

离子辐照对多孔硅性质的影响*

杨海强, 阎 锋, 官 浩, 鲍希茂

(南京大学物理系和固体微结构实验室 南京 210008)

摘要 本文首次报道离子注入对一系列多孔硅性质的影响。离子辐照引入多孔硅成孔中心, 影响多孔硅的形成。随辐照剂量增加, PL 谱峰波长红移, 强度下降, 半高宽变窄, 使制备多孔硅发光图形成为可能。

PACC: 6180, 7853, 8160C

多孔硅的研究始于五十年代^[1,2], 在集成电路器件隔离和 SOI (Silicon on Insulator) 技术中的应用, 促使多孔硅结构与形成机理的研究不断深入。在解释多孔硅形成机理的众多模型中, 耗尽模型^[3]和扩散限制模型^[4]最受重视。但早期的研究主要集中于低孔度多孔硅。九十年代开始, 高孔度发光多孔硅的提出^[5]把多孔硅研究推向一个新的高潮, 研究的焦点是发光机理。同时高孔度多孔硅的形成机理也是研究的重点^[6]。此外, 已开始了多孔硅发光器件研究, 重要的问题之一是如何形成多孔硅发光图形^[7,8]。我们将离子注入技术引入多孔硅研究, 对其形成条件进行控制, 为多孔硅的研究提供了一条新的途径。本文将介绍离子辐照损伤对多孔硅形成及其发光性质的影响, 揭示了多孔硅形成过程中的一些新现象, 为控制多孔硅的性质和制备发光图形提供了物理依据。

实验采用电阻率为 $3\text{--}5\Omega \cdot \text{cm}$ P型(100)抛光片, 样品在室温下作硅离子自注入, 注入能量分别为 50, 100, 180 keV, 剂量分别为 1×10^{13} , 1×10^{14} , 5×10^{14} 和 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 。注入样品和用作比较的抛光片在同样条件下进行电化学阳极腐蚀, 平均电流密度为 15 mA/cm^2 , 溶液是 48% HF:C₂H₅OH = 10:1, 腐蚀是在 150W 梅灯光照下进行的。

对各种样品作了光致发光(PL)谱测量, 用称重法测量了多孔硅的孔度, 用扫描隧道显微镜(STM)观察了成孔情况, 用横断面电子显微镜(XTEM)观察了多孔硅的形成与结构。

图1给出的是在不同剂量 50 keV 自注入样品上经 9 分钟腐蚀得到的多孔硅的 PL 谱。随着硅注入剂量的增加, PL 谱有规律地变化, 谱峰波长红移, PL 强度下降, 谱峰的半高宽(FWHM)变窄, 数据列入表1。

谱峰强度是对抛光片归一化的。还用称重法对抛光片和 Si 注入样品上形成的多孔硅作了孔度测量, 也列入表中。随着阳极腐蚀时间的增长 PL 谱峰波长将逐渐向短波长

* 国家自然科学基金支持项目

1993年10月22日收到初稿, 1994年4月5日收到修改稿

表 1 不同注入剂量多孔硅样品 PL 谱参数和孔度

注入剂量 ($/\text{cm}^2$)	0	1×10^{13}	1×10^{14}	5×10^{14}
谱峰波长 (nm)	660	670	687	698
谱峰强度	1	0.79	0.61	0.51
FWHM(nm)	130	110	100	100
孔 度	87%	76%		79%

移动，并趋向某一定值。抛光片逐渐趋向 620nm，而 $1 \times 10^{14}\text{cm}^{-2}\text{Si}$ 注入样品可达到 640nm。和抛光片相比，同样条件下，在 Si 注入样品上形成的多孔硅其 PL 谱峰波长更长，多孔硅的孔度是多块样品的平均结果，误差在 5% 以内。在本文研究的注入剂量范围内，注入样品比抛光片上生成的多孔硅孔度更低。

我们用 STM 观察了多孔硅成孔与发展情况。图 2(a) 和 (b) (见图版 I) 是抛光片分别经过 1 分钟和 9 分钟阳极腐蚀的 STM 照片，1 分钟腐蚀样品 (a) 尚不能发光，但表面已出现了浅孔，9 分钟腐蚀后 (b) 样品已发光，已形成高孔度多孔硅。孔的形状和大小不一，但多数分布在 10—50nm 范围内，在孔与孔之间，存在着许多形状不规则的腐蚀残留体，尺寸差别也较大，小的数纳米，大的可达

