

Si⁺ 注入 SiO₂ 薄膜的三个 PL 峰 及其受 RTA 的影响

刘世祥 刘渝珍 伍 勇¹ 石万全 陈志坚
韩一琴 刘金龙 张通和² 姚德成

(中国科技大学研究生院 北京 100039)

(1 首都师范大学物理系 北京 100037)

(2 北京师范大学低能所 北京 100875)

摘要 将高剂量 ($1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) Si⁺ 注入热氧化 SiO₂ 薄膜, 在 $\sim 5.0\text{eV}$ (265nm) 激光的激发下, 观测到 2.97eV、2.32eV 和 1.73eV 的三个光致发光 (PL) 峰, 经快速热退火 (RTA) 处理后, 其 PL 谱峰形发生变化 本文对 PL 峰的产生与变化机制进行了初步探讨

PACC: 6180J, 7855, 6170A

1 引言

硅材料广泛应用于半导体器件和集成电路, 其主要原因是在硅衬底上能生长一层稳定的 SiO₂ 薄膜, 这种薄膜可以用作掩蔽层、绝缘层和钝化层 近年来, 为适应光电子集成的快速发展, 人们开始注意 SiO₂ 材料和 SiO₂ 薄膜的光学性质的研究 Dimaria 等人研究了用化学气相淀积方法生长的富硅 SiO₂ 薄膜的电致发光现象^[1] Ryoichi Tohmon 等人在高纯 SiO₂ 薄膜上观察到 2.7eV 的可见光致发光 (PL) 发射^[2], 并在具有氧空位的高纯 SiO₂ 玻璃中观测到 5.0eV 和 7.6eV 两个光致发光带^[3] 多孔硅可见光致发光发射现象的发现以及发光机制的研究, 进一步激发了对 SiO₂ 材料的可见光致发光发射研究的兴趣 1994 年 Tsutomu Shimizu-Iwayama 等人研究了 Si⁺ 注入硅基热氧化 SiO₂ 薄膜的可见光致发光发射, 发现 2.0eV 和 1.7eV 的二个 PL 峰^[4] 最近, 廖良生、鲍希茂等也观测到 Si⁺ 注入热氧化 SiO₂ 薄膜 2.65eV 的蓝光发射^[5] 我们用热氧化法制备了 SiO₂ 薄膜并测量其 PL 谱, 未观测到室温下的可见光致发光发射现象, 而在高剂量 Si⁺ 注入的这种热氧化 SiO₂ 薄膜样品中, 我们观测到三个 PL 峰, 它们的峰位分别为 2.97eV、2.32eV 和 1.73eV 本文将报道这一实验结果, 对快速热退火 (RTA) 后 PL 峰的变化进行讨论, 并对其发光机制进行初步探讨

刘世祥 男, 1939 年出生, 副教授, 从事凝聚态物理研究
石万全 男, 1939 年出生, 教授, 从事凝聚态物理研究
1997-09-30 收到, 1998-06-01 定稿

2 实验

热氧化 SiO_2 薄膜生长在 P/P⁺ 硅外延片(100)衬底上,外延层厚度为 $8\mu\text{m}$,电阻率为 $0.3\sim 0.5\Omega\cdot\text{cm}$. 湿氧化,温度 1180°C , SiO_2 薄膜厚度为 $0.78\mu\text{m}$.

Si^+ 注入是在 MEVVA 真空蒸发弧离子源(Metal Vapor Vacuum Arc Ion Source)金属离子注入系统中进行.在真空度 $5\times 10^{-3}\text{Pa}$ 条件下,由真空弧引发硅蒸汽,形成硅等离子体,在引出系统作用下,完成 Si^+ 注入,引出剂量为 $1\times 10^{17}/\text{cm}^2$,引出电压为 40kV . MEVVA 离子源的高压电极为 P 型硅棒(掺硼),其电阻率为 $0.01\sim 0.001\Omega\cdot\text{cm}$. 注入样品的快速热退火处理是在 KST-2 型快速热处理设备中进行的,升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{s}$,恒温退火时间均为 10 秒,退火温度 $800\sim 1100^\circ\text{C}$.

