

注氮硅中光致发光现象及其机制的研究

刘渝珍 石万全 陈志坚 姚德成 刘金龙

(中国科学技术大学研究生院 北京 100039)

谢侃 刘振祥

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

摘要 通过能量为 100keV, 剂量为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 的 N^+ 注入到硅基体中, 经 1000~1200 之间快速退火后, 形成了含氧的硅与氮化硅镶嵌结构的薄膜层。在室温下观测到主要来自于 45nm 表面层的能量分别为: 3.3eV、3.0eV、2.8eV 和 2.2eV 的光致发光。通过 XPS、AES 的分析, 确认了由于氧的插入, 样品中 N-SiO 缺陷, Si/SiO₂ 界面发光中心, 分别是引起 3.0eV 和 2.2eV 的光致发光的主要原因。

PACC: 7855H, 7361J, 7960J

1 引言

国内外已有不少文章报道了纳米 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 从紫外光到可见光范围出现了能带分别为 3.3eV、2.8eV、2.7eV、2.4eV、2.3eV 和 2.0eV 的六个可见光致发光发射带。从纳米 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的能带分裂描述了其物理结构图象并确认了硅、氮悬挂键缺陷在其光谱性质中的作用^[1,2], 但对微晶硅镶嵌 Si_3N_4 的发光研究的报道却不多见。

本文通过低能量, 高剂量 N^+ 注入到硅基体上, 经快速退火在其表面形成含氧的 Si/Si₃N₄ 结构的薄膜, 对 $T = 1000$ 退火后的样品, 表面观测到了有稳定的较强的可见光致发光, 通过实验讨论了其可能的发光机制。

2 实验

在室温下, 以能量为 100keV, 剂量为 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 的氮离子注入到经常规抛光, 清洁后的 n 型 Si(100) 基片中, 经透射电镜检测获得了表面为非晶硅, 靠近表面处为一非晶态氮化硅和受损伤的 Si 单晶层试样^[3]。

刘渝珍 女, 1946 年出生, 副教授, 目前从事纳米材料研究
石万全 男, 1939 年出生, 教授, 从事专业半导体
1997-04-29 收到, 1997-08-20 定稿

将上述试样置于 KST-2 型快速退火设备中,在 2 L/min 干燥的氮气保护下,分别进行了两段式脉冲白光快速退火处理(RTA):升温速率为 $200\text{ }^\circ\text{C/s}$,样品分别升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1030\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1122\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 5 秒使之成核,然后降至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,恒温生长 15 秒。我们采用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪和 Spex 1403 Raman 谱仪(激发波长是 Ar^+ 激光器 488nm 谱线)对样品分别进行了 X 射线衍射和 Raman 谱分析。其实验结果和计算结果表明,经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 快速退火,样品中硅开始晶化,形成微晶硅。当退火温度分别为 $1030\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1122\text{ }^\circ\text{C}$ 时,则样品中形成了微晶硅和氮化硅的镶嵌结构^[4]。

我们采用 YAG 激光器四倍频输出,激发脉冲宽度为 10ns (激发波长为 266nm),PH 1610 型扫描俄歇微探针(AES),ESCALAB 5, X-ray 光电子能谱仪(XPS),对上述样品分别进行了光致发光光谱的观测,表面及浅表面层的成份和结构分析,并用 Ar^+ 轰击样品(其溅射速度约为 6nm/min)进行了样品元素纵向深度分布的分析。

