

注 C⁺ 外延硅的光致发光特性

李玉国 王 强 薛成山 李怀祥 石礼伟

(山东师范大学半导体研究所, 济南 250014)

摘要: 在 N 型外延硅中注入 C⁺ 并经高温退火形成了 SiC 沉积. 不同条件下进行阳极氧化腐蚀后, 在 260nm 光激发下获得了 340nm 和 430nm 的紫外和紫光峰, 它们的单色性很好, 半高宽(FWHM) 约为 10nm. 在以上条件下 SiC 沉积并未多孔化, 认为 340nm 和 430nm 峰可能源于样品中的 C、O 杂质镶嵌于纳米硅表面所形成的发光中心. 讨论了各种发光中心形成的可能条件, 并对实验结果做出了初步解释.

关键词: 注碳外延硅; 单色性; 发光中心

PACC: 7855; 8130; 6140

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2003) 12-1272-04

有重要的意义.

1 引言

硅基材料发光特性的研究, 对硅基光电集成的发展具有重要意义. 但因晶体硅是间接带隙半导体, 因而不能有效发光. 自从 1990 年 Canham^[1] 成功制备了多孔硅并实现红光发射之后, 人们又相继研究了非晶硅^[2]、C⁺ 注入硅^[3]、纳米硅^[4] 和硅/二氧化硅超晶格材料^[5] 的发光特性, 并获得了从红外到紫外光谱范围的有效发射. 佟嵩等人^[2] 研究了用等离子体增强辉光放电法制成的 Si:H:O: 薄膜的室温强紫外光致发光, 廖良生等人^[6] 研究了注碳硅多孔结构的蓝光发射, 鲍希茂等人^[7] 研究了注碳硅多孔结构的蓝光发射的稳定性. 其中蓝、紫光和紫外光发射材料的研制不仅对硅基光电集成的发展有特殊意义, 还可以提高光存储器件的容量, 提高激光打印机和激光扫描仪的分辨率. 目前, 有关碳离子注入单晶硅发光的研究工作大多集中在 P 型硅中, 而很少看到有关碳离子注入 N 型单晶硅发光情况的报道. 我们研究了在 N 型外延硅中注入 C⁺, 并经高温退火和阳极氧化腐蚀后的光致发光现象, 观察到峰值分别位于 340nm、430nm 处的窄带发光峰. 这两个峰的半高宽(FWHM) 约为 10nm, 显示出很好的单色性. 本研究对研制紫光、紫外光探测器及发光器件具

2 实验方法

在室温下将能量为 40keV, 剂量为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 的 C 离子注入电阻率为 $3\Omega \cdot \text{cm}$ 的 n⁺-n 外延硅中. 注入后的样品在流动氮气保护下退火, 退火温度为 1050℃, 时间为 1 h. 退火后样品再进行电化学腐蚀, 其腐蚀液配比为 HF(48%) : C₂H₅OH(99.9%) = 2 : 1, 1#, 2# 和 3# 样品的电化学腐蚀工艺条件分别为 40mA/cm², 10min; 40mA/cm², 15min 及 40mA/cm², 25min. 所有的光致发光(PL) 特性测试均用 Edinburgh FLS920 荧光谱仪完成, XRD 测量用 RIGAKU D/max-RB X 射线衍射仪来完成, FTIR 测量用 BIO-RAD FTS-40 红外光谱分析仪来完成. XRD 和 FTIR 测量是在 C⁺ 注入样品退火后腐蚀前进行的, PL 谱测量是在样品腐蚀后进行的.

3 结果与讨论

图 1 为剂量为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 的 C 离子注入后的样品经 1050℃ 退火 1h 后的 XRD 图样. 从图中可以看出注入的碳在外延硅中可能以 β -SiC、 α -SiC 和石墨相存在^[8]. 图 2 为未腐蚀样品的 FTIR 图谱. 经

李玉国 男, 1966 年出生, 博士, 教授, 硕士生导师, 目前主要从事硅基发光材料研究工作.