Si^+ 注入前后的 SiO_2 薄膜以及 RTA 处理后的样品的 PL 谱测量是用 $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ 泵浦调谐染料激光器的 4 倍频激光激发的,波长 $\lambda_{\text{ex}}=265\text{nm}$ 被激发的可见光被聚焦进入 0.5m 单色仪,由光电倍增管接收,信号经锁相放大器放大和 Boxcar 信号平均器积分后,由计算机和打印机记录并给出光致发光(PL)谱图

3 结果和讨论

1. 首先测量了 Si^+ 注入前热氧化 SiO_2 薄膜的 PL 谱,在室温下未观察到明显的可见光致发光发射现象,这与 Stathis 等人的结果一致^[6].

2. 在室温下,我们观测了高剂量 Si^+ 注入热氧化 SiO_2 薄膜样品的可见光发射,其 PL 谱如图 1 所示.可以看到 2.97eV (416.9nm), 2.32eV (534.6nm) 和 1.73eV (716.7nm) 三个 PL 峰,以下分别简称 3, 2 和 1 号峰.这三个 PL 峰是相互分离的,它们的半高宽(FWHM)分别为 16.4nm , 40.6nm 和 22.1nm ,显然,位于 2.32eV 的 2 号峰强度最大.

在以 SiO_2 为基质材料的可见光发射研究中,许多人都观察到 $\sim 1.7\text{eV}$ 的红光发射,理论分析和实验都证明,其发光机制归因于硅原子的凝聚. Shinji Hayashi 等则证实硅原子是凝聚成硅原子的团簇(Si-cluster),硅团簇中的电子通过 HOMO (the highest-occupied molecular orbital)-LUMO (the lowest-unoccupied molecular orbital) 间的跃迁而发射 1.7eV 光子能量的红光^[7]. 我们认为 1.73eV 的红光(图 1 中 1 号峰)是由硅团簇(Si-cluster)发出的一般而言,通常的 Si^+ 注入 SiO_2 中,不经过任何技术处理(如热退火),很难使硅原子凝聚,而我们 Si^+ 注入 SiO_2 的样品之所以有硅团簇的出现,是由于 Si^+ 注入的高剂量,注入剂量不足够高,如 $2\times 10^{16}/\text{cm}^2$,则不能观察到 $\sim 1.7\text{eV}$ 的红光发射^[5],注入剂量足够高,如 $(1\sim 4)\times 10^{17}/\text{cm}^2$,则能观察到 1.7eV 的 PL 峰^[4]. 图 1 中 2 号峰的产生,可以由 Karwasz 等人的实验结果得到解释. Karwasz 等使用直拉法生长的本征单晶硅,经过高压下的热处理使氧沉积到表面而形成硅的低价氧化物(suboxide) SiO_x 相($x < 2$),并观察到 2.3eV 的光致发光现象^[8],他们认为此发射起因于与低价氧化硅 SiO_x 相有关的缺

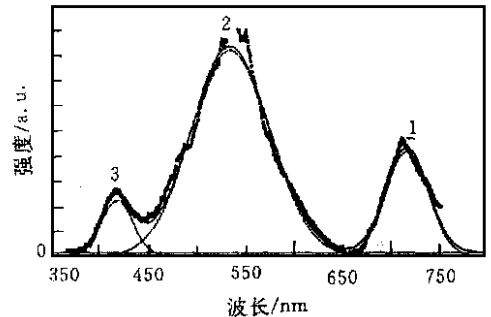


图 1 PL 谱

Si^+ 注入氧化 SiO_2 薄膜, $1\times 10^{17}/\text{cm}^2$.

陷 而当高剂量 Si^+ 注入 SiO_2 后, 会形成富 Si 的 SiO_2 薄膜, 即形成缺氧的 SiO_2 薄膜, 局部也会形成 SiO_x 相, 正是大量的 SiO_x 相颗粒的出现, 才产生了最强的峰位为 2.32eV 的 2 号峰 同样, Si^+ 注入会对 SiO_2 薄膜造成损伤, 形成硅的悬挂键, 我们观测到的 3 号峰(2.97eV), 类似于 I 型和 II 型二氧化硅玻璃中的光致发光谱中 3.16eV 的 PL 峰^[3], 它来源于双配位硅悬挂键缺陷 O-Si-O.