3 实验结果

在未经退火和退火温度低于 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品中均未观察到光致发光,而在 $T > 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 快速退火后的样品中,都观测到了稳定较强的峰值分别为: 3.3eV 、 3.0eV 、 2.8eV 和 2.2eV 的四个发光带(图 1)。在 $1000\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,其发光强度随退火处理温度的升高而增强。对上述样品表面用 Ar^+ 轰击剥离约 45nm ,发现其发光强度大大减弱,特别是峰值为 2.2eV 的发光带强度降为同一样品表面的 $1/15$ (图 2)。其结果表明,荧光尤其是能带为 2.2eV 的发光峰,主要来源于样品表面,以及距表面约 45nm 范围内的浅表层。通过 XPS 和 AES 研究了样品表面 45nm 浅表面处的成分和结构以及与可见光发射峰之间的关系:由于样品表面对氧的吸附,以及在氮气下高温退火,引起在样品表面除主要有 Si 、 N 元素外,还探测到一定含量的氧和微量碳(表 1),而在距表面约 45nm 的浅表面处氧含量迅速下降到 2.6% 左右(表 1)。图 3(a)和图 3(b)分别给出了注入剂量为 $1 \times 10^{18}\text{cm}^{-2}$ 经 $1030\text{ }^\circ\text{C}$ 快速退火处理后样品表面和浅表面处 $\text{Si}2p$ 能级的光电子能谱。在图 3(a)中由于谱形的不对称性,可用高斯拟

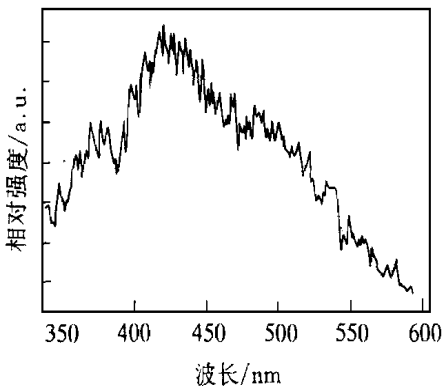


图 1 氮离子注入硅,经 $1122\text{ }^\circ\text{C}$ 快速退火后的 PL 谱
激发波长 266nm 。

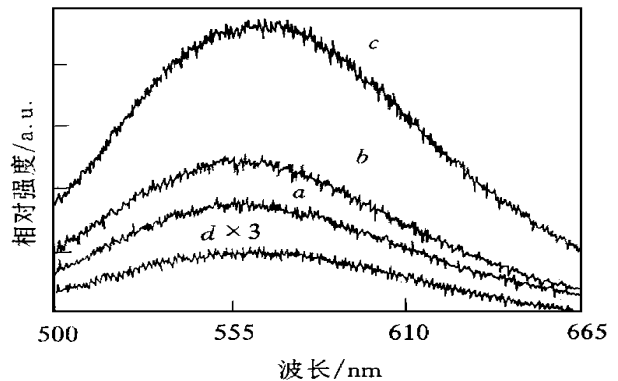


图 2 氮离子注入硅的 PL 光谱与快速退火温度的关系
激发波长 488nm ; a $1000\text{ }^\circ\text{C}$; b $1030\text{ }^\circ\text{C}$;
c $1122\text{ }^\circ\text{C}$; d $1122\text{ }^\circ\text{C}$ 距表面 45nm 深处

合成对应于结合能位置分别为 99.1eV、103.1eV 和 101.6eV 的三个峰, 它们分别代表纯硅 Si^0 , SiO_2 中的 Si^{4+} 态和 Si_3N_4 [5,6]。图 3 (b) 表示在浅表面 45nm 处, 只呈现一个位于 102.6eV 的 Si_3N_4 峰 [7]。我们对样品表面和浅表面在能量为 55~1100eV 之间的 AES 的 Si(LVV) 谱的测定与 B. Lang 测定的 SiO_2 -Si 峰比较 [8], 进一步证实了在样品表面有能量位于 72eV 的 SiO_2 生成, 在浅表面由于欠氧有能量为 81.5eV 的微量 SiO_x 生成。以上实验结果说明经大剂量 N^+ 轰击后的样品