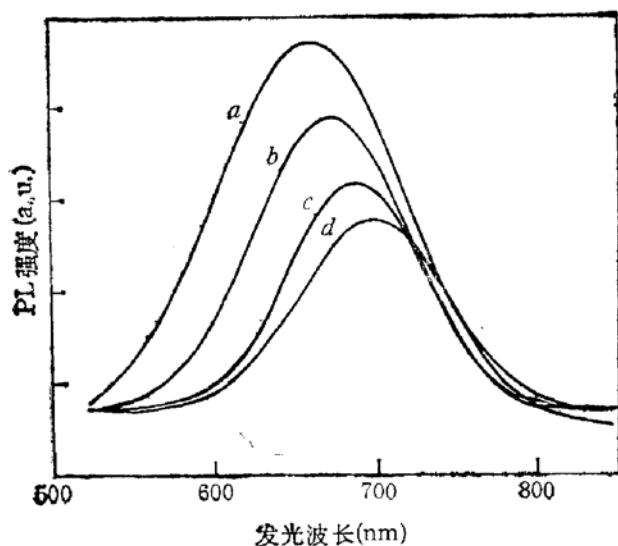


图 1 不同注入剂量样品上多孔硅 PL 谱

十余纳米。1 分钟腐蚀的孔 (图 1(a)) 虽然很浅，但横向尺寸大体已确定，延长腐蚀时间将增加深度。

STM 给出的主要平面形貌，XTEM 观察对分析多孔硅的纵向结构更有效。图 3 (见图版 I) 给出的是 100keV, $2 \times 10^{15}\text{Si}$ 注入样品的 XTEM 照片。自注入在 Si 样品表面形成了一个 200nm 厚的非晶层。阳极腐蚀使非晶层及其下方的单晶衬底都形成了多孔硅。图中分别以 (a) 和 (b) 表示。图的右侧 (c) 和 (d) 还分别给出非晶层和单晶衬底形成的多孔硅的电子衍射图，表明非晶层形成的多孔硅是无序的，单晶衬底形成的多孔硅保持了一定的有序度，并和单晶衬底有相同的晶向。XTEM 还表明沿样品纵深方向多孔硅结构也呈海绵状^[9]。在非晶层与单晶衬底交界处孔可直接穿过交界面向单晶衬底延伸。

对以上实验结果作如下讨论：

1 成孔与成孔中心

STM 表明，在抛光片表面成孔的位置有其随机性，而孔的尺寸有一定的分布，样品表面加工损伤与缺陷往往提供成孔中心，优先成孔^[6]，它分布的随机性决定了成孔的随机

性。成孔的随机性及尺寸的分布致使腐蚀残留体形状不规则,尺寸大小有一定分布,根据量子尺寸效应^[6], PL 谱有一定的 FWHM。硅离子注入损伤为多孔硅提供了新的成孔中心,诱导成孔,离子注入损伤分布比较均匀,其尺寸的离散度也较小,诱导成孔将减小孔和腐蚀残留体的离散度,结果是导致 FWHM 变窄。当离子注入剂量较低时,诱导成孔比重较小,随着剂量的增加,诱导成孔将占主导地位,例如,硅注入剂量为 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 时,平均每 100 个硅表面原子承受 1 个硅离子辐照,这时样品加工损伤引起的随机成孔和离子注入诱导成孔并存,当剂量增加到 $5 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 时,平均每 2 个硅表面原子承受 1 个离子辐照,成孔过程和 FWHM 主要被离子注入诱导成孔决定。图 1 和表 1 都清楚地显示了 FWHM 随注入剂量减小的情况。

2 一次成孔对多孔硅形成的支配作用

将 STM 和 XTEM 照片结合起来看,多孔硅的孔不是简单的垂直深井,而残留体也不是柱状体,而是,一旦成孔其横向尺寸很快发展,当各孔间的残留体接近 Beale^[3] 限制尺寸,在样品表面的横向扩展将变得很缓慢,而是沿孔纵深生长,在不同深度的孔壁上又不断成孔,改变方向继续生长,直到各方面的残留体都受到耗尽尺寸限制,于是多孔硅形成海绵状。当然,残留体达到耗尽尺寸后,纯化学腐蚀仍将缓慢地进行,使残留体继续缩小^[1]。为了讨论方便,我们将开始腐蚀时表面成孔称作一次成孔,而在各级孔壁上的成孔统称二次成孔。

