

# 用硅离子注入 SiO<sub>2</sub> 层方法制备的 纳米硅的光学性质\*

TN304.12

丁 琨 李国华 韩和根 汪尧平

(中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083)

**摘要** 报道了用硅离子注入热氧化生长的 SiO<sub>2</sub> 层后热退火的方法制备纳米硅样品, 并在室温下测量了样品的光致发光谱及其随退火温度的关系. 实验结果表明, 在 800°C 以下退火的样品的发光是由于离子注入而引入 SiO<sub>2</sub> 层的缺陷发光. 在 900°C 以上退火, 才观察到纳米硅的发生, 在 1100°C 下退火, 纳米硅发光达到最强. 纳米硅的发光峰随退火温度升高而红移呈量子尺寸效应. 在直角散射配置下, 首次观察到纳米硅的特征拉曼散射峰, 进一步证实了光致发光谱的结果.

**关键词** 纳米硅, 离子注入, 热退火, 光致发光, 拉曼散射.

二氧化硅层

## 引言

硅由于有天然稳定的氧化物 SiO<sub>2</sub> 和成熟的材料与器件制备工艺已经成为最重要的半导体材料和微电子工业的基础. 但硅是间接带隙材料, 发光效率很低, 硅基光电子材料和器件的探索研究长期以来一直是一个有待突破的重要的研究课题. 量子限制效应的发现以及量子阱超晶格等低维结构的迅速发展为硅基光电子材料和器件研究指出一个可能的方向, Ge/Si(GeSi/Si)量子阱超晶格和自组织生长的量子点结构成为前沿研究课题之一. 多孔硅在可见光波段的强烈发光更加刺激人们的兴趣, 各种制备纳米硅的方法发展起来, 包括粉碎, 蒸发, 溅射等简单方法, 都观察到可见光波段的发光. 最近, 用硅离子注入到热氧化的 SiO<sub>2</sub> 层中制备纳米硅的方法, 已经获得可见光波段的发光<sup>[1-3]</sup>. 这种制备纳米硅的方法工艺简单, 生长的纳米硅相对多孔硅有更好的机械和化学稳定性. 用到的氧化、离子注入和热退火工艺已经是成熟的工艺, 与硅集成电路工艺很好兼容, 因而引起人们的注意和兴趣. 此外, 在热氧化的 SiO<sub>2</sub> 层中注 Ge<sup>[4,5]</sup>, 注 Ga 和 As<sup>[6]</sup>, 注 Si 和 C<sup>[6]</sup> 制备相应的纳米晶, 也观察到可见光波段的发光.

分析表明, 纳米硅镶嵌在 a-SiO<sub>2</sub> 网络中, 纳米硅的尺寸可由注入和退火条件调控. 但纳米硅的尺寸有比较大的分散性, 这是不同方法制备的纳米结构材料共同存在的问题. 目前, 实验结果是分散的, 室温发光峰的能量位置从红外到紫外都有. 发光峰起源于纳米硅<sup>[1-3]</sup>, 或 SiO<sub>2</sub> 层中的缺陷<sup>[7-9]</sup>, 更是一个有争议的, 有待进一步研究的问题. 本文利用二次不同能量和剂量的硅离子注入, 得到比较宽的均匀分布的剖面, 测量了室温光致发光和拉曼散射谱及其与退火温度的关系, 观察到纳米硅的发光和量子尺寸效应.

\* 国家自然科学基金(编号: 69577017)资助项目  
稿件收到日期 1998-12-07, 修改稿收到日期 1999-03-15

## 1 样品制备和实验测量

在电阻率  $12\text{--}14\Omega\cdot\text{cm}$  的 p-Si(100) 衬底上, 在  $900\text{C}$  下干氧化生长  $500\text{nm}$  厚的  $\text{SiO}_2$  层. 利用二次不同能量和剂量的  $^{30}\text{Si}$  离子注入, 可得到比较宽的均匀分布. 样品 A 第 1 次注入能量为  $160\text{keV}$ , 剂量为  $5 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-2}$ , 第 2 次注入能量为  $70\text{keV}$ , 剂量为  $5 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-2}$ . 样品 B 第 1 次注入能量为  $160\text{keV}$ , 剂量为  $1 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-2}$ , 第 2 次注入能量为  $70\text{keV}$ , 剂量为  $7 \cdot 10^{16}\text{cm}^{-2}$ . 由于注入能量相同, 样品 A 和 B 具有类似的注入离子分布, 由 TRIM (Transport of Inon in Matter) 程序确定, 注入硅离子在表面之下  $80\text{--}290\text{nm}$  的范围内有近似均匀的分布. 样品 A 和 B 的最大注入离子浓度分别为  $2.8 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$  和  $6.0 \cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$ . 离子注入后样品在  $\text{N}_2$  气中, 在  $400\text{--}1200\text{C}$  下热退火  $30\text{min}$ .