3 高剂量 Si^+ 注入 SiO_2 薄膜的 PL 谱, 经过 800~ 1000 的 RTA 处理后发生了很大变化 图 2 给出了 900 , 10 秒 RTA 处理后的 PL 谱, 可以看出, 未退火时的 2 号峰和 3 号峰变成了带有两个肩膀的单峰, 其峰值位于 2.60eV 附近 很明显, 此峰是由几个峰叠加而成, 用三个峰拟合后, 可看出它们的中心位置分别为 2.80eV, 2.60eV 和 2.33eV. 其中 2.33eV 的 PL 峰即为未退火前的 2 号峰 而新出现 2.60eV 的 PL 峰(简称 4 号峰), 实际上在图 1 中也可看出其存在的迹象, 即 2 号峰左边的小肩, 它的位置~ 2.6eV, 只是由于强度较弱而被 2 号峰掩盖了, 其产生原因可依照 Ryoichi Tohmon 等人^[2]的研究结果加以说明 他们详细讨论并计算了在高纯缺氧 SiO_2 玻璃中观测到的 2.7eV 谱峰的发光起因, 指出它是由氧空位缺陷(Si-Si)的三重态到基态的跃迁而发射的 由于高剂量 Si^+ 注入, 不仅使 SiO_2 薄膜造成损伤, 形成悬挂键, 而且会形成大量空位 因此, 我们认为图 2 中出现的 4 号峰是由氧空位缺陷引起的 对于 2.80eV 的 PL 峰的产生, 一种可能的解释是由 3 号峰红移而成 我们已经说明, 3 号峰可能是由双配位硅悬挂键 O-Si-O 产生的, 经过 800~ 1000 的高温退火, 这些悬挂键由于硅原子的沉积以及硅、氧原子的再构, 悬挂键已大大减少, 双配位悬挂键(O-Si-O)的形式也将发生某种变化 其对应的缺陷能级发生移动 因而, 退火后 3 号峰发生红移(由 2.97eV 红移到 2.80eV). 而经 1100 , 10 秒 RTA 处理后的 PL 谱(图 3)中, 出现了凹形的光致发光带, 它可由两个 PL 峰拟合出来, 其中第一个峰的中心位于~ 2.32eV, 相当于图 1 中的 2 号峰没有变化, 其中第二个峰是峰位在 2.77eV (448.4nm) 的 PL 峰, 它是由图 2 中的 3 号峰和 4 号峰叠加而成, 其光发射的原因是由于双配位硅悬挂键(O-Si-O)和氧空位缺陷(Si-Si)联合作用所致 经过 800~ 1100 , 10 秒 RTA 处理后, 位于 1.73eV 的 PL 峰并未发生多大变化, 只是由 1.73eV 红移到 1.70eV. 我们已经说明, 此峰是由硅团簇受激发射的, 随着退火温度的升高, Si 团簇的尺寸将会增大; 随着团簇尺寸的

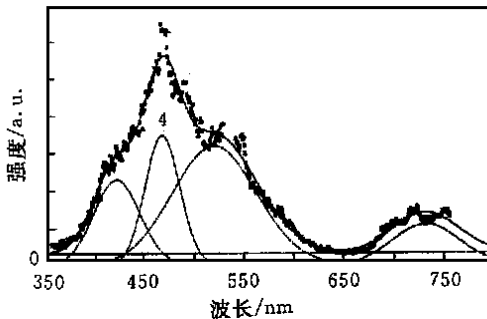


图 2 PL 谱

900 , 10 秒, RTA 处理,
 Si^+ 注入氧化 SiO_2 , $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$

