

离子注入制备量子光电材料的研究*[†]

谢二庆^{1,2)} 王志光¹⁾ 金运范¹⁾

1) (中国科学院近代物理研究所 兰州 730000)

2) (兰州大学物理系 兰州 730000)

摘 要 对由量子限域效应引起的硅纳米晶粒的强烈光致发光现象、离子注入技术制备量子光电材料及其在光电子器件应用领域的优势和前景作了评述和探讨.

关键词 离子注入 硅纳米晶粒 量子点材料

分类号 TN350.3

1 引言

人类社会已进入了一个高度信息化的时代. 与之相适应, 以计算机为代表的信息处理系统的发展日新月异: 性能越来越高, 尺寸越来越小. 但是, 目前大规模集成电路的线度已接近其物理极限 $0.1 \mu\text{m}$, 由此产生的各近邻通道间信号的相互窜扰和分布参数所引起的 RC 延时, 已严重影响了器件的正常工作. 另外, 由于电子在金属导线中的传输速度相对较低而限制了现代高速度、大容量的信息传输和新一代计算机的研制与开发, 因此寻找和研制新型电子器件材料是人们竞相探索的目标. 由于光子在材料中的传输速度至少要比电子的高出一个数量级, 并且可以大容量传输信息, 所以目前发展光电子技术已成为全球广泛关注的研究课题. 光电子技术在计算机中的应用, 将会引起信息技术的革命, 促进社会文明的发展.

实验研究表明, 某些材料在晶粒小到某一尺度 (nm 量级) 时出现发光现象. 利用离子注入技术能够方便地制备出这样的量子点材料, 并且能够通过改变注入离子的能量和剂量有效地控制量子点形成的尺寸及其形成区域的深度. 所以, 研究和开发离子注入技术在光电子材料中的应用具有重要的意义.

2 硅纳米晶粒光致发光现象及其机理

经过几十年的发展, 已具备成熟的硅材料集成电路工艺. 由于硅带隙是非直接带隙, 通常室温下它不发光. 对于砷化镓等化合物材料, 虽然经过很大努力和反复的试验, 人们仍难以将它们制成光电集成器件. 1990 年, H. Tabagi 等人^[1]报道了粒径小于 6 nm 的硅颗粒在室温下的可见光致发光, 英国科学家 Canham^[2]也报道了多孔硅在室温下光激发射可见光现象. 实验结果表明, 孔隙率小于 30% 的多孔硅无可探测的光致发光, 随着孔隙率的增加可逐步观测到光发射. 当硅从结构中腐蚀量较大 (相当于孔隙率从 70% 增至 80%) 时, 由于构成多孔硅框架尺寸的变小, 量子尺寸效应增强, 发光明显增强, 并伴随有发光峰位的蓝移. 图 1 给出了 Canham 等人报道的实验中观测到的多孔硅的室温光致发光谱. 可以看出, 随着腐蚀时间的增加, 发射带强度增强并移向短波方向. 纳米硅颗粒和多孔硅在室温下光激发光现象的发现, 为光电集成器件的成功制备并走向实际应用提供了新的可行的路径. 所以, 这种现象一经发现立即引起了世界科学界的轰动和重视, 经过短短几年的时间, 用各种不同工艺技术制备硅薄膜发光材料的研究已取得

■ 1998 - 01 - 06 收稿.

* 中国科学院重点项目基金 (项目号 KJ952-S1-423) 资助.

很大的进展^[3~5]. 实验研究和理论分析表明, 晶粒尺寸在 6 nm 左右的材料, 具有明显的量子限域效应, 能发出较强的光. 人们把具有纳米尺寸晶粒的发光材料统称为量子点发光材料.

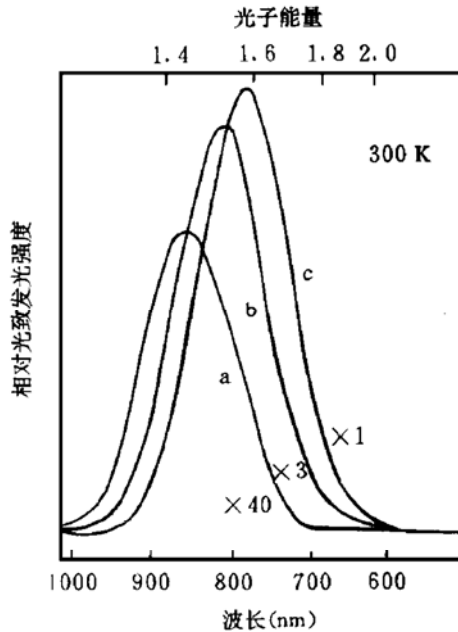


图 1 室温下多孔硅的光致发光光谱
样品为在 40% HF 溶液中分别进行 1 小时 (a)、2 小时 (b) 和 6 小时 (c) 连续化学蚀刻后的硅试样.

