

与硅平面工艺兼容的 p^-/p^+ 型 多孔硅的发光特性研究*

孙 鲁 张树霖[†]

(北京大学物理系 北京 100871)

张 录 关旭东 韩汝琦

(北京大学微电子所 北京 100871)

摘要 p^-/p^+ 型多孔硅电致发光器件对实现硅基光电子集成具有重要的意义, 我们通过改变样品衬底的离子注入浓度和阳极氧化条件, 在 p^-/p^+ 型单晶硅衬底上生长了不同的多孔硅样品后, 在纯氧和稀氧氛围下对样品进行了 800 °C 高温退火处理. 通过测量样品的光致发光谱, 研究了样品衬底离子注入浓度、阳极氧化条件及后处理条件等对 p^-/p^+ 型多孔硅样品发光的影响, 为研制与硅平面工艺兼容的多孔硅发光器件, 提供了重要的参考设计参数和进一步改进工艺的依据

PACC: 7320, 8265, 7855

1990 年, 英国科学家 Canham 关于多孔硅可在室温下发强烈可见光的发现^[1], 为实现硅基光电子集成注入了希望. 实现硅基光电子集成, 关键的一步便是用多孔硅制成与硅平面工艺兼容的高发光效率的电致发光器件. 为此, 一方面要使多孔硅具有合理的结构, 能够高效地为发光层注入载流子, 并发射可见光; 另一方面, 要求多孔硅耐高温处理, 以期与硅平面工艺兼容. 国外研究者在初步解决多孔硅耐高温处理的基础上, 把在 p^-/p^+ 型基片上制成的多孔硅发光器件与硅三极管进行了成功的集成^[2]. 多孔硅的高温处理方法, 主要有快速热氧化(RTO)法^[3]和退火氧化法^[4]等, 其主要目的之一是对多孔硅的表面进行钝化(形成 SiO_2 层), 使其既耐高温又发光稳定, 与此同时, 也使表面悬挂键减少, 以提高发光效率^[5]. 过去用退火方法研究的多孔硅多为 p^- 型或 p^+ 型多型掺杂多孔硅, 如 p^-/p^+ 型多孔硅的退火工作, 据我们所知, 还没有专门报道. 而这种多型掺杂多孔硅对制成硅基光电子集成电路又有十分重要的意义^[2]. 本文将报道近期我们对比不同 p^-/p^+ 型单晶硅基片上生长的多孔硅, 在

* 国家科委和国家自然科学基金委资助项目

孙 鲁 男, 1973 年生, 硕士生, 现从事多孔硅材料和器件方面的研究

[†] 通讯联系人

1997-09-18 收到本文

硅平面工艺所需高温条件下,经不同氛围的退火处理后,对其发光特性影响的研究结果

多孔硅样品用的 p^-/p^+ 型单晶硅衬底是在 p^- 型单晶硅片上,通过不同浓度的硼离子注入的方法,使其表面形成厚度大约 $0.5\mu\text{m}$ 的 p^+ 层而得到的.用阳极氧化法形成多孔硅时,采用了不同的形成条件,以下我们将在样品掺杂类型代号 p^-/p^+ 后以 $(C_{\text{HF}}/J/t)$ 的形式给出该样品的阳极氧化条件,其中符号 C_{HF} 代表 HF 酸溶液质量百分比浓度, J 代表电流密度 (mA/cm^2), t 代表生长时间(分).形成多孔硅层的样品首先用去离子水冲洗,然后用氮气吹干.此时,样品在紫外光激发下用肉眼可观察到明亮的红黄色光.进行退火实验时,同一样品切为两部分,分别进行稀氧氛围(氧气与氮气的比例为 1 比 9)和纯氧氛围(钢瓶普氧)的退火处理.退火温度均为 800°C ,退火时间均为 15 分钟.光致发光谱测温光源是北大物理系新近研制成的倍频氦氛激光器(波长 316.4nm),出射功率为 3mW . Spex-1403 双单色仪用来分光,经制冷的光电倍增管和光子计数器接收光谱信号.实验在室温下进行.文中所引用的光致发光谱已由谱仪响应曲线作过校正,光谱参数则通过高斯线型拟合得到

首先,我们在电阻率为 $5\sim 8\Omega\cdot\text{cm}$ 的 $p^-(100)$ 型单晶硅片上,进行了不同浓度的硼离子注入对光谱特性影响的研究.所研究样品的注入浓度分别为 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$, $3\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 和

