

氮团簇离子注入单晶硅的光致发光谱研究*

缪竞威¹⁾ 王培禄¹⁾ 朱洲森²⁾ 袁学东¹⁾ 王 虎¹⁾ 杨朝文¹⁾
师勉恭¹⁾ 缪 蕾¹⁾ 孙威立²⁾ 张 静¹⁾ 廖雪花²⁾

1) 四川大学原子核科学技术研究所, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

2) 四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610066)

(2007 年 8 月 11 日收到, 2007 年 11 月 22 日收到修改稿)

氮团簇离子 N_{10}^+ 注入单晶硅直接诱发其表层转化为纳米晶结构, 导致光学性质发生显著变化. 在 250—320 nm 波段的紫外光激励下, 在 330—500 nm 光区出现明显的光发射带, 并在 360 nm 附近产生强度极高、单色性良好的发射峰, 其强度达到 N^+ 注入试样或基底的 5 倍, 是 N_2^+ 注入试样的 1.5 倍. 在可见光区的 730 nm 附近和近红外区的 830 nm 附近也出现发光带. 所有上述发光都非常稳定, 可长时间保持其发光效率不变. 这表明注入层已形成一种品质优良的光致发光材料.

关键词: 光致发光, 团簇离子注入, 硅单晶, 纳米晶结构

PACC: 3640, 7855

1. 引 言

硅作为一种极其重要的半导体材料, 已广泛应用于微电子器件. 由于它的间接带隙限制了发光效率, 被认为不宜用作光电子材料. 随着纳米技术的发展, 发现多微孔或超微颗粒等低维系统的硅都具有光致发光效应^[1-4], 为硅在该领域的潜在应用开拓了新的前景. 制备纳米尺度硅晶结构的方法可分为化学和物理两大类. 用化学方法制备的纳米硅, 其发光稳定性通常较差, 随着时间的推移发光效率会明显降低, 而采用物理方法制备纳米硅, 通常工艺又较繁杂. 本文利用载能团簇离子与物质表面相互作用形成的瞬间局部高温高压及高溅射率特点, 将高能离子注入硅单晶, 直接诱发其表层转化成纳米晶结构, 发现这种单晶硅表面形成的纳米晶薄膜在紫外光区有极强的光致发光特性. 此前, 我们曾介绍过上述发光材料对红外光的吸收特性^[5, 6]. 通过这些研究, 以探索团簇注入制备纳米晶薄膜的新方法和这种薄膜特殊的光学性质及应用前景.

2. 实 验

将直径为 35 mm 的 Si(111) 单晶片在 HF 酸中

浸泡 30 min, 除去自然氧化皮, 用去离子水洗净吹干后, 用国产 K-280 型离子注入机进行离子注入. 注入参数及条件如下: 靶室本底真空度优于 4×10^{-4} Pa, 注入离子分别为氮原子离子 N^+ 、氮分子离子 N_2^+ 和氮团簇离子 N_{10}^+ . 离子能量和离子注入剂量分别为 76 keV 和 $1.7 \times 10^{17}/\text{cm}^2$. 束流密度为 5—6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. 实验方法同文献 [6].

光致发光谱实验使用日产 RF-5301 PC 型荧光光谱仪. 激发光源为 150 W 氙灯, 分别采用 250, 280 和 320 nm 三种不同波长的近紫外光对试样进行激励. 发射谱的检测范围为 220—900 nm, 测量步长为 1 nm. 入射光与发射光强度分别用 R3788-02 型和 R212-14 型光电倍增管测量. 为了解注入表面的化学状态, 用 XSAM-800 型电子能谱仪, 对试样进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 分析前用 3 keV 的 Ar 离子对试样轰击 3 min, 以去除表面污染, 分析时表面电流密度为 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3. 实验结果

3.1. N_{10}^+ 注入试样的光致发光谱

团簇离子 N_{10}^+ 注入试样的光致发光谱与原子离

* 国家自然科学基金 (批准号: 10574095, 10675087, 10535030) 资助的课题.

