

文章编号: 1000-7032(2005)05-0636-05

# 用 MEVVA 低能离子注入制备表层 SiC/Si 异质结构及其室温的光致发光特性

王 莉, 赵艳娥, 赵福利, 陈弟虎\*

(中山大学 光电材料与技术国家重点实验室; 物理系, 广东 广州 510275)

**摘要:** 利用金属蒸汽真空弧离子源 (MEVVA) 进行离子束合成, 制备了过剂量  $C^+$  离子注入到单晶硅衬底的样品。然后利用热退火, 在表层制备了连续  $-SiC$  层, 形成表层 SiC/Si 的异质结构。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对其成键特征和微结构进行了分析, 通过光电子能谱分析 (XPS) 和原子力显微镜 (AFM) 分析了样品的成分分布及其表面形貌。最后对其室温下的光致发光特性随热退火的时间和温度的变化进行了研究。结果表明: 光致发光谱 (PL) 表现出 430, 560 nm 两个发光峰, 分别对应于纳米碳化硅和块状立方碳化硅发光的特征峰。我们认为小颗粒的晶化碳化硅的尺寸及其相对比例对 PL 发光峰位和强度有较大的影响, 用纳米晶量子效应 (NSQC) 理论和表面态理论对发光现象及其变化规律进行了初步的解释。

关 键 词: 纳米 SiC; 离子注入; 光致发光

中图分类号: O473; O482.31

PACC: 6170T; 7855

文献标识码: A

## 1 引 言

碳化硅作为一种宽带隙 ( $E_g = 2.3 \sim 3.2$  eV) 半导体材料, 由于它具有高热导率, 高介电常数, 稳定的物理和化学性质, 适合于制备高频、高温和大功率电子和光电子器件<sup>[1-4]</sup>。与 Si、Ge 等其他半导体材料类似, 由于间接带隙的特征, 导致其发光特性较差。由于量子尺寸效应, 多孔碳化硅或纳米颗粒碳化硅及其复合材料能够有效提高其发光效率, 实验研究已表明: 室温多孔碳化硅薄膜表现出较强的蓝绿光光致发光特性<sup>[5]</sup>。然而, 由于 SiC 和 Si 有较大的晶格失配 (20%) 和热膨胀系数失配 (8%), 硅基 SiC 的外延生长一直是研究的难点, 并受到材料科学和半导体技术研究的高度重视。由于离子注入技术与硅器件工艺有较好的相容性, 因此, 离子束合成材料或表面改性被认为是一种有效的实用方法。金属蒸汽真空弧离子源 (MEVVA), 为离子束材料改性提供了强束流离子束, 广泛地应用于对材料表面的改性, 如增强金属的抗腐蚀性、提高金属的耐磨性、抗疲劳性和表面硬度等<sup>[6]</sup>, 然而在发光方面的应用和研究

较少<sup>[7]</sup>。本文采用金属蒸汽真空弧离子源 (MEVVA) 技术, 将过剂量的  $C^+$  离子注入到单晶硅衬底上, 通过热退火处理, 在适当的注入能量和剂量下, 在表层制备了连续  $-SiC$  层, 形成表层 SiC/Si 的异质结构。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对其成键特征和微结构进行了分析, 通过光电子能谱分析 (XPS) 和原子力显微镜 (AFM) 分析了样品的成分分布和表面形貌, 最后对其室温下的光致发光特性随热退火的时间和温度的变化进行了研究。

## 2 实 验

选取单面抛光的清洁 n 型 Si(100) 片作为衬底材料, 电阻率为  $0.1 \sim 0.2 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , 厚度为  $(500 \pm 20) \mu\text{m}$ , 纯度为 0.9999 的石墨棒作为阴极材料, 利用 MEVVA A-H MEVVA 50 型 MEVVA 离子源注入剂量为  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$  的  $C^+$  离子, 其注入能量为 35 keV。注入完成后, 在氮气氛围保护下, 分别将样品进行不同退火温度 ( $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ , 2 h) 和不同退火时间 (900  $^\circ\text{C}$ , 1, 2, 4, 6, 8 h) 的热退火处理。利用德国 Bruker 公司的型号为 EQU NOX55

收稿日期: 2004-08-22; 修订日期: 2005-04-21

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (001911)

