文章编号：1007－4627(2010)04－0092－05

94 MeV Xe 离子辐照引起的薄膜硅光学带隙变化研究*

杨成绍[1,2]，王志光[1,#]，孙建荣[1]，姚存峰[1,2]，臧 航[1,2]，魏孔芳[1,2]，缑 洁[1]，
马艺准[1,2]，申铁龙[1,2]，盛彦斌[1]，朱亚斌[1,2]，庞立龙[1,2]，
李炳生[1,2]，张洪华[1,2]，付云翀[1,2]

(1 中国科学院近代物理研究所，甘肃 兰州 730000；
2 中国科学院研究生院，北京 100049)

摘 要：室温下，用 94 MeV 的 Xe 离子辐照纳米晶和非晶硅薄膜以及单晶硅样品，辐照量分别为 1.0×10^{11}，1.0×10^{12}和 1.0×10^{13} ions/cm^2。所有样品均在室温下用 UV/VIS/NIR 光谱仪进行检测分析。通过对比研究了纳米晶、非晶、单晶硅样品的光学带隙随 Xe 离子辐照量的变化。结果表明，不同结构的硅材料中 Xe 离子辐照引起的光学带隙变化规律差异显著：随着 Xe 离子辐照量的增加，单晶硅的光学带隙基本不变，非晶硅薄膜的光学带隙由初始的约 1.78 eV 逐渐减小到约1.54 eV，而纳米晶硅薄膜的光学带隙则由初始的约 1.50 eV 快速增大至约 1.81 eV，然后再减小至约 1.67 eV。对硅材料结构影响辐照效应的机理进行了初步探讨。

关 键 词：硅；薄膜；重离子辐照；光学带隙

中图分类号：O657.32；O571.33 **文献标识码**：A

1 引言

硅是最重要且应用最广泛的半导体材料之一，用它构建的半导体器件已被广泛用于现代电子、信息工业各个领域。硅的这种重要性是由其特殊的微观电子结构决定的。硅的性质密切地依赖于杂质、缺陷和温度等多种因素，极微量的杂质或缺陷的存在，都会对半导体硅的物理化学性质甚至半导体器件的质量产生至关重要的影响。

单晶硅中离子辐照损伤效应[1]已经研究了近 50 年，获得了非常系统的研究成果。早期研究主要集中在利用低能离子注入制备器件过程中的缺陷工程。近年来，随着宇航和太阳能光伏事业的快速发展，对硅的高能离子辐照损伤效应和薄膜硅的研究日益引起人们的广泛关注。实验研究表明，高能重离子可在大多数绝缘体[2]、云母[3]、金属玻璃[4]和合金[5]中沿离子路径产生径迹。对于单晶硅，高能离子(从 Ar 到 U，电子能损 S_e值范围 4—28 keV/nm)辐照只能在硅中引起简单缺陷的产生，而不能导致潜径迹和非晶化转变等特殊效应[6—9]，与低辐照量的低能离子辐照甚至是电子、中子辐照产生的简单缺陷基本相似。用能量约 0.8 MeV/amu 的 C_n (n=1—8)团簇离子(S_e=1—8 keV/nm)辐照单晶硅[10]，还发现 S_e<4 keV/nm 时，缺陷产生率随电子能损的增大而减小，当 S_e>4 keV/nm 时，缺陷产生率随电子能损的增大而增加。但是，30 MeV 的 C_{60}团簇离子(S_e=46 keV/nm)可在单晶硅中产生可观测的潜径迹，这种非晶化径迹的形成归因于团簇离子在硅中引起的强电离激发[11,12]。另外，实验表明蒸镀的厚度为 5 nm 的硅薄膜在 207 MeV 的 Au 离子(S_e=17 keV/nm)辐照时可产生由小的结晶颗粒组成的直径 7 nm 的离子径迹，但在 150 MeV 的 In 离子(S_e=12 keV/nm)辐照时却不能产生[13]。上述研究表明，硅中载能离子辐照效应不仅与入射离子有关，而且也与硅样品的状态有关。

* **收稿日期**：2009－03－27；**修改日期**：2009－04－28

* **基金项目**：中国科学院知识创新方向性项目(KJCX2-YW-M11)；国家重点基础研究发展计划(973)项目(2010CB832902)

