

# 二氧化硅基质包埋硅纳米晶的微观结构和发光性能\*

王乙潜<sup>1</sup> 梁文双<sup>1</sup> G.G.ROSS<sup>2</sup>

1. 青岛大学国家重点实验室培育基地 青岛市宁夏路 308 号 青岛 266071

2. INRS-EMT, 1650 boulevard Lionel-Boulet, Varennes, Canada J3X 1S2

**摘要** 利用离子注入和后续高温退火的方法制备了包埋在二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 基质中的硅纳米晶, 研究了不同离子注入浓度试样的微观结构和发光性能, 以及硅纳米晶的生长机理和发光机制. 结果表明: 较小的硅纳米晶 (<5 nm) 其生长机理符合 Ostwald 熟化机理, 较大的纳米晶 (>10 nm) 则是由多个小纳米晶粒通过孪晶组合或融合而成的; 离子注入浓度为  $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  的样品其发光强度是离子注入浓度为  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  样品发光强度的 5 倍; 硅纳米晶内部的微观结构缺陷 (如孪晶和层错) 对其荧光强度有很大的影响.

**关键词** 无机非金属材料, 硅纳米晶, 电子显微学, 生长机理, 荧光光谱

**分类号** O472, O483

**文章编号** 1005-3093(2009)04-0352-05

## Microstructure and optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> film

WANG Yiqian<sup>1\*\*</sup> LIANG Wenshuang<sup>1</sup> ROSS Guy<sup>2</sup>

1. The Cultivation Base for State Key Laboratory, Qingdao University, No.308, Ningxia Road, Qingdao, 266071

2. INRS-EMT, 1650 boulevard Lionel-Boulet, Varennes, Canada, J3X 1S2

\* Supported by the Scientific Research Funding for the Introduced Talents at Qingdao University No.06300701 and National Science and Engineering Research Council, Canada No. STPGP307205-04.

Manuscript received January 8, 2009; in revised form April 22, 2009.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0532)83780318, E-mail: yqwang1013@yahoo.com.cn

**ABSTRACT** Si nanocrystals have been fabricated in SiO<sub>2</sub> film using ion implantation followed by high-temperature annealing. The microstructure and optical properties of the samples with different Si<sup>+</sup> implantation doses were investigated, and the growth mechanism and light emission mechanism were explored. The experimental results indicated that for small Si nanocrystals (<5 nm), the growth mechanism conforms to Ostwald ripening; while for the big ones (>10 nm), the coalescence of small nanoparticles through twinning is dominant. The photoluminescence (PL) investigation showed that the PL spectrum intensity from the sample with an implantation dose of  $3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$  dropped by a factor of 5 compared with that from the sample with an implantation dose of  $8 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ . The correlation between microstructure and PL indicated that the microstructural defects, such as twinning and stacking faults inside the Si nanocrystals have a great influence on the PL intensity.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, Si nanocrystals, transmission electron microscopy, growth mechanism, photoluminescence

如何应对日益增长的晶体管互连长度, 是当前微电子器件研究的重要课题<sup>[1]</sup>. 光学互连可能是解决这一问题的有效方法. 硅基光电器件的集成可以简化光电集成器件的制造与生产. 二氧化硅基质包埋的

硅纳米晶材料显示出许多集成器件所需的性能, 例如: 强的荧光发射, 好的波导性能以及足够的光放大. 与其它材料相比, 其优越性是机械强度和发光稳定性高, 与集成电路制备方法有极好的兼容性等. 目前, 制备这种材料的主要方法有离子注入<sup>[2]</sup>、分子束外延 (MBE)<sup>[3]</sup>、磁控溅射 (MS)<sup>[4]</sup>、脉冲激光沉积 (PLD)<sup>[5]</sup> 和等离子增强化学气相沉积 (PECVD)<sup>[6]</sup> 等. 其中, 离子注入法可通过调节离子注入条件和后续退火工艺控制离子注入的深度和纳米晶的尺寸分布, 受到研究

\* 青岛大学引进人才科研启动基金 06300701 和加拿大国家自然科学基金 STPGP307205-04 资助项目

2009 年 1 月 8 日收到初稿; 2009 年 4 月 22 日收到修改稿.

本文联系人: 王乙潜, 教授

者的关注 [7].