作者简介: 王莉 (1982 -), 男, 湖北人, 在读硕士研究生, 主要从事纳米电子信息功能薄膜材料制备和表征的研究。

\*: 通讯联系人; E-mail: stscdh@zsu.edu.cn, Tel: (020) 84113398, Fax: (020) 84113398

傅里叶变换红外光 (FTIR) 谱仪对其成键特征和微结构进行了 FTIR 分析。利用 ESCA<sup>+</sup> 型光电子能谱分析仪 (XPS) 和 CSEM4000 型原子力显微镜 (AFM) 分析了样品的成分分布及其表面形貌。最后, 利用 SI-2 型主被动锁模 Nd:YAG 激光器, 在 355 nm 下激发, 研究了不同退火温度和时间的样品的室温光致发光特性及其随热退火的时间和温度的变化进行了研究。

### 3 结果与讨论

为了研究 C<sup>+</sup> 离子注入后以及退火后的 Si<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 成键状态, 对不同退火条件所制备的样品进行了傅里叶变换红外光谱分析, 测量时利用一块未注入的同样 Si 片提供背景信号, 以消除测量过程中衬底的影响。图 1 是样品的 FTIR 谱图, 其中图 1 (a) 是退火温度为 900 °C 下, 不同退火时间的样品的 FTIR 谱图; 图 1 (b) 是在不同退火温度下, 退火 2 h 样品的 FTIR 谱图。从图 1 中可以看到, 在 500 ~ 1 000 cm<sup>-1</sup> 的特征峰表明样品中的 C 和 Si 已经化学成键, 对于 1 080 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰对应于退火过程中不可避免有少许氧化所形成的 Si—O 键, 我们将不予讨论。对于未退火的注入样品, 在

700 cm<sup>-1</sup> 处有一个不对称的吸收峰, 对应于非晶 Si-C 振动吸收。随着热退火时间和温度的增加, 吸收峰的强度也逐渐增大, 说明 Si-C 成键数目逐渐增加, 而且经过热退火过后, 吸收峰逐渐向 800 cm<sup>-1</sup> 左右移动, 其对应于晶化 Si-C 振动峰, 也表明退火形成了较多的小颗粒 nano-SiC。对于图 1 的 FTIR 谱图, 提出一种新的解谱方法, 每个红外谱图可用三个类高斯峰进行拟合, 三个类高斯峰分别对应于非晶相 a (700 cm<sup>-1</sup>), 晶化相 (800 cm<sup>-1</sup>) Si-C 的吸收峰, 晶化相又分为大颗粒晶化相 b<sub>1</sub> (较小半峰全宽) 和小颗粒晶化相 b<sub>2</sub> (较大半峰全宽) SiC, 详细的描述可以参考文献 [8]。利用这种解谱方法, 就可以得到每条红外谱图所包含的晶化情况以及晶粒大小的信息。利用其类高斯峰的面积作为一个对应参数, 通过计算就可以得到晶化的小颗粒数量及其比例, 即对应的纳米 SiC (b<sub>2</sub>) 的在所有成键的 Si-C (a + b<sub>1</sub> + b<sub>2</sub>) 中所占的比重, 如图 2 所示。

从图 2 可以得到, 随着退火温度的逐渐升高, 样品中的纳米 SiC 的比例也是逐步增加的, 而随着退火时间的增加, 样品中的纳米 SiC 的比例在 2 h 时达到最大值。但是如果对于足够高的退火温度

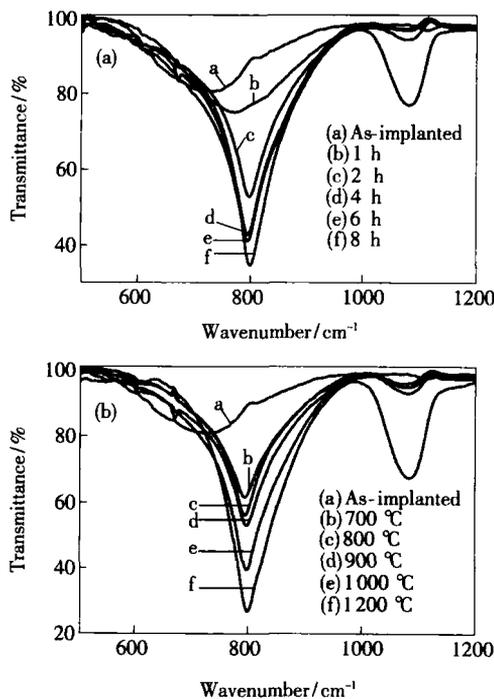


图 1 不同退火时间和温度的样品的 FTIR 谱图

Fig 1 FTIR spectra of the samples (a) as-implanted and after annealing at 900 °C for various time intervals as indicated; (b) as-implanted and after annealing for 2 h at various temperatures as indicated

