# 氢钝化对硅纳米晶发光强度的影响

陈恩光1, 衣立新1\*, 王申伟1, 刘尧平1, 苏梦蟾1, 唐 莹2, 王永生1

1. 北京交通大学光电子技术研究所,发光与光信息技术教育部重点实验室,北京 100044

2. 北京交通大学物理系,北京 100044

摘 要 通过热蒸发方法在单晶硅衬底上沉积了 SiO/ SiO<sub>2</sub> 超晶格样品,在氮气保护下对样品进行高温退 火,得到硅纳米晶/ SiO<sub>2</sub> 超晶格结构。随后将该结构样品分别注入 3.0×10<sup>14</sup>和 3.0×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup> 两种剂量的 H<sup>+</sup>。通过对样品的光致发光光谱的分析发现,H<sup>+</sup>注入后未经过二次退火的样品发光强度急剧下降;二次退 火后的样品,随着退火温度的升高,发光强度逐渐增强;注入足够剂量的 H<sup>+</sup>,其发光强度可以远远超过未 注入时的发光强度。研究表明,样品发光强度的变化取决于样品内部缺陷面密度的改变,而缺陷面密度是由 氢离子的注入剂量和注入后再退火的温度等因素决定的。

关键词 超晶格; 硅纳米晶; 氢钝化 中图分类号: 0472<sup>+</sup>.3 文献标识码: A

文章编号: 1000 0593(2008) 02 0246 03

## 引 言

自从 20 世纪 90 年代 Canham 发现多孔硅能够发射可见 的光致发光以来,纳米硅的研究引起了人们浓厚的兴趣。一 般认为硅纳米晶(ne Si)的发光是由 ne Si 的量子限域效应引 起的<sup>[1-3]</sup>。当前, ne Si 的制备主要通过 Si<sup>+</sup> 直接注入、溅射、 热蒸发等,再经过处理可以得到埋在 SiO<sub>2</sub> 基质中的 ne Si<sup>[46]</sup>。但是,由于半导体材料中存在各种缺陷,例如 ne Si和 SiO<sub>2</sub> 界面之间存在着大量的 Si 悬挂键,会影响 ne Si 的 发光,需要采用相应的手段来减少这种缺陷,进一步改善其 发光性能,钝化方法能有效减少这种缺陷<sup>[7, 8]</sup>。M in 等<sup>[9]</sup> 的 研究表明,氢钝化可以选择性地抑制这种缺陷发光,钝化之 后的发光仍是 ne Si 的发光,对经过氢钝化的样品再进行低 温退火,纳米晶的发光强度明显增强<sup>[9]</sup>。

由于超晶格结构制备 ne Si 的最大优点是能得到尺寸和 密度可独立控制的 ne Si<sup>[4,10]</sup>,本文采用热蒸发方法制备 SiO/SiO<sub>2</sub> 超晶格,退火后注入高能 H<sup>+</sup>进行钝化;通过注入 不同剂量的 H<sup>+</sup>以及在不同温度下的二次退火来研究其光致 发光(PL)强度的变化。

# 1 实 验

利用热蒸发 SiO 粉末在单晶硅(100)衬底上沉积了 SiO/

收稿日期: 2006 10-23, 修订日期: 2007 03 12

SiO<sub>2</sub> 超晶格样品(50 个周期), 样品中 SiO 与 SiO<sub>2</sub> 层厚均为 4 nm, 其中 SiO<sub>2</sub> 层由 SiO 与 O<sub>2</sub> 反应生成。超晶格样品放入 管式炉中在氮气保护下高温(1 000 °C~ 1 200 °C) 退火 1~ 2 h, 样品经相分离后得到 nc Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格。然后在 20 keV 的注入功率下,分别以 3 0× 10<sup>14</sup>和 3 0× 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>的注入剂 量将 H<sup>+</sup> 注入到样品中,随后在 N<sub>2</sub> 气氛中,以不同温度进行 二次退火(10~ 30 min),得到 A<sub>1</sub>~ A<sub>9</sub> 样品(详见表 1),室温 下利用荧光光谱仪 Xe 灯的 325 nm 光激发并测量了所有样 品的光致发光(PL) 光谱。

 Table 1
 The names and the experimental conditions of samples

······································		
样品编号	H + 的注入剂量/ cm <sup>-2</sup>	二次退火温度/℃
$A_1$	无	无
$A_2$	$3 \ 0 \times 10^{14}$	无
A <sub>3</sub>	$3 0 \times 10^{14}$	200
$A_4$	$3 \ 0 \times 10^{14}$	400
A <sub>5</sub>	$3 \ 0 \times 10^{14}$	600
$A_6$	$3 \ 0 \times 10^{15}$	无
$A_7$	$3 0 \times 10^{15}$	200
$A_8$	$3 \ 0 \times 10^{15}$	400
A <sub>9</sub>	$3 \ 0 \times 10^{15}$	600