人们在硅纳米晶的制备 [2-6] 和表征 [8-10] 方面取得了较大的进展. 但是, 有关硅纳米晶的生长机理和发光机制还未完全解明. 一般认为, 包埋在基质中的纳米晶的生长遵循 Ostwald 熟化机理 [11], 而关于硅纳米晶的生长机理还没有详细的报道; 关于发光机制, 一些研究者将其归功于量子局限效应 (quantum confinement effect) [12,13], 另一些研究者认为硅纳米晶/二氧化硅界面的缺陷 [14,15] 对发光起重要的作用. 本文研究硅纳米晶的微观结构以阐明硅纳米晶的生长机理, 探讨硅纳米晶内部的微观结构缺陷对发光性能 (荧光光谱) 的影响.

## 1 实验方法

在高温 (1100 °C) 下, 通过热氧化单晶硅 (100) 衬底得到 1  $\mu\text{m}$  厚的非晶二氧化硅薄膜. 将 100 keV 的  $\text{Si}^+$  离子注入 (剂量分别为:  $8 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$ ,

$3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ) 到二氧化硅非晶层中. 将离子注入后的硅片放入管式炉中在氮气保护下高温 (1100 °C) 退火 1 h, 然后在氢气 (5%) 和氮气 (95%) 的混合气氛中在 500 °C 钝化 1 h.

用常规方法制备试样横截面的透射电镜样品. 先将试样切割成小长条, 把有薄膜的一面对粘, 再用机械方法减薄到 20  $\mu\text{m}$  左右, 然后用 Gatan 691 PIPS 氩离子减薄仪将其减薄到出现小孔. 用日本 JEM2010-FEG 场发射扫描透射电子显微镜观察所得到的硅纳米晶, 操作电压为 200 kV, 点分辨率为 0.19 nm. 该电镜配有美国 Gatan 公司的电子能量过滤成像系统 (GIF). 用荧光光谱仪 Ar 离子灯的 488 nm 光源激发并测量所有样品的室温光致发光光谱.

## 2 结果与讨论

图 1(a) 和 (b) 分别是离子注入剂量为  $8 \times 10^{16}$  和  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  样品的暗场像, 每个图的左上角是局部

