

# Si<sup>+</sup>注入热生长 SiO<sub>2</sub> 的光致发光 激发谱与光电子能谱

宋海智 鲍希茂

(南京大学物理系 南京 210093)

**摘要** Si<sup>+</sup>注入的热生长 SiO<sub>2</sub>, 未退火及 1000℃以下退火样品的光致发光谱为峰值在 470nm 的蓝光带, 其光致发光激发谱主要为一个位于 250nm 的窄峰, 且谱形不依赖于退火条件, 光电子能谱显示样品注入层为比较均匀的 SiO<sub>x</sub>; 1000℃以上退火样品的发光谱为峰值在 730nm 的红光带, 其激发谱有一个 230nm 的窄峰, 同时在 500nm 附近还有一个随退火处理不断红移和增强的宽带, 光电子能谱表明退火使样品注入层分离为 SiO<sub>2</sub> 和纳米硅晶粒两相. 本文对两种发光带的复合过程、光吸收过程及其与微结构的关系进行了讨论.

PACC: 7860, 7855, 7960

## 1 引言

多孔硅室温强可见光发射现象<sup>[1]</sup>, 给人们在微电子技术基础上进行光电子集成提供了新的可能. 继多孔硅之后, 一些其它技术<sup>[2]</sup>也被用于制备硅基发光材料. 其中, SiO<sub>2</sub> 离子注入法由于其材料的化学和热稳定性好, 纯度高, 工艺与微电子技术兼容等优点日益受到重视. 到目前为止, 在该种材料上由不同作者观察到的发光<sup>[3~7]</sup>已可以覆盖从蓝光到红光的区间. 然而, 目前对该种发光材料只是进行了一些初步研究, 许多现象还有待深入探讨. 本文通过 Si<sup>+</sup>注入热生长 SiO<sub>2</sub> 材料的光致发光激发谱(PLE)和 X 光电子能谱(XPS)的研究, 揭示了两种发光谱的不同激发机制及其与微结构的关系.

## 2 实验与结果

在取向为(100)、电阻率为 5Ω·cm 的 p 型单晶硅片上, 热生长一层厚为 360nm 的 SiO<sub>2</sub> 层, 然后以 120keV 的能量向该层中注入剂量为  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的 Si<sup>+</sup>, 注入深度为 130nm. 注入后的样品在氮气保护下进行 100~1150℃的退火处理. 光致发光(PL)和 PLE 谱在 Hitachi 850 荧光光谱仪上测得.

宋海智 男, 1968 年生, 博士后, 研究方向为半导体物理

鲍希茂 男, 1934 年生, 教授, 博士导师, 长期从事半导体物理与半导体器件物理研究

1996 年 10 月 2 日收到本文

在  $\text{Si}^+$  注入的  $\text{SiO}_2$  膜上, 250nm 左右的紫外激发下通常很容易观察到一个位于约 470nm 的蓝光带, 如图 1 中对应于 600°C、60min 退火的 PL 谱所示。该带在未退火及 1000°C 以下退火处理(为表述方便, 本文将这两种情况统称为“1000°C 以下退火”)的样品中均可得到。我们注意到该带有一个明显的长波肩。这一肩的变化导致整个带的谱形随着退火条件有所改变, 但这不影响主峰的位置。当退火温度高于 1000°C 时, 以上的蓝光带消失, 而出现了另一个位于约 730nm 的红光带, 如图 1 中对应于 1100°C、60min 退火的 PL 谱所示。该带的发光峰位以及谱形均不受退火条件的影响。以上两个带的发光强度都比较强, 可与典型多孔硅样品相比拟。

以上的发光谱都是在 250nm 的激发下获得的。以往在这一方面的研究大多数也是在单一的激发光条件下观测的。这样获得的信息比较有限, 尤其对发光过程中极为重要的光激发机制缺乏必要的揭示。PLE 是一种简便而有效的方法, 从中可以研究光激发现象。图 2 给出了以上两种发光带的 PLE 谱。对于蓝光带, 我们发现, 在 470nm 及其附近的发射位置测得的 PLE 谱是一个位于 250nm 且相当对称的锐峰, 其半高宽度约为 20nm。而在距峰值 470nm 较远的尾部位置, 如 550nm 左右或更长波长处, 测得的 PLE 谱略有不同。如图 2 中 550nm 的 PLE 谱线所示, 它包含了位于 250nm 处的锐峰, 但增加了一个位于 280~290nm 的肩。蓝光带上任一波长处的 PLE 谱除了强度外, 谱形并不依赖于退火条件。对于 1000°C 以上退火后出现的 730nm 红光带, PLE 谱与蓝光带有很大的不同。在其 PLE 谱的紫外区域, 有一个位于 230nm 的峰叠加在随波长增加而下降的背景上。这是一个锐峰, 即使扣除背景, 其峰位也绝不可能移动到 250nm。显然, 这一个 PLE 谱峰有别于蓝光带的 250nm 峰, 是 1000°C 以上退火处理后产生的。在红光带上的任何波长监测, PLE 谱的基本形状是相同的, 所以图 2 中只给出了 730nm 处监测的 PLE 谱。从图中两种退火条件(1100°C、20min 和 240min)的比较可以看出, 增强退火条件(包括提高温度和延长时间), 紫外区的吸收有所增强, 但 230nm 的 PLE 峰位置并无明显的变动。红光带 PLE 谱的另一个显著特征, 是在长波