光致发光 (PL) 谱在室温下配有显微光路的 JY-HRD3 型双光栅单色仪测量. 激发光源是氩离子激光器的  $514.5\text{nm}$  和  $488.0\text{nm}$  激光线, 和氦离子激光器的  $413.1\text{nm}$  激光线, 激发功率密度约为  $10^2\text{--}10^3\text{W}/\text{cm}^2$ . 样品发出的光经双光栅单色仪分光后由 RCA C31034 型 GaAs 阴极光电倍增管探测, PAR 1121 型光子计数器接收. 拉曼散射谱用同一系统测量, 采用直角散射配置. 用氩离子激光器的  $514.5\text{nm}$  线激发, 激发光经过显微镜聚焦, 光斑直径大约为  $5\mu\text{m}$ , 从样品侧面入射, 平行于层面传播. 散射光用显微光路在样品表面的垂直方向收集, 用 CCD 探测器接收, 在单色仪前加有  $514.5\text{nm}$  线的光波滤波片. 在测量范围内 CCD 上的每个象素对应  $0.5\text{cm}^{-1}$ .

## 2 实验结果和讨论

图 1 和图 2 分别给出样品 A 和 B 在不同温度退火后的  $514.5\text{nm}$  激光线激发下的室温光致发光谱. 从图 1 可见, 未退火的样品在红光至近红外范围有一宽而弱的发光峰, 实际上是两个峰  $E_1$  和  $E_2$  的叠加. 这可以从  $400\text{--}800\text{C}$  退火后的 PL 谱清楚地看出. 未退火的样品显然未形成纳米硅, 发光是由于离子注入损伤引入的  $\text{SiO}_2$  层中缺陷的发光. 一般认为, 硅离子注入破坏  $\text{SiO}_2$  中的 Si-O 键, 引入缺陷, 同时改变  $\text{SiO}_2$  中 Si 与 O 的配比, 变成  $\text{Si}^x\text{O}_y$ , 具有  $x < 2$ , 引入的缺陷应是负氧性缺陷, 可能是中性氧空位, 发光是氧空位引起的缺陷发光<sup>[4-6,11]</sup>. 高温热退火有利于消除离子注入损伤, 随退火温度升高, 注入损伤引入的缺陷密度将会逐渐减小, 导致缺陷发光强度逐渐减弱, 到  $800\text{C}$  基本上淬灭. 从  $900\text{C}$  开始, 一个新的发光峰  $E_2$  产生, 随退火温度升高,  $E_2$  峰的发光强度迅速增强, 在  $1100\text{C}$  达到极大. 我们指认这个发光峰为纳米硅的发光, 并认为在大约  $900\text{C}$  的热退火后, 纳米硅才开始形成. 随退火温度升高, 纳米硅粒子长大并且粒子密度也会增高, 导致发光强度增强, 下面的拉曼散射测量结果将会进一步证实这一推论. 图 2 的结果类似于图 1, 主要差别在于离子注入引起的  $\text{SiO}_2$  层中缺陷的发光峰的发光强度随退火温度升高衰减得比较慢, 在  $800\text{C}$  退火后还未淬灭, 可能是样品 B 注入剂量大, 引入缺陷密度大的缘故. 这些结果与 Guha<sup>[4]</sup> 等的研究结果有类似之处. 他们的结果表明, 在未退火的样品中观察到的在  $1.88\text{eV}$  的 PL 峰起源于  $\text{SiO}_2$  中的缺陷, 直到  $600\text{C}$  退火  $1\text{h}$  只有很小的红移, 而在  $900\text{C}$  退火后, 在  $1.65\text{eV}$  观察到的强 PL 峰起源于硅纳米晶.