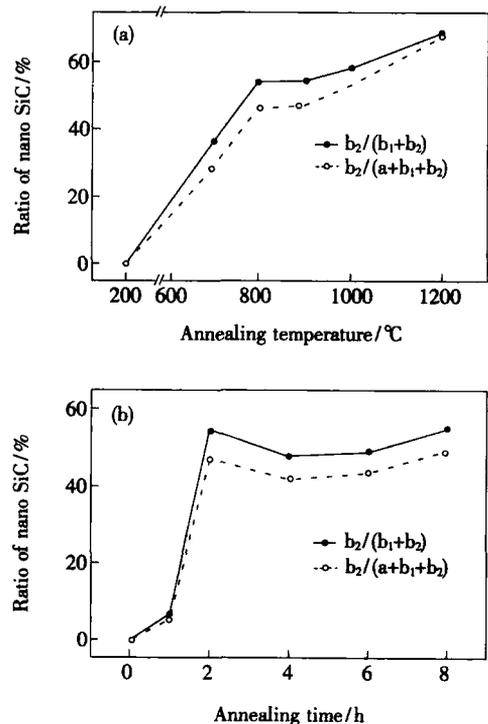


图 2 不同退火温度和时间的样品的纳米 SiC (b<sub>2</sub>) 所占比例

Fig 2 The ratio of the nano SiC (b<sub>2</sub>) sample with various annealing temperature and time

和足够长的时间,样品最终形成的会是类似体材料 SiC.我们将结合其发光光谱给予进一步的说明。

图 3 是样品在 1 200 退火 10 h 和未退火的样品的 C 原子浓度随深度分布的 XPS 谱图。从图中可以得知,随着退火温度和时间的增加,注入 C 将发生再分布,即由注入样品的类高斯分布趋向于退火样品的类矩形分布,从而形成化学计量比的表层 SiC 薄膜。

图 4 是样品在 1 200 不同退火时间的 AFM 图,从图中可以看到,在图 4(c) 中 2 h 退火样品的表面最粗糙,形成柱状,从表面态理论<sup>[7]</sup>可以得到该状态下发光效率可能较高。

在对制备的样品的性质分析之后,利用 SI-2 型

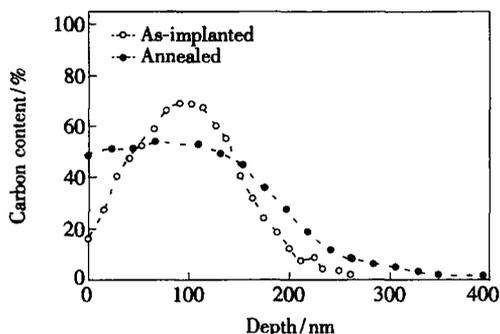


图 3 1 200 退火 10 h 和未退火的 35 keV 注入样品的 C 原子浓度随深度分布的 XPS 谱图

Fig 3 The composition depth profiles of the C atoms determined by XPS analysis for the sample before and after annealing at 1 200 for 10 h

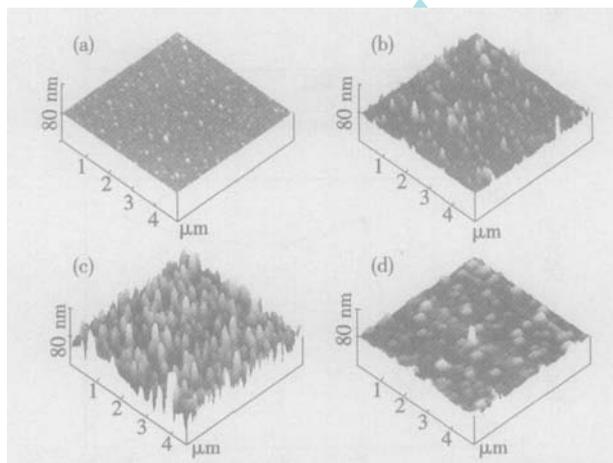


图 4 35 keV 注入样品在 1 200 下不同退火时间的 AFM 图

Fig 4 AFM images of the samples with implantation doses of  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  and annealed at 1 200 for various time intervals as indicated, implanted energy is 35 keV, im-

planted of (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h and (d) 4 h 主被动锁模 Nd YAG 激光器作激发源,在 355 nm 激发下,研究了不同退火温度和时间的样品的室温光致发光特性,实验结果如图 5 以及图 6 所示。

