

# 稀土(Er)和氧(O)双掺杂 GaAs 和 Si 的高效发光的研究<sup>\*</sup>

周必忠<sup>a</sup> 雷红兵<sup>b</sup> 肖方方<sup>a</sup>

(a 厦门大学物理系, 361005)

(b 中国科学院半导体研究所, 北京, 100083)

19960913 收稿, 19970113 收改稿

**提要** 用光致发光谱(PL)、傅里叶变换红外吸收谱(FTIR)和 X 射线衍射谱(XRD)等研究了稀土(Er)和氧(O)双离子注入 GaAs 和 Si 的发光特性和高效发光机理。PL 测量结果发现:(Er 和 O)双注入样品对比 Er 单注入样品的发光(PL)强度(Er 的 1.54  $\mu\text{m}$  峰)显著增大, 发光单色性等也有明显改善。测量并分析了该材料的 FTIR 和 XRD 谱; 对该材料的高效发光机制作了较深入地探讨和澄清。

**关键词:** 砷化镓和硅 (Er, O) 双离子注入 光致发光 傅里叶变换红外吸收和 X 射线衍射谱

中图分类号: O471 TN252 TN305.3

## Investigation of the High Efficiency Luminescence of RE(Er) and Oxygen (O) Double Implanted GaAs and Si

Zhou Bizhong<sup>1</sup> Lei Hongbin<sup>2</sup> Xiao Fangfang<sup>1</sup>

(1 Dept. of Phys. Xiamen University, 361005, CHN)

(2 Institute of semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083, CHN)

**Abstract:** The RE(Er) and oxygen(O) double ion-implanted GaAs and Si are studied by using PL, FTIR and XRD. The PL measurement results show that the luminescent intensity (Er 1.54  $\mu\text{m}$  peak) of (Er, O) double implanted samples is much stronger than that of single Er-implanted samples and the monochromaticity of luminescence is improved. The FTIR and XRD of the materials are measured and analyzed. The mechanism of the high efficient luminescence of the materials is investigated deeply.

**Key Words:** GaAs and Si (Er, O) Double Ion Implantation PL FTIR and XRD Spectra

\* 国家自然科学基金和南京大学固体微结构实验室资助课题

## 1 引言

近年来,国际上对稀土(Er等)掺杂的Ⅲ-V化合物(GaAs等)和Si的高效发光的研究具有浓厚兴趣<sup>[1,2]</sup>,其主要原因是该材料的发光有许多优异的特性,如发光峰值波长(1.54 μm)正好处在石英光纤的最低耗损区,且发光单色性、热稳定和抗辐照等性能良好,并且容易用已成熟的器件工艺制作光电器件(如LED和LD等),可望成为光纤通信系统的一种较理想的光源材料。虽然近几年的研究取得一些可喜的进展,如用离子注入法对半导体(GaAs和Si等)实现高浓度( $>1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )RE(Er等)掺杂,但该材料目前仍存在发光效率低的突出问题,影响其实用。笔者采用RE(Er)和氧(O)二次离子注入GaAs和Si,取得发光强度(效率)显著提高(典型情况可提高3—10倍);并测量了该材料的FTIR和XRD谱;通过较系统的测量和分析,对该材料的高效发光机理作了较深入地探讨,可澄清目前国际上对该材料的高效发光的一些看法<sup>[3,4]</sup>;并对材料的发光特性与结构的关系进行探索,取得一些有意义的结果。

