

组合离子束技术在硅基材料芯片中的应用*

陈昌明 潘浩昌 黄建鸣 朱德彰 曹建清 叶伯年 胡 钧 李民乾

(中国科学院上海原子核研究所 核分析技术开放实验室 上海 201800)

摘要 将组合技术和离子束技术结合起来,用于硅基发光材料的研究。用组合离子束技术在硅基材料上制备了64个直径为2mm的单元——材料芯片,并对硅基材料芯片各单元进行了卢瑟福背散射、质子弹性散射和扫描阴极射线发光特性分析。

关键词 组合技术, 离子束技术, 材料芯片

平行组合技术广泛应用于新药的合成和筛选^[1]。最近,项晓东等^[2]率先应用该方法来研究具有特殊性能和结构的新无机材料。结合组合掩膜技术、磁控溅射或激光融蒸技术,可在一片基片上合成大量规则分布的材料结构库——材料芯片,并应用接触或非接触测试技术,寻找具有特殊性能的超导材料、磁阻材料及发光材料^[2-4]。该方法使新材料的发现和优化速率提高几个数量级,在材料研究中具有极广泛的应用范围。目前,组合技术的应用研究在世界上已形成一个新的领域。

离子束技术广泛应用于电子工业的材料表面改性和固态器件的制备。用离子注入和热处理方法在硅基材料中形成的发光纳米晶,由于具有制备光电子集成的潜力,已成为当前信息材料研究的热点^[5]。在SiO₂中注入单个离子或依序注入两种不同离子,经热处理后可在基体中形成单一组元或化合物的纳米晶,并具有特殊的发光特性^[6,7];有理由认为,多种不同离子种类的组合注入将大大增加新的纳米晶形成的几率,并有望发现具有新的发光特性的新材料。我们用组合离子束注入方法在硅基片上形成64个具有不同发光特性的单元——硅基材料芯片,测量了各单元在电子束激活下的发射光谱,并用卢瑟福背散射(RBS)和质子弹性散射(PES)分析技术对各单元进行了成分分析。

1 实验方法

1.1 离子注入

离子注入在自制的离子注入机(EMIS-SINR-02)上进行,配有电磁控制的同位素分离器,可对同位素进行精确分离。离子束可均匀地扫描至直径为7cm的面积。试样放入法拉弟盘中,通过离子束探针精确监测注入试样离子的种类。

1.2 材料芯片的制备

选用硼掺杂的P型单晶硅片为衬底,硅片为<100>取向,在其上用湿氧化法生长400nm的SiO₂膜。离子束通过一组不同开闭相间的掩膜(1/2, 1/4, 1/6型)组合^[2]注入SiO₂膜中,离子注入种类和顺序为:(1)C, (2)Ga, (3)N, (4)Pb, (5)Sn, (6)Y;通过6次掩膜组合,

* 国家自然科学基金、中国博士后基金、上海博士后基金和中国科学院核分析技术开放实验室资助项目

收稿日期:1998-07-16, 修回日期:1998-10-23

在硅基材料上形成了 $64(2^6)$ 个具有不同成分的发光单元。各个元素的注入参数如表1所示。

表1 材料芯片中各种离子注入的工艺参数

Table 1 Implantation parameters for the material chip

注入参数 Implantation parameters	离子种类 Ion species					
	C	Ga	N	Pb	Sn	Y
E/keV	20	80	25	80	70	65
剂量 Ion dose/ $\times 10^{16} \cdot \text{cm}^{-2}$	5.0	1.0	1.5	1.5	1.0	1.0

1.3 分析方法

材料芯片的成分分析通过RBS和PES技术来完成，结合在试样架上的发光定位标记，可在二维方向精确选定所分析的单元。阴极射线发光特性测量通过一个双聚焦的高压立式激发源装置完成，使用两个聚焦线圈对电子进行二次聚焦，聚焦的最小光点可至 $100\mu\text{m}$ 。在电子束细聚焦的情况下，还可对样品进行精确定位和扫描激发。

2 实验结果及讨论

图1为经过六次掩膜组合、离子注入后形成的材料芯片在日光下的照片。芯片上具有64个不同成分的单元，每个单元的大小为 2mm ，单元间距为 2.5mm ，各个单元在日光下显现不同的颜色，这是由于各单元不同的光散射和界面光反射相互作用的结果。