从图中可以表明:光致发光谱 (PL) 都表现出 430 nm (2.9 eV) 和 560 nm (2.2 eV) 两个发光峰,分别对应于纳米碳化硅和体状立方碳化硅的特征发光峰<sup>[10,11]</sup>。随着退火温度的升高,样品的发光强度逐渐增强并趋于稳定,而随着退火时间的增加,样品的发光强度先增弱,达到一个最大值后又逐渐减弱。结合图 2 的分析,不同退火温度和时间样品中的纳米 SiC 所占比例的变化趋势,利用纳米晶粒量子效应 (NSQC) 理论<sup>[12,13]</sup>,该理论是指电子和空穴被束缚在纳米量级的区域时,有效禁带宽度将增加,结合以上观点我们认为,样品中的小颗粒的晶化碳化硅的尺寸及其相对比例对于 PL 光谱发光强度有较大的影响。随着退火温度和时间的增加,纳米 SiC 颗粒数也会增加,但是不可避免也会出现小颗粒生长为较大

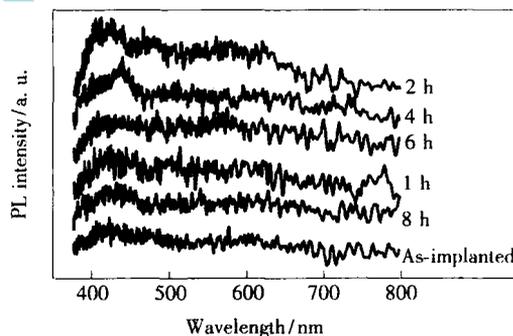


图 5 不同退火时间下,退火温度为 900 时样品的室温 PL 谱

Fig 5 RT PL properties of the sample annealed at 900 for various time interval

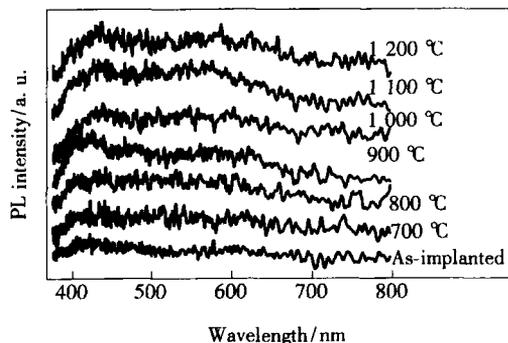


图 6 不同温度下,退火 2 h 后样品的室温 PL 谱

Fig 6 RT PL spectra of samples annealed at different temperature for 2 h

颗粒,这样就表现出体材料 SiC 的性质,发光效率低,光强较弱。所以只有当样品中包含的纳米颗粒比例较大时,其发光强度才会较强。

从图 4 所示样品的 AFM 图可以看到,样品有比较大的表面积,特别是柱状情况下,其比表面积更大,而其表面态及其表面吸附的物质在其发光中起着一定的作用,由于注入损伤,导致的表面断键及其他一些表面缺陷的存在,使表面易于聚集各种杂质物质,这些吸附在表面的杂质以及表面缺陷、柱状等,可以成为电子和空穴的复合发光中心,可以使发光增强<sup>[14]</sup>。

## 4 结 论

采用 MEVVA 技术,将过剂量的 C<sup>+</sup> 离子注入到单晶硅衬底上,通过热退火处理,在适当的注入能量和剂量下,在表层制备了连续 -SiC 层,形

成表层 SiC/Si 的异质结构。利用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 对其成键特征和微结构进行了分析,通过光电子能谱分析 (XPS) 和原子力显微镜 (AFM) 分析了样品的成分分布及其表面形貌。最后研究了不同退火温度和时间的样品的室温光致发光特性,实验结果表明:光致发光谱 (PL) 表现出 430, 560 nm 两个发光峰,分别对应于纳米碳化硅和块状立方碳化硅发光特征峰。随着退火温度的升高,样品的发光强度逐渐增大并趋于稳定,而随着退火时间的增加,样品的发光强度先增强,达到一个最大值后又逐渐减弱。结合样品微结构的变化,我们认为小颗粒的晶化碳化硅的尺寸及其相对比例对 PL 发光峰位和强度有较大的影响,用纳米晶量子效应 (NSQC) 理论和表面态理论对发光现象及其变化规律进行了初步的解释。