基金项目: 国家<sup>6</sup> 973<sup>°</sup> 计划(2003C B314707),国家自然科学基金项目(60577022,10434030),教育部留学回国人员基金项目(2005383),北京 交通大学科技基金项目(LI2005J0070,2003RC 058)资助

作者简介: 陈恩光, 1977 年生, 北京交通大学硕士研究生 \* 通讯联系人 e mail: lxyi@ bjtu edu en © 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

#### 2.1 光谱分析

第2期

图 1 是 H<sup>+</sup> 注入剂量为 3. 0×10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup> 时, 样品在不同 的二次退火温度下的光致发光光谱。从图中可以看到样品 PL 光谱的峰位均在 800 nm 左右。注入 H<sup>+</sup> 后没有进行二次 退火的样品发光强度急剧下降,二次退火后,随着温度的逐 渐升高,光谱的强度逐渐增强,但均未超过未注入 H<sup>+</sup> 样品 (A<sub>1</sub>)的光谱强度。

注入剂量为3 0×10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>时,样品在不同退火温度下的光致发光光谱如图2 所示。注入 H<sup>+</sup> 后没有进行二次退火的样品 A<sub>6</sub> 与 A<sub>2</sub> 类似,发光强度急剧下降,二次退火后随着退火温度的升高,光谱的强度也逐渐增强。当退火温度达到400 ℃时样品的发光强度接近未注入 H<sup>+</sup> 样品(A<sub>1</sub>)发光强度的两倍,此后将退火温度升高到 600 ℃时,样品的发光强度和400 ℃退火的样品基本一样。





A<sub>1</sub>: no implanting and no reannealling; A<sub>2</sub>: as implanting but no reannealling; A<sub>3</sub>: reannealling at 200 °C after implanting; A<sub>4</sub>: reannealling at 400 °C after planting; A<sub>5</sub>: reannealling at 600 °C after implanting





A<sub>1</sub>: no implanting and no reannealling; A<sub>6</sub>: as implanting but no re annealling; A<sub>7</sub>: reannealling at 200 °C after implanting; A<sub>8</sub>: rear nealling at 400 °C after implanting; A<sub>9</sub>: reannealling at 600 °C after implanting (1) H<sup>+</sup> 注入后,未进行二次退火样品的发光强度急剧 减弱。

(2) 二次退火后,随着退火温度的升高,样品的发光强 度逐渐增强。

(3) 对于同一超晶格样品,注入剂量不同,钝化效果不同。

2 2 缺陷对 PL 发光强度的影响

造成以上结果的原因是由于高温退火后形成的 ne Si 有 较大的比表面积,使其表面产生较多的 Si 悬挂键,这些悬挂 键会形成大量的表面态,从而使得 ne Si 的发光效率不高。

当高能 H<sup>+</sup> 注入后, 对超晶格结构产生一定的破坏, 形 成新的结构缺陷, 从而导致猝灭中心增加。但是注入的 H<sup>+</sup> 也可以与 ne Si 表面的悬挂键结合形成 Si --H 键, 使得表面 态减少, 从而提高 ne Si 的发光效率。很显然, 样品发光强度 的变化取决于样品内部缺陷数量的改变。

当 H<sup>+</sup> 注入后,如果不对样品进行二次退火,由于此时 H<sup>+</sup> 的活性较低,所形成的 Si-H 数量相对较少,所以注入 后未二次退火的样品单位面积上的缺陷数量相对于注入前的 样品明显增加,使得其发光强度大大降低(特点(1))。

如果对样品进行二次退火,使得分子热运动加剧,分子 重新排布,一方面被高能 H<sup>+</sup> 破坏的超晶格结构缺陷面密度 降低,另一方面使得 H<sup>+</sup>的活性增大<sup>(9)</sup>,H<sup>+</sup> 与 Si 悬挂键的 结合几率增大,因此 H<sup>+</sup>注入后样品单位面积上的缺陷必然 随着退火温度的升高而减小(特点(2))。

当二次退火温度升高至某个特定点  $T_c$ 时,结构缺陷面 密度与 H<sup>+</sup> 钝化形成的 Si-H 键的面密度达到平衡了,即此 时样品的缺陷面密度与未注入时相同,所以发光强度与未注 入时相同。当退火温度进一步提高时( $T > T_c$ ),随着结构缺 陷面密度的减少和 Si-H 键的增多,使得样品的发光强度超 过未注入的样品,即起到了 H<sup>+</sup> 钝化的目的(如图 2 所示)。