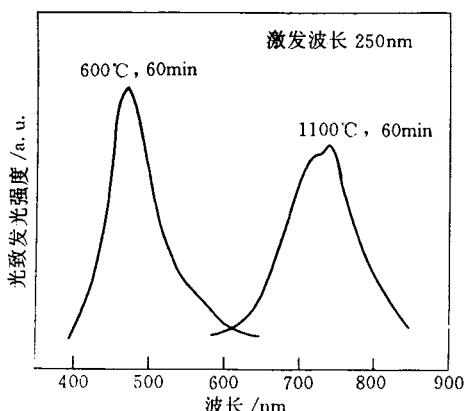


图 1  $\text{Si}^+$ 注入热生长  $\text{SiO}_2$  在 600°C、60min 和 1100°C、60min 退火条件下的 PL 谱  
它们分别代表未退火及 1000°C 以下退火  
样品的 470nm 蓝光带和 1000°C 以上  
退火样品的 730nm 红光带。

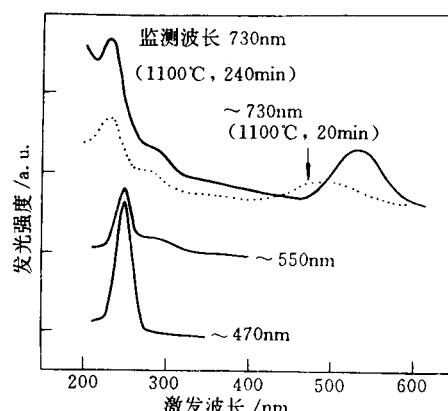


图 2 对应于 470nm 蓝光带和  
730nm 红光带的 PLE 谱  
其中对应蓝光带给出两个在 470nm 和 550nm 处  
监测的 PLE 谱, 而对应红光带给出了两种  
退火样品在 730nm 处监测的 PLE 谱。

区域 500nm 附近有一个较宽的吸收带。如图 2 所示,1100℃、20min 的退火条件下该带位于 480nm;1100℃、240min 时移动到 530nm 左右并且增强了。在我们的实验条件范围内,高温退火条件的加强,使得 730nm 的红光带在长波部分的吸收带连续红移和加强。

以上实验显示了不同退火条件下出现的两种发光带具有不同的 PLE 谱和演变规律,也就是不同的光激发机制,那么这两种情形必定对应于材料的不同微结构。为了研究材料的微结构,我们测量了样品中  $\text{Si}^+$  注入层的 XPS 谱(图 3)。这里我们着重从 Si 的 2p 能级出发研究 Si 在注入层中的价态。在标准化学计量比的  $\text{SiO}_2$  中,Si 的 2p 能级结合能为 103.4eV,而在单晶硅中则为 99.4eV。然而,在图 3 中我们看到 300℃、60min 退火样品的 XPS 谱却位于 102.3eV,在以上两种价态之间。事实上,对于 1000℃以下退火处理的样品,Si 的 2p 能级位置都低于但接近 103.4eV。Cooke 等<sup>[8]</sup>在对多孔硅表面氧化的研究中也发现了这种结合能低于 103.4eV 的 XPS 峰,并把它归因于缺氧的  $\text{SiO}_x$ 。根据这种解释,我们这里 1000℃以下退火样品的注入层中主要是偏离化学计量比的  $\text{SiO}_x(x<2)$ 。随着退火温度的升高,Si 的 2p 能级的 XPS 谱峰位置逐渐向  $\text{SiO}_2$  的标准值靠近。退火温度升至 1000℃以上,该峰钉扎在 103.4eV 的位置不再移动。与此同时,在较低结合能处,出现了位于 99.4eV 的单晶硅 XPS 峰。

由图 3 中所示 1100℃、120min 的结果,我们可以清楚地看到这一点。这说明原来的  $\text{SiO}_x$  在高温退火条件下发生了相的分离,即分离为  $\text{SiO}_2$  和晶态硅两种结构成分。而且,随着退火条件的加强,晶态硅的 XPS 峰逐渐增强。