我们还用  $488.0\text{nm}$  和  $413.1\text{nm}$  激光线激发测量了样品 A 和 B 的光致发光谱, 结果与

图 1 和 2 中用 514.5nm 线激发的测量结果类似,说明在我们的样品中没有观察到蓝光发光峰. 图 3 给出样品 A 和 B 的各发光峰的峰位对退火温度的依赖关系,图 3 中退火温度为 0°C 的数据对应未退火的样品,  $E_1$  和  $E_2$  峰的峰位由两个高斯型分布的峰对所测的光谱进行谱线拟合得到. 从图 3 可见,两块样品的各发光峰有类似的退火温度关系. 随退火温度升高,  $E_1$  和  $E_2$  峰位基本不变,并且样品 A 和 B 中缺陷发光峰  $E_1$  和  $E_2$  的峰位几乎相同,说明注入剂量不同,仅仅改变缺陷密度,引起发光强度的变化,不会改变峰位.  $E_3$  峰仅在 800°C 以上的退火温度出现,峰的位置随退火温度升高而红移. 一般认为随退火温度升高,纳米硅粒子长大,由于纳米硅的量子尺寸效应,导致发光峰的红移<sup>[1]</sup>. 但样品 A 和 B 中纳米硅发光峰  $E_3$  的峰位并不相同,在 1100°C 热退火 30min 后,样品 A 和 B 中纳米硅发光峰的峰位分别在 1.7eV 和 1.65eV,可能由于样品 B 注入剂量大,同样温度退火后形成稍大的纳米硅粒子.

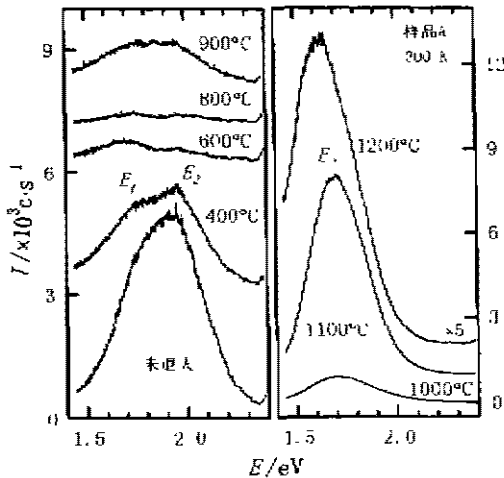


图 1 在 514.5nm 线激发下,样品 A 在不同退火温度下的室温光致发光谱

Fig. 1 The room temperature PL spectra excited by 514.5nm line of the sample A at different annealing temperatures

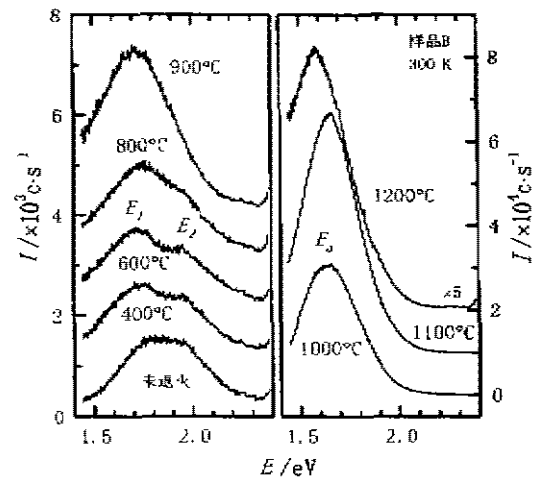


图 2 在 514.5nm 线激发下,样品 B 在不同退火温度下的室温光致发光谱

Fig. 2 The room temperature PL spectra excited by 514.5nm line of the sample B at different annealing temperatures

由于单晶硅的光学声子模是在  $520\text{cm}^{-1}$  的尖峰,非晶硅的光学声子特征峰是在  $480\text{cm}^{-1}$  附近的宽峰,所谓晶化的非晶硅,微晶硅,纳米硅的拉曼散射峰应介于其间,具体的峰位依赖于晶粒的尺寸. 因而利用拉曼散射容易监控纳米硅的形成,并估算纳米硅晶粒的大小. 但据我们所知,至今还没有 Si 离子注入  $\text{SiO}_2$  层中形成纳米晶的拉曼散射的报导,可能因为  $\text{SiO}_2$  层对可见光是透明的,纳米硅粒子即使形成也是稀疏分布的,在通常的背散射配置下,纳米硅粒子的信号弱得难于观察,只能观察到单晶硅衬底的光学声子模. 为了克服这一困难,我们在拉曼散射测量中采用了直角散射配置,激发光从样品侧面入射,平行于层面传播,散射光仍在样品表面的垂直方向收集. 细心调节入射光斑的位置,使之只照射在  $\text{SiO}_2$  层,就可以排除单晶硅衬底中光学声子模的干扰,检测到  $\text{SiO}_2$  层纳米硅形成的信息. 采用这种方法,我们首次在 Si 离子注入  $\text{SiO}_2$  层中观察到纳米硅的特征拉曼散射峰(见图 4). 由于激发光的光斑直径(大约为  $5\mu\text{m}$ )比  $\text{SiO}_2$  层的厚度( $0.5\mu\text{m}$ )大得多,虽然在实际测量中尽量