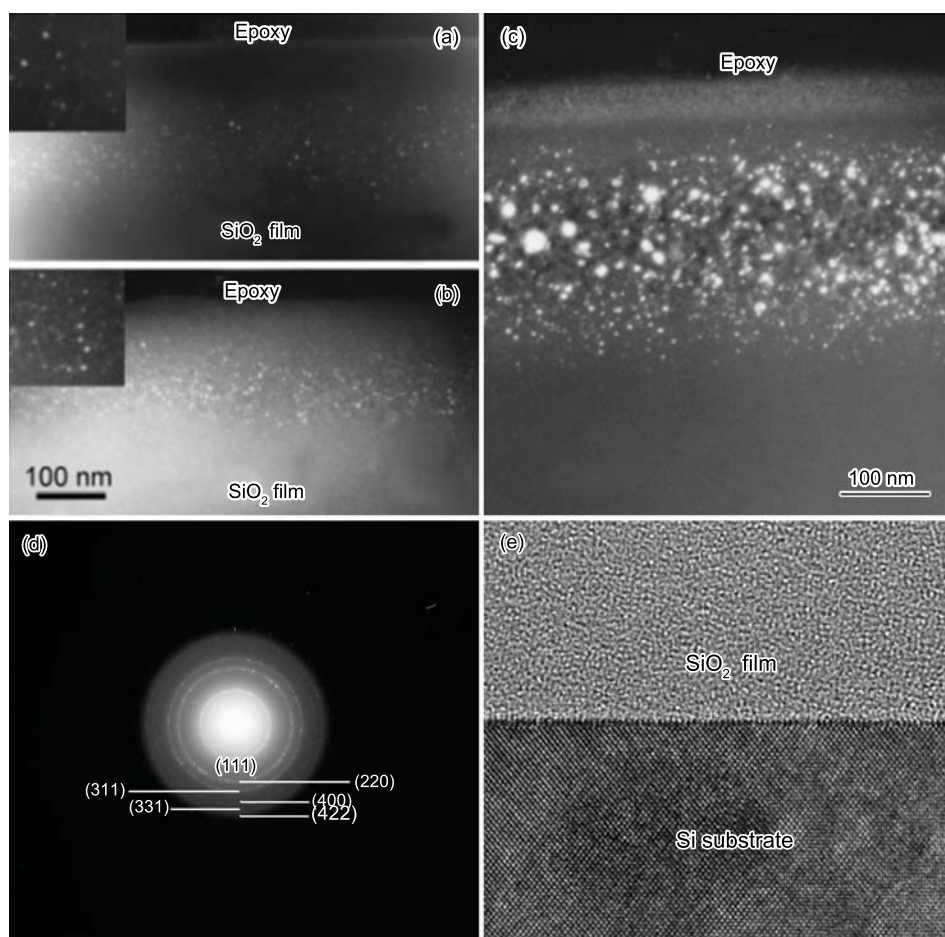


图 1 注入剂量为 (a)  $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , (b)  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  和 (c)  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  样品的暗场像; 包埋在二氧化硅中的纳米晶的选区电子衍射图 (d); 硅基底和二氧化硅薄膜界面的高分辨电子显微像 (e)

Fig.1 Dark-field TEM images of the samples with a Si fluence of (a)  $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , (b)  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  and (c)  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ; (d) Selected-area electron diffraction pattern taken from the nanocrystals embedded in  $\text{SiO}_2$ ; (e) HRTEM image of the interface between Si substrate and the  $\text{SiO}_2$  film

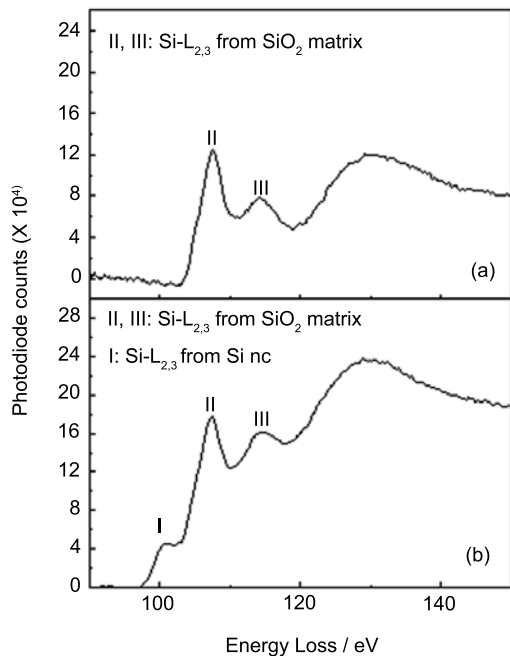


图2 无纳米晶的区域(a)和有纳米晶的区域(b)的电子能量损失谱

Fig.2 EELS spectra acquired from the region with the nanocrystals (a) and without the nanocrystals (b)

放大像。图 1(c) 是离子注入剂量为  $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  样品的暗场像。可以看出, 有一层纳米晶分布在二氧化硅基质中。用选区电子衍射对所得到的纳米晶的结构进行了表征。图 1(d) 是来自包埋在二氧化硅基质中纳米晶的选区电子衍射图, 可以用点阵常数为  $a = 0.543 \text{ nm}$  的硅来标定。另外, 使用电子能量损失谱 (Electron energy-loss spectroscopy) 研究了纳米晶的化学组成。将电子束会聚在有纳米晶的区域和无纳米晶的区域分别收集电子能量损失谱。图 2 为所得到的电子能量损失谱。图 2(a) 中的谱图为无纳米晶区域的  $\text{Si-L}_{2,3}$  峰, 峰 II 和 III 的位置分别在 108 和 115 eV, 对应于  $\text{SiO}_2$  的  $\text{Si-L}_{2,3}$  峰。与图 2(a) 相比, 图 2(b) 多了一个峰 (峰 I), 其峰位约在 100.8 eV, 对应于纯 Si 的  $\text{L}_{2,3}$  峰。由此可以得知, 所制得的纳米晶的成分为纯硅。

图 1 中的暗场像都是将物镜光阑套住硅纳米晶的 (220) 衍射环成像的。在拍照过程中, 硅基底的取向始终保持  $\langle 110 \rangle$  晶向 (图 1e)。图 1(e) 是硅基底和二氧化硅薄膜界面的高分辨像, 可以看出该界面很光滑, 没有杂质。虽然硅纳米晶在二氧化硅中的衬度很弱, 但从图 1(a) 和 (b) 中可以看出, 硅纳米晶大小分布比较均匀。在注入剂量为  $8 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  的样品中 (图 1a), 硅纳米晶的平均直径为 3 nm, 起始深度为  $75 \pm 5 \text{ nm}$ , 纳米晶层的厚度为  $140 \pm 10 \text{ nm}$ 。对于注入