Brus^[6]认为, 大块 Si 不发光是因为它的结构存在平移对称性. 由平移对称性产生的选择定则使得大尺寸的硅晶粒不可能发光. 当硅晶粒小到某一尺度 (6 nm) 时, 平移对称性消失, 因而出现发光. 理论计算^[7]表明, 由于量子限域效应, 电子与空穴或激子的直接复合引起的量子发光效率随着量子粒子的尺寸减小而增强, 且发光峰值发生蓝移.

到目前为止, 人们对纳米晶粒的发光机理尚未有统一的认识. 通常认为, 材料的发光是建立在近邻原子间的宽带隙允许直接能级跃迁的基础之上的. 纳米晶粒光发射的可能载体是量子限域、表面态、化学化合物或者是几种的组合, 它们的存在为材料中宽带隙能级的形成创造了条件. 换句话说, 硅纳米晶粒的发光可以归功于量子限域效应、表面态效应和化学化合物效应等, 这些效应都

有待进一步的实验和理论来证明.

3 量子点发光材料的制备

从上面介绍可知, 实现材料的量子点发光的基本条件是在材料的内部制备出纳米尺寸的晶粒. 目前, 可以利用许多工艺技术制备出纳米尺度的晶粒薄膜.

3.1 普通物理、化学或物理化学方法

利用电化学腐蚀可制备纳米尺寸的多孔硅; 利用射频辉光放电等离子体化学气相沉积 (PECVD) 和先进的光刻技术及高温氧化的后处理工艺均可制备纳米发光材料. 但是, 众多研究者采用不同方法制备的纳米复合材料薄膜所观察到的发光现象以及由此所得出的结论不尽相同, 所提出的模型也不完全一样, 有的甚至有许多矛盾之处.

如果对硅、锗直接制备用于量子点发光的纳米尺寸晶粒, 而不经其它处理, 那么将会使较多的原子暴露于表面层, 并且在这些表面层中存留许多表面缺陷态. 这些局域态能级常与量子晶粒的量子态或带间缺陷相接近, 从而起到非辐射型复合中心的作用. 因此, 为了减少非辐射复合中心的影响, 就必须尽量降低表面缺陷态的密度. 通常用 H_2 、 O_2 等气体对这些量子晶粒的表面层作钝化处理, 包括在这些量子晶粒的表面形成化学衍生物, 或把这些量子晶粒埋入另一基质中, 从而降低表面缺陷态. 这些措施虽然有助于提高硅、锗等量子薄膜的性能, 但操作繁复、难度大. 同时, 材料性能的可控性、稳定性与重复性均有待于进一步提高.

3.2 离子注入法

利用离子注入技术能够方便地制备埋入 SiO_2 基质中的 Si、Ge、C、SiC 等量子点薄膜材料, 并且能够通过改变注入离子的能量和剂量有效地控制量子点形成的尺寸及其形成区域的深度. 利用离子注入技术制备的薄膜附着力强、性能稳定, 由此制备的发光器件

很容易应用于集成电路, 从而为光电集成化提供有利的条件. 离子注入技术的一个独特优点是, 在薄膜制备过程中, 各种工艺参数可以相互独立地进行调节, 从而可以精确地控制样品的微观结构. 离子注入技术的另一个优点是, 可以得到非常纯净的研究体系, 从而排除一些杂质因素的影响. 在这一领域的研究中, 无论从实验方面还是从理论方面都取得了一定的进展.

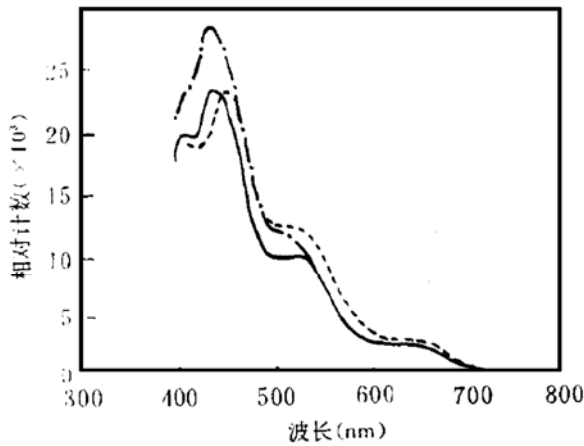


图 2 SiO₂ 薄膜注入 Si⁺ 离子后的光致发光谱
Si⁺ 离子能量 400 keV, 注入剂量 2×10^{17} Si⁺/cm², 在保护气体中 900 °C 退火 3 分钟 (——)、30 分钟(.....)和 180 分钟(- · -).

