

文章编号: 1000-7032(2009)03-0417-04

# Ce<sup>3+</sup> 注入对不同尺寸的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格发光特性的影响

杜琦璠, 衣立新\*, 王申伟, 邬 洋

(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)

**摘要:** 通过电子束蒸发方法以及高温退火处理, 得到 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格。将样品分别注入剂量为  $2.0 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> 和  $2.0 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> 的 Ce<sup>3+</sup>, 再对其进行二次退火处理, 获得多组样品。通过对样品光致发光光谱的分析发现, 样品发光强度的变化不仅受到 Ce<sup>3+</sup> 注入剂量的影响, 而且也受到 nc-Si 颗粒大小的影响。在相同注入剂量和相同的二次退火处理温度下, nc-Si 颗粒较大的样品经 Ce<sup>3+</sup> 注入后其发光强度增强较为明显。

**关键词:** 超晶格; 硅纳米晶; Ce<sup>3+</sup> 注入; 光致发光

**中图分类号:** O482.31

**PACS:** 78.55.Mb

**PACC:** 3250F; 7855

**文献标识码:** A

## 1 引 言

体材料硅是一种间接带隙半导体材料, 室温下很难观察到较强的光致发光。自从 Canham 等发现纳米硅在室温下能够发射可见光以来, 纳米晶硅(nc-Si)在光电器件上的应用潜力, 极大地促进了整个纳米硅领域研究的进展。研究表明, nc-Si的光致发光主要是源于 nc-Si 的量子限域效应<sup>[1-3]</sup>。目前, nc-Si 的制备主要通过 Si 直接注入、溅射、热蒸发等方法, 再经过二次退火处理得到埋在 SiO<sub>2</sub> 基质中的 nc-Si<sup>[4-6]</sup>, 但其发光效率都较低。如何增强 nc-Si 光致发光强度已经成为了该领域研究的热点。

对 nc-Si 进行氢钝化处理<sup>[7]</sup>能够有效提高其光致发光效率。但是, 氢会随着温度的提高而裂解, 因此氢钝化法制备的样品要受到温度的限制。我们之前的研究已经表明, Ce<sup>3+</sup> 注入后, Ce<sup>3+</sup> 能够与 nc-Si 发生能量传递, 从而提高 nc-Si 光致发光效率<sup>[8]</sup>。本文利用离子注入技术实现 Ce<sup>3+</sup> 的介入, 主要研究 Ce<sup>3+</sup> 注入对不同尺寸的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格发光特性的影响。

## 2 实 验

利用电子束蒸发镀膜机在单晶硅衬底上交替

生长 SiO 和 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 得到 SiO/SiO<sub>2</sub> 超晶格样品 A 和 B, 其中 SiO 层厚分别为 2 nm 和 4 nm, SiO<sub>2</sub> 层厚度均为 4 nm。将 SiO/SiO<sub>2</sub> 超晶格样品置入石英管中, 在氮气保护下经 1 100 °C 高温退火, 退火过程中 SiO 在高温下发生相分离<sup>[9-13]</sup>, 从而得到 2 nm/4 nm 和 4 nm/4 nm 的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格样品。在 160 keV 功率下, 分别以  $2 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> 和  $2 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> 的剂量将铈离子注入到 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格样品中, 然后在氮气保护下对样品进行二次退火, 退火温度为 600 °C。利用荧光分光光度计测量了二次退火后样品的室温光致发光光谱, 光谱的激发光由氙灯发射, 激发波长为 330 nm。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Ce<sup>3+</sup> 注入剂量不同时, nc-Si 颗粒尺寸为 2 nm 的样品中 nc-Si 的光致发光

如图 1 所示 nc-Si 颗粒尺寸为 2 nm, 未经离子注入和注入剂量分别为  $2 \times 10^{14}$  cm<sup>-2</sup> 和  $2 \times 10^{15}$  cm<sup>-2</sup> 的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 样品, 经 600 °C 二次退火温度处理后硅纳米晶的光致发光光谱。比较可以看出, 低剂量的离子注入可以增强 nc-Si 的光致发光强度, 增强幅度约为 20%, 而高注入剂量的样品的发光强度明显下降。Ce<sup>3+</sup> 离子注入对 nc-Si/

收稿日期: 2008-12-25; 修订日期: 2009-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(60577022)资助项目

作者简介: 杜琦璠(1982-), 男, 黑龙江哈尔滨五常人, 主要从事纳米材料光电性质的研究。

E-mail: 05121813@bjtu.edu.cn, Tel: (010)51467458

\*: 通讯联系人; E-mail: lxyi@bjtu.edu.cn, Tel: (010)51684135

SiO<sub>2</sub> 超晶格的发光会产生两方面的作用:首先是高能 Ce<sup>3+</sup> 注入过程中,由于 Ce<sup>3+</sup> 半径非常大,与晶格碰撞后形成大量的缺陷,从而使 nc-Si 的发光急剧减弱,且离子注入剂量越大,对超晶格结构破坏越严重。另一方面 Ce<sup>3+</sup> 与 nc-Si 之间存在能量传递,从而使得 nc-Si 的光致发光强度显著增强,很显然 Ce<sup>3+</sup> 注入后 nc-Si 的发光总体增强或减弱,取决于这两者相互竞争的结果。在 Ce<sup>3+</sup> 的注入剂量为  $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  时,能量传递占据主导地位,因此,相对于未注入样品发光明显增强,而注入剂量为  $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  时,晶格损伤形成的缺陷占据优势,因此发光减弱。

