

LPCVD 氮化硅薄膜的室温可见光发射*

刘渝珍 石万全 韩一琴 刘世祥

(中国科技大学研究生院, 北京 100039)

赵玲莉 孙宝银 叶甜春 陈梦真

(中国科学院微电子研究中心, 北京 100010)

摘要: 在4.66eV的激光激发下, 在室温下LPCVD氮化硅薄膜可发射高强度可见光, 其峰位位置分别为2.97, 2.77, 2.55, 2.32, 2.10和1.90eV的6个PL峰, 建立了可见光发射的能隙态模型, 讨论了发光机制。

关键词: 激发; LPCVD; 光致发光; 能隙态模型

PACC: 8155H; 8120L; 7855

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000)05-0517-04

Luminescence from Silicon Nitride Film by LPCVD*

LIU Yu-zhen, SHI Wan-quan, HAN Yi-qin, LIU Shi-xiang,
ZHAO Ling-li¹, SUN Bao-yin¹, YE Tian-chun¹ and CHEN Meng-zhen¹

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

(1 Microelectronics Research and Development Centre, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100010, China)

Received 26 December 1998, revised manuscript received 3 February 1999

Abstract: With 4.66eV laser excitation, six photoluminescence emission peaks of LPCVD silicon nitride film are observed corresponding to 2.97, 2.77, 2.55, 2.32, 2.10 and 1.90eV respectively. The gap state model of LPCVD silicon nitride film have been made in this paper. The origin of these emission peaks are discussed.

Key words: excitation; LPCVD; photoluminescence; energy gap state model

PACC: 8115H; 8120L; 7855

* 中国科技大学研究生院院长择优基金资助项目[Project Supported by Director Foundation of the Graduate School, University of Science and Technology of China at Beijing].

刘渝珍 女, 1946年出生, 中国科技大学研究生院(北京)物理部, 副教授。

石万全 男, 1939年出生, 中国科技大学研究生院(北京)物理部, 教授, 从事半导体专业。

1998-12-26收到, 1999-02-03定稿

Article ID: 0253-4177(2000)05-0517-04

1 引言

自从多孔硅可见光致发光(PL)现象发现以来^[1],国内外学者对多孔硅可见PL现象开展了广泛而深入的研究。与此同时,人们对硅基材料可见PL现象也开展了研究,如Si⁺注入SiO₂可见PL现象^[2,3]、多孔SiC薄膜的可见PL现象^[4]等。氮化硅薄膜作为一种表面钝化和绝缘薄膜材料,广泛应用于半导体器件和半导体集成电路,但由于通常是在低温下才观测到其可见PL,因此它常被用作发光器件的窗口材料,人们很少涉及它的室温下的PL现象。在我们用低能量高剂量N⁺注入硅形成氮化硅薄膜的研究工作中,发现该氮化硅薄膜在室温下能发射蓝绿光^[5]。鉴于氮化硅薄膜是一种典型的硅基材料,因此我们尝试了低压化学气相淀积(LPCVD)富硅的氮化硅薄膜在室温下的可见光发射现象的研究。我们发现在室温下,在4.66eV(266nm)的激光激发下LPCVD氮化硅薄膜能发射高强度可见光,其发光强度可与多孔硅发光强度相比拟。本文报道这一实验结果,并对其发光机制进行探讨。

2 实验

氮化硅薄膜是利用LPCVD工艺在电阻率为1—10Ω·cm、晶面为(100),双面抛光P型硅单晶片上淀积而成,其膜厚为608nm。LPCVD设备为L41950-H/Z型。预抽真空度为 1×10^{-2} Pa。然后通过SiH₄(5%氩稀释)和纯NH₃气体,总压强为55Pa。淀积温度为860℃,淀积时间为55min。最后在860℃进行20min的原位热处理。

我们采用Nd³⁺-YAG泵浦染料激光器(波长为266nm)、ESCALAB5 X-ray光电子能谱仪、D/max-RB型X射线衍射仪、Nicolet Magna IR 750红外光谱仪,对上述氮化硅薄膜样品,分别进行了光致发光谱(PL)测量、结构分析和表面成分分析。

3 实验结果

样品的PL谱测量是在室温下进行的,在 $\lambda_{ex}=266\text{nm}$ 的激光照射下,可用肉眼观察到很强的可见光致发光,其发光强度可与多孔硅发光强度相比拟。经用Nd³⁺-YAG的PL谱测试系统测量后,得到氮化硅薄

