

Systematic Study on Luminescence Centers in Silicon Created by Self-Ion Implantation and Thermal Annealing

Yu Yang, Chong Wang, Fei Xiong, Liang Li, Jie Yang, Dong Wei

Institute of optoelectronic information materials, Yunnan University, 2 Northern Cuihu Road, Kunming, Yunnan Province 650091, China

Jie-ming Bao

Department of Electrical and Computer Engineering, University of Houston, 4800 Calhoun Road, Houston, TX 77204, USA

Email: yuyang@ynu.edu.cn

Abstract: We investigated the conditions for the generation of silicon luminescence centers (W-line, R-line and D1-band) by self-ion implantation and thermal annealing. Silicon substrates were implanted with Si ions at an energy of 300 keV to several doses ranging from 10^{14} cm⁻² to 3×10^{15} cm⁻² followed by a thermal annealing at various temperatures up to 900 °C. Luminescence centers and their spatial distributions were probed by measuring their photoluminescence spectra before and after sequential removal of top surface layers. It was found that the optimal annealing temperature for W-line is ~ 300 °C. The strongest R-line is observed in the sample with a dose of 10^{14} cm⁻² and at an annealing temperature of 700 °C. The creation of D1-band requires a minimum dose of 3×10^{14} cm⁻² and a minimum annealing temperature of 800 °C. Photoluminescence versus etch depth measurements show that within the range of studied doses for all samples, the W-line luminescence centers are distributed beyond twice the projected ion range (R_p), R-line centers are located slightly deeper than the R_p , and D1-band defects are distributed at about the same depth as R_p . These results provide valuable information for the fabrication of silicon-based infrared light sources

Keywords: Silicon; Photoluminescence; Ion implantation; Thermal annealing

Si 离子自注入硅晶体不同系列发光中心的研究

杨宇*, 王堯, 熊飞, 李亮, 杨杰, 韦冬

(云南大学光电信息材料研究所, 云南昆明 650091)

Jie-ming Bao

(Houston 大学电子与计算机工程系, Houston TX 77204, 美国)

Email: yuyang@ynu.edu.cn

摘要: 本文报道了通过 $^{28}\text{Si}^+$ 离子自注入技术, 结合不同温区退火, 在 Si 晶体中引入一系列发光中心(W, R 和 D_1 中心)研究。采用变温光致发光测量, 分别研究了退火温度、注入剂量、测试温度以及腐蚀厚度对样品光学性质的影响。研究发现, W 线的最佳退火温度大约为 300°C; R 线发光强度最大时需要的注入剂量为 10^{14} cm⁻², 退火温度为 700°C; D_1 线需要的最小剂量为 3×10^{14} cm⁻², 最小退火温度为 800 °C。通过对逐层剥离前后样品发光的对比, 获得了各类发光中心的在 Si 中的深度分布。W 中心深度处于平均有效投射直径 R_p ($R_p \approx 400$ nm) 的两倍, R 中心主要分布在比 R_p 浅的区域, 而 D_1 线缺陷主要集中在与 R_p 同一深度位置。研究结果为硅基红外光源探索奠定了基础。

关键词: 硅; 光致发光; 离子注入; 退火 中图分类号: O484

1、引言

硅基红外发光二极管(LED)和红外激光器是实现全硅芯片光电子集成电路的主要器件。但 Si 是间接带隙半导体, 其发光效率很低, 一般不适合用来制造高

效发光器件。可喜的是, 在硅亚带隙之间光学跃迁过程中具有低损耗的特性, 这使得硅亚带隙在近红外波段高效发光成为可能。多年来, 人们进行了很多改进硅发光效率方面的探索, 包括注入稀土离子(如 Er 离子)^[1-5]、引入杂质离子形成有效发光缺陷^[6-10]、以及利用硅晶体中固有缺陷发光^[8,11-15]等。固有缺陷、缺陷团