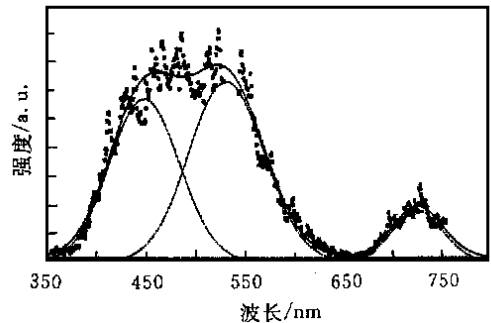


图 3 PL 谱

1100 , 10 秒, RTA 处理,
 Si^+ 注入氧化 SiO_2 , $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$

增大, HOMO-LUMO 的能带间也会隙减小^[7], 因此, 辐射的能量也会降低, 所以会有红移现象发生。对于光致发光强度, 经过 RTA 处理后, 除 $\sim 1.73\text{eV}$ 由硅团簇引起的红光没有显著变化外, 其余由缺陷引起的 PL 峰强度都随温度的升高而减少, 这是由于 SiO_2 薄膜中的缺陷随着退火温度的升高而减少的缘故。

综上所述, 高剂量 Si^+ 注入热氧化 SiO_2 薄膜, 在 $\sim 5.0\text{eV}$ (265nm) 激光的激发下, 产生 2.97eV (416.9nm), 2.32eV (534.6nm) 和 1.73eV (716.7nm) 的三个 PL 峰, 它们分别源于双配位硅悬挂键发光, 低价氧化硅 (SiO_x) 相有关的缺陷发光和硅团簇发光。经 $800\sim 1000^\circ\text{C}$, 10 秒的 RTA 处理后, 出现了一个新的 2.60eV 的 PL 峰, 它来源氧空位缺陷发光。而经过 1100°C , 10 秒 RTA 处理后, 虽然峰形发生变化, 但未出现新峰。经过 $800\sim 1100^\circ\text{C}$, 10 秒 RTA 处理后, 位于 1.73eV 的 PL 峰没有显著变化, 只是随着退火温度升高, 其峰位有所红移。对于由于缺陷产生的所有 PL 峰, 随着退火温度的升高, 而强度均有所减少。

参 考 文 献

- [1] D. J. D'Amaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis *et al* , Appl Phys Lett , 1984, **56**(2): 401.
- [2] Ryoichi Tohmon, Yasushi shimogaichi, Hiroyasu Mizu, Phys Rev. Lett , 1989, **62**(12): 1388.
- [3] Ryoichi Tohmon, Hiroyasu Mizuno, Yoshimichi Ohki *et al* , Phys Rev. B, 1989, **39**(2): 1337.
- [4] Tsutomu Shimizu-Iwayama, Setsuo Nakao and Kazuo Saitoh, Appl Phys Lett , 1994, **65**(14): 1814.
- [5] 廖良生, 鲍希茂, 郑祥钦, 等, 半导体学报, 1996, **17**(10): 789.
- [6] J. H. Stathis and M. A. Kasner, Phys Rev. B, 1987, **35**(6): 2927.
- [7] Shinji Hayashi, Takeshi Nagareda, Yoshihiko Kanzawa *et al* , Jpn. J. Appl Phys , 1993, **32**(9A): 3840.
- [8] G. P. Karwasz, A. Misiak, M. Ceschini *et al* , Appl Phys Lett , 1996, **69**(19): 2900.

Three PL Peaks of Si^+ Implanted SiO_2 Film and Influence of RTA

Liu Shixiang, Liu Yuzhen, Wu Yong¹, Shi Wanquan, Chen Zhijian,
Han Yiqin, Liu Jinlong, Zhang Tonghe², Yao Decheng

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

(1 Capital Normal University, Beijing 100037)

(2 Beijing Normal University, Beijing 100875)

Received 30 September 1997, revised manuscript received 1 June 1998

Abstract Si^+ implanted thermal grown SiO_2 film with high dose ($1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$) has been prepared. Under the excitation of $\sim 5.0\text{eV}$ (265nm) photons, three PL peaks (2.97eV , 2.32eV and 1.73eV) are observed from as-implanted sample. Some variations of peak shape in the PL spectra take place undergoing RTA treatment. In this paper, the possible origin and variation for the PL peaks is discussed.

PACC: 6180J, 7855, 6170A