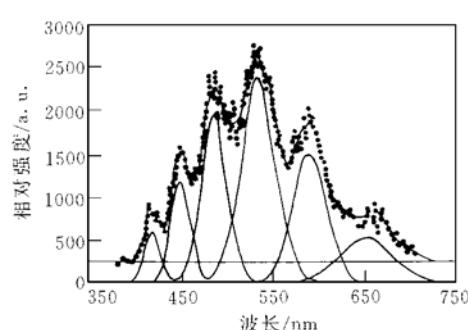


图1 LPCVD 氮化硅的发光谱

FIG. 1 Photoluminescence Spectrum of
Silicon Nitride Film with LPCVD

图中还清楚地表明在 486.65cm^{-1} 处有一表征与N无关的SiO_x峰^[9],这进一步证实了我们所获得的氮化硅中含有Si—O—Si结构缺陷。在IR谱中还看到N—H键(1175cm^{-1})的存在,说明制备的样品中含有少量

薄膜的PL谱图(如图1所示)。样品的PL谱可用高斯拟合成6个PL峰,其峰位位置分别为2.97、2.77、2.55、2.32、2.10和1.90eV。其中峰位为2.55eV的PL峰的强度最强。在相同淀积条件下,不同厚度的氮化硅薄膜PL谱的6个峰位位置不变。

LPCVD氮化硅薄膜的X射线衍射分析表明,我们所获得的氮化硅薄膜是具有一定程度晶化的氮化硅薄膜。样品的红外吸收谱(IR)在波数 700 — 1055cm^{-1} 出现一个展宽的吸收带,这与Herman J. Stein所报道的具有低浓度氧含量的LPCVD氮化硅薄膜的IR谱相似^[6]。在吸收带中除含有表征立方晶胞 α 相的Si₃N₄单晶分子的振动模式 940cm^{-1} 外^[7],还在 1045cm^{-1} 附近有表征SiO_x($x < 2$)的Si—O—Si振动模^[8],同时在IR谱

$H^{[9]}$. 进一步的测量结果证实了样品中 H 原子浓度约为 1.6×10^{21} 原子/ cm^3 . XPS 测量结果表明, 由于样品表面对氧的吸附, 引起样品表面除有元素为 Si、N 外, 还探测到一定含量的氧和微量的碳(见图2). 样品的氮/硅比例 X ($X = [N]/[Si]$) 变化范围为 0.67—0.90. 图3是 LPCVD 氮化硅薄膜的 $Si2p$ 能级的光电子能谱, 从图3不难看出, 由于样品中含有较多的硅和少量氧, 使得其 $Si2p$ 的谱形不对称, 可用高斯拟合成对应于结合能位置分别为 103.3、102.3 和 101.6 eV 的3个峰, 它们分别代表了样品中 SiO_2 、 Si_2N_2O 和 Si_3N_4 的结合能位置^[10]. 综上所述, 我们所得到的薄膜样品是低氧富硅的具有一定晶化程度的 $SiN_x \cdot H$ 薄膜.

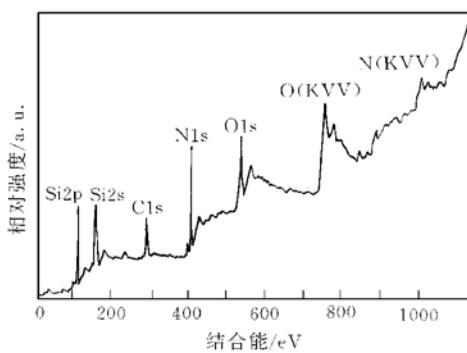


图2 LPCVD 氮化硅薄膜的 XPS 谱

FIG. 2 XPS Spectrum of the Silicon Nitride Film with LPCVD

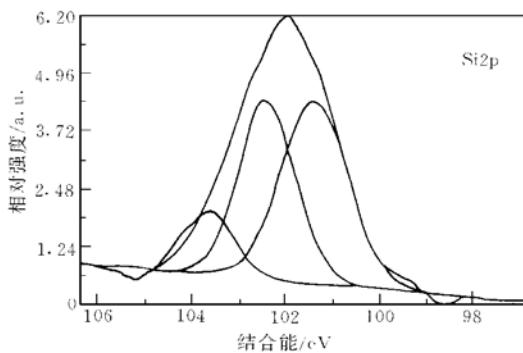
图3 LPCVD 氮化硅薄膜的 $Si2p$ 能级谱

FIG. 3 $Si2p$ Energy Level Spectrum of Silicon Nitride Film with LPCVD

4 讨论

经 XRD、IR 和 XPS 证实, 我们获得的 LPCVD 氮化硅薄膜是含有低浓度氧的富硅的氮化硅薄膜. 由于低浓度的氧进入 $SiN_x \cdot H$ 网络中, 增加了膜的有序化^[11], 因而在我们的 LPCVD 制备的样品中, 获得了具有一定晶化程度的含微量氧的氮化硅薄膜.