基金项目: 国家自然科学基金(No. 10964016)及教育部重点基金(No. 210207)资助项目。

簇和扩展缺陷(如位错)可在硅中形成大量的红外发光源^[16,17]。而 D_1 和 W 线 LED 的成功研制, 预示了利用缺陷研制室温高效 LED 的巨大潜能^[12,14,18]。

要想实现光电集成的目标, 就要求制造的硅基发光器件必须与现有的硅基集成技术相兼容。虽然已利用塑性应变和直接硅压焊技术(DSB)成功地制造出 D_1 线的 LED^[12,15,18], 但这两项技术与现行的硅基集成技术很难兼容。特别是采用 DSB 技术获得的 LED, 由于是通过在 Si 与 SiO_2 分界面产生位错, 而形成 LED 的发光有源层^[15], 使得在实际应用中有源层的厚度和位置很难控制, 同时载流子必须克服氧化层的阻碍, 大大降低了器件的性能和量子效率。离子注入技术是制作硅基发光器件的标准工艺。通过离子注入在硅中引入缺陷, 可形成有效发光中心。最近, Bao 等人^[14] 采用离子注入技术结合脉冲激光退火工艺和快速热退火工艺获得了 W 线 LED, 同时在自注入后的 Si 中还检测到 R 线和 D_1 线。但他们并没有系统地研究产生各类发光中心的缺陷类型, 以及发光与注入剂量、退火之间的关系。通过改变离子注入剂量和退火温度, 我们系统地报道研究了自离子注入硅内所产生的发光中心, 研究了注入剂量及退火温度导致的发光谱线极其相关效应。进一步结合离子刻蚀的剥离技术和光致发光测量表征技术, 研究了产生不同谱线的缺陷中心及它们的空间分布。

2、实验方法

实验样品为取向(100)的 p 型双面抛光的 Si 单晶片, Si 片的电阻率为 $10 \Omega\text{cm}$ 。 Si^+ 离子注入的能量为 300 keV, 注入剂量分别为 1×10^{14} , 3×10^{14} , 1×10^{15} 和 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 。整个注入过程在真空和室温环境下进行。注入过程中为了减小沟道效应的影响, 注入离子束沿硅表面法线之间的夹角为 7° 。通过采用 Monte Carlo 程序(TRIM)计算出 Si^+ 注入能量为 300 keV 时, 平均有效离子注入范围(R_p)约为 405 nm。将注入后的硅

片切割成若干份, 并分别放到高温炉中退火处理, 退火范围从 250°C 到 950°C , 高温炉中充满高纯 N_2 气。退火炉以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率把样品从室温升到预定温度并保持 30 min, 完成后自然冷却到室温。利用离子刻蚀技术(RIE)对样品表面原子逐层剥离处理, 以获得各类发光中心相对应的缺陷深度分布。光致发光(PL)采用波长为 458 nm 的氩激光器, 并用 Triax 550 单色仪对 PL 采取分光处理, 信号收集采用 InGaAs 探测器。EG 锁相放大器被用来提高噪声比。在整个 PL 检测过程, 样品被安置在恒温装置的冷指上, 并连续不断地向放置样品的通入氦气, 使测量温度保持在 6 K 到 300 K 任意恒定可控范围内。