子 N^+ 和分子离子 N_2^+ 注入试样以及硅基底的光致发光谱,在同一坐标尺度下分别示于图 1—图 3. 由图 1—图 3 可见,在 250、280 和 320 nm 三种波长紫外光激励下, N_{10}^+ 和 N_2^+ 注入试样在 330—500 nm 之间都明显出现一较宽的发射谱带,并在 360 nm 附近出现极强的发射峰. 只是 N_{10}^+ 的发射峰更比 N_2^+ 的发射峰强得多. 在这三种波长下, N^+ 注入试样的光致发光谱却与前两者有显著差别,其光致发光性质与未注入的基底几乎完全一样,在图中难以区分. 从图 1—图 3 可以看出, N^+ 注入试样和基底在可见光

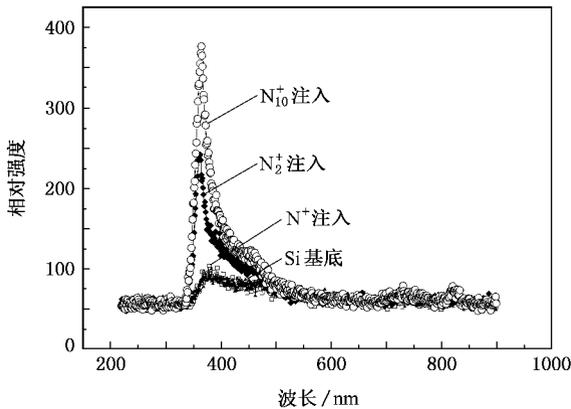


图 1 250 nm 波长紫外光激励下各注入试样及 Si 基底的光致发光谱

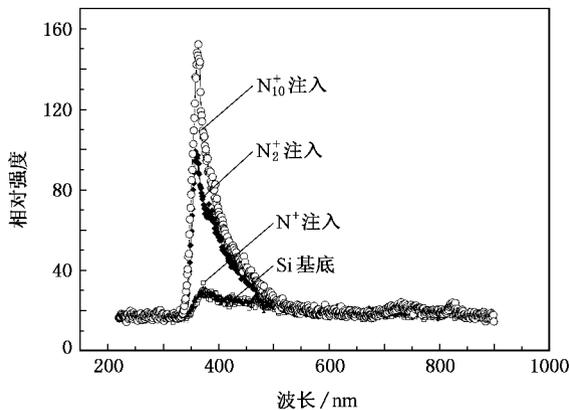


图 2 280 nm 波长紫外光激励下各注入试样及 Si 基底的光致发光谱

区无任何发射,在近紫外光区虽出现发射带,但其强度极低. 同时, N_{10}^+ 和 N_2^+ 注入试样发光带的主发射峰相对于 N^+ 注入试样及基底均有轻度蓝移. 此外,从图 1—图 3 还可以看出, N_{10}^+ 注入试样的光致发光谱在 730 和 830 nm 附近还分别出现一微弱的发光带,并随激发光波长的增加,其强度逐渐转弱. N_2^+

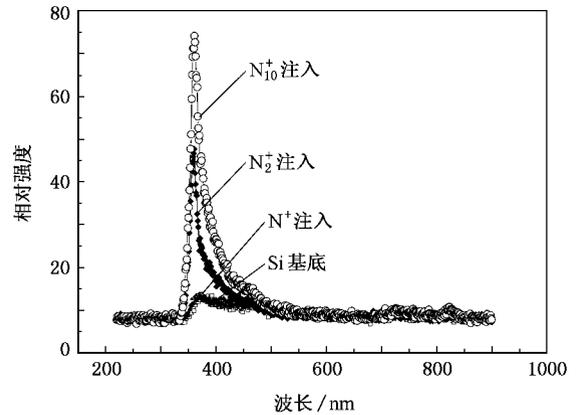


图 3 320 nm 波长紫外光激励下各注入试样及 Si 基底的光致发光谱

注入试样也有类似现象,但比 N_{10}^+ 试样的发光强度弱得多. 随着激励激光波长增加,各试样发射光的强度均明显下降,下降规律十分明显. 如在 250 nm 波长紫外光激励下, N_{10}^+ 注入试样在 360 nm 附近的最大相对发光强度大于 350, N_2^+ 注入试样约为 230, N^+ 注入试样及 Si 基底均接近 100; 当用波长为 280 nm 的紫外光激励时, N_{10}^+ 、 N_2^+ 和 N^+ 注入试样及基底的发射强度分别为 150、100 和 30, 而当用 320 nm 光激励时,其相应的发射强度已分别下降到 75、50 和 15. 可以预见,当用可见光激励时,各试样已不可能出现光发射现象.