注入损伤主要影响一次成孔。此外,注入损伤将降低损伤层的自由载流子浓度和迁移率,从而降低向腐蚀前沿提供空穴的能力,其结果是使耗尽限制层厚度加大,致使残留体尺寸变大,PL 谱峰波长红移,如图 1 所示。注入损伤的整个后果是引起多孔硅孔度下降,这与 PL 谱峰波长红移一致,但是,50keV 硅注入平均射程约为 70nm,而我们形成的多孔硅厚度 20μm,磨角测量,横断面扫描电镜测量都表明,在注入后形成的多孔硅厚度不比单晶硅薄^[10],所以二次成孔主要是在单晶衬底上发生的,孔度测量是整个多孔硅厚度的平均值,而 70nm 薄层的注入却使 20μm 厚的多孔硅孔度下降,这表明,一次成孔对整个多孔硅的形成过程都是有影响的。

3 注入损伤对 PL 强度影响

注入损伤导致的另一结果是 PL 强度随注入剂量增加而降低,这可能有两种因素起作用,其一,是注入损伤引入大量复合中心,使被激发的载流子辐射复合减弱,致使 PL 强度下降;其二,是注入损伤使多孔硅孔度下降,量子限制效应减弱导致 PL 强度下降,在极端的情况下,离子注入使样品表面层非晶化,形成多孔硅后将完全不发光,我们曾用选区非晶化的办法形成多孔硅发光图形,其分辨率可达 2μm⁽¹¹⁾。

我们首次将离子注入技术用于多孔硅成孔及结构研究,开辟了一条新的研究途径,得到了一系列结果。

- 1) 注入损伤可为多孔硅提供成孔中心,提高成孔的均匀性和一致性,使 FEHM 下降,离子注入可以作为减小 FWHM 的一种方法。
- 2) 注入损伤虽然只分布于样品表面,但可以影响多孔硅的整个形成过程。影响多孔硅的孔度和 PL 谱峰波长,在同一样品上,不同的注入可得到不同波长光致发光。
- 3) 用选区注入可制备多孔硅发光图形。同时这一现象也是对多孔硅发光量子限制

效应模型的一个支持。

致谢 南京大学洪建明老师, 韩涛同志和都式丹老师在实验中给予了帮助, 该工作得到了中国科学院上海冶金研究所离子束实验室的支持, 特别是林梓鑫, 林成鲁教授在离子注入方面给予了支持, 特此鸣谢。

参 考 文 献

- [1] A. Uhlir, Bell. Syst. Tech. J., 1956, **35**: 333.
- [2] D. R. Turner, J. Electrochem. Soc., 1958, **105**: 402.
- [3] M. I. J. Beale, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew and A. G. Cullis, J. Cryst. Growth, 1985, **73**: 622.
- [4] R. L. Smith and S. D. Collins, Phys. Rev. A, 1989, **39**: 5409.
- [5] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046.
- [6] R. L. Smith and S. D. Collins, J. Appl. Phys., 1992, **71**: R1.
- [7] V. V. Doan and M. J. Sailor, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 619.
- [8] J. C. Barbour, D. Dimos, T. R. Duilinger, M. J. Kelly and S. S. Tsao, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 2088.
- [9] 鲍希茂, 阎锋, 柳承恩, 郑祥钦, 王路春, 朱健民, 李齐, 半导体学报, 1993, **14**: 322.
- [10] 杨海强, 鲍希茂, 杨志锋, 洪建明, 半导体学报, 1993, **14**: 771.
- [11] Bao Xi-mao and Yang Hai-qiang, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2246.

Influence of Ion Irradiation on Properties of Porous Si

Yang Haiqiang, Yan Feng, Guan Hao, Bao Ximao

(Department of Physics and Laboratory of Solid State Microstructures,
Nanjing University Nanjing 210008)

Abstract The ion irradiation produces nuclei for the pore formation of the porous Si and makes the porosity decreasing. With increasing irradiation doses, the PL peak wavelength red shifts, PL intensity decreases and FWHM narrows. This provides a possibility for the formation of the porous Si luminescent pattern.

PACC: 6180, 7855, 8160C