3、结果与讨论

图 1 为注入剂量分别为 1×10^{14} 和 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 的样品在 300°C 、 500°C 、 700°C 和 900°C 退火处理后的 PL 谱。从图 1(a)可以清楚地发现没有经过退火处理的 Si 样品 PL 信号很弱。当退火温度为 300°C 时, W 线($\sim 1.22 \mu\text{m}$)的强度达到最大值, 退火温度超过 500°C 后开始消失。退火温度继续升高到 700°C 时, R 线($1.37 \mu\text{m}$)开始出现。从图 1(b)可知离子注入的剂量为 $3 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$, 退火温度为 900°C 时, D_1 带($\sim 1.55 \mu\text{m}$)最强。当退火温度高于 350°C 时, 两个宽峰 S_1 ($\sim 1.32 \mu\text{m}$)和 S_2 ($\sim 1.4 \mu\text{m}$)开始依次出现, 初步认为它们可能是由硅晶体中应变区附近的填隙式缺陷团簇引起的。随着退火温度的升高, S_1 和 S_2 逐渐转化为 R 线^[13]。为了更准确地研究 R 线到 D_1 带的演变过程, 我们将离子注入完成后的样品分别在 700°C 、 750°C 和 800°C 下退火 30 min, PL 检测结果如图 2 所示。从图 2(a)可知, R 线在注入剂量为 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 、退火温度为 700°C 时达到最强。从图 2(c)可以看出 D_1 带需要的最小注入剂量为 $3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 且 800°C 是 D_1 带的最佳退火温度。图 2(b)则显示了 750°C 退火处理后样品的 PL 谱, R 线随着注入剂量的增加, 强度逐渐减弱, 而 D_1 线只有在

最高注入剂量 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 才能够检测到。

为了获得 *W* 线、*R* 线和 *D*₁ 带对应缺陷的空间分布，通过采用 RIE 技术对样品表面逐层腐蚀处理，每层被刻蚀掉的 Si 厚度为 200 nm。刻蚀完成后 PL 检测结果如图 3 所示。图 3(a)显示了注入剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 并在 700 °C 退火 30 min 后样品的 *R* 线与深度分布之间的关系。可以看到，当剥离掉表面 600 nm 的 Si 层后，剩余样品的 *R* 线强度是未被腐蚀处理前的 20 倍。由于整过腐蚀过程对样品的表面结构并不会产生较大的破坏，因此并不影响样品的吸收系数和 PL 强度。在以前的报道中已经提到，腐蚀过程引入的表面效应和缺陷对 PL 强度的影响很小，几乎可忽略不计。图 3(b)

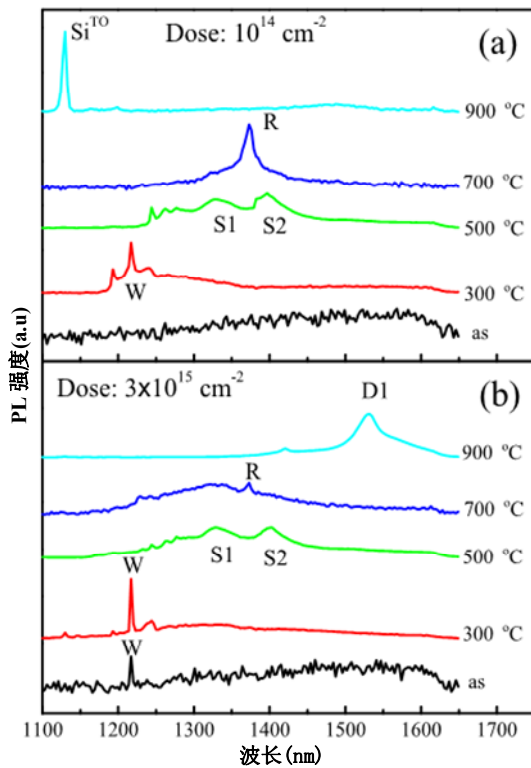


FIG. 1. PL spectra of the samples annealed for 30 min at temperatures from 300 to 900 °C. Spectra at the bottom of (a) and (b) were taken from samples before annealing. The spectral signals were recorded at 7 K. The samples were implanted with Si⁺ doses of (a) $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and (b) $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ at 300 keV in p-type silicon wafers.

