

注 C^+ 硅多孔结构的蓝光发射*

廖良生 鲍希茂 闵乃本

(南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

摘要 对单晶硅进行 C^+ 注入, 注入能量为 50keV, 注入剂量为 $1 \times 10^{15} \sim 10^{17}/\text{cm}^2$. 在 N_2 中经 950℃ 退火 1 小时后, 注入层形成尺寸为 $1 \sim 3\mu\text{m}$ 的 $\beta\text{-SiC}$ 沉淀. 进而采用电化学腐蚀方法将样品制成多孔结构. 在紫外光激发下, 样品可以发射强度较大的蓝光, 光强是通常多孔硅的数倍以上, 谱峰处于 480nm 和 505nm 附近. 这一方法简便有效地实现了硅基材料的蓝光发射.

PACC: 7855, 8140T, 8130M

多孔硅在室温下的光致发光(PL)特性的发现^[1]为硅基光电子材料的发展开辟了新的途径. 目前, 人们对多孔硅进行了多方面的研究. 其中, 扩大多孔硅的发光范围和提高发光强度是研究的一个重要方面. 现在可以较容易地制作出发射红、橙、黄和绿光的多孔硅, 但制作发射蓝光的多孔硅比较困难. 虽然已有多孔硅发蓝绿光的报道^[2,3], 可是其重复率低^[2], 不易制作. 此外, 蓝光的发光强度低, 且不稳定.

SiC 是一种有前途的发光材料, 在低温下被紫外光照射可以发蓝光^[4], 并已制成发光二极管^[5]. 为了提高 SiC 发光效率, 近来有人利用制作多孔硅的方法在 6H-SiC 晶体上制成了发光强度比其单晶大数百倍的多孔 6H-SiC^[6]. 曾有人在 Si 基上形成多孔 $\beta\text{-SiC}$, 但没有得到光致发光的结果^[7].

Si 基材料上的蓝光发射具有重要意义. 为了制作发蓝光的 Si 基材料, 我们综合考虑多孔硅和 SiC 的发光特性, 利用离子注入技术在多孔硅研究中的灵活性^[8,9], 对单晶硅片注入高剂量 C^+ , 经高温退火形成 SiC 沉积层. 再采用电化学腐蚀方法制成多孔结构, 从而可以获得蓝光发射, 其发光强度比普通多孔硅更强.

取 B 掺杂的 P 型单晶 Si 片作为衬底材料, 其晶向为 (100)、电阻率为 $1 \sim 3\Omega \cdot \text{cm}$. 采用 50keV 的注入能量对样品注入 C^+ , 注入剂量分别为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 和 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. 注入样品在 950℃ 和 N_2 保护下退火 1 小时以形成 SiC 沉淀. 自然冷却后, 在 $\text{HF}(48\%) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(99.9\%) = 2 : 1$ 的腐蚀液中进行电化学腐蚀. 阳极电流密度为 $20\text{mA}/\text{cm}^2$, 腐蚀时间分别为 10min 和 40min.

采用 X-650 型扫描电镜对样品进行了表面形貌观察, 采用 Niclet 170SX 型红外吸收光

* 国家自然科学基金资助项目

廖良生 男, 1956 年生, 博士生, 从事专业: 凝聚态物理

鲍希茂 男, 1934 年生, 教授, 从事专业: 半导体

1994 年 9 月 20 日收到初稿, 1994 年 11 月 7 日收到修改稿

谱仪测量了样品的傅里叶变换红外吸收(FTIR)光谱. 样品的 PL 谱是采用 F-3010 型荧光光谱仪在室温下和空气中进行测量的.

注 C⁺ 样品经高温退火后, 将其中注入剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 样品和未注 C⁺ 的单晶样品置入 HF : HNO₃ = 4 : 1 溶液中腐蚀 15s. 该腐蚀液仅对单晶 Si 有腐蚀作用^[10], 从而可使 SiC 沉淀显现出来. 用扫描电镜观察了被腐蚀样品的表面形貌. 图 1(a) 是注 C⁺ 样品的 SiC 沉淀层放大 2000 倍的表面形貌(见图版 I). 表面露出密布的颗粒, 颗粒没有取向性. 这与文献[10]给出的 β -SiC 形貌相似. 图 1(b) 是未注 C⁺ 的对比样品放大 2000 倍的表面形貌(见图版 I). 表面没有密布的颗粒出现. 两图相比可以看出, 退火后注入样品中 C⁺ 与 Si 反应已经形成了颗粒尺寸约为 1—3 μm 的 SiC 沉积层. 此外, 对 SiC 层的纵向分布进行了简单的观察. 对注入样品磨角染色, 用干涉条纹测得 C⁺ 注入的平均射程为 150nm 左右, 退火后形成的 SiC 沉积层厚度约为 100nm.