## 2 研究方法

### 2.1 样品制作

采用优质GaAs和Si单晶,并制作了MOCVD GaAs外延片,作为离子注入和发光特性研究的原材料。该单晶的表面取向(111)或(100),晶体表面经精细抛光和清洁处理后进行离子注入。根据离子注入理论和固体发光材料的最新研究成果选取“最佳”离子注入条件。对于RE(Er)离子注入GaAs和Si,选择Er离子束能350 keV,剂量( $5 \times 10^{13} - 1 \times 10^{14}$ )  $\text{cm}^{-2}$ ;对于氧(O)离子注入,采用O离子束能120 keV,剂量 $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。都是在室温(300 K)下,沿垂直样品表面方向[即(111)或(100)方向]进行Er的一次离子注入和(Er,O)二次离子注入(双掺杂)。为了消除离子注入损伤和缺陷,并使注入晶体中的Er离子激活成有效的发光中心,均对已注晶体进行必要的退火处理。曾对“优化”退火的方法和条件,进行过较系统的探索研究,取得一定效果。研究发现:虽然使用一次退火法和二次退火法进行“优化”退火,均可提高材料的发光强度,但采用二次退火法(双退火),可取得较好效果。

### 2.2 特性测量

测量了多种样品(含单独Er注入和Er-O双注入样品)的PL谱,用同一系统完成PL测量。用Ar<sup>+</sup>离子激光器的488 nm线激发样品,用ROK 10/300型低温恒温器控制并测量样品温度。样品温度可调变(范围10—300 K),其精度 $\pm 0.2 \text{ K}$ ;用带液氮冷却(77 K)的Ge探测器检测讯号,经锁相放大后,由X-Y记录仪自动绘制PL谱图。详见文献[5]。

用Bruker IFS-113V型红外光谱仪测量了Er离子单注入和(Er,O)双注入样品的低温(77 K)和室温(300 K)的FTIR谱。用X射线衍射谱仪,对同一样品的不同制作阶段,测量了室温(300 K)XRD谱。对样品的晶体结构和缺陷的变化进行分析,以探讨其特性和结构之间的

关系。结果将另作详细报道。

### 3 结果和讨论

#### 3.1 (Er,O)双掺杂 GaAs(Er,O)和 Si(Er,O)的发光谱(PL)的特征及(Er,O)双注入对材料 PL 谱的影响

测量了 Er 单注入和(Er,O)双注入 GaAs(Er,O)和 Si(Er,O)低温(10 K)PL 谱,其典型测量结果如图 1 和 2 表示。

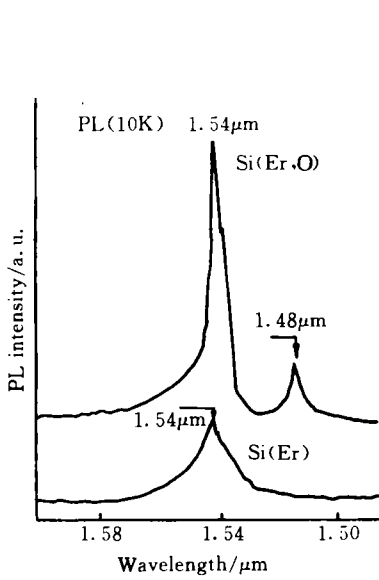


图 1 Si(Er,O)和 Si(Er)的 PL 谱

Fig. 1 PL spectra of Si(Er,O) and Si(Er)

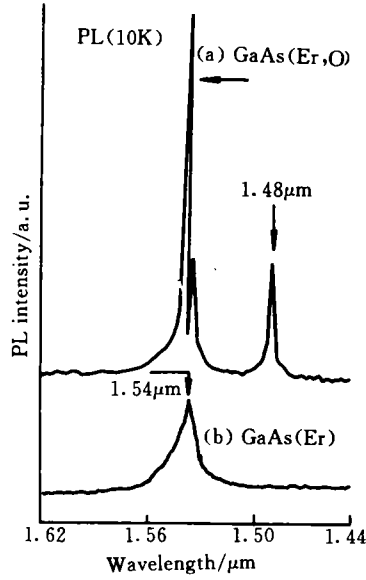


图 2 GaAs(Er,O)和 GaAs(Er)PL 谱

Fig. 2 PL spectra of GaAs (Er,O) and GaAs (Er)

由谱图可见:虽然 PL 测量系统相同,测量条件也一样,但(Er,O)双注入样品对比 Er 单注入样品的 PL 谱发生明显改变,具有如下显著特征:

- (1)发光强度(1.54  $\mu\text{m}$  峰)显著增大(典型情况可增大 3—10 倍);
- (2)光谱线宽(1.54  $\mu\text{m}$  线)明显窄化,发光单色性有较好改善;
- (3)出现一个新的发光峰,其峰值波长 1.48  $\mu\text{m}$ ,其强度比主峰(1.54  $\mu\text{m}$  峰)弱得多。

还发现 Si(Er,O)和 GaAs(Er,O)的 PL 主峰都是处在 1.54  $\mu\text{m}$ 。表明该材料的发光仍是 Er 发光中心起主导作用,但它们的 PL 谱随氧(O)的共掺入及退火方法和条件的变化而显著改变,表明氧(O)的掺入对 Er 发光中心的形成和高效发光具有重要影响。

#### 3.2 (Er,O)双注入 GaAs(Er,O)和 Si(Er,O)中 Er 发光中心的形成及高效发光机理

目前对 GaAs(Er,O)和 Si(Er,O)中 Er 发光中心的形成和高效发光机理的研究尚少,且

存在不同看法<sup>[6,7]</sup>。笔者对该材料的 Er 发光中心的形成及高效发光机理进行了较深入探讨,取得一些有意义的结果。

根据固体发光理论,固体材料的发光特性(如发光效率)除了很大程度取决于材料中的发光中心,还和材料存在无辐射复合中心(包括离子注入损伤和缺陷)密切相关。从(Er,O)双掺杂材料的 PL 谱看,其发光主峰仍落在  $1.54 \mu\text{m}$  处。一般认为  $1.54 \mu\text{m}$  峰为 Er 的特征发光峰,因此可认为该材料的发光仍以 Er(及其相关物)发光中心起主导作用。从晶体配位场理论分析半导体(如 III-V 化合物)中 RE(Er)发光中心的性质,结果表明:材料的发光中心具有 Td 对称性,说明半导体中 RE(Er 等)有效发光中心是占据晶格(闪锌矿或金刚石)格点位置(替代中心)。对于单注 Er 材料[GaAs(Er)和 Si(Er)],其发光效率较低的原因,一方面是由于占据格点的 Er 有效发光中心数目少;另一方面可能是离子注入损伤和缺陷尚未有效去除,材料中尚含有高浓度的无辐射复合中心。对于(Er,O)双注入并配合二次优化退火的材料,其发光强度(效率)显著增大的原因,首先可归因于 O 与 Er 的共掺入,可使 Er 的有效发光中心浓度增大,原理是 RE(Er)离子的特征价态为  $3^+$ ,O 离子特征价态为  $2^-$ ,当 O 和 Er 离子共注入晶体时,由于 O 和 Er 离子的极性不同,它们之间相互作用结果,有助于 Er 掺入浓度的提高,因而材料中 Er 有效发光中心数目也随之显著增多[经二次离子质谱(SMIS)分析结果,注入 Er 浓度可提高一个数量级]。其次,这是由于采用二次优化退火技术,使得离子注入损伤和缺陷被更有效地消除,因而材料中的无辐射复合中心的数目也大大减少。这两方面因素综合作用结果,将导致(Er,O)共掺材料的发光强度显著提高。从固体发光理论看,材料的发光强度受到固体(晶体)中电子跃迁选择定则支配。对于单注 Er 的材料中,由于晶体中 Er 有效发光中心数目少,Er 的掺入使晶体对称性的改变不大,由于对称性的限制,电子禁戒跃迁尚无法解除;对于(Er,O)双注入材料中,由于掺入晶体的 RE(Er)数量显著增多,晶体的对称性可能发生较大改变,使得原来的禁戒跃迁进一步被解除,变成允许跃迁,导致电子跃迁总强度显著增大,因而材料的发光强度剧增。