图 1 样品在不同温度退火处理 30 min 后，7 K 温度 PL 谱。(a)和(b)分别表示注入剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 和 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si⁺以 300 keV 的注入能量注入到样品后的 PL 谱，其中(a)

和(b)最下面表示注入离子后未退火的 PL 强度。

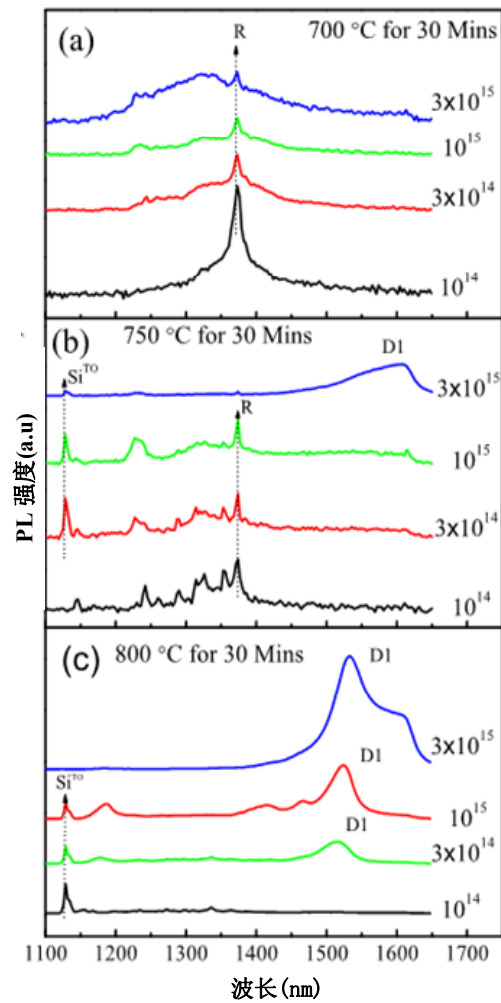


FIG.2. An overview of PL spectra at 7 K from the samples implanted with doses from 1×10^{14} to $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and annealed for 30 min at (a) 700 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C.

图 2 不同注入剂量在测量温度 7 K 下 PL 谱。(a)、(b)、(c) 为该系列样品分别在 700 °C、750 °C 和 800 °C 温度下退火 30 min。

为样品注入剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 并在 850 °C 高温退火处理后样品的 PL 谱。该图只观测到 *D*₁ 线的发光。与 *R* 线大为不同的是，当样品未经过腐蚀处理时，依然可以检测到很强的 *D*₁ 线发光，当表面剥离厚度为 200 nm 时，*D*₁ 线强度达到最大值，剥离厚度达到 600 nm 时，*D*₁ 线强度变得很弱。关于 *W* 线、*R* 线和 *D*₁ 带与所对应的深度分布研究，更多实验结果如图 4 所示。

值得注意的是，有效发光缺陷的浓度在样品中的

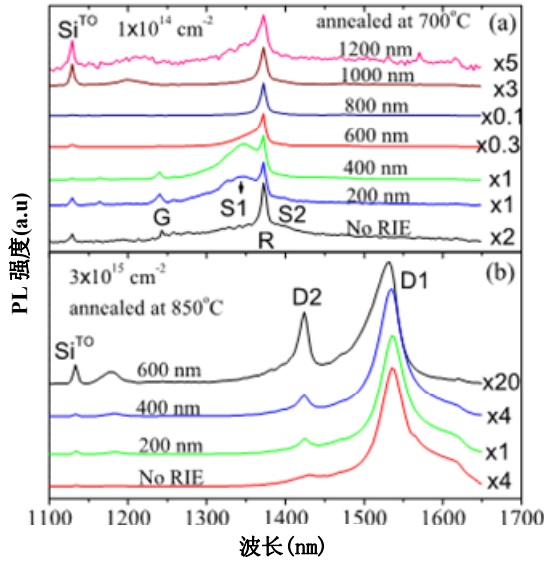


FIG. 3. PL spectra after the removal of top layers at different thickness. All measurements were performed at 7 K, and all vertical scales are same within each panel. (a) Depth-dependent PL from the sample implanted with a dose of $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 700°C for 30 min. (b) Depth dependent PL from the sample implanted with a dose of $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 850°C for 30 min. 图3 剥离样品不同表面厚度后7K测量温度下的PL谱。(a) 样品注入剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 退火温度为 700°C ; (b) 样品注入剂量为 $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 退火温度为 850°C .