作者简介：杨成绍(1984-)，男(汉族)，安徽安庆人，硕士研究生，从事材料辐照效应研究；
E-mail：yangchengshao@impcas.ac.cn

\# **通讯联系人**：王志光，E-mail：zhgwang@impcas.ac.cn

到目前为止，关于纳米晶硅薄膜、非晶硅薄膜和单晶硅材料的重离子辐照效应的对比研究工作开展较少，相关内容尚未见报道。本工作利用 94 MeV 的 Xe 离子辐照纳米晶、非晶硅薄膜与单晶硅，重点研究辐照前后硅样品光学带隙随辐照量的变化及样品的晶体结构对光学带隙变化的影响。

2　实验

实验样品为纳米晶硅(nc-Si)和非晶硅(a-Si)薄膜，晶向(100)单晶硅(c-Si，电阻率 0.001 Ω·cm)作为对比样品。nc-Si 和 a-Si 薄膜的制备条件如下：

(1) nc-Si 薄膜

利用等离子增强化学气相沉积法在玻璃上制备。实验条件：样品室工作压强 130 Pa，射频13.56 MHz，功率 60 W，衬底温度 250 °C。实验气体为高纯 SiH_4，H_2 和 Ar 气，其流量分别为 2.0，60，40 sccm[standard-state cubic cemtimeter per minute (质量流量单位)]。制备的 nc-Si 薄膜厚度约 400 nm，膜中硅纳米晶粒尺寸约 20 nm。

(2) a-Si 薄膜

采用常压化学气相沉积法在玻璃上制备。实验条件：样品室本底真空 20 Pa，功率 300 W，衬底温度 450 °C，H_2 流量 20 sccm，制备时的气体流量比为 H_2 ∶ SiH_4 = 1 ∶ 10，制备的 a-Si 薄膜厚度约 200 nm。

利用兰州重离子加速器提供的 94 MeV 的 Xe 离子在室温下辐照实验样品，辐照量 Φ 分别为 1.0×10^{11}，1.0×10^{12} 和 1.0×10^{13} ions/cm^2。

用 UV/VIS/NIR(Lambda900，PE，Germany)光谱仪分析了辐照前后的样品，测试所用波长范围为 200—2000 nm，步长 1 nm。考虑到玻璃带隙较大(>4 eV)、在实验所选用的波长范围内透光好，且 nc-Si 和 a-Si 薄膜样品的厚度比较薄，故采用透射几何进行样品的光谱测量；而对于 c-Si，由于样品比较厚且为单面抛光，不适宜做透射光谱测量，此时采用反射几何进行样品的光谱测量。

利用 SRIM 程序[14]计算可知，94 MeV 的 Xe 离子在 nc-Si 和 a-Si 薄膜中的电子能损约为 11.0 keV/nm，核能损约为 95.4 eV/nm。由于 94 MeV 的 Xe 离子在硅中的穿透深度约 13 μm，远大于 nc-Si 和 a-Si 薄膜的厚度，且电子能损值远大于核能损值，因此，电子能损[15]在辐照效应的产生过程中起重要作用。

3　结果与讨论

带隙与材料内部缺陷、无序和杂质密切相关。考虑到辐照在材料中产生缺陷和损伤甚至引起由晶态到非晶态的转变，但基本的短程有序将被保持。对硅而言，辐照主要引起缺陷的产生和结构损伤，短程有序表现为四面体成键。所以，利用光谱分析可以研究辐照引起的硅结构转化所导致的带隙变化。

图 1 给出了 nc-Si 和 a-Si 薄膜样品的透射光谱以及 c-Si 样品的反射光谱。可以看出，随着辐照量的增加，nc-Si 和 a-Si 薄膜的透射光谱形状有了明显变化，其吸收边的位置有了明显的蓝移和红移，而 c-Si 光谱的形状没有变化。