图2为试样5-5的RBS谱，分析用离子为 2MeV 的 $^4\text{He}^+$ ，其总剂量为 $3\mu\text{C}$ ，背散射角为 170° 。经用Rump程序分析，确定基体为非化学计量化合物 SiO_x ， x 的范围为 $2.06\text{--}2.18$ 。在试样5-5中的RBS谱中，发现材料芯片虽然经过 800°C 处理 30min ，试样中Pb和Sn的分布并不均匀，Pb和Sn的浓度峰值分别处于 SiO_2 表面下 45nm 和 66nm 。

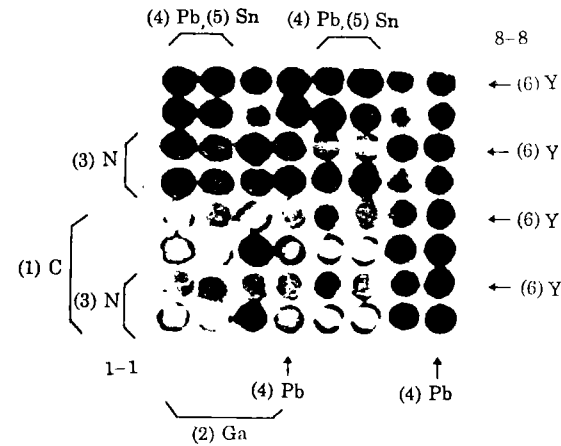


图1 硅基材料芯片照片
自然光下，括号中的数字表示相应离子注入的次序，
左下角和右上角的数字表示试样的坐标
Fig.1 The picture of the material chip under white light
The numbers in the brackets represent sequentials of ion implantation, and the numbers at left-lowercorner and right-upper corner represent coordinates of the samples

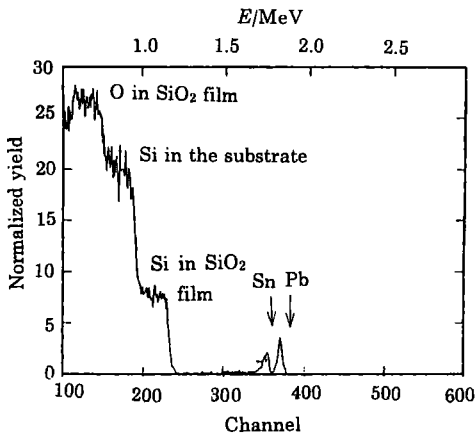


图2 试样5-5的RBS谱
Fig.2 RBS spectrum of the sample 5-5

图3为试样7-3的PES谱，分析用质子为 3MeV 的 H^+ ，散射角为 170° ，从谱中可明显区分几种不同的轻元素。经与热处理前该试样的PES谱比较，在热处理后，C的

浓度峰值位置并没有发生明显移动,但是C发生明显的扩散。在对试样7-2进行PES分析时,我们发现微弱的N峰,这可能与N的扩散与逃逸有关。我们以前的实验结果表明^[8],用能量>2.5MeV的质子进行弹性散射分析,可大大增加轻元素(C, N, O)的散射截面,从而可对在重基体中注入的轻元素进行深度剖面成分分析。

与光致发光激发相比,阴极射线激发的能量密度较大,高速电子容易引起二次电子的激发,这些次级电子也将激发发光,因此容易得到光致激发不易得到的发光信号^[9];而且,CL谱分析可提供与注入离子深度分布有关的发光特性,这是因为可通过调节加速电压使电子束在试样中穿透不同的深度。CL谱测量时加速电压分别为10、5、2keV,电子束束流为1μA。在用电子束对整个材料芯片进行照射时,用肉眼可明显看到芯片各单元的发光现象。图4为试样5-5和SiO₂的CL谱。在加速电压为10keV时,离子注入的试样和基体的CL谱峰值波长分别为450nm和455nm,差别不大。该波段通常认为是由基体中形成的氧空位或二价的硅离子中心引起的^[10,11]。

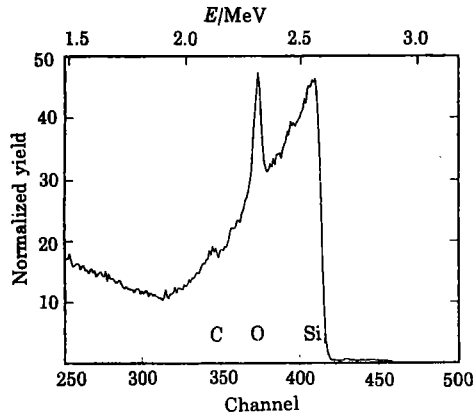


图3 试样7-3的PES谱
Fig.3 PES spectrum of the sample 7-3

离子注入单元的发光强度要明显高于SiO₂基体,并且光谱特性与电子束的加速电压密切相关。图4也比较了SiO₂和试样5-5在电子能量E为2、5、10keV时的CL谱。随着E的减小, SiO₂的峰值波长基本不变,但CL强度减弱;而试样5-5的CL的峰值波长减小,发光强度也减弱。这显然与试样中的离子浓度分布有关。