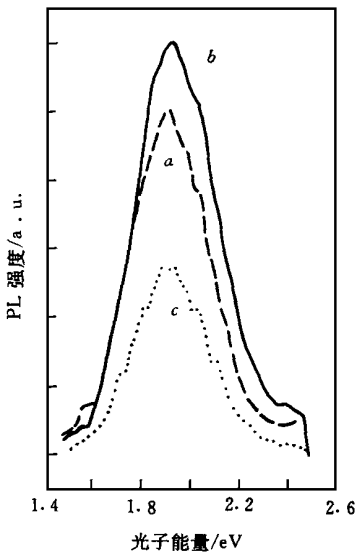


图 1 不同离子注入浓度样品的光致发光光谱

$1\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$, 注入能量都为 45keV .注入完毕后在氮气氛围下退火 20 分钟,温度为 $900\sim 950^\circ\text{C}$.对不同注入浓度的 p^-/p^+ 型单晶硅片用相同的阳极氧化条件(14/15/3)生长成多孔硅样品,测量到的光致发光谱如图 1 所示.图 1 中 a 为 $1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 样品, b 为 $3\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 样品, c 为 $1\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 样品.各光致发光谱的峰位,半宽和强度列于表 1 中.

其次,我们又在离子注入浓度同样为 $5\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$ 的 p^-/p^+ 型基片上,研究了用不同阳极氧化条件生长和不同退火条件后处理的多孔硅样品的光致发光谱.图 2 为它们的光致发光谱图.其中图 2(a)为 p^-/p^+ (14/15/12) 样品(即样品 A)的光致发光谱.图中, a 为退火前的光谱,光致发光峰为单峰,位于 1.95eV ; b 为稀氧退火后样品的光谱,此时退火前的单峰消失,但在高能处出现了分别位于 2.53eV 和 3.08eV 的双峰; c 为纯氧退火后样品的光谱,稀氧退火样品的双峰在此处变成了位于 2.75eV 的一个宽峰,其强度低于稀氧退火样品双峰的强度.图 2(b)为

p^-/p^+ (29/15/12) 样品(即样品 B)的光致发光谱.图中 d 为退火前的光谱,光致发光峰是位于 1.79eV 的单峰; e 为稀氧退火后样品的光谱,除仍保持退火前的单峰外,在高端出现了位于 2.68eV 的一个弱峰; f 为纯氧退火后样品的光谱,谱峰也为单峰,位于 2.69eV ,其强度也低于稀氧退火样品的强度.上述光致发光峰位,半宽和强度列于表 2 中.

表 1 不同离子注入浓度样品光致发光谱的光谱参数

离子注入浓度	峰位/eV	半宽/eV	强度/a.u.
$1\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$	1.91	0.30	2282
$3\times 10^{14}\text{cm}^{-2}$	1.93	0.31	2818
$1\times 10^{15}\text{cm}^{-2}$	1.92	0.30	1280