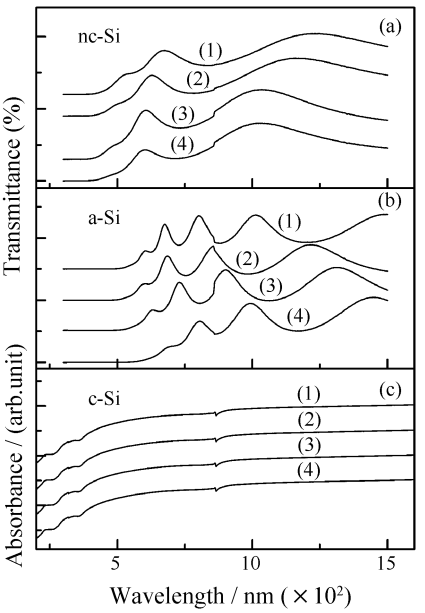

图 1　纳米晶硅薄膜(a)和非晶硅薄膜(b)的透射光谱以及单晶硅(c)的反射光谱随辐照量的变化

(1)未辐照，(2)，(3)和(4)分别对应辐照量 1.0×10^{11}，1.0×10^{12} 和 1.0×10^{13} ions/cm^2。

材料对光子的吸收系数 α 与光子的能量 $h\nu$(h 为普朗克常数，ν 为光子频率)及材料的光学带隙 E_g 有关，三者满足以下关系：

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (1)$$

因此，我们对所有实验样品作了 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 与 $h\nu$ 的关系曲线(如图 2 所示)，并根据吸收边的位置导出了

样品的光学带隙值(见表 1)。

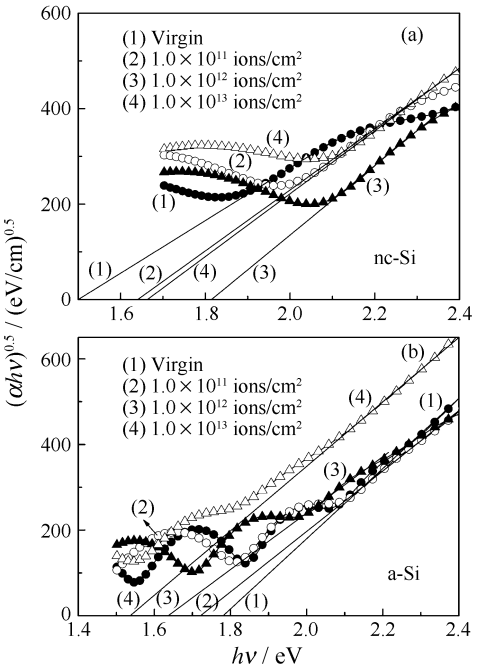

图 2 $(\alpha h\nu)^{0.5}$ 随 $h\nu$ 的变化

表 1 不同 Xe 离子辐照量下纳米晶和非晶硅薄膜以及单晶硅的光学带隙

Φ/(ions/cm²)	E_g/eV		
	c-Si	nc-Si	a-Si
0	1.12	1.50	1.78
1.0×10^{11}	1.12	1.64	1.72
1.0×10^{12}	1.12	1.81	1.64
1.0×10^{13}	1.12	1.67	1.54

为了更清楚地分析 Xe 离子辐照引起的样品光学带隙的变化规律，将表 1 中数据作图(见图 3)，明显可见：随着 Xe 离子辐照量的增加，nc-Si 薄膜样品的光学带隙由未辐照时的约 1.50 eV 快速增大至约 1.81 eV($\Phi=1.0\times10^{12}$ ions/cm²)，然后再减小至约 1.67 eV($\Phi=1.0\times10^{13}$ ions/cm²)；a-Si 薄膜样品的光学带隙在较低辐照量 Xe 离子辐照时由初始的约 1.78 eV 快速减小至约 1.64 eV($\Phi=1.0\times10^{12}$ ions/cm²)，然后逐渐减小到约 1.54 eV；c-Si 的光学带隙不随辐照量的增加而发生明显改变。

已有的实验结果表明，$S_e>4$ keV/nm 时，离子辐照会在硅中产生一定的电子能损效应[10]。对于 94 MeV 的 Xe 离子辐照，其在硅中 S_e 值约为 11 keV/nm，因此在 nc-Si 和 a-Si 薄膜样品中观测到的带隙的变化应是强电子激发起作用的结果。