表 1 由 XPS 测得的样品各元素含量

元素 含量%	Si	N	O	C
表面	50.5	29.5	15.5	4.5
表面下 45nm	38.8	56.5	2.6	2.1

*: 100keV, N^+ : $1 \times 10^{18} cm^{-2}$, 1000 退火

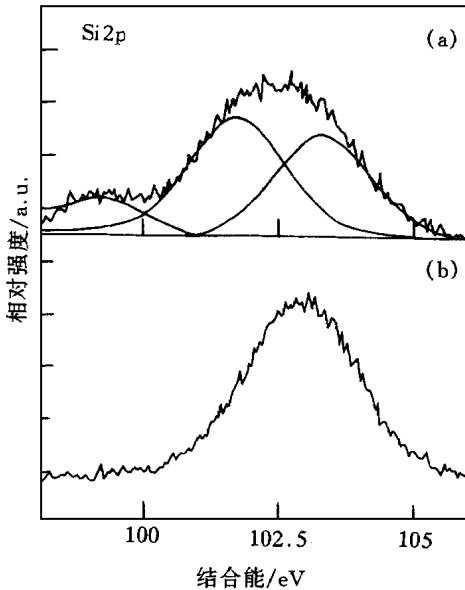


图 3 样品经 1122 快速退火的 XPS (a) 表面的 Si2p; (b) 剥离 45nm 的 Si2p.

N^+ 束流中不可避免的杂质 O、C 的代入以及退火后引起了氧在样品中的重新分布有关, 这现象与已有的报道相符 [11,12]。

4 讨论

从我们的实验结果, 我们认为:

1. 以高剂量低能量的氮离子注入到单晶硅中, 在 $T = 1000$ 进行两段式脉冲白光快速退火处理后在样品表面层形成了由 SiO_2 包裹的微晶 Si/Si_3N_4 镶嵌结构, 并获得主要来自于 45nm 表层, 能量为 3.3eV、3.0eV、2.8eV 和 2.2eV 的光致发

表面的非晶硅由于置于空气中其表面吸附了大量的氧, 经 $T = 1000$ 快速退火后, 非晶硅迅速晶化, 而周围急剧增加的 SiO_2 阻止了硅晶粒的长大, 所以在表面形成被 SiO_2 包围的微晶 $Si-Si_3N_4$ 网络结构, 这结构主要存在于 45nm 的表面层中。这实验事实提示我们: 样品表面较强的发光, 十分可能与氧相关的缺陷态有关, 而 2.2eV 的发射带, 可以认为是来源于 Si/SiO_2 之间的界面发光。这一论断与人们在对 $nc-Si/SiO_2$ 光致双峰光发射的研究中, 所观察到的峰位位于 2.2eV 的蓝光发射极其相似 [9,10]。

此外由 AES 元素纵向深度分布的图 4 可看出, 在样品内部含有 2.6%~4% 的氧和微量的碳分布, 而且氧在内部的分布形状与 N 的分布极其相似。我们认为这应归结于在注入过程中, 大量

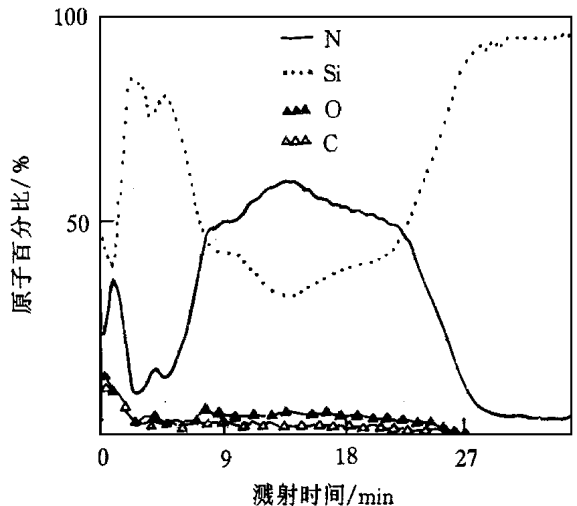


图 4 AES 元素纵向分布 100keV; N^+ $1 \times 10^{18} cm^{-2}$, 1000 快速退火

光发射

2 Si 表面经大剂量高注入束流密度 N^+ 的轰击, 形成了大范围的晶格损伤点缺陷, 大量的硅悬挂键, 而快速退火, 使得硅中又出现与位错线, 位错环有关的二次缺陷应变中心, 以及与氧有关的缺陷态 这些点缺陷, 二次缺陷中心的高应力, 利于微晶硅和氮化硅成核, 而硅中各种微缺陷的产生, 数量, 生长和演化又是与注入硅中 N^+ 的剂量, RTA 的温度和时间密切相关, 其光致发光的强弱是与其量子尺寸效应, 表面效应和高浓度的缺陷态有关