通常认为电子束在试样中的能量损失是与电子的穿透深度成高斯分布^[9]。经过计算,电子在加速电压为10、5、2keV时,电子的穿透深度分别为700、200、50nm;结合试样的RBS测试结果,可认为试样中离子浓度的分布不均导致了在试样不同深度形成不同的发光中心,从而在不同能量的电子束激发时形成不同的发射光谱。

组合技术与离子束技术的结合,为材料研究方法提供了全新的概念;高效率的合成技术和分析方法将大大减少传统“炒菜式”材料研究方法的缺点。据悉,项晓东等^[2]在7.62cm的基片上组合合成了25000个试样,并用新近发明的微波发射扫描近场显微镜在一天内可完成5000个试样(超导材料、磁阻材料等)的分析,可以认为,组合离子束技术的应用范围将进一步扩大。

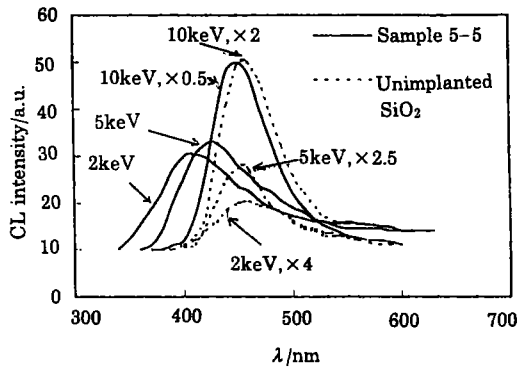


图4 试样5-5和SiO₂基体在不同加速电压下的阴极射线激活光谱
Fig.4 CL activation spectra of the sample 5-5 and pristine SiO₂ at various accelerating voltage

3 结束语

我们成功地建立起了一套组合离子束注入和离子束分析技术,可进行高效率的离子注入和离子束分析,并制备了我国第一块离子注入材料芯片;更高密度的材料芯片可通过结合高密度的掩膜技术来实现,并可用束斑更小的扫描质子探针(SPM)来进行成分分析。结合对试样的CL谱分析和RBS、PES分析,可对试样进行深度剖面的发光特性和成分分析,并可望发现两者之间的关系。组合离子束技术的建立将大大提高新材料研究的效率。

参 考 文 献

- 1 Bunin B A, Plunkett M J, Ellman J A. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1994, **91**:4708–4711
- 2 XIANG X D, SUN X D, Briceno G, *et al.* *Science*, 1995, **268**:1739–1741
- 3 Briceno G, CHANG H, SUN X D, *et al.* *Science*, 1995, **270**:273–275
- 4 WEI T, XIANG X D, Wallace–Freedman W G, *et al.* *Appl Phys Lett*, 1996, **68**:3506–3508
- 5 鲍希茂.物理, 1998, **26**:198–203
- 6 SONG H Z, BAO X M, Li N S, *et al.* *J Appl Phys*, 1997, **82**:4028–4032
- 7 White C W, Budai J D, ZHU J G, *et al.* *J Appl Phys*, 1996, **79**:1876–1880
- 8 YANG G, ZHU D, XU H, *et al.* *Nucl Instr Meth Phys Res*, 1991, **B61**:175–177
- 9 Yacobi B G, Holt D B. *Cathodoluminescence microscopy of inorganic solids*. New York: Plenum press, 1990. 151–155
- 10 Pierce B J, Hengehold R L. *J Appl Phys*, 1976, **47**:644–651
- 11 Goldbergy M, Fitting H J, Trukhin A. *J Non-crystal Solids*, 1997, **220**:69–77

Combinatorial ion beam technique and its application to the study of silicon—based material chips

CHEN Changming PAN Haochang HUANG Jianming ZHU Dezhang
CAO Jianqing YE Bonian HU Jun LI Minqian

(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract

The combinatorial ion beam implantation technique has been applied to synthesize a silicon-based material chip with 64 samples of 2 mm diameter size on it. The Rutherford backscattering spectrometry and photon elastic scattering were used to analyse the samples on the chip. The depth-resolved cathodoluminescence measurement of the samples has provided some clues for optical properties correlated with the impurity distribution in the material.

Key words Combinatorial technique, Ion beam technique, Material chip