## 参 考 文 献:

- [1] Harris C I, Savage S, Konstantinov A, *et al* Progress towards SiC products [J]. *Appl Surf Sci*, 2001, **184**: 393-398.
- [2] Wu KH, Fang Y K, *et al* SiC/Si heterostructure negative-differential-resistance diode for high-temperature applications [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, **72** (23): 3017-3019.
- [3] Sun Guosheng, Sun Yanling, Wang Lei, *et al* Investigation of n-3C-SiC/p-Si heterojunctions on Si(100) [J]. *Chin J Lum in* (发光学报), 2003, **24** (2): 130-134 (in Chinese).
- [4] Wang Li, Zhao Yan'e, Zhao Fuli, *et al* Time resolution photoluminescence of a-SiC<sub>x</sub> H/nc-Si H multi-layers at room temperature [J]. *Chin J Lum in* (发光学报), 2004, **25** (6): 696-700 (in Chinese).
- [5] Matsumoto T, Takahashi J, Tamaki T, *et al* Blue-green luminescence from porous silicon carbide [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, **64** (2): 226-228.
- [6] Zhang Tonghe, Wang Xiaoyan, Liang Hong, *et al* Behaviour of MEVVA metal ion implantation for surface modification of materials [J]. *Surf Coat Technol*, 1996, **83**: 280-283.
- [7] Crussou A E, Kenyon A J, Wayama T S, *et al* Evidence of energy coupling between Si nanocrystals and Er<sup>3+</sup> in ion-implanted silica thin films [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, **75** (14): 2011-2013.
- [8] Chen Dihu, Cheung W Y, Wong S P. Ion beam induced crystallization effect and growth kinetics of buried SiC layers formed by carbon implantation into silicon [J]. *Nucl Instr Met B*, 1999, **148**: 589-593.
- [9] Charles K. *Introduction to Solid State Physics* [M]. Wiley Text Books, 1995.
- [10] Son J H, Kim T G, Shin S W. Blue and red luminescence from Si ion-irradiated SiO<sub>2</sub>/Si/SiO<sub>2</sub> layers [J]. *Opt Mater*, 2001, **17** (1-2): 125-129.
- [11] Yu M B, Rusli S F, Yoon S J. Hydrogenated nanocrystalline silicon carbide films synthesized by ECR-CVD and its intense visible photoluminescence at room temperature [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **377/378**: 177-181.
- [12] Lehmann V, Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect [J]. *Appl Phys Lett*, 1991, **58** (8): 856-858.
- [13] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl Phys Lett*, 1990, **57** (10): 1046-1048.
- [14] Itoh C. Luminescence and defect formation in undensified and densified amorphous SiO<sub>2</sub> [J]. *Phys Rev B*, 1990, **41** (6): 3794-3799.

## Structure and Photoluminescence Properties of Heterostructure SiC/Si Prepared by MEVVA Ion Implantation at Room Temperature

WANG Li, ZHAO Yan-e, ZHAO Fu-li, CHEN Di-hu

(State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The intense visible photoluminescence (PL) of porous Si has attracted much interest as it opens up the possibility of fabricating light-emitting devices based on silicon technology. Silicon carbide, especially cubic phase ( $\beta$ -SiC), is an attractive material for applications in high-temperature and high-power electronic devices for its wide band gap, high thermal conductivity and high electron saturation velocity. The development of SiC for optoelectronic applications has been the subject of intensive research for a long time. We report a preparation of SiC/Si heterostructure by ion implantation of overstoichiometric  $C^+$  to single crystalline silicon substrate with a MEVVA (metal vapor vacuum arc) ion source, then a thermal annealing is performed,  $\beta$ -SiC layer is formed after that, which indicates that surface SiC/Si heterostructure is successfully prepared. The phase transformation characteristics in these SiC layers were studied using FTIR spectroscopy and a deconvolution scheme of the IR spectra into amorphous SiC and  $\beta$ -SiC components. X-ray Photon Spectroscopy (XPS) study the attribute of the C atom, the Atomic Force Microscopy (AFM) images show the surface morphology of the annealed samples. The photoluminescence (PL) properties of the as-implanted and annealed samples was studied under the excitation of 355 nm. PL spectra show that there are two main peaks: 430 nm (2.9 eV) and 560 nm (2.2 eV), the PL intensity achieves the maximum at annealing temperature of 900 °C, 2 h. A nanoscale SiC unit quantum confinement theory and surface state theory are used to explain the phenomenon, it was indicated that the nano SiC and bulk SiC play key role in the PL process, and the surface state of the SiC nanorod also.

**Key words:** nano SiC; ion implantation; photoluminescence