2003-01-04 收到, 2003-04-10 定稿

©2003 中国电子学会

分析可以看出, 样品中含有大量的 C=O 基团^[9], 形成最强吸收峰; 740cm^{-1} 对应非晶 Si-C, 805cm^{-1} 对应结晶态 Si-C^[10]; 另外与硅氧化物有关的吸收峰有多处, 如 980cm^{-1} 处的 O=Si-O^[11]、 1131cm^{-1} 处的 Si-O-Si、 1249cm^{-1} 处的 Si-O (或 $\text{O}=\text{Si}-\text{Si}=\text{O}$)、 1056cm^{-1} 处的吸收峰亦与氧有关^[12]。样品 1#、2#、3# 在 260nm 光激发下的 PL 谱见图 3, 从图中可以看出没有多孔碳化硅发光的迹象, 但碳化硅沉淀还应该是存在的, FTIR 和 XRD 图谱都证明了这一点。在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 25min 条件下, 340nm 峰最强; 在 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 15min 条件下, 430nm 峰最强。我们将样品 2# 在丙酮中浸泡 1h 后, 重新测其 PL 谱并与浸泡前的谱线进行比较, 得到图 4。由图 4 可知, 样品在丙酮中浸泡 1h 后, 430nm 峰明显减弱, 而 340nm 峰的强度并无明显变化。这可能是因为丙酮可以除去硅中的碳, 从而减少 C=O 基团, 说明 C=O 基团对 430nm 的发光贡献较大。

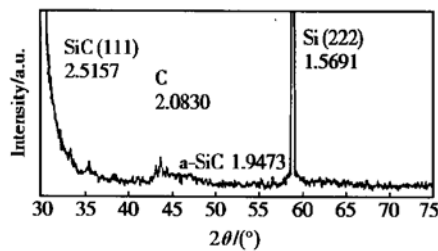


图 1 样品在 1050°C 退火 1h 处理后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD image of the sample annealed at 1050°C for 1h

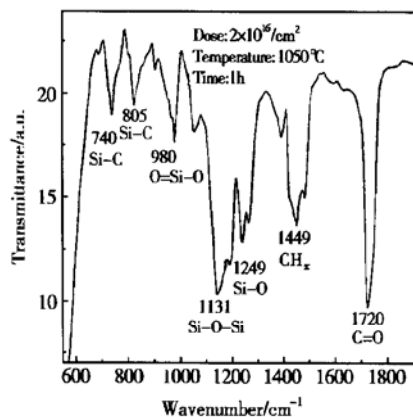


图 2 经 1050°C 退火 1h 未腐蚀样品的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of the sample annealed at 1050°C for 1h and not etched