深度分布与对应 PL 强度的分布并不统一。如果要精确计算有效缺陷的空间分布, 需要综合考虑光吸收常数, 载流子扩散率以及电子-空穴复合率等, 而这些因素都与缺陷的类型及其浓度有关。例如, 当注入剂量超过 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, 若退火温度低于 500°C , 表面附近原子由于未再结晶而形成非晶层, 该层可以发射较弱的 W 线。尽管这些过程相当复杂, 我们依然可以粗略地估算出缺陷的空间分布。PL 强度在未达到最大值前的增加, 是因为采用 RIE 技术处理可以剥离掉易吸收激光的非晶硅层, 或者剥离掉了非辐射复合中心^[19]。另一方面, PL 强度在达到最大值后减弱的原因是有效发光缺陷被去除了。因此, 发光中心最大浓度的深度位置决定于 PL 强度最大值的增加率, 并总处于 PL 峰值位置附近。例如, 样品表面采用 RIE 技术处理后剥离掉厚度大约 800 nm 后 W 线强度达到最大, 若继续剥离 400 nm 厚度的原子, PL 强度将会减弱

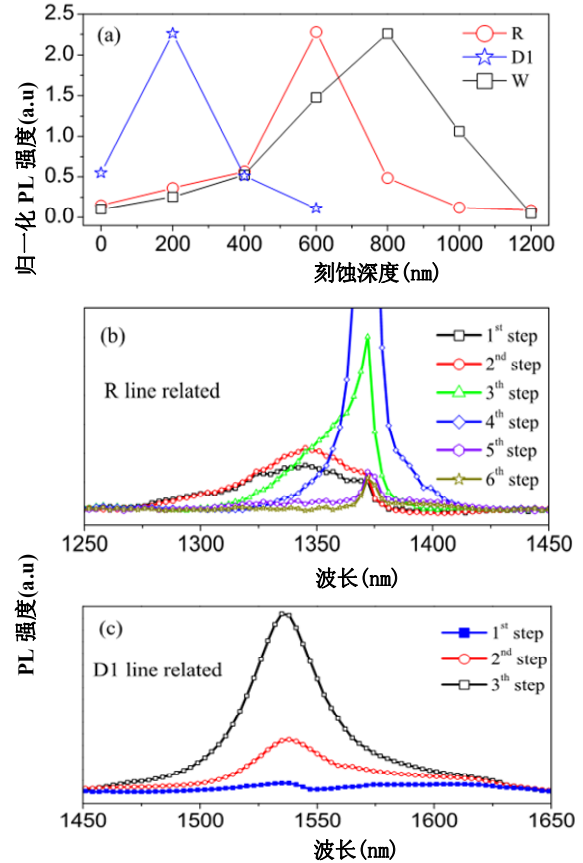


FIG. 4. (a) Normalized PL intensities of W-line, R-line, and D₁-line vs etch depth. The intensities of R-line and D₁-line are taken from Figs. 3(a) and 3(b), respectively. W-line sample was implanted at a dose of $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 275°C for 30 min. (b) and (c) refer to difference spectra obtained by subtracting the PL spectra for each RIE removed step related to the R-line (b) and D₁-line (c) in Figs. 3(a) and 3(b), and corrected in such way that the spectra intensity at the fixed wavelength is proportional to the average concentration of R, S₁, S₂, and D₁ defects emitting at that wavelength, respectively. 图4 (a) 归一化后 W 线, R 线和 D₁带强度与剥离深度之间的关系, (b) 和 (c) 分别表示 PL 强度随着剥离深度不断变化 R 线和 D₁带强度的变化规律。

80%。由此可以推断出 W 线缺陷主要集中在离表面 800-1200 nm 的范围内, 即 W 线缺陷最大浓度的深度位置大约在 1000 nm 处, 比最大 PL 强度的深度位置 (大约为 800 nm) 要大一些。同样地, 引起 R 线发光的缺陷最大浓度空间位置大约在 700 nm, D₁ 线缺陷的深度分布范围在 200-600 nm。Si⁺ 离子注入过程中会使硅样品表面形成很多晶格损伤, 而 850°C 高温退火处理后, 能使大多数损伤得到修复, 因此在 RIE 操作前就能测