Komoda 等人^[8]通过将 200~400 keV 的 Si⁺ 离子注入到 Si 和 SiO₂ 薄层中, 再通过 900 °C 退火, 观察到了室温下的蓝色发光, 并对可能的发光机理进行了讨论. 图 2 给出了 Si⁺ 离子注入 SiO₂ 薄层中的光致发光谱. 可以看出, 1 μm 厚的 SiO₂ 薄层经 400 keV 的 Si⁺ 离子注入至 2×10^{17} Si⁺/cm² 并经 900 °C 退火后, 由 He-Cd 激光器输出的波长为 325 nm 的单色光激发的光致发光波长范围为 350 ~ 800 nm, 且在 440 nm 处获得最大光致发光强度. 将 Ge 注入 Si 中, 通过固相外延技术制备 SiGe/Si 异质结或 SiGe 量子点材料, 也有一些报道^[4,9,10].

早在 50 年代就开始了在硅中掺入稀土离子的研究, 但由于受到溶解度低和掺杂工

艺难的限制, 一直未有明显进展. 掺入 Si 中的稀土离子作为局域化的发光中心, 电子-空穴的复合将不必受到 K 守恒原则的制约, 因而会有高的发光效率. 例如, 把 Er³⁺ 或 Pr 稀土离子掺入 Si, 这是实现 Si 基高效率发光的一个吸引人的研究课题. 其关键问题是要从掺杂工艺上突破, 以提高掺杂浓度 ($\sim 10^{19}$ ions/cm³). 高完整度地把离子掺入到 Si 基材料的晶格位置中, 离子注入法无疑是最佳选择. 1993 年美国 Bell 实验室的 J. L. Benton 报导了用 5.25 MeV 能量的 Er 离子注入到硅材料的实验结果, 注入浓度达 10^{18} ions/cm³, 然后进行高温退火以使 Er³⁺ 离子进入 Si 的格点位置而受到激活. 同时还发现, Si 中微量 O 的存在对激活效果有明显的辅助作用. S. Coffa 等人^[11]利用 Er 离子注入硅制成了室温可见光的发光二极管(如图 3 所示), 这预示着离子注入制备的光电子器件即将走向实际应用.

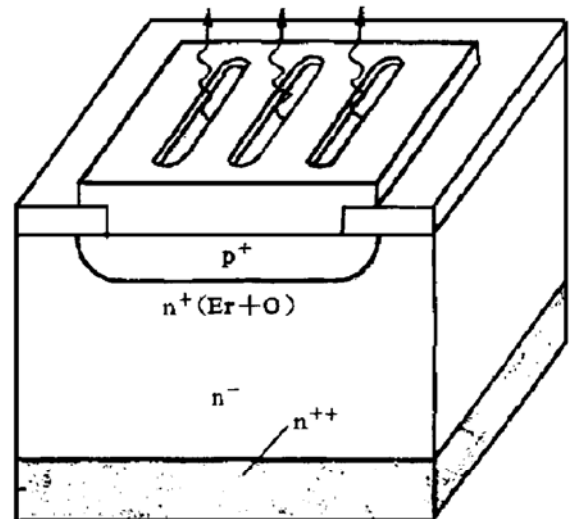


图 3 Er 掺杂 Si 发光二极管示意图

β -SiC 是一种宽禁带隙材料. 由于带隙是间接带隙, 通常 β -SiC 发光效率很低; 但是当它变成纳米晶体时, 由于量子限域效应, 其发光效率将大大提高. 将 C 注入 Si 中, 通过退火, 可以形成纳米晶粒的 β -SiC 材料. 已有报道^[12]表明, 用注入法制备的纳米 SiC 材

料具有很强的蓝色发光. 由于这是在硅基体上制备的高效发光材料, 能够与现有硅平面工艺很好地组合, 这对于走向实用有很大价值. 所以, 将 C^+ 注入 SiO_2 中形成纳米 C 团或 SiC 量子点同样具有很重要的实用意义.

我们选用 P 型 (100) 单晶硅片, 用湿法氧化形成 500 nm 厚的 SiO_2 薄层, 然后选用能量为 120 keV 的 C 离子进行注入, 注入剂量为 6.5×10^{17} ions/cm². 经过 800 °C 下 N_2 保护退火后, 观察到了光致发光. 图 4 给出了 C 离子注入后的 SiO_2 薄层经过 500 °C (I)、700 °C (II)、800 °C (III) 退火后, 测量得到的样品的光致发光谱. 从图中清楚地看到, 在 2.1 eV 处出现了较强的发光峰. 有关详细情况, 随后报道.