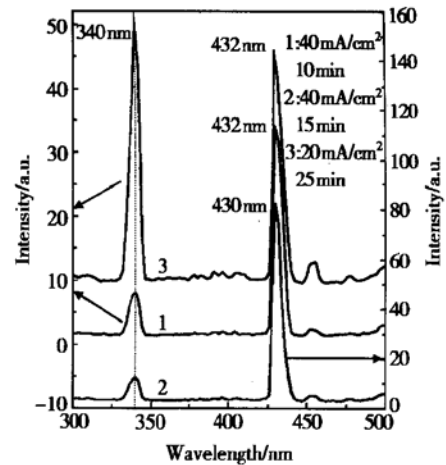


图 3 样品 1#、2#、3# 的 PL 谱

Fig. 3 PL spectra of the samples 1#, 2# and 3#

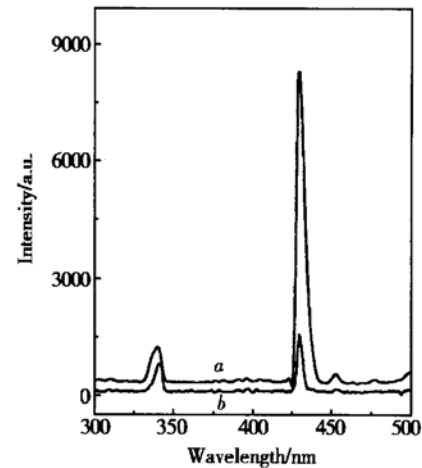


图 4 样品 2# 用丙酮浸泡前(a)、后(b)的 PL 谱比较图

Fig. 4 Comparison of sample 2# before (a) and after (b) the acetone rinsing

根据我们的实验条件, 在退火过程及腐蚀过程都有可能引入 O 杂质。Song 等人系统地研究了 SiO_2 薄膜的发光特性^[13, 14] 及 C=O 基团的蓝光发射特性^[9, 15], 认为 $\sim 430\text{nm}$ (2.89eV) 峰可能缘于样品中的 C=O 基团和硅氧化物中的氧空位发光中心的共同作用; 而 $\sim 340\text{nm}$ (3.65eV) 的紫外光峰则源于高能电子(或空穴)由硅氧化物中的 B_2 带第一激发态到基态的跃迁。在高纯的 SiO_2 玻璃缺陷的研究中, 人们认识到一个能量为大于 4.4eV 的光学吸收带 B_2 带, 普遍认为 B_2 带是因缺陷的存在导致氧空位发光中心 Si-O 或 $\text{O}=\text{Si}-\text{Si}=\text{O}$ 而产生的, 高能电子在从激发态跃迁到基态的过程中, 发出紫外光 ($340\sim 370\text{nm}$) 或紫光 ($420\sim 460\text{nm}$) (如图 5 所

示)^[2]. 高能电子和空穴通过激发态 s_1 与基态之间的跃迁复合之所以发出的光子能量为 3.65eV (340nm), 低于以上跃迁的 4.4eV , 是因为在光子弛豫到表面的过程中, 由于 C 原子的散射发出多重声子, 而使得高能光子的能量下降了.

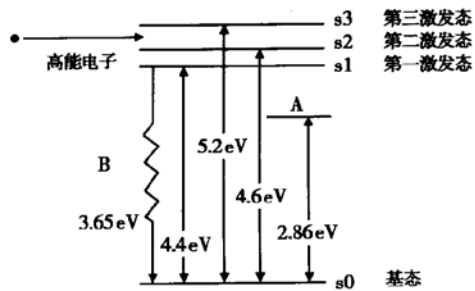


图 5 硅氧化物-硅体系中的 A、B 两种发光中心示意图

Fig. 5 Illustration of the A and B light-emitting centers in the system of silicide-Si

我们认为样品在离子注入后退火的过程中可能形成具有镶嵌结构的硅纳米颗粒, C=O 基团和硅氧化物都可成为镶嵌物. 退火前, 注碳样品中由于注入损伤而存在着大量的非辐射复合中心, 使 C=O 基团的辐射复合作用及 SiO_2 -Si 体系中的 A、B 两种发光中心不能很好地显现. 经退火处理, 这些非辐射复合中心被大大地消除, 各种发光中心的辐射复合作用显现出来. 随后的电化学腐蚀又将表面氧化层部分去除, 从而提高了各种发光中心的辐射复合作用. 在此, 基于 Song 等人提出的上述模型, 对我们的实验结果做出了初步解释.

4 结论

我们首次研究了经 C 离子注入的 N 型外延硅的发光特性. 虽然未能得到预期的因量子限制效应而产生蓝光发射, 但却获得发出具有良好单色性的紫光和紫外光的注 C^+ 外延硅材料. 观察到峰值分别位于 340nm 、 430nm 处的窄带发光峰, 这两个峰的半高宽 (FWHM) 约为 10nm , 显示出很好的单色性. 本研究对研制紫光、紫外光探测器及发光器件具有重要的意义.