由图 3 中所示 1100℃、120min 的结果,我们可以清楚地看到这一点。这说明原来的  $\text{SiO}_x$  在高温退火条件下发生了相的分离,即分离为  $\text{SiO}_2$  和晶态硅两种结构成分。而且,随着退火条件的加强,晶态硅的 XPS 峰逐渐增强。

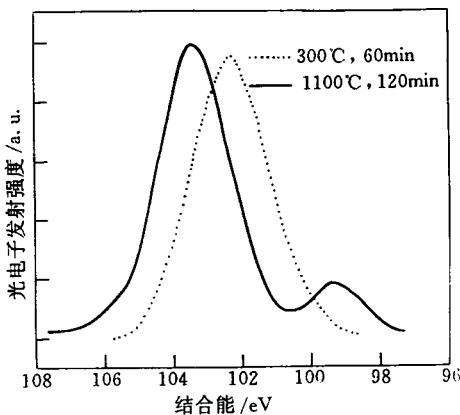
图 3 典型退火条件(300℃、60min 和 1100℃、120min)下,样品注入层中 Si 的 2p 能级的 X 光电子能谱

以清楚地看到这一点。这说明原来的  $\text{SiO}_x$  在高温退火条件下发生了相的分离,即分离为  $\text{SiO}_2$  和晶态硅两种结构成分。而且,随着退火条件的加强,晶态硅的 XPS 峰逐渐增强。

以上结果反映了位于 470nm 左右的蓝光带和位于 730nm 左右的红光带不同的激发行及材料微结构的变化。

### 3 讨论

用  $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$  这样大剂量的  $\text{Si}^+$  注入  $\text{SiO}_2$ ,在注入层中造成了平均为 10% 的过剩硅原子,因此 1000℃以下退火样品之注入层为偏离  $\text{SiO}_2$  化学计量比的  $\text{SiO}_x$  是很自然的。更重要的是,Si 的 2p 能级状态的单一性表明 1000℃范围内退火处理后,注入层是一种比较均匀的连续无规网络。在这样的结构中,由于硅的失配位,必然存在大量的以氧空位为主的缺陷。我们知道在  $\text{SiO}_2$  中能够发光的正是一些缺陷态。以往的研究发现,470nm(2.7eV)的发光带和 250nm(5eV)左右的吸收峰在  $\text{SiO}_2$  中是很常见的,但通常情况下发光和吸收都很弱。最新的研究<sup>[9,10]</sup>表明, $\text{SiO}_2$  中 2.7eV 的发光带和 5eV 的吸收峰都来自同一种缺陷:中性氧空位( $\text{O}_3\equiv\text{Si} - \text{Si}\equiv\text{O}_3$ )。因此,我们所观察到的蓝光带及其 PLE 峰主要是由中性氧空位产生的,也就是说  $\text{Si}^+$  注入将  $\text{SiO}_2$  中缺陷的发光强度大大地提高了。不过,PLE 谱在这一发光带的较长波长处有所不同表明该带并不来自单一的缺陷,这也是容易理解的,因为离子注入



在  $\text{SiO}_2$  中引入的缺陷是极其复杂的。但一般情况下中性氧空位的发光和吸收在这一个带中是最强的。总的来说, 蓝光带的吸收过程与发光过程基本上是在同一缺陷位上完成的, 这说明, 250nm 左右的光吸收过程, 是在  $\text{Si}^+$  注入  $\text{SiO}_2$  中实现较强蓝光发射的必要途径。