材料的发光谱线窄化、单色性改善的原因是由于 Er 能级在晶场作用下的精细分裂,导致跃迁的锐化。新发光峰( $1.48 \mu\text{m}$ )的出现,可归因于  $\text{Er}^{3+}$  离子和  $\text{O}^{2-}$  离子所带电荷的极性不同,它们有一部分可能由于库伦作用而结合,形成(Er-O)复合体发光中心,它们的能级位置不同于单独 Er 发光中心的能级,因此其电子跃迁产生另一发光峰。这些分析与最近 RBS 和 SIMS 测量结果相一致。

此外,还较系统地研究了退火方法和条件对材料的发光特性的影响。发现:用二次优化退火方法(即低温长时前退火和高温快速后退火相配合的方法)比用一次优化退火的方法(即高温快速退火方法)可得到较好效果。经退火处理后样品表面光亮,且发光(PL)强度大。如图 3 所示。由图可见,用相同 MOCVD GaAs, (Er,O)双注入后,经两种不同退火方法处理,得到不同的效果。

### 3.3 红外吸收光谱(FTIR 谱)及谱峰的指认

测量并分析了 Er 单注入和(Er,O)双注入 GaAs 和 Si 晶体的红外吸收光谱(FTIR 谱),对谱峰作了指认。这里给出了 GaAs(Er)和 GaAs(Er,O)的低温(77 K)FTIR 谱的测量结果。如图 4 所示。从图 4 曲线的比较可见,GaAs(Er,O)的吸收谱出现 3 个峰( $2850 \text{ cm}^{-1}$ 峰, $2920$

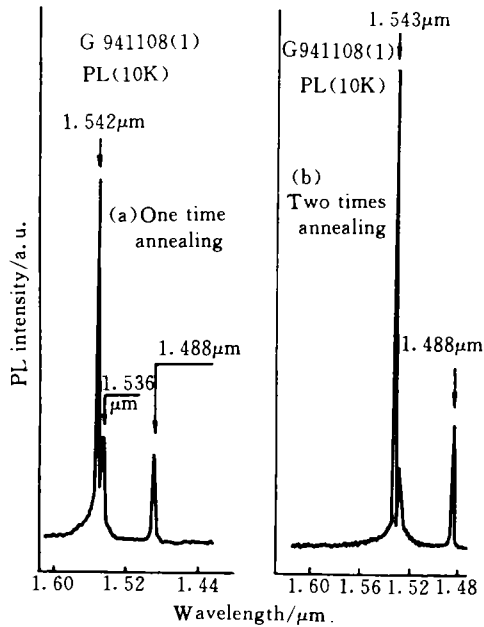


图3 (Er,O)双注入MOCVD GaAs  
经不同退火后的PL谱

Fig. 3 PL spectra of (Er,O) double implanted  
MOCVD GaAs by different annealing methods