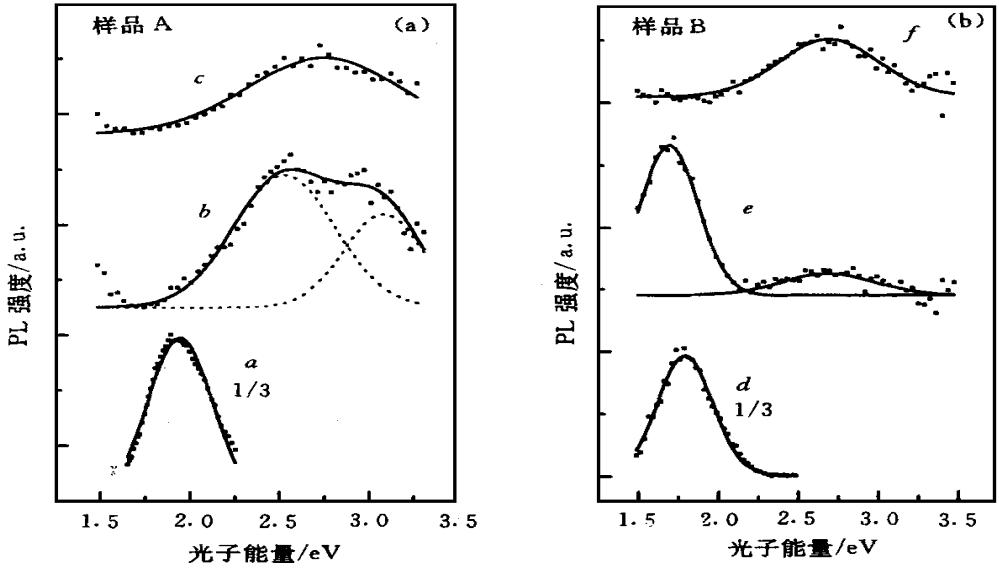


图 2 样品 p^-/p^+ (14/15/12) (A) 样品和 p^-/p^+ (29/15/12) (B) 样品的光致发光谱
 a 和 d 退火前样品, b 和 e 稀氧退火样品, c 和 f 纯氧退火样品的 PL 谱

表 2 样品 p^-/p^+ (14/15/12) 和 p^-/p^+ (29/15/12) 光致发光谱的光谱参数

		峰位/eV	半宽/eV	强度/a.u.
p^-/p^+ (14/15/12)	退火前样品	1.95	0.36	738×3
	稀氧退火样品	2.53	0.57	480
		3.08	0.45	340
	纯氧退火样品	2.75	0.83	341
p^-/p^+ (29/15/12)	退火前样品	1.79	0.35	478×3
	稀氧退火样品	1.69	0.36	493
		2.68	0.60	76
	纯氧退火样品	2.69	0.63	232

在表 1 中可以看到, 退火前 p^-/p^+ 型多孔硅样品的光致发光峰位和半宽在相同的阳极氧化条件下, 基本上不随衬底的离子注入浓度的改变而变化; 但退火前样品的光致发光峰强度与衬底的离子注入浓度有关, 其中 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 样品和 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 样品的发光强度低一些, 而注入浓度居中的 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 样品的强度最强, 说明注入浓度过高或过低都不利于 p^-/p^+ 型多孔硅样品的发光

在图 2 中, 我们可以看到退火前样品 p^-/p^+ (14/15/12) 和 p^-/p^+ (29/15/12) 都是在低能波段的 1.85eV 附近有很强的光致发光 当经过 800 的高温稀氧退火后, 两个样品在 2.7eV 附近或两边, 或者出现弱的单峰(p^-/p^+ (29/15/12) 样品), 或者出现强的双峰(p^-/p^+ (14/15/12) 样品), 但在经纯氧退火后, 两个样品都只在 2.9eV 的高能区出现单峰 但两个

样品的光谱也有明显的差别,即样品 p^-/p^+ (29/15/12) 在稀氧退火后,退火前的低能峰仍保持,而样品 p^-/p^+ (14/15/12) 的则完全消失.就强度而言,总体来说,稀氧退火样品的发光强度高于纯氧退火样品的强度

过去的研究^[6,7]已经表明, p^- 型多孔硅的光致发光谱峰大致可以分为两个波段:低能波段(1.5~2.0eV)和高能波段(2.5~3.0eV),一般情况下,新鲜样品的光致发光峰处于低能波段,而样品经过氧化后,光谱中的低能峰会减弱或消失,同时,在 高能波段则会出现新的谱峰.从上述分析结果看,样品 p^-/p^+ (14/15/12) 的光致发光谱的行为可能与 p^- 型多孔硅的更近似.为了进一步验证这一点,我们分别使用 p^- 和 p^+ 型多孔硅作了类似的退火实验,结果示于图 3.对比图 2 和图 3,可以看到样品 p^-/p^+ (14/15/12) 的退火前后光谱图与 p^- 型多孔硅样品的退火前后的光谱行为十分相似,而样品 p^-/p^+ (29/15/12) 的与 p^+ 型多孔硅样品行为十分相似.所以,我们可以较肯定的认为样品 p^-/p^+ (14/15/12) 的光致发光主要来源于样品中的 p^- 层,而样品 p^-/p^+ (29/15/12) 的光致发光主要来源于样品中的 p^+ 型.在 p^-/p^+ 型多孔硅制成的电致发光器件中,发光层为 p^- 层^[2].以上实验结果表明,使用 HF 酸浓度较低的阳极氧化条件,我们就可以控制使生成的 p^-/p^+ 型多孔硅的发光层位于 p^- 层