如果在上述过程中所注入的 H<sup>+</sup> 剂量足以钝化所有的 Si 悬挂键,那么在 H<sup>+</sup> 与 Si 悬挂键全部结合之前,随着退火温 度的提高,样品发光强度也会明显增强(我们认为随着二次 退火温度的升高,H<sup>+</sup> 的钝化起主导作用)。反之,如果所注 入的 H<sup>+</sup> 的剂量不足,全部的 H<sup>+</sup> 都与悬挂键结合后仍会残 留一定量的 Si 悬挂键,此时即使继续提高退火温度,样品发 光强度也不会发生明显的变化。比较图 1 和图 2 可以看出注 入 3× 10<sup>15</sup> cm<sup>-2</sup>剂量的 H<sup>+</sup> 对于该样品是足够的,而 3 0×  $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>的剂量是不够的(特点(3))。

### 3 结 论

通过热蒸发 SiO 粉末沉积在单晶硅衬底上制备了 SiO/ SiO<sub>2</sub> 超晶格样品。对样品高温退火后形成的 nc Si/SiO<sub>2</sub> 超晶 格进行氢钝化的实验研究表明:样品发光强度的变化取决于 样品内部缺陷面密度的改变,而缺陷面密度是由氢离子注入 的剂量和注入后的再退火温度等因素决定的。H<sup>+</sup>注入后, 样品的发光强度急剧减弱,但是随着退火温度的升高,氢钝 化的作用慢慢增强,使得发光强度也逐渐增强。另外,对于

◎以上实验结果具有如下几个明显的特点: ◎以上实验结果具有如下几个明显的特点: Electronic Publishing House: All rights reserved: http://www.cnki.net

### 参考文献

- [1] Canham L T. Appl. Phys. Lett., 1990, 57: 1046.
- [2] Lockwood D J, Lu Z H, Baribeau J M. Phys. Rev. Lett., 1996, 76: 539.
- [ 3] WuXL, SiuGG, TongS, et al. Appl. Phys. Lett., 2001, 78: 3058.
- [4] Yi L X, Heitmann J, Scholz R, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 81: 4249.
- [5] Wilkinson A R, Elliman R G. Appl. Phys. Lett., 2003, 83: 5512.
- [6] Cheyan S, Elliman R G. Appl. Phys. Lett., 2001, 78: 1912.
- [7] ZHOU Guoryun, GAO Weirdong, XU Guording, et al(周国运,高卫东,徐国定,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4):441.
- [8] WANG Juan, ZHANG Chang rui, FENG Jian, et al(王 娟, 张长瑞, 冯 坚, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱 分析), 2005, 25(7): 1045.
- [9] Min K S, Shcheglov K V, Yang C M, et al. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 2033.
- [10] Zacharias M, Heitmann J, et al. Appl. Phys. Lett., 2002, 80: 663.

# Effect of Hydrogen Passivation on Photoluminescence Intensity of Si Nanocrystals

CHEN Err guang<sup>1</sup>, YI Li xin<sup>1\*</sup>, WANG Sherr wei<sup>1</sup>, LIU Rao ping<sup>1</sup>, SU Meng chan<sup>1</sup>, TANG Ying<sup>2</sup>, WANG Yong sheng<sup>1</sup>

- Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education, Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China
- 2. Department of Physics, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

**Abstract** SiO/SiO<sub>2</sub> superlattices samples were prepared on Si substrates by reactive evaporation of SiO powder in vacuum or an oxygen atmosphere. The samples were annealed in nitrogen atmosphere at high temperature subsequently. And then,  $H^+$  with a dose of 3.  $0 \times 10^{14} \cdot cm^{-2}$  and 3.  $0 \times 10^{15} \cdot cm^{-2}$  respectively was implanted into these samples with formed Si nanocrystals at 20 keV. The PL spectra showed that the PL intensities of samples with  $H^+$  implanting dropped sharply compared with the samples without  $H^+$  implanting. The PL intensity increased gradually with increasing re-annealing temperature; and it even could exceed that of samples without  $H^+$  implanting if the dose of  $H^+$  was enough. Our further investigations showed that the varieties of the PL intensities were mainly dependent on the area density of the defects formed in the samples, and also the area density of the defects was influenced by the dose of  $H^+$  and the further re-annealing temperatures.

Keywords Superlattice; Silicon nanocrystal; Hydrogen passivation

(Received Oct. 23, 2006; accepted Mar. 12, 2007)

\* Corresponding author