使入射光斑偏向样品上方,只使大光斑的边缘照在样品上,但仍然有一些单晶硅衬底的散射被检测到.从图4可看到,在800°C热退火的样品中,只观察到在520cm<sup>-1</sup>的R峰,我们指认它为来自单晶硅衬底的光学声子模.在800°C以下退火的样品中的结果与此类似,未在图4中画出.在900°C的温度热退火后,在R峰的低频侧出现R<sub>1</sub>肩,并且随退火温度升高发展成为一个峰.我们指认R<sub>1</sub>峰为来自SiO<sub>2</sub>层中纳米硅的光学声子模.由于低维结构中光学声子的限制效应,R<sub>1</sub>峰相对R峰红移.从1100°C下,经30min退火后R<sub>1</sub>峰的位置估计,纳米硅粒子的尺寸近似为3nm<sup>[12]</sup>.在每次测量中,由于入射光斑位置难以精确控制,检测到的单晶硅衬底的信号强度并不相同,图4中R峰相对R<sub>1</sub>峰的信号强度比并不能反映SiO<sub>2</sub>层中纳米硅晶粒的多少.我们的拉曼散射的结果和光致发光谱的结果是一致的,在900°C以上的温度热退火后,纳米硅开始形成,才观察到纳米硅的拉曼散射特征峰和PL峰.在900°C退火的样品A中,纳米硅开始形成,表现为PL谱中发光峰比较弱,拉曼散射峰只是一个弱肩.在900°C退火的样品B中未观察到R<sub>1</sub>峰可能是难以观察到的缘故.

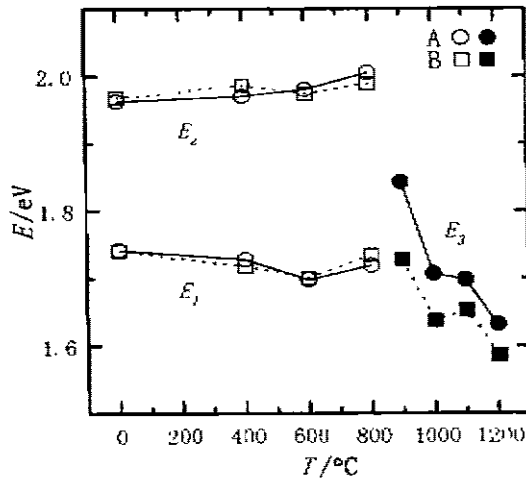


图3 样品A和B的各发光峰的峰位对退火温度的依赖关系

Fig. 3 The dependence of PL peak energies in samples A and B on the thermal annealing temperature

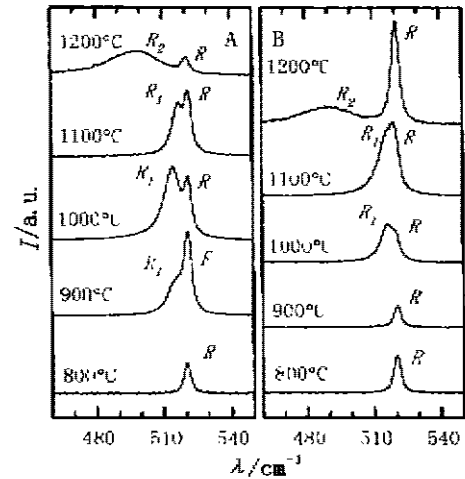


图4 在室温和514.5nm线激发下,样品A和B在不同退火温度下的拉曼散射谱

Fig. 4 Raman scattering spectra at room temperature and excited by 514.5nm line of the samples A and B at different annealing temperatures

从图1和图2可见,在N<sub>2</sub>气氛中1200°C下,经30min退火后,纳米硅的PL强度反而明显降低.从图4也可见到,在1200°C退火后,拉曼散射谱出现一个R<sub>2</sub>峰,中心在490cm<sup>-1</sup>附近的宽峰,类似于非晶硅的光学声子特征峰,可能表示纳米硅不能承受1200°C的高温热退火.我们还测量了样品在N<sub>2</sub>气氛中1100°C下,经30min到300min不同时间退火后的PL谱,未观察到纳米硅发光峰的强度和峰位的明显变化.这些实验结果表明,在我们样品的注入条件下,在N<sub>2</sub>气氛中1100°C下,经30min的热退火,可能是最佳的热退火条件.