量到较强的 D_1 带。以上的讨论忽略了非辐射复合中心的影响,而发光中心的浓度与非辐射复合中心的浓度是不同的,发光中心的最大浓度应该作为最佳的浓度。以上这些结论对发光器件的设计与制造具有很高的价值。

因不同载流子扩散速度不同,通过采用 Brongersma 等人^[20]提出的去卷积方法也可以精确地得到发光缺陷的深度分布。图 4(b)和图 4(c)是对图 3(a)和图 3(b)谱线进行去卷积操作后得到的光谱曲线。从图 4(b)和图 4(c)可以清楚地看到每一次腐蚀对 PL 强度(或发光中心数量削减)的影响,由此推断出各类发光中心的深度分布。例如,图 4(b)为第三次和第五次腐蚀引起 R 线强度剧烈变化,表明几乎所有 R 线中心的空间分布在距表面 600–1000 nm 处。图 4(c)为前三次腐蚀样品 D_1 线强度的变化规律,从图可知随着腐蚀次数增加 D_1 线强度也不断加大,表明大多数 D_1 线中心分布在深度 400–600 nm 的范围内。由此可见,去卷积方法与前面所用方法得出了完全吻合的结果。另外,根据图 4(b)也可以推断出 S_1 和 S_2 中心的深度分布,大部分 S_2 的缺陷集中在约 800 nm 处,相对 S_2 线, S_1 线中心分布较浅且比较宽,范围在表面以下 0–600 nm 的范围。

Si 中的填隙团簇是引起 R 线和 W 线发光的原因,但其团簇具体的原子分布还存在争议。 W 线来源于填隙团簇(三填隙子团簇 I_3 或四填隙子团簇 I_4)^[21,22]。采用 TRIM-90 的改进版 FASTRIM 模拟得出离子注入将引起三个不同区域,离子撞击产生的空位主要分布在深度大于 R_p 的区域,填隙缺陷大多数在小于 R_p 的范围,而在 R_p 附近不仅包含高浓度的自填隙缺陷,还存在大量的晶格损伤,高剂量下形成非晶。在热退火处理期间,许多小填隙团簇将聚集成大填隙团簇。因此 R 线和 W 线处于小于 R_p 的深度范围内。而退火处理可以修复晶格缺陷,减少了非辐射复合中心,同时使填隙缺陷迁移,因此经退火处理的样品获得最大的 W

线缺陷中心位于两倍 R_p 附近。

采用 FASTRIM 软件模拟出 300 keV 的注入能量将 Si^+ 注入到 Si 晶体过程,并计算出最大缺陷浓度所处的深度位置,这一结果与采用 RIE 方法估算出的 W 和 R 缺陷最大浓度位置相符。由此表明 R 线和 W 线