为了进一步证实 SiC 层的存在, 对 C⁺ 注入剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 的退火样品进行了 FTIR 光谱测量. 测量结果如图 2 所示(见图版 I). 该样品在 400—2000 cm^{-1} 范围内仅在 800 cm^{-1} 附近出现一个明显的吸收峰. 这正是 β -SiC 的 TO 声子吸收峰^[11,12]. 该峰的半峰宽度约为 36 cm^{-1} . 由此说明, 高剂量 C⁺ 注入的单晶 Si 经 950℃ 退火所形成的沉积层是 β -SiC 层.

将形成 β -SiC 层的单晶 Si 用电化学腐蚀法制作多孔结构并测其 PL 谱. 图 3 是样品在激发光波长为 220nm 条件下的 PL 谱(见图版 I). 谱线 a、b、c 和 d 分别对应于 C⁺ 注入剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 和未注 C⁺ 多孔硅样品的 PL 谱, 谱线 e 是 C⁺ 注入剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 的退火单晶样品经表面腐蚀显露出 β -SiC 层的 PL 谱. 测量时用 150W Xe 灯作为光源, 从单色仪 5nm 狭缝中射出的 220nm 激发光, 能使样品有很强的发光, 肉眼可见. 与谱线 d 相比, 谱线 a、b 和 c 不仅强度有较大的提高(它们的峰值强度分别是谱线 d 的 8.4 倍、6.1 倍和 2.6 倍), 而且谱峰发生了蓝移, 最高峰位处于蓝光范围. 每条谱线均有三个可分辨的谱峰, 波长位置大约在 560nm、505nm 和 480nm 附近. 560nm 峰位与多孔硅对比样品(谱线 d)的峰位完全一致, 而 505nm 和 480nm 峰位则是 C⁺ 注入样品所特有的. 随着 C⁺ 注入剂量增大, PL 谱中短波成分增大. 由此可见, 注 C⁺ 退火后制成的多孔样品存在两种发光成分, 一种是多孔硅的发光成分, 一种是多孔 SiC 层的发光成分.

在紫外光条件下, 激发光对多孔硅的穿透深度约为 0.5 μm ^[9], 用磨角染色和干涉条纹法测得注入样品的多孔层厚度大于 10 μm . 所以激发光既透过了多孔 SiC 沉积层, 还深入到了沉积层以下的多孔硅层. 因而, 注入样品的 PL 谱同时反映了多孔硅层和多孔 SiC 层的光致发光特性. 关于注入层的发光, 据以往的研究表明, 注入产生的缺陷以及形成的非晶层只能降低多孔硅的发光强度且使 PL 谱峰红移^[13]. 注 C⁺ 样品退火后, 注入缺陷和非晶层基本消除. 所形成的多孔结构, 发光强度增加且谱峰蓝移, 这显然不是缺陷和非晶层引起的, 而是多孔 SiC 产生的强蓝光发射.

图 3 谱线 e 是 SiC 层未进行多孔化的 PL 谱, 强度很弱, 谱峰位置在 650nm(1.91eV), 正好是 β -SiC 微晶聚合体的禁带宽度^[14]. 当 SiC 形成多孔结构后, 谱线 e 变成了谱线 a. 与谱线 e 相比, 谱线 a 强度增大, 谱峰蓝移. 这种变化趋势与多孔硅的量子尺寸限制效应相似. 因此, SiC 层形成多孔结构后, 谱峰蓝移也可能与量子尺寸限制效应有关. 有待进一步研究.

综上所述, 采用离子注入方法向单晶 Si 注入剂量为 1×10^{15} — $10^{17}/\text{cm}^2$ 的 C⁺, 在 N₂ 中

经 950℃退火 1 小时后,注入层中的 C^+ 与 Si 反应形成了密集的 β -SiC 沉积层,其中的颗粒尺寸约为 1—3 μm . 含有 β -SiC 层的 Si 样品采用电化学腐蚀方法制成多孔结构后,存在两种发光成分,一种是多孔硅的发光成分,一种是多孔 SiC 的发光成分. 在紫外光激发下可观察到很强的光致发光,其峰值波长在蓝光范围. 这为制作发光强度较大的 Si 基蓝光发射材料提供了一个简易有效的新方法.

致谢 该工作得到中国科学院上海冶金研究所离子束国家重点实验室的支持. 感谢林梓鑫先生在离子注入方面给予的帮助,感谢李联珠老师在退火方面给予的帮助,感谢曾庆城教授在光谱测试等方面给予的指导和帮助.