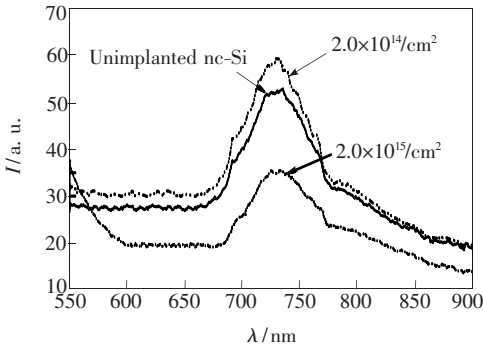


图 1 不同 Ce<sup>3+</sup> 离子注入剂量下,nc-Si 颗粒尺寸为 2 nm 的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 样品光致发光光谱(二次退火温度为 600 °C)

Fig. 1 The PL spectra of 2 nm nc-Si/SiO<sub>2</sub> superlattices before and after implantation with different Ce<sup>3+</sup> does (the second annealing temperature is 600 °C)

### 3.2 Ce<sup>3+</sup> 注入剂量不同时,nc-Si 颗粒尺寸为 4 nm 的样品中 nc-Si 的光致发光

nc-Si 颗粒尺寸为 4 nm,未经离子注入和注入剂量分别为  $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  和  $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 样品(经 600 °C 二次退火温度处理后)的光致发光光谱如图 2 所示。比较可以看出,由于 Ce<sup>3+</sup> 与 nc-Si 之间的能量传递,不同剂量的离子注入后,样品中 nc-Si 的光致发光强度均有所增强,低注入剂量后样品的光致发光强度增强幅度约为 67%,高注入剂量的样品的光致发光强度增强幅度约为 24%。该样品中 nc-Si 颗粒尺寸为 4 nm,相比于 2 nm 的样品,Ce<sup>3+</sup> 注入对超晶格的破坏相对较小,能量传递始终占据主导优势。但是随着离子注入剂量的增加,离子注入给超晶格带来的晶格损伤显著增加,从而导致高剂量离子注入后的硅纳米晶的光致发光强度增强幅度

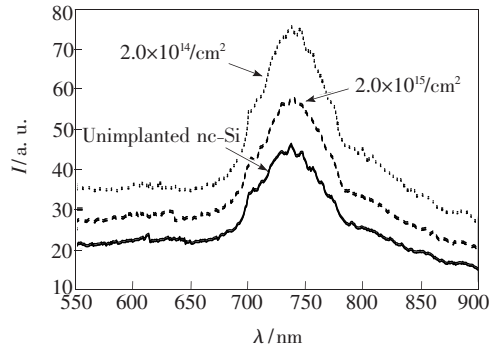


图 2 不同 Ce<sup>3+</sup> 离子注入剂量下,nc-Si 颗粒尺寸为 4 nm 的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 样品光致发光光谱(二次退火温度为 600 °C)

Fig. 2 The PL spectra of 4 nm nc-Si/SiO<sub>2</sub> superlattices before and after implantation with different Ce<sup>3+</sup> does (the second annealing temperature is 600 °C)

要低于低剂量离子注入后的样品。

### 3.3 离子注入前后,超晶格中 nc-Si 颗粒尺寸不同样品的光致发光比较

图 3 为离子注入前后,超晶格中 nc-Si 颗粒尺寸不同样品经相同温度二次退火后,nc-Si 的光致发光光谱比较。从图中可以看到离子注入前,nc-Si 颗粒尺寸为 2 nm 的样品的光致发光强度高于 nc-Si 颗粒尺寸为 4 nm 的样品的光致发光强度。而离子注入后,在相同二次退火温度和相同注入剂量条件下 nc-Si 颗粒尺寸为 4 nm 的样品的光致发光强度明显高于 nc-Si 颗粒尺寸为 2 nm 的样品的光致发光强度,与注入前截然相反。说明对于 nc-Si 颗粒尺寸越大的超晶格样品,离子注入对样品的晶格破坏作用越小。

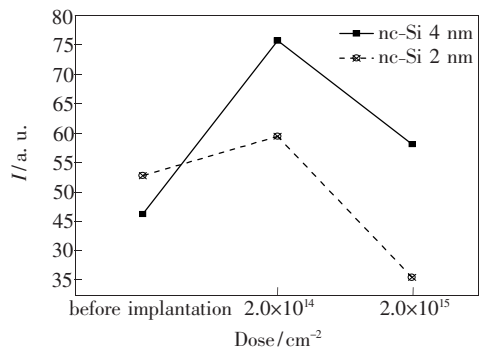


图 3 nc-Si 颗粒尺寸不同的超晶格样品在 Ce<sup>3+</sup> 离子注入之前和不同注入剂量下的光致发光光谱的比较

Fig. 3 The PL spectra of nc-Si/SiO<sub>2</sub> superlattices with different nc-Si size before and after implantation with different Ce<sup>3+</sup> does (the second annealing temperature is 600 °C)