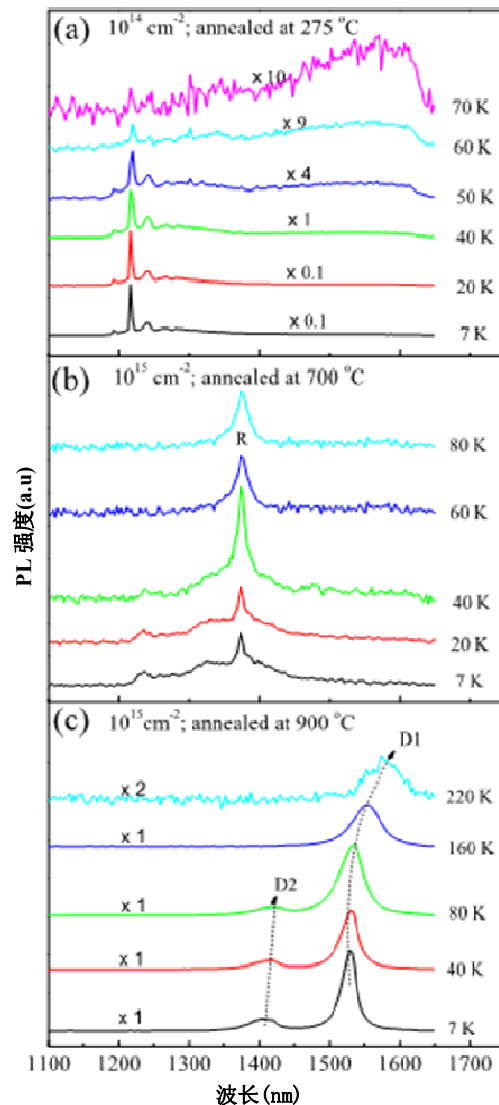


FIG. 5. PL spectra involved the W -line, R -line, and D_1 -band measured at different temperatures. (a) W -line sample implanted to dose of $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ then annealed at $275 \text{ }^\circ\text{C}$ for 3 min. (b) R -line sample implanted to dose of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ then annealed at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min. (c) D_1 -band sample implanted to dose of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ then annealed at $900 \text{ }^\circ\text{C}$ for 30 min.

图 5 不同测量温度下样品的 PL 谱。(a) 样品注入剂量为 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, 退火温度为 $275 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) 样品注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 退火温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) 样品注入剂量为 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火 30 分钟。

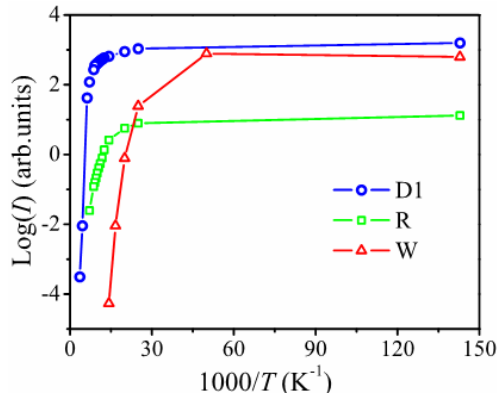


图 6 W 线, R 线, 和 D_1 带 PL 归一化强度与测量温度关系.
FIG. 6. The Arrhenius plots of temperature-dependent PL intensities of the W-line, R-line, and D_1 -band, respectively.

来源于填隙型缺陷簇或局部晶格应变。 D_1 线产生的原因到目前为止依然存在很到争议, 有人提出可能是自由位错, 也有人认为可能是位错间的相关点缺陷。本文关于深度分布研究发现, 在位错被移除前 D_1 线的强度就开始下降, 这一结果似乎更加支持后一个观点。

图 5 为在不同温度下 W, R 和 D_1 线强度变化规律, 由此可以得出热淬火对三个发光中心的影响。从图中可以清楚地看到, W 线强度在温度超过 40 K 后开始下降, 而 R 线的强度即使温度升高到 80 K 时仍然保持不变。值得注意的是, 图 5(c) 显示热淬火对 D_1 带强度几乎没有影响, 即使在 220 K 温度下依然可以观测到明显的 D_1 线。图 6 为随着温度 7 K 到 280 K 变化 PL 强度(I)的 Arrhenius 关系值。从图可知, 在近室温条件下 D_1 带的 PL 最强, 可能是由热淬火对 D_1 带的影响较小和相关的杂质吸收过程引起的。根据本次 PL 实验结果, 可望获得基于离子注入室温下 D_1 线发光二极管。通过拟合 Arrhenius 公式, 即 $I(T) \sim \exp(E/k_B T)$, 其中 k_B 为波尔兹曼常数。得到 D_1 带, W 线和 R 线的激活能分别为 186 meV、50 meV 和 26 meV。