当样品退火温度高于 1000℃ 时, 由于  $\text{SiO}_x$  网络中的硅原子具有足够的能量进行扩散, 过剩的硅原子在成核中心发生凝聚, 于是出现了  $\text{SiO}_x$  分离为  $\text{SiO}_2$  和晶态硅的现象。730nm 的红光带与这种相的分离显然是相关联的。由于成核中心的大量存在以及扩散长度的限制, 其中的晶态硅相, 显然不可能是体硅, 而是一些纳米量级的晶态硅(nc-Si)颗粒<sup>[3,4]</sup>。红光带产生于这样一种结构之上, 其光吸收和辐射复合过程可能都与 nc-Si 的存在有关系。在 PLE 的紫外区, 230nm 的吸收峰不同于体  $\text{SiO}_2$  的 250nm 吸收峰, 但它不随退火而移动的性质又具有缺陷的特点, 不可能来源于 nc-Si 的量子限制效应。鉴于氧化硅体内缺陷在高温退火条件下基本消失<sup>[7]</sup>, 这一吸收峰可能来自 nc-Si 与  $\text{SiO}_2$  界面上的缺陷态。至于紫外区的背景吸收, 用 nc-Si 与  $\text{SiO}_2$  的界面缺陷也是容易解释的, 因为退火使界面的总面积增大, 吸收增强。红光带的 PLE 谱中长波部分的吸收峰随退火条件的加强而不断红移和增强的现象表明这一部分的光吸收不可能来自缺陷态, 而应当用 nc-Si 的量子限制效应来解释。在一定的范围内, 升高退火温度和延长时间, nc-Si 颗粒尺寸增大数量增多, 其对应的带间光吸收自然会增强, 并且由于量子限制效应而红移。因此我们认为这部分的光吸收来自 nc-Si 内部的带间吸收。但是红光带 PL 峰位不随退火条件而移动的事实说明, 复合过程却不可能是在 nc-Si 内部直接的带-带复合。由于这时体内的主要缺陷已被退火所淬灭<sup>[7]</sup>, 复合过程更可能发生在 nc-Si 晶粒与  $\text{SiO}_2$  基质的界面层。在多孔硅中有类似的发光过程, 即在 nc-Si 内部吸收而在界面上复合<sup>[11,12]</sup>。我们的高温退火样品具有与氧化了的多孔硅相当类似的结构: nc-Si 晶粒被非晶态的氧化物基质所包围。因此, 它们具有相同的发光过程是很自然的。实际上, 氧化多孔硅中经常观察到位于 730nm 附近的发光带, 大量实验表明它与表面的氧化有直接的关系<sup>[12]</sup>。我们认为, 产生 730nm 发光带的缺陷是 nc-Si 与  $\text{SiO}_2$  界面所特有的。而从其激发行来看, 存在来源于 nc-Si 内部和可能来自 nc-Si 与  $\text{SiO}_2$  界面的两种机制。

我们看到, 470nm 发光带的光吸收主要发生在一个很窄的波长范围内, 而且需要很高的能量, 这对器件的实用化是比较不利的。而 730nm 发光带有一个比较宽而且能量低的有效吸收带, 会给应用研究带来方便。此外, 我们对 nc-Si 与  $\text{SiO}_2$  界面的结构形态还知之甚少, 需要进一步的探讨。

## 4 结论

实验发现,  $\text{Si}^+$  注入的热生长  $\text{SiO}_2$  在未退火时及 1000℃ 以下退火后, 其注入层是缺氧的比较均匀的  $\text{SiO}_x$  网络, 其中的缺陷产生位于 470nm 的蓝光发射带, 该带的光吸收和辐射复合主要发生在同一缺陷位上; 1000℃ 以上退火处理后,  $\text{SiO}_x$  分离为  $\text{SiO}_2$  和纳米硅晶粒两相, 而发光谱为位于 730nm 的红光带, 该带来源于  $\text{SiO}_2$  和纳米硅晶粒界面缺陷的辐射复合, 但它有一个在纳米硅晶粒内部的源于量子限制效应的带间光吸收和一个可能来自界面缺陷的光吸收两种激发机制。

**致谢** 本工作得到了国家自然科学基金和中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室的支持, 特致谢意。

## 参 考 文 献

- [1] For example, L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046.
- [2] For example, S. Tong, X. N. Liu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 469.
- [3] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao and K. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 1814.
- [4] T. Shimizu-Iwayama, K. Fujita, S. Kakao *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 7779.
- [5] P. Mutti, G. Ghislotti, S. Bertoni *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 851.
- [6] T. Komoda, J. Kelly, F. Cristiano *et al.*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1995, **96**: 387.
- [7] L. S. Liao, X. M. Bao, X. Q. Zheng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 850.
- [8] D. W. Cooke, B. L. Bennett, E. H. Farnum *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 1663.
- [9] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**: 1388.
- [10] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 842.
- [11] G. G. Qin and Y. Q. Jia, *Solid State Commun.*, 1993, **86**: 559.
- [12] G. G. Qin, H. Z. Song, B. R. Zhang *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**: 2548.

## Photoluminescence Excitation and Photoelectron Spectra of Si<sup>+</sup> Implanted Thermal SiO<sub>2</sub> Film

Song Haizhi and Bao Ximao

*(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)*

Received 2 October 1996

**Abstract** Si<sup>+</sup> implanted thermally grown SiO<sub>2</sub> film is investigated as a light-emitting material. For as-implanted samples and samples annealed below 1000°C, their blue photoluminescence (PL) bands around 470nm mainly show a sharp photoluminescence excitation (PLE) peak at 250nm with a shape independent of annealing, and their implantation layers are discovered consisting of uniform SiO<sub>x</sub> network through measurement of photoelectron spectra. For the samples annealed above 1000°C, their red PL bands around 730nm show a sharp PLE peak at 230nm together with a broad PLE band redshifting and increasing with annealing, and their implantation layers change into SiO<sub>2</sub> and nanocrystal Si particles according to the photoelectron spectra. Discussion is made on the recombination, photoabsorption of the two PL bands and their relations with microstructures.

**PACC:** 7860, 7855, 7960