参考文献

[1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by elec-

trochemical and chemical dissolution of wafers. Appl Phys Lett, 1990, 57: 1046

- [2] Tong Song, Liu Xiangna, Gao Ting, et al. The ultraviolet luminescence from Si:H:O film at room temperature. Acta Physica Sinica, 1999, 48(2): 378 (in Chinese) [佟嵩, 刘湘娜, 高婷, 等. Si:H:O 薄膜的室温强紫外光致发光. 物理学报, 1999, 48(2): 378]
- [3] Liao Liangsheng, Bao Ximao, Yang Zhifeng, et al. Intense blue emission from porous β -SiC formed on C^+ -implanted silicon. Appl Phys Lett, 1995, 66(18): 2382
- [4] Baru V G, Chernushich A P, Luzanov V A, et al. Optical properties of Si nanocrystals prepared by magnetron sputtering. Appl Phys Lett, 1996, 69: 4148
- [5] Sullivan B T, Lockwood D J, Labbe H J, et al. Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattice fabricated by magnetron sputtering. Appl Phys Lett, 1996, 69: 3149
- [6] Liao Liangsheng, Bao Ximao, Min Naiben. Blue emission from porous structures of C^+ -implanted silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16(4): 313 (in Chinese) [廖良生, 鲍希茂, 闵乃本. 注碳硅多孔结构的蓝光发射. 半导体学报, 1995, 16(4): 313]
- [7] Liao Liangsheng, Bao Ximao, Wang Shuifeng, et al. The stability of blue emission from porous structures of C^+ -implanted silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 1996, 17(1): 76 (in Chinese) [廖良生, 鲍希茂, 王水凤, 等. 硅基多孔 β -SiC 蓝光发射的稳定性. 半导体学报, 1996, 17(1): 76]
- [8] Wang Yuxia, Wen Jun, Guo Zhen, et al. The deposition of α -SiC with crystalline orientation on Si(111) by pulsed ArF laser. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21(6): 571 (in Chinese) [王玉霞, 温军, 郭震, 等. 在 Si(111) 上脉冲 ArF 准分子激光沉积晶态定向 α -SiC. 半导体学报, 2000, 21(6): 571]
- [9] Suh Kahp Y, Kim Y S, Lee H. Blue photoluminescence from in situ Cu-doped porous Si. J Appl Phys, 91(12): 10206
- [10] Liu Xueqin, Zhang Jing, Yan Zhiyun, et al. Photoluminescence from SiC nanocrystals embedded in SiO₂. Mater Phys Mech, 2001, 4: 85
- [11] Shi Xianghua, Liu Xiaobing. The multi-peak structure in the PL spectra of porous Si. Semiconductor Optoelectronics, 2002, 23(1): 61 (in Chinese) [史向华, 刘小兵. 多孔硅光致发光光谱的多峰结构. 半导体光电, 2002, 23(1): 61]
- [12] Zhang Lizhu, Duan Jiaqi, Zhang Borui, et al. Hydrogenation, oxidation and photoluminescence of porous silicon. Chinese Journal of Semiconductors, 1994, 15(10): 675 (in Chinese) [张丽珠, 段家祗, 张伯蕊, 等. 多孔硅的氢化、氧化与光致发光. 半导体学报, 1994, 15(10): 675]
- [13] Song H Z, Bao X M. Visible photoluminescence from Silicon-implanted SiO₂ film and its multiple mechanisms. Phys Rev B, 1997, 55: 6988
- [14] Qin G G, Song H Z, Zhang B R, et al. Experimental evidence for luminescence from silicon oxide layer in oxidized porous

silicon. Phys Rev B, 1996, 54: 2548
[15] Fukuda Y, Furuya K, Ishikawa N, et al. Aging behavior of

photoluminescence in porous silicon. J Appl Phys, 1997, 82
(11): 5718

Luminescent Properties of C^+ Implanted Epitaxial Silicon

Li Yuguo, Wang Qiang, Xue Chengshan, Li Huaixiang and Shi Liwei

(*Institute of Semiconductors, Shandong Normal University, Ji'nan 250014, China*)

Abstract: C^+ ions are implanted into N type Si, and the SiC precipitates are formed after high temperature annealing. Under different etching conditions, at the excitation of 260nm, two peaks showing good monochromaticity at 340nm and 430nm emerged. The PL is not from the SiC precipitates, but from the luminescence centers (LCs) formed by the C and O impurities, which embedded in the nanometer Si in the film. The ways by which the LCs are formed are discussed and initial explanation is given for our experimental result.

Key words: C^+ implanted epitaxial silicon; monochromaticity; light-emitting center

PACC: 7855; 8130; 6140

Article ID: 0253-4177(2003)12-1272-04

Li Yuguo male, was born in 1966, PhD, professor. He is engaged in the research on the Si-based luminescent materials.

Received 4 January 2003, revised manuscript received 10 April 2003

©2003 The Chinese Institute of Electronics