3.2. N_{10}^+ 注入试样光致发光的均匀性

为满足扫描探针显微镜 (SPM) 及各种分析仪器对被检测样品几何尺寸的要求,我们将一块经 N_{10}^+ 注入的直径为 35 mm 试样切割成了若干小块试样. 从这若干小试样中随机取出两块,一块命名为试样 A,另一块命名为试样 B. 分别测量试样 A 和试样 B 在不同波长光激励下的发光谱,结果如图 4 所示. 两试样的光致发光强度差异,实为 N_{10}^+ 注入大块试样中随机挑选的两个位置的光致发光特性差异. 由图 4 可见,在 N_{10}^+ 注入的直径为 35 mm 试样的注入区域内,不同位置的光致发光强度差别很小. 随着激励光波长的变化,两者的发射谱变化规律也完全一致,并与图 1—图 3 相符,也是 250 nm 的光激励时光致发射最强. 随着激励光波长增加发射强度迅速下降. 这也从另一侧面反映了用这种方法制备纳米晶薄膜粒度的均匀性及晶粒在整个膜上分布的均匀性. 因此,氮团簇离子注入单晶硅制备纳米晶新材料的发

光均匀性是可行的,不言而喻,随着研究的深入其均匀性还可进一步提高.

外,还有少量的 Si—C 键(约 8.3%).这些化合物在硅表面形成,均会对注入试样的光学性质产生一定影响.

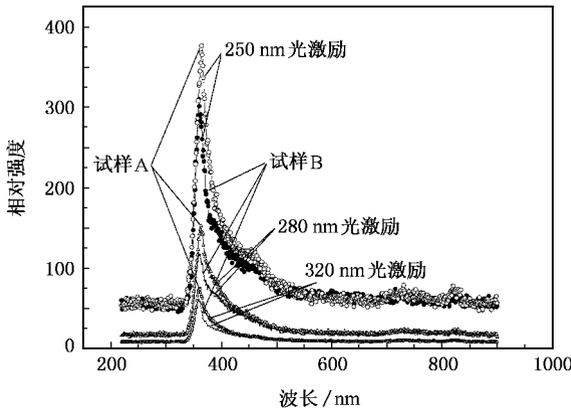


图4 N_{10}^+ 注入试样的光致发光均匀性

3.3. N_{10}^+ 注入试样光致发光的稳定性

图5给出了在相同坐标尺度下,同一 N_{10}^+ 注入试样前后相隔4 a 多的光致发光谱,图中激励光波长为250 nm. 由图5可见,前后两次测量的光致发光谱带的主峰能位完全一致. 其发射强度不仅不随时间推移而衰减,反而还略有增强,与某些化学方法制备的发光材料的稳定性形成了鲜明的对照. 这是一个值得关注的新现象.

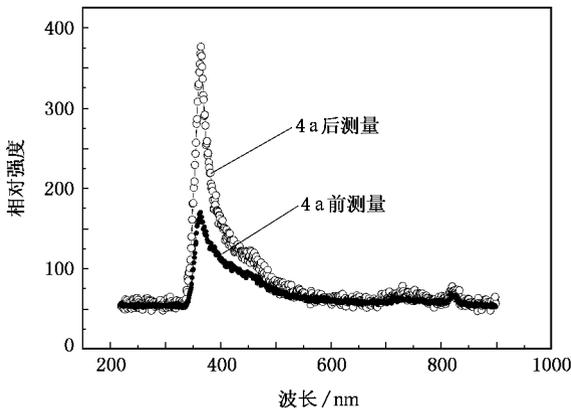


图5 N_{10}^+ 注入试样的光致发光稳定性

3.4. N_{10}^+ 注入试样的 XPS 及其高斯拟合

N_{10}^+ 注入试样 Si 2p 态的 XPS 及其高斯拟合结果分别示于图6和图7. 根据图6所作的高斯拟合表明,试样表面除单质硅存在外,还有明显的 Si—N 键和 Si—O 键形成,其含量分别达29.0%和45.1%,此