3 能带为 2.2eV 的光致发光来源于 Si/SiO₂ 之间的界面发光, 将我们实验中所获得的 PL 谱与牟季美、王善忠^[1,2] 等人在研究纳米氮化硅的 PL 谱时建立起的能隙模型进行比较, 可以认为图 1 中 3.3eV 和 2.8eV 的发光带十分可能是纳米 Si₃N₄ 中与硅悬挂键有关的 Si⁰ E_v (价带顶) 和 Si⁰ Si-Si 的电子跃迁产生的^[1,2].

4 由于氧的插入, 主要以 N-SiO 缺陷存在于纳米 Si₃N₄ 中, 牟季美等人的研究表明, 当 $T = 1000$ °C, N-SiO 在纳米 Si₃N₄ 的能隙中形成新的附加能级^[1]. 这也是我们所得表面层的 4 个发光带中最强的 3.0eV 光致发光发射带的来源 S. Garcia 等人所做的电子自旋共振 (ESR) 实验表明只要有氧的参予, 无论是在富硅还是在富氮的纳米 Si₃N₄ 中均未探测到呈现 3 线谱的 N-Si₂ 悬挂键的存在^[13]. 在我们所有样品表面, 由于有氧的参予, 所以均未观测到与 N 悬挂键有关的纳米 Si₃N₄ 的 2.7eV 和 2.3eV 的发射带.

参 考 文 献

- [1] Chirnei Mo, Lide Zhang, Cunyi Xie *et al* , J. Appl Phys , 1993, **73**(10): 5185
- [2] 王善忠, 李道火, 物理学报, 1994, **43**(4): 627
- [3] 石万全, 刘世祥, 柳雪君, 等, 中国科学技术大学研究生院学报, 1989, **6**(2): 44
- [4] 刘渝珍, 石万全, 陈建新, 等, 科学通报, 1996, **41**(12): 1083
- [5] F. Rochet, G Dufour, H. Roulet *et al* , Phys Rev. , 1988, **B31**: 6468
- [6] Janes Fatkin, Akio Kohno *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1987, **26**: 856
- [7] R. Karcher, L. Ley and R. L. Johnson, Phys Rev. , 1984, **30**: 1896
- [8] B. Lang, P. Scholler and B. Carriere, Surface Sci , 1980, **99**: 103
- [9] T. Shimizu Iwayana, K. Fujita, S. Nakao *et al* , J. Appl Phys , 1994, **5**: 589
- [10] T. Makinura, Y. Kunii, N. Ono *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1996, **35**(12B): L1703
- [11] P. H. Oosting, J. Petruzzello and T. F. McGee, J. Appl Phys , 1987, **62**(10): 4118
- [12] J. Petruzzello, T. F. McGee, M. H. Frommer *et al* , J. Appl Phys , 1985, **58**(12): 4605
- [13] S. Garcia, D. Bravo, M. Fernandez *et al* , Appl Phys Lett , 1995, **67**(22): 3263

Study on Photoluminescence from N-Implanted Si Surface

Liu Yuzhen, Shi Wanquan, Chen Zhijian, Yao Decheng, Liu Jinlong

(The Graduate School at Beijing, University of Science and Technology of China, Beijing 100039)

Xie Kan, Liu Zhenxiang

(Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Received 29 April 1997, revised manuscript received 20 August 1997

Abstract Si₃N₄ nanoparticles embedded in Si film is formed by nitrogen ion implanted into Si wafers with high dose ($1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$) followed by a Rapid Thermal Annealing (RTA) (1000~1200 °C). And four emission bands are observed, corresponding to 3.3eV, 3.0eV, 2.8eV and 2.2eV, respectively. Our experiment results demonstrate that silicon dangling band, defect state of N-Si-O and Si/SiO₂ interfaces play a dominant role in the PL spectra.

PACC: 7855H, 7361J, 7960J