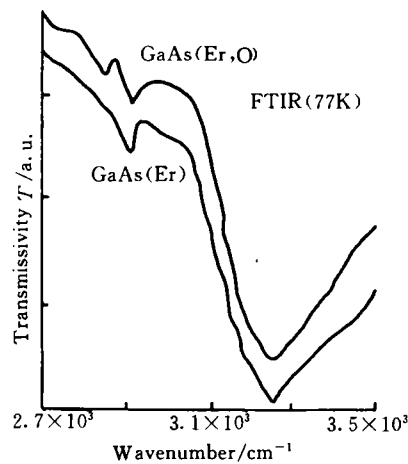


图4 GaAs(Er,O)和GaAs(Er)  
的FTIR谱

Fig. 4 FTIR spectra of GaAs(Er,O) and  
GaAs(Er) at 77 K

$\text{cm}^{-1}$ 峰和  $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 峰),而 GaAs(Er)的 FTIR 谱只出现两个峰(即  $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 峰和  $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 峰),不出现  $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 峰。鉴于上述两种样品的制作方法相同,离子注入条件相近似,FTIR 谱的测量系统和测量条件也一样,因此可认为 GaAs(Er,O)FTIR 谱出现的  $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 峰是与 GaAs 晶体的氧(O)注入有关的“O 峰”。为了较深入地探讨该吸收峰的来源和本质,进一步对 Er 单注入 GaAs(Er)和(Er,O)双注入 GaAs(Er,O)两种样品采用不同退火方法(一次退火和二次退火)处理后再测量 PL 和 FTIR 谱,结果发现:对于 Er 单注入 GaAs(Er),用两种退火法处理,其发光强度均不大,且 FTIR 谱均只出现两个峰( $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 峰和  $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 峰),不出现  $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 峰;对于(Er,O)双注入 GaAs(Er,O),PL 强度明显增大,且 FTIR 谱都出现 3 个峰(即  $2\,850\text{ cm}^{-1}$ , $2\,930\text{ cm}^{-1}$ 和  $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 峰),但经二次退火的样品, $3\,230\text{ cm}^{-1}$ 峰强度有所削弱,表明:这个峰确与“O 注入”有关,此外,还与注入损伤的去除有关。研究表明,(Er-O)复合体中心通常以(Er-O)络合物的形式出现,用二次退火法,可能使(Er-O)络合物部分被分解成 Er 单独中心,因此表现“O 峰”强度有所削弱。

### 3.4 X 射线衍射谱(XRD)和晶体微结构

为了深入探讨该材料的微结构,研究材料的发光特性与结构之间的联系,用 X 射线衍射仪测量了(Er,O)双注入 Si 材料的 XRD 谱,典型结果如图 5 所示。由图可见,对于(111)晶面 Si 晶体在衍射角( $\theta$ ) $28.4^\circ$ 处均出现特征衍射峰,这个结果与金刚石晶体衍射理论分析相一致。

对于完整 Si 晶体,在未注入 Er 和 O 前,有较强的衍射峰[见图 5(a)];当该晶体注入 Er 和 O 后,如未经优化热退火,则衍射峰强度显著变弱[如图 5(b)所示];该(Er,O)双注入样品,如经优化单退火处理,其 XRD 谱有较好增强[见图 6(a)示],如该样品经二次优化退火则 XRD 谱峰强度更加增大,接近无注入单晶 Si 的衍射峰强度[见图 6(b)示],表明:双注入 Si(Er,O)经二次优化退火后,Si 中晶体损伤基本消除,晶体完整性较好恢复。此样品经 PL 测量结果表明,它们有较强的发光强度。

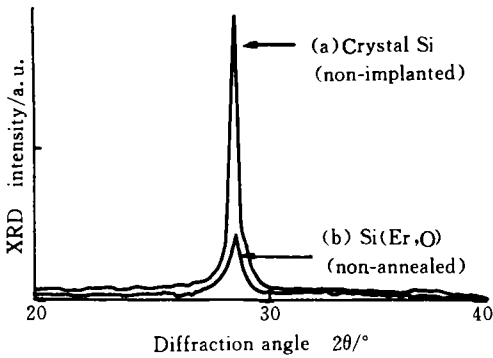


图 5 Si 单晶(a)和 Si(Er,O)(b)XRD 谱

Fig. 5 XRD spectra of Si single crystal (a) and Si(Er,O) non-annealed samples (b)

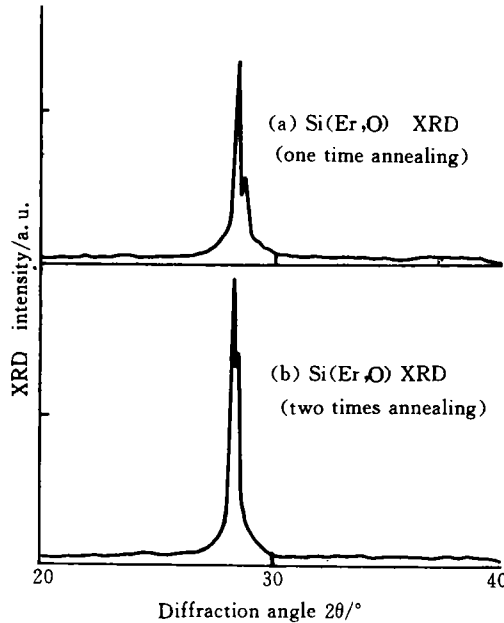


图 6 (Er,O)双注入 Si 经一次退火 XRD(a)和经二次退火 Si(Er,O)XRD 谱(b)