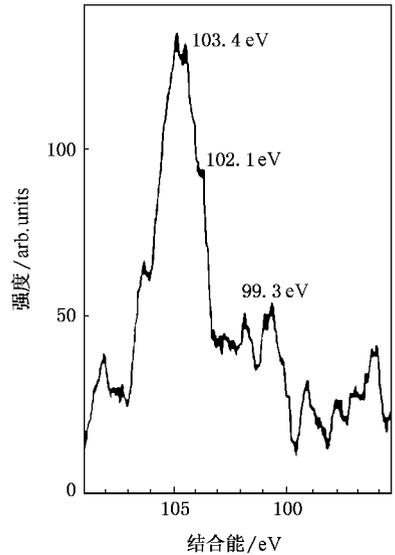


图6 N_{10}^+ 注入试样 Si 2p 态的 XPS

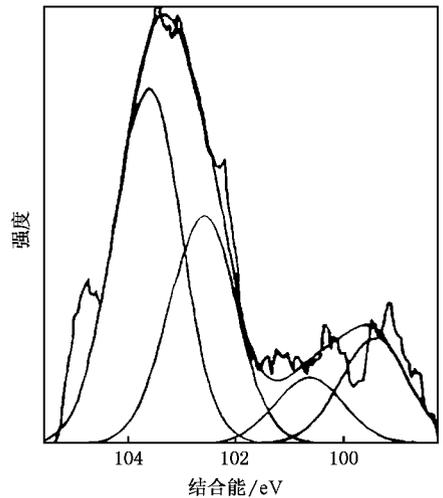


图7 N_{10}^+ 注入试样 Si 2p 态的高斯拟合谱

4. 讨 论

由图1—图3给出的光致发光谱可以看到, N^+ 注入试样及硅基底在 500—800 nm 的可见光区均无任何光发射现象. 我们知道,硅属间接带隙材料,禁带宽度达 1.12 eV,其单晶具有平移周期性,晶体结构呈现各向异性特点,电子在其中的跃迁不仅要具备足够的能量,还必须遵守 k 空间的垂直跃迁定则^[7],因此难以在可见光区观察到它的发光现象.

本实验条件下的 N^+ 注入基本上保持了硅原有晶体结构特点,反映在光学特性上与硅基底完全一致。但氮团簇离子注入,却使硅的光学性质发生了显著变化,不仅在 330—500 nm 之间出现明显的发射带,而且在 360 nm 附近还观察到极强且锐的光发射峰,出现了明显的布居反转,产生了光的放大现象且光的单色性很好。当 250—320 nm 波段的光激励时,其发射强度最大可达基底或 N^+ 注入试样的 5 倍,为 N_2^+ 注入试样的 1.5 倍,可见这种变化十分明显。此外,氮团簇离子注入试样分别在 730 和 830 nm 附近还出现弱的发射带,这是基底和 N^+ 注入试样不曾出现的。由此可知,这种变化显然与 N_{10}^+ 注入试样表层形成纳米晶结构有关。我们曾在文献 [5, 6] 中全面表征了这种纳米晶结构的表面形态和晶粒尺度(晶粒横向尺度分布峰值为 362 nm,峰的半高宽为 100 nm,纵向最大尺度小于 84 nm,晶粒呈“塔丘”状分布)这里不再过多地重复。文献 [5] 指出,76 keV 的 N_{10}^+ 注入硅表面将形成大约 7.5×10^{-15} gcm/s 的冲量,在皮秒量级的时间内淀积大量的能量,必然在注入区形成瞬间局部高温高压环境。硅的移位阈能为 22 eV,此时不仅大量的晶格原子处于剧烈的振动状态,还将被溅射出来,加上载能团簇与物质相互作用常出现的库仑爆炸现象,易导致晶粒破碎和强烈溅射,形成高能团簇注入特有的表面形态。同时,在这样的高温环境下,也容易形成 Si—N 和 Si—O 等化合物质点。

由于纳米晶结构的形成,存在大量原子排列混乱的界面,使单晶的平移周期性遭到破坏,导致在 k 空间常规材料中电子跃迁的选择定则可能已不再适用,使本来不易产生的能级跃迁变得相对容易。同时,随着晶粒的细化,界面体积比增大,在注入区形成大量的单空位、空位团甚至微空洞等缺陷,出现众