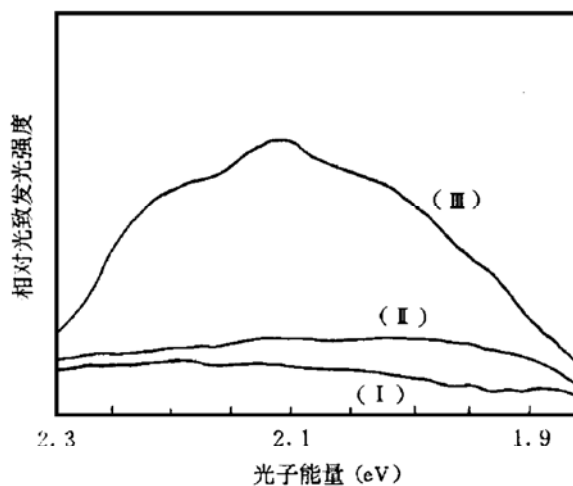


图 4 C^+ 离子注入 SiO_2 中的光致发光谱
注入离子能量 $E = 120$ keV, 剂量 6.5×10^{17} C^+ /cm², 退火温度分别为 500 °C (I)、700 °C (II)、800 °C (III), 退火时间均为 30 分钟.

4 结束语

从上述前人的实验结果和我们近期的研究工作, 可以得出如下结论: 离子注入技术在量子点发光材料的制备中具有重复性好, 可方便地控制量子点形成的区域与埋层的深度; 硅基纳米发光材料能实现与现代先进的硅平面工艺很好的融合, 这为建立全新的全

硅型光电集成工艺技术开辟了新途径.

参 考 文 献

- 1 Tabagi H, Ogawa H, Nakagiri T *et al.* Quantum Size Effects on Photoluminescence in Ultrafine Si Particles. *Appl Phys Lett*, 1990, 56: 2379 ~ 2380
- 2 Canham L T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 1046 ~ 1048
- 3 Nassiopoulos A G, Grigoropoulos S, Eogolides. Visible Luminescence from One- and Two-dimensional Silicon Structures Produced by Conventional Lithographic and Reactive Ion Etching Techniques. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(9): 1114 ~ 1116
- 4 Songsiriritthigul P, Holmen G. Channeling and Steering Effects on 2 MeV He^{2+} Ions in Ge^+ Ion Implanted SiGe-alloy Layers. *Nucl Instr and Meth*, 1996, B115: 355 ~ 358
- 5 Pacaud Y, Skorupa W, Perez-Rodriguez A *et al.* Investigation of the Damage Induced by 200 keV Ge^+ ion implantation in 6H-SiC. *Nucl Instr and Meth*, 1996, B112: 321 ~ 324
- 6 Brus L. Squeezing Light from Silicon. *Nature*, 1991, 353: 301 ~ 302
- 7 Delly B, Steimeier E F. Quantum Confinement in Si Nanocrystals. *Phys Rev*, 1993, B47: 1397 ~ 1400
- 8 Komoda T, Weber J, Priolo F *et al.* Effect of Forming Gas Anneals on the Photoluminescence from Nanocrystalline Silicon Formed by Si^+ Implantation into SiO_2 Matrix. *Nucl Instr and Meth*, 1996, B120: 93 ~ 96
- 9 Barkie R C. A Comparative EPR Study of Ion Implantation Induced Damage in Si, $Si_{1-x}Ge_x$ ($X \neq 0$) and SiC. *Nucl Instr and Meth*, 1996, B120: 139 ~ 146
- 10 Cristiano F, Nejin A, de Mauduit B *et al.* Characterization of Extended Defects in SiGe Alloys Formed by High Dose Ge^+ Implantation Into Si. *Nucl Instr and Meth*, 1996, B120: 156 ~ 160
- 11 Coffa S, Franzo G, Priolo F *et al.* Ion Implantation Doping of Si for Optoelectronic applications. *Nucl Instr and Meth*, 1996, B120: 74 ~ 80
- 12 李宁生, 鲍希茂, 廖良生等. 硅基纳米 SiC 的制备及其微结构分析. *半导体学报*, 1997, 18: 731 ~ 733

(下转第 174 页)

Study of Quantum Optoelectronic Material Prepared by Ion Implantation

Xie Erqing^{1,2)} Wang Zhiguang¹⁾ Jin Yunfan¹⁾

1) (*Institute of Modern Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000*)

2) (*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000*)

Abstract The strong photoluminescence (PL) of Si nanocrystals originated from the quantum-confined effect, the preparation of quantum optoelectronic material by ion implantation as well as the advantages if its application to optoelectronic devices are reviewed and discussed.

Key words ion implantation Si nanocrystals quantum dot film