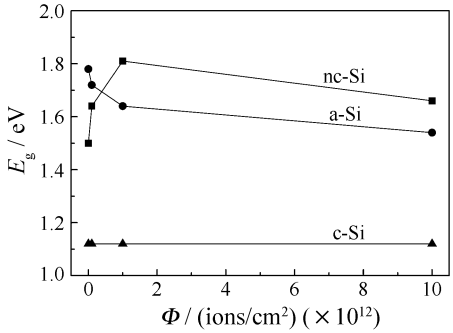

图 3 不同结构硅材料的光学带隙随 Xe 离子辐照量的变化

PL 和扩展 X 射线吸收实验[16]以及理论研究[17]还表明，纳米晶硅的带隙与晶粒尺寸有关，并给出带隙值 1.85 eV(晶粒直径 $D\approx1$ nm)，1.4—1.55 eV($D\approx2.5$—3.2 nm)和 1.32 eV ($D\approx8$ nm)。对于 a-Si 薄膜样品，Xe 离子辐照引起了带隙的减小，预示着辐照可能引起了 a-Si 薄膜样品局域的再结晶。随着辐照量的增加，a-Si 薄膜的带隙逐渐减小，表明样品带隙不仅仅由单个入射离子引起的沿离子路径的局域结构变化所决定，而是由多离子辐照产生的集体效应决定的。随着 Xe 离子辐照量的增加，a-Si 薄膜样品的等效晶粒尺寸逐步变大，变大速率呈指数衰减，符合统计规律。对于 nc-Si 薄膜样品，带隙变化规律表明 Xe 离子辐照首先引起了 nc-Si 晶粒的破碎，使样品出现非晶化过程，然后再遵从 a-Si 薄膜样品中离子辐照效应变化规律。根据表 1 和图 3 给出的带隙值及其随辐照量的变化规律，以及他人实验和理论研究成果[16,17]，可以预期，大辐照量的 94 MeV Xe 离子辐照下硅薄膜材料中晶粒的大小存在一个临界值，即等效晶粒直径约为 3 nm。

对于用单晶硅样品，我们实验测得的光谱没有什么变化，证明 94 MeV 的 Xe 离子辐照不能在其中引起明显的结构转变，与已有的其它离子辐照实验结果[6—9]一致。

需要指出的是，从表面上看，94 MeV 的 Xe 离子辐照实验结果似乎与 150 MeV 的 In 离子($S_e=12$ keV/nm)辐照 5 nm 厚硅薄膜样品的实验结果[13]相矛盾，其实不然，理论模拟研究[18]表明界面存在会明显影响界面处材料的离子辐照效应行为。因为 5 nm 厚硅薄膜样品实验中存在明显的衬

底影响和表面界面效应，这可能导致了硅薄膜内离子辐照效应的弱化。我们的实验样品厚度约 200 nm，表面界面效应和衬底对离子辐照效应的影响很小，比较真实地反映了硅薄膜内的离子辐照效应。进一步分析认为，94 MeV 的 Xe 离子与 150 MeV 的 In 离子辐照实验结果之间的差异，表明非晶硅中沿入射离子路径引起纳米局域晶化所需要的电子能损阈值约为 11 keV/nm。这需要进一步的实验验证。

4　结论

实验研究了 94 MeV 的 Xe 离子辐照引起的硅薄膜材料的光学带隙变化规律。实验结果表明：

(1)随着 Xe 离子辐照量的增加，a-Si 薄膜样品的光学带隙由约 1.78 eV 逐渐减小到约 1.54 eV；nc-Si 薄膜样品的光学带隙由未辐照时的约 1.50 eV 快速增大至约 1.81 eV，然后再减小至约 1.67 eV；c-Si 的光学带隙没有发生明显改变。

(2)对于 nc-Si 薄膜样品，带隙变化规律表明 Xe 离子辐照可能先引起 nc-Si 晶粒的破碎，使样品出现非晶化过程，然后再遵从 a-Si 薄膜样品中离子辐照效应变化规律。

(3)大辐照量的 94 MeV Xe 离子辐照下硅薄膜材料中晶粒的大小可能存在一个临界值。非晶硅中沿入射离子路径引起纳米局域晶化所需要的电子能损阈值约为 11 keV/nm。

(4)辐照引起的硅薄膜材料的光学带隙变化，不仅仅来自于由单个入射离子引起的沿离子路径的局域结构变化，而且取决于多离子辐照产生的集体效应。

致谢　感谢兰州重离子加速器国家实验室提供 Xe 离子束流，感谢兰州大学贺德衍教授在样品制备方面提供的帮助。

参考文献(References)：

[1] Liu Changlong, Zhu Zhiyong, Hou Ming-dong, *et al*. Nuclear Physics Review, 2000, **17**(3): 140(in Chinese).
(刘昌龙，朱志勇，侯明东等. 原子核物理评论，2000，**17**(3)：141.)

[2] Toulemonde M, Fuchs G, Nguyen N, *et al*. Phys Rev, 1987, **B35**: 6560.