剂量为  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  的样品 (图 1b), 硅纳米晶的平均直径稍微增大, 为 3.3 nm。硅纳米晶开始出现在离表面  $70 \pm 5 \text{ nm}$  的深度处, 纳米晶层的厚度为  $140 \pm 10 \text{ nm}$ 。由图 1(c) 可以清晰地看出, 硅纳米晶的起始深度为 50 nm, 纳米晶层的厚度为 240 nm。纳米晶的颗粒尺寸在 2–22 nm 之间, 且大小分布不均匀, 呈高斯分布: 两头尺寸的颗粒少, 中间尺寸的颗粒多。

以上结果表明: 随着注入剂量的增加, 硅纳米晶的起始深度逐渐下降, 而纳米晶层的厚度增长。这是由于在离子注入过程中离子溅射影响了注入离子深度的分布。离子注入对试样有两种影响: 溅射 (sputtering) 和膨胀 (swelling)。电镜观察结果表明, 离子溅射对试样起主要作用。

用高分辨透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscopy) 研究了硅纳米晶的生长机理。当离子注入浓度较低 ( $\leq 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ) 时, 硅纳米晶典型的高分辨电镜图像如图 3(a) 所示。可以看出: 两颗硅纳米晶的尺寸都小于 5 nm, 其中右上角的纳米晶的取向为  $[110]$  晶向; 硅纳米晶的形状接近于球形, 且没有微观结构缺陷。对于包埋于基质中的纳米晶, 其长大过程通常遵循 Ostwald 熟化机制<sup>[11]</sup>, 通过近邻纳米晶的原子扩散进行。符合该机理生长的纳米晶, 其形状多呈球形。对于较低离子注入浓度而形成的纳米晶, 其尺寸较小且形状呈球形, 表明其生长机理符合 Ostwald 熟化机理。当离子注入浓度较大 ( $> 1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ ) 时, 硅纳米晶的大小分布不均匀。电镜观察发现, 较大的硅纳米晶是由两个或多个小的晶粒组成的。图 3(b) 和 (c) 是两张典型的较大硅纳米晶的高分辨电镜照片。图 3(b) 所示的硅纳米晶尺寸约为 12 nm, 晶粒的取向均为  $[110]$ 。该纳米晶由 4 个小纳米晶通过孪晶形成的, 种晶的形状为四面体, 在图中标注为 I; 晶粒 II 和 III 通过孪晶结合在种晶的 (111) 面上, 而晶粒 IV 则通过孪晶分别连在晶粒 II 和 III 上。仔细观察发现, 在晶粒 II 中有层错存在, 标注为 SF。还可以看出: 该四面体的 (100) 面上没有附着小晶粒, 所有的小晶粒都是通过 (111) 孪晶面连接在一起。图 3(c) 是另外一个融合后的硅纳米晶的高分辨电子显微像。该纳米晶的尺寸约为 22 nm, 10 个小晶粒的取向均为  $[110]$ 。这 10 个晶粒也都是通过孪晶连接而成的, 孪晶面为  $\{111\}$ 。晶粒 1, 2 和 3 组成了三重孪晶 (triple twin), 以前未观察到这种三重孪晶的结构。

对较大硅纳米晶的高分辨电镜观察表明: 所有的小晶粒都是通过  $\{111\}$  孪晶连接而成的, 这种构型与晶体表面自由能有关。在立方结构的硅晶体<sup>[16]</sup>中, (111) 面能量最低 ( $\gamma(111) = 1.23 \text{ J/m}^2$ ), 而 (100) 面的