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] X. Wang, G. Shi, F. L. Zhang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:2363.
- [3] M. K. Lee and K. R. Peng, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**:3159.
- [4] M. Ikeda, H. Matsunami and T. Tanaka, Phys. Rev., 1980, **B22**:2842.
- [5] S. Nishino, A. Ibaraki, H. Matsunami and T. Tahaka, Jpn. J. Appl. Phys. 1980, **19**:L353.
- [6] T. Matsumoto, J. Takahashi, T. Tamaki, T. Futagi and H. Mimura, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**:226.
- [7] A. Takazawa, T. Tamura and M. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., 1993, **32**:3148.
- [8] Xi-Mao Bao and Hai-Qiang Yang, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:2246.
- [9] C. Peng, P. M. Fauchet, J. M. Rehm *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**:1259.
- [10] J. A. Powell, L. G. Matus and M. A. Kuczmarski, J. Electrochem. Soc., 1987, **134**:1558.
- [11] X. Jiang and C.-P. Klages, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**:1629.
- [12] B. Yang, Y. Zhou, W. Cai *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**:1445.
- [13] 鲍希茂、杨海强等, 自然科学进展, 待发表.
- [14] R. G. Pohl, in Silicon Carbide, edited by J. R. O' Corner and J. Smilitens (Pergamon, London, 1960), P312.

Blue Emission from Porous Structures of C^+ -Implanted Silicon

Liao Liangsheng Bao Ximao and Min Naiben

(Department of Physics and National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093)

Received 20 September 1994, revised manuscript received 7 November 1994

Abstract Carbon ions were implanted into single crystal silicon wafers at an energy of 50 keV and with doses ranging from 1×10^{15} to $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$. The precipitation of β -SiC was occurred beneath the surface of the samples thermally annealed in N_2 at temperature of 950℃ for 1 hour. Porous structure of sample was prepared by conventional anodized oxidation. Under ultraviolet excitation, the samples have intensive blue emission peaked at 480nm and 505nm, and the intensity is several times stronger than that of the common porous silicon. This is an effective method to produce Si-based blue emission materials.

PACC: 7855 8140T 8130M

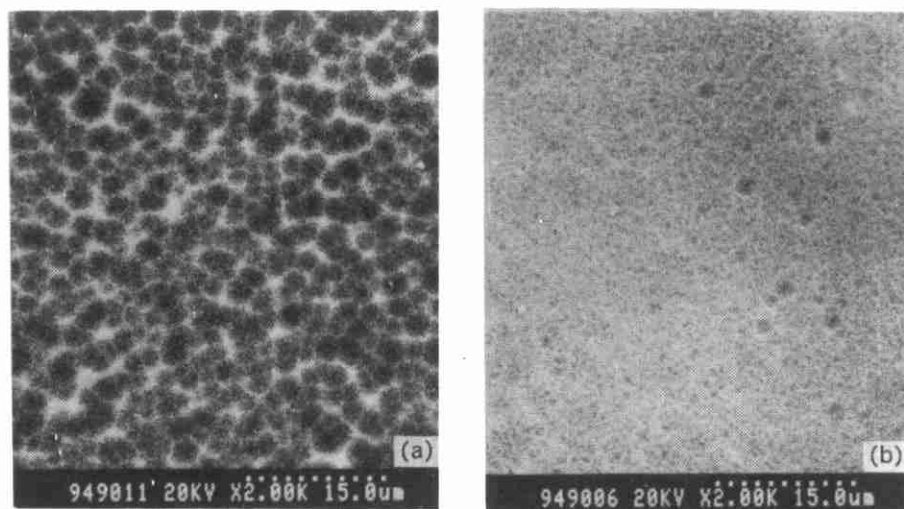


图 1 样品经 HF : HNO₃ = 4 : 1 溶液腐蚀 15s 后的表面 SEM 形貌
(a) 注 C⁺ 样品 (剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$)； (b) 未注 C⁺ 的单晶 Si 对比样品

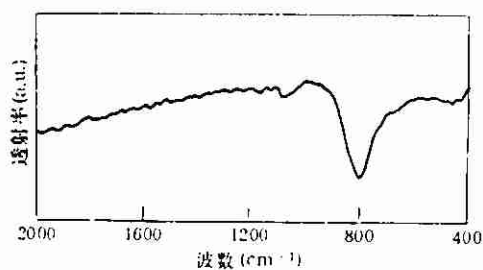


图 2 注 C⁺ 剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 的样品在 950°C、N₂ 气氛中退火 1 小时的 FTIR 谱

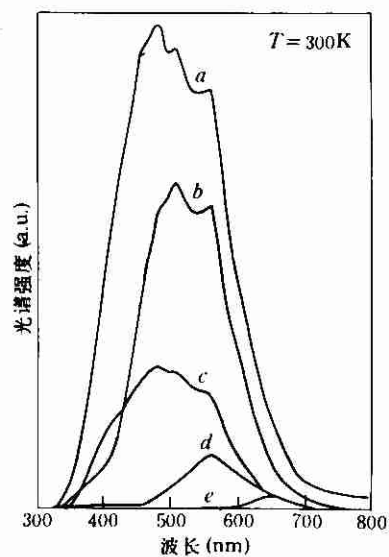


图 3 样品的 PL 谱. 谱线 a、b、c 和 d 的注 C⁺ 剂量分别为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 和 0；阳极腐蚀时间分别为 40min、40min、10min 和 10min；谱线 e 的注 C⁺ 剂量为 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ ，经 HF : HNO₃ = 4 : 1 溶液腐蚀 15s