[3] Thibaudau F, Cousty J, Balanzat E. Phys Rev Lett, 1991, **67**: 1582.

[4] Hou M D, Klaumünzer S, Schumarcher G. Phys Rev, 1990, **B41**: 1144.

[5] Barbu A, Dunlop A, Duparc A H, *et al*. Nucl Instr and Meth, 1998, **B145**: 354.

[6] Toulemonde M, Dural J, Nouet G, *et al*. Phys Status Solidi, 1989, **A114**(2): 467.

[7] Levallois M, Bogdanski P, Toulemonde M, *et al*. Nucl Instr and Meth, 1992, **B63**: 14.

[8] Mangiagalli P, Levalois M, Marie P, *et al*. Eur Phys J: Appl Phys, 1999, **6**: 121.

[9] Diao X G, Yoshida Y, Hayakawa K, *et al*. J Phys: Condens Matter, 2002, **14**(3): L57.

[10] Döbeli M, Ames F, Ender R M, *et al*. Nucl Instr and Meth, 1996, **B106**: 43.

[11] Canut B, Bonarda N, Ramos S M M, *et al*. Nucl Instr and Meth, 1998, **B146**: 296.

[12] Dunlop A, Jaskierowicz G, Della-Negra S. Nucl Instr and Meth, 1998, **B146**: 302.

[13] Furuno S, Ostu H, Hojou K, *et al* Nucl Instr and Meth, 1996, **B107**: 223.

[14] Ziegler J F. SRIM2006. Available from: http://www.srim.org/.

[15] Jin Yunfan, Wang Zhiguang. Nuclear Physics Review, 1998, **15**(2): 88(in Chinese).
(金运范，王志光. 原子核物理评论，1998，**15(2)**：88.)

[16] van Buuren T, Dinh L N, Chase L L, *et al*. Phys Rev Lett, 1998, **80**(17): 3803.

[17] Schuppler S, Friedman S L, Marcus M A, *et al*. Phys Rev, 1995, **B52**: 4910.

[18] Wang Z G, Dufour C, Euphrasie S, *et al*. Nucl Instr and Meth, 2003, **B209**: 194.

Modification of Optical Bandgap of Thin Silicon Films Induced by 94 MeV Xe Ion Irradiation*

YANG Cheng-shao[1,2], WANG Zhi-guang[1,#], SUN Jian-rong[1], YAO Cun-feng[1,2], ZANG Hang[1,2], WEI Kong-fang[1,2], GOU Jie[1,2], MA Yi-zhun[1,2], SHEN Tie-long[1,2], SHENG Yan-bin[1], ZHU Ya-bing[1,2], PANG Li-long[1,2], LI Bing-sheng[1,2], ZHANG Hong-hua[1,2], FU Yun-chong[1,2]

(1 *Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou* 730000, *China*;
2 *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract: Mono-crystalline silicon(c-Si), thin films of amorphous silicon(a-Si) and nano-crystalline silicon(nc-Si) were irradiated at room temperature(RT) by using 94 MeV Xe-ions at 1.0×10^{11}, 1.0×10^{12} or 1.0×10^{13} Xe-ions/cm^2, respectively. All samples were analyzed at RT by an UV/VIS/NIR spectrometer (Lambda 900, PE, Germany), and then the uariation of the optical bandgap with the irradiation fluence was investigated systematically. The results show that the optical bandgap of the silicon samples irradiates by Xe-ion changed dramatically with different crystalline structures. For the a-Si thin films, the optical bandgap values decreased gradually from ~1.78 to ~1.54 eV with increasing Xe-ion irradiation fluence. For the nc-Si thin films, the optical bandgap values increased sharply from ~1.50 (origin) to ~1.81 eV ($\Phi=1.0\times10^{12}$ ions/cm^2), and then decreased to ~1.67 eV($\Phi=1.0\times10^{13}$ ions/cm^2). However, there is no observable change of the optical bandgap of the c-Si after Xe-ion irradiations. Possible mechanism on the modification of the silicon thin films was briefly discussed.

Key words: silicon; thin film; heavy ion irradiation; optical bandgap

* **Received date**: 23 Mar. 2009; **Revised date**: 28 Apr. 2009

* **Foundation item**: Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences(KJCX2-YM-M11); Major State Basic Research Development Program of China(973 Program)(2010CB832902)

Corresponding author: Wang Zhi-guang, E-mail: Zhgwang@impcas.ac.cn