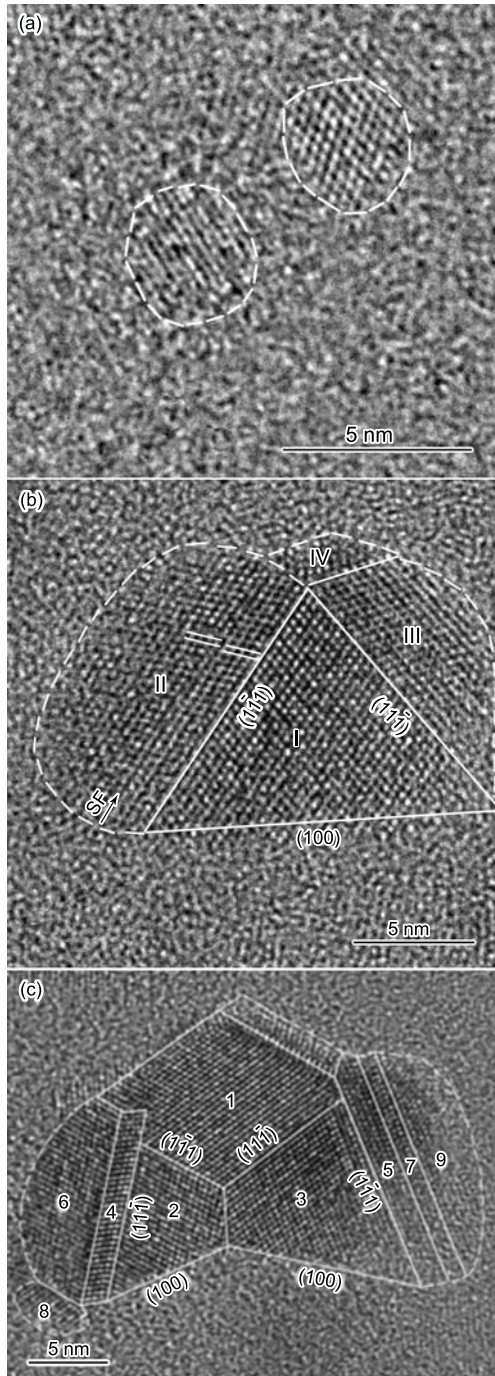


图 3 (a) 离子注入浓度较低时, 形成的较小硅纳米晶的典型高分辨图像; 离子注入浓度较高时, 较大硅纳米晶的生长方式: (b) 种晶为四面体; (c) 种晶为金刚石形状

Fig.3 (a) Typical HRTEM image of Si nanocrystals produced with low implantation dose; HRTEM images of the bigger nanocrystals formed with high implantation dose, the coalesced nanocrystals showing the attachments of small particles to {111} facets of a tetrahedral nanoparticle (b) and an approximate-diamond-shaped nanoparticle (c)

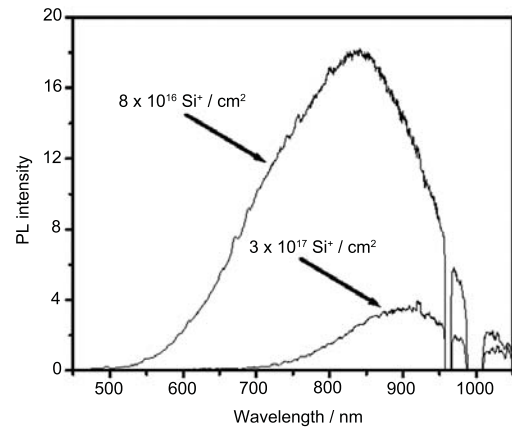


图 4 不同离子注入剂量的试样的荧光光谱

Fig.4 PL spectra obtained from the samples with implantation doses of  $8 \times 10^{16} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$  and  $3 \times 10^{17} \text{ Si}^+/\text{cm}^2$ , respectively

能量稍大于 (111) 面的能量 ( $\gamma(100)=1.1\gamma(111)$ ). 这可以解释为什么所有的小晶粒连接在 (111), 而不是 (100) 面上. 另外, 呈规则形状的纳米晶的表面在融合过程中所起的作用是研究者感兴趣的课题. 对二维岛状生长的实验<sup>[17]</sup>和计算机模拟<sup>[18]</sup>都表明, 规则表面的出现可以减缓融合的过程. 本文观察到的 (100) 面阻碍了纳米晶进一步融合, 可以解释融合后的纳米晶多数呈拉长的形状, 而非球形.