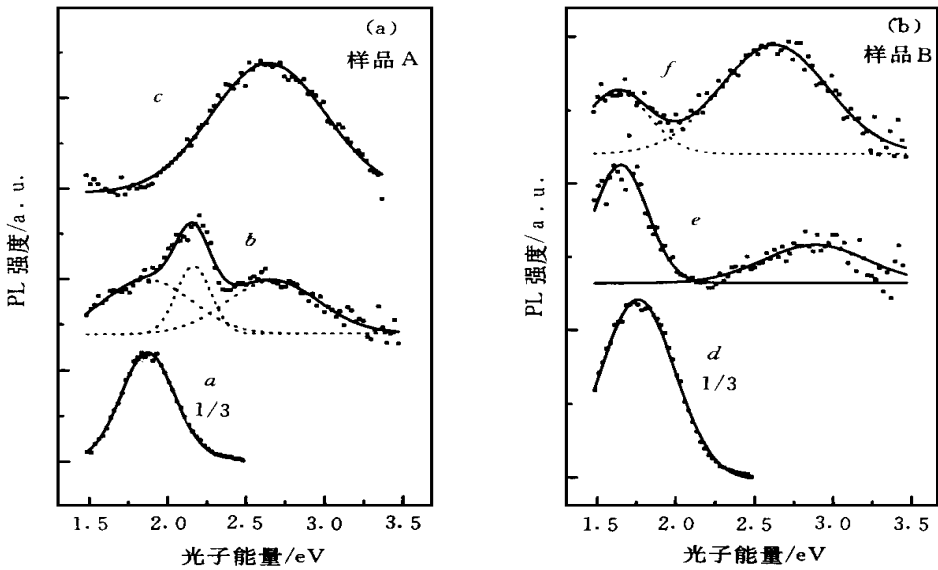


图 3 p^- 型多孔硅样品(A)和 p^+ 型多孔硅样品(B)的光致发光谱
a 和 d 退火前样品, b 和 e 稀氧退火样品, c 和 f 纯氧退火样品的 PL 谱

发光器件除要求发光强度高以外,还希望单色性好.从上述实验结果看,为满足以上两个要求,也是样品 p^-/p^+ (14/15/12) 好.因为它在稀氧退火以后,只在高能端有峰,而且强度也比样品 p^-/p^+ (29/15/12) 的高能峰强许多.此外,就退火氛围而言,其稀氧退火样品的发光强度要比纯氧退火样品高一些

综上所述,我们使用 p^-/p^+ 型单晶硅衬底生长了多孔硅样品,并在不同浓度的氧气氛围下进行了高温退火处理.通过这些样品的光致发光谱研究,初步揭示了研制与硅平面工艺匹配的高性能多孔硅发光器件时,所需的较佳的衬底硼离子注入浓度,在能量为 45keV 时,约

为 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 样品的阳极氧化条件以低 HF 酸浓度为佳, 而退火氛围则应是稀氧 这些结果对进一步进行与硅平面工艺兼容的 p^-/p^+ 型多孔硅发光器件的研制有重要的参考价值

致谢 我们感谢李新章教授在使用紫外激光光源上的支持和协助

参 考 文 献

- [1] Canham, L. T., Appl Phys Lett, 1990, **57**: 1046
- [2] Hirschman, K D. *et al*, Nature, 1996, **384**: 338
- [3] K -H. Li *et al*, Appl Phys Lett, 1993, **62**: 3501.
- [4] C. Tsai *et al*, Appl Phys Lett, 1991, **59**: 2814
- [5] Gu-Bo Li *et al*, Appl Phys Lett, 1997, **70**: 1284
- [6] S. L. Zhang *et al*, Phys Rev. B, 1995, **51**: 11194
- [7] A. G. Cullis *et al*, J. Appl Phys, 1994, **75**: 493

Photoluminescence Study of p^-/p^+ Type Porous Silicon Compatible With Planar Si Processing

Sun Lu, Zhang Shulin

(Physics Department, Peking University, Beijing 100871)

Zhang Lu, Guan Xudong, Han Ruqi

(Peking University Institute for Microelectronics, Beijing 100871)

Received 18 September 1997

Abstract The light-emitting device using p^-/p^+ type porous Si plays an important role in achieving silicon-based optoelectronic integration. We have prepared samples of porous Si on p^-/p^+ type silicon wafer with different concentrations of dopant and under different anodic etching conditions. The photoluminescence spectra of these samples as prepared and also after annealing at 800 °C in 10% oxygen or pure oxygen are measured and analyzed to investigate the influence of dopant concentration, anodic etching condition and annealing condition. The results provide relevant parameters which are important for the design of device and a foundation to promote the manufacturing process another step to reality.

PACC: 7320, 8265, 7855