4、结束语

本文系统地研究了离子注入剂量和退火温度对三种发光中心结构和空间分布的影响。随着注入剂量的增加, D_1 带出现红移和 PL 半峰宽增加的现象, 同时

高剂量也可以促使 PL 峰从 R 线转入到 D_1 线。当退火温度小于 650 °C 时, 在低温下测量得到的 PL 峰主要来源于光生载流子在点缺陷的复合; 在高温下测量得到的 PL 峰主要来源于光生载流子在团簇区域的复合, 两者存在有较大的差别。当退火温度大于 650 °C 时, 在不同的测量温度下测量的 PL 谱没有明显的改变, 但 D_1 带随着测量温度的升高, 发生红移和 PL 半峰宽增加的现象。通过对腐蚀前后样品的 PL 谱研究, 获得了所有发光中心在样品中的空间分布。与模拟得出位置对比, 发现发光缺陷中心来源于填隙和位错。本文的研究结论为制造硅基发光二极管奠定了理论和实验基础。

References (参考文献)

- [1] S. Ossicini, L. Pavesi, and F. Priolo, Light Emitting Silicon for Microphotonics, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 194 (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [2] L. Pavesi, J. Phys.: Condens. Matter 15, R1169 (2003).
- [3] L. Pavesi, Mater. Today 8,18 (2005).
- [4] Z. H. Lu, D. J. Lockwood, and J. M. Baribeau, Nature (London) 378,258 (1995).
- [5] B. Zheng, J. Michel, F. Y. G. Ren, L. C. Kimerling, D. C. Jacobson, and J.M. Poate, Appl. Phys. Lett. 64, 2842 (1994).
- [6] M. C. Bost and J. E. Mahan, J. Appl. Phys. 58, 2696 (1985).
- [7] T. G. Brown and D. G. Hall, Appl. Phys. Lett. 49, 245 (1986).
- [8] G. Davies, Phys. Rep. 176,83 (1989).
- [9] S. G. Cloutier, P. A. Kosyrev, and J. Xu, Nature Mater. 4,887 (2005).
- [10] R. E. Harding, G. Davice, S. Hayama, P. G. Coleman, C. P. Burrows, and J. W. Leung, Appl. Phys. Lett. 89, 181917 (2006).
- [11] R. Sauer, J. Weber, J. Stolz, E. R. Webber, K.-H. Küsters, and H. Alexander, Appl. Phys. A 36,1 (1985).
- [12] E. Ö. Sveinbjörnsson and J. Weber, Appl. Phys. Lett. 69, 2686 (1996).
- [13] S. Coffa, S. Libertino, and C. Spinella, Appl. Phys. Lett. 76,321 (2000).
- [14] J. Bao, M. Tabbal, T. Kim, S. Charnvanichborikarn, J. S. Williams, M. J.Aziz, and F. Capasso, Opt. Express 15, 6727 (2007).
- [15] X. Yu, W. Seifert, O. F. Vyvenko, M. Kittler, T. Wilhelm, and M. Reiche, Appl. Phys. Lett. 93, 041108 (2008).
- [16] W. L. Ng, M. A. Lourenco, R. M. Gwilliam, S. Ledain, G. Shao, and K. P. Homewood, Nature (London) 410, 192 (2001).
- [17] T. Trupke, J. Zhao, A. Wang, R. Corkish, and M. A. Green, Appl. Phys.Lett. 82, 2996 (2003).
- [18] V. Kveder, M. Badylevich, E. Steinman, A. Izotov, M. Seibt, and W.Schröter, Appl. Phys. Lett. 84, 2106 (2004).
- [19] H. Y. Fan and A. K. Ramdas, J. Appl. Phys. 30, 1127 (1959).
- [20] M. L. Brongersma, A. Polman, K. S. Min, and H. A. Atwater, J. Appl.Phys. 86, 759 (1999).
- [21] G. M. Lopez and V. Fiorentini, Phys. Rev. B 69, 155206 (2004).
- [22] A. Carvalho, R. Jones, J. Coutinho, and P. R. Briddon, Phys. Rev. B 72,155208 (2005).