此外, 对离子注入剂量为  $8 \times 10^{16}$  和  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  的样品的发光性能进行了对比, 并与其微观结构进行了关联. 图 4 为两个样品的荧光光谱. 由图 4 可以看出, 注入剂量为  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  样品的发光强度是注入剂量为  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  样品的发光强度的 5 倍. 在注入剂量为  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的样品中, 硅纳米晶的平均直径为 3 nm, 对该样品中两百颗硅纳米晶的高分辨观察没有发现有微观结构缺陷. 随着离子注入剂量的进一步增大, 纳米晶含量增多, 颗粒尺寸变大, 同时出现了微观结构缺陷 (主要是孪晶和层错), 导致了发光性能的恶化. 在注入剂量为  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  的样品中, 直径大于 5 nm 的硅纳米晶中存在大量的孪晶和层错. 这表明微观结构缺陷 (孪晶和层错) 的存在对硅纳米晶发光强度的影响很大.

### 3 结 论

较小硅纳米晶 (<5 nm) 的生长符合 Ostwald 熟化机理, 较大纳米晶 (>10 nm) 则是由多个小纳米晶通过孪晶组合或融合而成的. 离子注入浓度为  $8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  样品的发光强度是离子注入浓度为  $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  的样品的发光强度的 5 倍. 硅纳米晶的内部微观结构缺陷 (如孪晶和层错) 对荧光强度有很

大的影响.

### 参 考 文 献

- 1 International Technology Roadmap for Semiconductors, 2005, website: <http://www.itrs.net/Common/2005ITRS/Interconnect2005.pdf>
- 2 T.S.Iwayama, S.Nakao, K.Saitoh, Visible photoluminescence in Si<sup>+</sup>-implanted thermal oxide films on crystalline Si, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1814(1994)
- 3 Z.H.Lu, D.J.Lockwood, J.-M.Baribeau, Quantum confinement and light emission in SiO<sub>2</sub>/Si superlattices, *Nature (London)*, **378**, 258(1995)
- 4 S.Furukawa, T.Miyasato, Quantum size effects on the optical band gap of microcrystalline Si:H, *Phys. Rev. B*, **38**, 5726(1998)
- 5 S.Hayashi, S.Tanimoto, M.Fujii, K.Yamamoto, Surface oxide layers of Si and Ge nanocrystals, *Superlattices Microstruct.*, **8**, 13(1990)
- 6 H.Takagi, H.Ogawa, Y.Yamazaki, A.Ishizaki, T.Nakagiri, Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 2379(1990)
- 7 Y.Q.Wang, R.Smirani, G.G.Ross, The effect of implantation dose on the microstructure of silicon nanocrystals in SiO<sub>2</sub>, *Nanotechnology*, **15**, 1554 (2004)
- 8 F.Iacona, G.Franzò, C.Spinella, Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals, *J. Appl. Phys.*, **87**, 1295(2000)
- 9 G.Franzò, S.Boninelli, D.Pacifici, F.Priolo, F.Iacona, C.Bongiorno, Sensitizing properties of amorphous Si clusters on the 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence of Er in Si-rich SiO<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3871(2003)
- 10 F.Iacona, C.Bongiorno, C.Spinella, S.Boninelli, F.Priolo, Formation and evolution of luminescent Si nanoclusters produced by thermal annealing of SiO<sub>x</sub> films, *J. Appl. Phys.*, **95**, 3723(2004)
- 11 W.Ostwald, *Z.Phys. Chem. (Leipzig)*, **34**, 495(1900)
- 12 R.F.Pinizzotto, H.Yang, J.M.Perez, J.L.Coffer, *J. Appl. Phys.*, **75**, 4486(1994)
- 13 L.T.Canham, Luminescent bands and their proposed origins in highly porous silicon, *Phys. Status Solidi B*, **190**, 9(1995)
- 14 L.N.Dinh, L.L.Chase, M.Balooch, W.J.Siekhaus, F.Wooten, Optical properties of passivated Si nanocrystals and SiO<sub>x</sub> nanostructures, *Phys. Rev. B*, **54**, 5029(1996)
- 15 T.Shimizu-Iwayama, N.Kurumado, D.E.Hole, P.D.Townsend, Optical properties of silicon nanoclusters fabricated by ion implantation, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6018(1998)
- 16 D.J.Eaglesham, A.E.White, L.C.Feldman, N.Moriya, D.C.Jacobson, Equilibrium shape of Si, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1643(1993)
- 17 W.Selke, P.M.Duxbury, Surface profile evolution above roughening, *Z. Physik B*, **94**, 311(1994)
- 18 X.Yu, P.M.Duxbury, Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters, *Phys. Rev. B*, **52**, 2102(1995)