## 4 结 论

通过对含有不同 nc-Si 颗粒尺寸的 nc-Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格中注入  $Ce^{3+}$  离子并进行二次退火发

现, nc-Si 颗粒尺寸较大的样品在经过离子注入后, 离子注入给样品带来的晶格损伤要比 nc-Si 颗粒尺寸较小的样品小。所以, 在相同浓度和二次退火温度的条件下,  $Ce^{3+}$  注入对 nc-Si 颗粒尺寸较大的样品的光致发光增强作用较大。

## 参 考 文 献:

- [ 1 ] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(10):1046-1048.
- [ 2 ] Lockwood D J, Lu Z H, Baribeau J M. Quantum confined luminescence in Si/SiO<sub>2</sub> superlattices [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**(3):539-541.
- [ 3 ] Gourbilleau F, Portier X, Ternon C, et al. Si-rich/SiO<sub>2</sub> nanostructured multilayers by reactive magnetron sputtering [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(20):3058-3060.
- [ 4 ] Wilkinson A R, Elliman R G. Passivation of Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub>: Atomic versus molecular hydrogen [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(26):5512-5514.
- [ 5 ] Cheyan S, Elliman R G. Effect of particle size on the photoluminescence from hydrogen passivated Si nanocrystals in SiO<sub>2</sub> [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **78**(13):1912-1914.
- [ 6 ] Hu Feng, Yi Lixin, Wang Shenwei, et al. Influence of sputtering Ar/O proportion and annealing method on the preparation and photoluminescent properties of silicon nanocrystals [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2009, **30**(2):243-246 (in Chinese).
- [ 7 ] Chen Enguang, Yi Lixin, Wang Shenwei, et al. Effect of hydrogen passivation on photoluminescence intensity of Si nanocrystals [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.* (光谱学与光谱分析), 2008, **28**(2):246-248 (in Chinese).
- [ 8 ] Du Yufan, Yi Lixin, Wang Shenwei, et al. Effect of  $Ce^{3+}$  implantation on photoluminescence intensity of Si nanocrystals embedded in superlattices [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.* (光谱学与光谱分析), 2009, **29**(6):1486 (in Chinese).
- [ 9 ] Yi L X, Heitmann J, Scholz R, et al. Si rings, Si clusters, and Si nanocrystals-different states of ultrathin SiO<sub>x</sub> layers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**(22):4248-4250.
- [ 10 ] Wang Shenwei, Yi Lixin, Su Mengchan, et al. A study of depositing amorphous SiO films vis magnetron sputtering by FT-IR method [J]. *Spectrosc. Spectral Anal.* (光谱学与光谱分析), 2007, **27**(3):456-459 (in Chinese).
- [ 11 ] Yi L X, Scholz R, Zacharias M. Size and density control of Si nanocrystals realized by SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> superlattice [J]. *J. Lumin.*, 2007, **122-123**:750-752.
- [ 12 ] Yi L X, Heitmann J, Scholz R, et al. Phase separation of thin SiO layers in amorphous SiO/SiO<sub>2</sub> superlattices during annealing [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **39**(15):S2887-S2896.
- [ 13 ] Heitmann J, Muller F, Yi L X, et al. Excitons in Si nanocrystals: Confinement and migration effects [J]. *Phys. Rev. B*, 2004, **69**(19):195309-1-7.

# Effect of Si Nanocrystals Size on Photoluminescence Intensity of Si Nanocrystals Embedded in Si/SiO<sub>2</sub> Superlattices after $Ce^{3+}$ Implantation

DU Yu-fan, YI Li-xin, WANG Shen-wei, WU Yang

(Key Laboratory of Luminescence and Optical Information, Ministry of Education,  
Institute of Optoelectronic Technology, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract:** In this paper, SiO/SiO<sub>2</sub> superlattices samples were prepared on Si substrates by electron beam

evaporation, and the thicknesses of SiO layers are 2 nm and 4 nm, 4 nm for all the SiO<sub>2</sub> layers. The samples were annealed in nitrogen atmosphere at high temperature subsequently. And then, Ce<sup>3+</sup> with a dose of  $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  and  $2.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  respectively was implanted into these samples with formed Si nanocrystals. After Ce<sup>3+</sup> doped, the samples were re-annealing at 600 °C. The photoluminescence (PL) spectra were observed by the fluorescence spectrometry. The PL spectra showed that the PL intensities of samples were not only dependent on the re-annealing temperature and the dose of Ce<sup>3+</sup>, but also dependent on the size of nc-Si. The experiment results proved that when the size of nc-Si is 4 nm; the effect of energy transfer between Ce<sup>3+</sup> and nc-Si is more distinct.

**Key words:** superlattice; silicon nanocrystal; Ce<sup>3+</sup> implantation; photoluminescence

**CLC number:** O482.31

**PACS:** 78.55.Mb

**PACC:** 3250F; 7855

**Document code:** A