谱和沟道谱  
Fig. 7 RBS random and channeling spectra of Er signal on APA annealed InP (Er:) (implanting energy: 350 keV, dose:  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ )

### 3 结语

综上所述, 我们对 Si、GaAs 和 InP 3 种半导体的单晶片以高达  $7 \times 10^{14} / \text{cm}^2$  和  $1 \times 10^{15} / \text{cm}^2$  的剂量注入 Er 离子, 分别用无淀积膜复盖的退火技术成功地在 10 K 光致发光测量中观测到中心位置相同、波长为  $1.54 \mu\text{m}$  的  $\text{Er}^{3+}$  发光峰. 不同退火条件下发光强度、晶格恢复及 Er 分布和占位情况的实验表明, 3 种材料在不同的 Er 注入剂量下有各自不同的最佳退火温度, 说明通过退火使晶格恢复是获得  $\text{Er}^{3+}$  发光的首要条件. Si (Er:) 中 Er 占据间隙位置和向表面聚集的再分布行为均不利于 Er 离子的光激活.

毫无疑问, 离子注入并不是在半导体材料中掺入 Er 离子的唯一方法, 近年来各种外

延及扩散等掺 Er 半导体的研究也很活跃, 4f Er 离子发光机理的研究正在深入, 展现了掺 Er 半导体器件应用的广阔前景, 尚有待于继续开拓.

### 参考文献

- 1 Ennen H, Schneide J, Pomerenk G et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1983,**43**(10):943
- 2 Uwai K, Nakagoma H, Takahei K. *Appl. Phys. Lett.*, 1987,**50**(15):977
- 3 Pomrenke G S, Ennen H, Haydl H. *J. Appl. Phys.*, 1986,**59**(2):601
- 4 Rochaix C, Rolland A, Favennec P N et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988,**27**(12):L348
- 5 Bento J L, Michel J, Kimerling L C et al. *J. Appl. Phys.*, 1991,**70**(5):2667
- 6 曹望和, 张联苏. *半导体学报*, 1991,**12**(2):80
- 7 Favennec P N, L'Haridon H, Corre A L et al. *Electronic Letters*, 1987,**23**(13):684
- 8 陈孔军, 章蓓, 徐田冰等. **1992 年全国凝聚态物理会议文集**, 1992, HP22, 北京: 中国物理学会
- 9 Xu Tianbing, Zhu Peiran, Zhang Bei et al. on *The 12th International Conference on the Application on Accelerator in Research and Industry*, 1992, PB28, Texas, U.S.A.
- 10 朱沛然, 徐天冰, 章蓓等. **1992 年全国凝聚态物理会议文集**, 北京: 中国物理学会
- 11 Gillin W P, Zhang Jingpin, Sealy B J. *Solid State Communication*, 1991,**77**(12):907
- 12 Moutonnet D, L'Haridon H, Favennec P N et al. *Material Scienc and Engineering*, 1989,**B4**:75

## CHARACTERISTIC 1.54 $\mu\text{m}$ LUMINESCENCE OF $\text{Er}^{3+}$ IONS IN SEMICONDUCTORS InP, GaAs AND Si\*

ZHANG BEI, CHEN KONGJUN, WANG SHUMIN, YU LISHENG  
(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

ZHENG WANHUA, XU JUNYING  
(*National Laboratory of Integrated Opto-electronics, Beijing 100083, China*)

XU TIANBIN, ZHU PEIRAN, GAI XIUZHEN  
(*Beijing Zhongguancun Associated Center of Analysis & Measurement,  
Beijing 100080, China*)

**Abstract:** Er ions were implanted into semiconductors InP, GaAs and Si with the dosages as high as  $7 \times 10^{14} \text{Er}/\text{cm}^2$  at 150 keV and  $1 \times 10^{15} \text{Er}/\text{cm}^2$  at 350 keV, respectively. Three kinds of capless post-annealing were utilized, i.e. rapid thermal annealing (RTA), face-to-face annealing (FFA) and quartz ampoule annealing (APA). The central wavelength of  $\text{Er}^{3+}$  characteristic emission in InP (Er:), GaAs (Er:) and Si (Er:) was consistently at 1.54  $\mu\text{m}$ , which was corresponding to the transition from Er 4f-intershell  $^4I_{13/2}$  to  $^4I_{15/2}$ . Among these samples, the strongest 1.54  $\mu\text{m}$  emission occurred in InP (Er:) for the same implanting parameters. In this work, the 1.54  $\mu\text{m}$  Er emission properties, restorage of the implantation damage, Er redistribution and position in lattice site were investigated by 10 K photoluminescence (PL), reflection high energy electron diffraction (RHEED) and Rutherford Backscattering (RBS). The  $\text{Er}^{3+}$  PL intensity as a function of annealing temperature and time showed that restorage of the implantation damage was one of the important factors for  $\text{Er}^{3+}$  emission. RBS experiments exhibited that Er atoms moved outward to the surface of Si (Er:) by thermal annealing. On the contrary, the movement of Er in annealed InP (Er:) was undetectable within RBS resolution. The effects of Er position in Si (Er:) lattice sites on  $\text{Er}^{3+}$  emission in comparison with that of InP (Er:) were discussed.

**Key words:** Er ions, rare-earth impurities, photoluminescence, ion implantation.

---

\*The project supported jointly by the Doctoral Foundation of the National Education Committee of China, National Laboratory of Integrated Opto-electronics and Beijing Zhongguancun Associated Center of Analysis & Measurement.