多的悬挂键或不饱和键,从而在能隙中形成一些缺陷能级,对光的发射做出贡献。此外,在注入区观察到的 Si—N, Si—O 等新的化合物质点也可能对光的发射产生影响。人们已发现^[8],纳米非晶氮化硅在 386—540 nm 波段间出现了若干发光带。本文在 330—500 nm 光区观察到的宽发射带,与上述这些因素的协同贡献不无关系。

此外,由图 5 可以看到,由载能团簇离子注入导致的光发射保持了极高的稳定性,在长达 4 a 多的时间里,光的发射强度不但未降低,反而还有增强的趋势,这是一个值得关注的新奇现象。至于为何出现这种增强效应以及是否因其特殊的表面结构更易引起氧化等因素有关,这些尚待进一步研究。

5. 结 论

载能团簇离子注入单晶硅表面,可以在不经退火的工艺条件下直接将其转化成纳米晶结构,试样出现了光致发光现象。在 250—320 nm 波段的紫外光激励下,在 330—500 nm 光区出现发射谱带,并在 360 nm 附近产生强度极高、单色性良好的发射峰,预示着有望成为一种紫外激光材料。

团簇离子注入单晶硅导致大面积的发光现象,不仅发射面的均匀性好,而且具有极高的发光稳定性。这种发光材料在常温环境能长期保持发光效率不变的特性,已展现出极为诱人的应用前景。

氮分子离子注入也展现出与团簇离子注入相类似的特性及在 730 nm 处也观察到光致发光现象。这提示我们选择不同的团簇尺度、能量和注入剂量可以将单晶硅转化成不同尺度的纳米晶结构,从而有可能利用团簇注入单晶硅,制备在可见光区也能产生极强而稳定的光致发光新材料。

[1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046

[2] Lehmann V, Gosele U 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 856

[3] Furukawa S, Miyasato T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** 2207

[4] Hayashi S, Nagareda T, Kanzawa Y, Yamamoto K 1993 *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 3840

[5] Wang P L, Liu Z Y, Zheng S X, Liao X D, Yang C W, Tang A Y, Shi M G, Yang B F, Miao J W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 860 (in Chinese) [王培录、刘仲阳、郑思孝、廖小东、杨朝文、唐阿友、

师勉恭、杨百方、缪竞威 2001 物理学报 **50** 860]

[6] Miao J W, Wang P L, Wang H, Yang C W, Miao L, Zhu Z S, Zheng S X, Liu Z Y, Liao X D, Shi M G 2005 *Nucl. Techn.* **28** 333 (in Chinese) [缪竞威、王培录、王虎、杨朝文、缪蕾、朱洲森、郑思孝、刘仲阳、廖小东、师勉恭 2005 核技术 **28** 333]

[7] Brus L 1991 *Nature* **351** 301

[8] Mo C M, Zhang L D, Xie C Y 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 5185

Photoluminescence spectrum of monocrystalline Si implanted by nitrogen cluster ions^{*}

Miao Jing-Wei¹⁾ Wang Pei-Lu¹⁾ Zhu Zhou-Sen²⁾ Yuan Xue-Dong¹⁾ Wang Hu¹⁾ Yang Chao-Wen¹⁾
Shi Mian-Gong¹⁾ Miao Lei¹⁾ Sun Wei-Li²⁾ Zhang Jing¹⁾ Liao Xue-Hua²⁾

1) *Key Laboratory of Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China*

2) *School of Physics and Electronic Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China*

(Received 11 August 2007 ; revised manuscript received 22 November 2007)

Abstract

The structure of surface layer of monocrystalline Si by implanting nitrogen cluster ions N_{10}^+ was transformed directly the nanocrystalline, which led to the change in optical properties of monocrystalline Si. Excited by the ultraviolet light of 250—320 nm, the sample showed a clear luminescence band of 330—500 nm and an extra intensive spectral peak with good monochromaticity around 360 nm. The intensity of the peak were 5 times high as the intensity of the substrate or N^+ implantation samples and 1.5 times high at the N_2^+ implantation samples, respectively. It was also found there were two other stable luminescence bands around 730 nm in the visible region and around 830 nm in the infrared region, respectively. The preliminary study indicated that an excellent photoluminescence material was formed in the implanted layer.

Keywords : photoluminescence, cluster ion implantation, monocrystalline silicon, nanocrystal structure

PACC : 3640, 7855