Fig. 6 XRD spectra of Si(Er,O) treated by annealing once (a) and annealing twice (b)

#### 4 结束语

用离子注入法对半导体材料(GaAs 和 Si)进行 RE(Er)的高浓度( $>1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )掺杂,并用二次离子注入方法共掺 Er 和 O。通过 PL、FTIR、XRD 测量研究该材料的高效发光特性,对其高效发光的机理和结构进行较深入探讨。结果发现:用 O 和 Er 共掺入 GaAs 和 Si 晶体,可使其发光性能改善[发光(PL)强度提高 3—10 倍,发光单色性等也有明显改善],该分析可澄清对该材料的高效发光机理的一些看法。

作者对中国科学院半导体研究所庄婉如研究员及王小军博士等对 MOCVD GaAs 样品的制作和 PL 测量的支持帮助表示衷心感谢。

## 参 考 文 献

- Zavada J M, Zhang D. *Solid State Electronics*, 1995; 38(7): 1 285-1 293
- Coffa S, Priolo F, Franzo G, et al. *Phys Rev*, 1993; 48(16): 11 782-11 788
- Takabe K, Taguchi A. *J Appl Phys*, 1993; 74 (3): 1 979-1 982
- Colon J E, Elsaesser D W, Yeo Y K, et al. *Appl Phys Lett*, 1993; 63(2): 216-218
- 周必忠, 雷红兵, 陈辰嘉等. *光谱学与光谱分析*, 1994; 14(6): 5-10
- Favennec P N L, Haridon H, Moutonnet D, et al. *J Appl Phys*, 1990; 29(4): L524-L526
- Michel J, Benton J L, Ferrante R F, et al. *J Appl Phys*, 1991; 70 (5): 2 672-2 678



周必忠(Zou Bizhong) 男, 1934年10月生, 1957年7月毕业于厦门大学半导体物理专业, 1990年至今任厦门大学物理系教授。主要从事半导体发光和固体光电子学的教学和科研工作。



雷红兵(Lei Hongbing) 男, 1970年8月生, 1992年毕业于北京工业大学本科, 1995年7月取得厦门大学半导体发光物理硕士学位, 1995年8月至今在中国科学院半导体研究所攻博。主攻半导体发光和光电子学。



肖方方(Xiao Fangfang) 男, 1972年12月生, 1994年7月毕业于厦门大学物理系, 本科, 同年8月入厦门大学攻读半导体发光物理硕士学位。

☆Back Cover☆

### WS33 Series P-band Silicon Pulsed Power Transistors

Nanjing Electronic Devices Institute has developed WS33 series P-band silicon pulsed power transistors designated to operate in high power pulse transmitter components applicable for solid-state radar, phased array radar and electronic countermeasures, etc. In order to enhance the device's ability to resist second breakdown, advanced techniques such as As doped polysilicon emitter tree overlay structure and dual emitter ballasting are adopted in manufacture of the transistor cells. The devices of WS33 are formed with 16 cells parallelly connected and internally matched. The devices have the advantages of high output power, high gain, broad bandwidth and waveform flatness. The devices can continuously work well under  $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$  ambient temperature. Typical electric performances of the devices are listed below.

Type	Operating frequency /MHz	Output power /W	Gain /dB	Efficiency /%	Voltage /V	Pulse width $\mu\text{s}$	Duty cycle/%
WS33A*	540—610	>120	>7.8	>50	37	500	15
WS33B	540—610	>120	>7.0	>50	37	500	15
WS33C	540—610	>120	>6.0	>50	37	500	15

\* WS33A  $P_m=10\text{ W}$   $P_o>80\text{ W}$