### 3 结语

在室温下研究了用硅离子注入热氧化生长的  $\text{SiO}_2$  层方法制备的纳米硅的光致发光和拉曼散射谱及其与退火温度的关系. 实验结果表明, 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  以上退火, 才能观察到纳米硅的发光, 纳米硅的发光峰随退火温度升高而红移呈现量子尺寸效应. 在直角散射配置下, 观察到纳米硅的拉曼散射特征峰, 其退火温度关系与光致发光谱的结果一致. 在  $\text{N}_2$  气氛中  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  下, 经  $30\text{min}$  的热退火, 可能最佳的热处理条件.

### REFERENCES

- 1 Mutji P, *et al.* Room-temperature visible luminescence from silicon nanocrystals in silicon-implanted  $\text{SiO}_2$  layers, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(7): 851
- 2 Min K S, *et al.* Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in  $\text{SiO}_2$ , *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**(14): 2033
- 3 Fisher T, *et al.* Continuously tunable photoluminescence from  $\text{Si}^+$ -implanted and thermally annealed  $\text{SiO}_2$  films, *Thin Solid Films*, 1996, **276**(14): 100
- 4 Guha S, *et al.* Visible light emission from Si nanocrystals grown by ion implantation and subsequent annealing, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(10): 1207
- 5 Liao L S, *et al.* Blue luminescence from  $\text{Si}^+$ -implanted  $\text{SiO}_2$  films thermally grown on crystalline silicon, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**(6): 850
- 6 Lao A D, *et al.* Annealing-induced blue shift in luminescence band from  $\text{Si}^+$ -implanted  $\text{SiO}_2$  layers, *Appl. Phys.*, 1997, **82**(10): 5144
- 7 Revohle L, *et al.* Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(19): 2809
- 8 Shechegly K V, *et al.* Electroluminescence and photoluminescence of Ge-implanted  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}$  structures, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**(7): 745
- 9 Okamoto S, *et al.* Photoluminescence from GaAs nanocrystals fabricated by  $\text{In}^+$  and  $\text{As}^-$  co-implantation into  $\text{SiO}_2$  matrices, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(13): 1829
- 10 Zhao J, *et al.* Intense short-wavelength photoluminescence from thermal  $\text{SiO}_2$  films co-implanted with Si and C ions, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **73**(13): 1858
- 11 Zhang J Y, *et al.* Photoluminescence study of defects in  $\text{Si}^+$ -implanted thermally  $\text{SiO}_2$  films, *J. Appl. Phys.*, 1998, **83**(7): 3609
- 12 Campbell I H, *et al.* The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, *Solid State Commun.*, 1986, **58**(10): 739

## OPTICAL PROPERTIES OF NANOMETER SILICON PREPARED BY SILICON ION IMPLANTED INTO SiO<sub>2</sub> LAYERS\*

DING Kun LI Guo-Hua HAN He-Xiang WANG Zhao-Ping

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,  
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083, China)

**Abstract** The samples of silicon nanocrystals (nc-Si) were prepared by Si ion implanted into SiO<sub>2</sub> layers. Photoluminescence spectra were measured at room temperature and their dependence on thermal annealing was investigated. The experimental results show that PL peaks originate from the defects in SiO<sub>2</sub> layers caused by ion implantation when the thermal annealing temperature is lower than 800 C. The PL peak from nc-Si was observed when the thermal annealing temperature was higher than 900 C, and PL intensity reached its maximum at the thermal annealing temperature of 1100 C. As the annealing temperature increases the red shift of PL peak from nc-Si shows the quantum size effect. The characterized Raman scattering peak of nc-Si was observed at the right angle scattering configuration for the first time. It provides further support for the PL measurements.

**Key words** nc-Si, ion implantation, thermal annealing, photoluminescence, Raman scattering.

---

\* The project supported by the National Natural Science Foundation of China  
Received 1998-12-07, revised 1999-03-15