将我们的 PL 谱测量结果与 Robertson^[12]等人计算出的 CVD 非晶氮化硅能隙态模型比较, 不难看出, 我们所获得的 2.97、2.32、2.10 和 1.90 eV 的 PL 发射峰与他们的计算值 3.1、2.3、2.2 和 1.9 eV 发射峰十分相近, 这4个 PL 峰分别对应于 $\equiv Si^0 \rightarrow E_v$ 、 $\equiv Si^0 \rightarrow N^-$ 、 $E_c \rightarrow \equiv Si^0$ 和 $E_c \rightarrow \equiv Si^-$ 电子辐射跃迁. 最有趣的是我们的 LPCVD 氮化硅薄膜的 PL 谱出现了 2.77 eV 和 2.55 eV 两个发射峰, 这是 Robertson^[12]等人的计算结果没有的两个新的发射峰. 究其原因我们认为由于样品是富硅的氮化硅薄膜, 因而使得样品中有较多的 $\equiv Si-Si \equiv$ 存在, 又由于样品中微量氧的存在, 使氮化硅薄膜能隙中的 $\equiv Si-Si \equiv$ 单元的 Si—Si 链断开, 形成较多的 Si—O—Si 结构缺陷, 在 LPCVD 薄膜中引入相应的附加能级, 它引起 $Si^0 \rightarrow Si-O-Si$ 的电子辐射跃迁, 导致了 PL 谱中最强的 2.55 eV PL 峰的产生. 同时由于 LPCVD 氮化硅薄膜中含有微量氧, 不可避免地在其能隙中引入 N—Si—O 缺陷能级, 它引起 $Si^0 \rightarrow N-Si-O$ 的电子辐射跃迁, 导致 2.77 eV 的 PL 谱峰的出现. 这与牟季美等人在研究纳米 Si_3N_4 粉末发光特性的工作中所得出的 N—Si—O 在纳米 Si_3N_4 的能隙中形成新附加能级的结论是一致的^[13]. 由以上讨论可以建立起 LPCVD 氮化硅薄膜室温高强度可见 PL 的能隙态模型, 该模型如图4所示. 用这个能隙模型可以合理地解释我们所获得的 PL 谱的6个峰结构. 该图表明, 我们所获得的 2.97、2.77、2.55、2.32、2.10 和 1.90 eV 分别对应于 $\equiv Si^0 \rightarrow E_v$ 、 $\equiv Si^0 \rightarrow N-Si-O$ 、 $\equiv Si^0 \rightarrow Si-O-Si$ 、 $\equiv Si^0 \rightarrow N^-$ 、 $E_c \rightarrow \equiv Si^0$ 和 $E_c \rightarrow \equiv Si^-$ 电子辐射跃迁. 我们认为: 由于样品中过量的 Si 和少量氧的存在, 使得薄膜中存在大量悬挂键缺陷这是 LPCVD 氮化硅薄膜室温高强度可见光发射的主要原因.

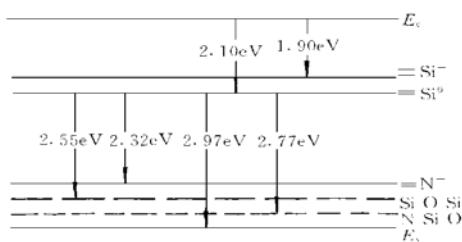


图4 LPCVD 氮化硅的能隙态模型

FIG. 4 The Model of the Energy Gap State of the Silicon Nitride Film with LPCVD

参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046—1048.
- [2] 廖良生, 鲍希茂, 郑祥钦, 等, 半导体学报, 1996, **17**(10): 789—792[LIAO Liangsheng, BAO Ximao, ZHENG Xiangqin et al., Chinese Journal of Semiconductors, 1996, **17**(10): 789—792].
- [3] 廖良生, 鲍希茂, 王水风, 等, 半导体学报, 1996, **17**(1): 76—80[LIAO Liangsheng, BAO Ximao, WANG Shuifeng et al., Chinese Journal of Semiconductors, 1996, **17**(1): 76—80].
- [4] Liao Liang-sheng, Bao Xi-mao, Yang Zhi-feng and Min Nai-ben, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**(18): 2382—2384.
- [5] 刘渝珍, 石万全, 陈志坚, 等, 半导体学报, 1998, **19**(9): 667—671[LIU Yuzhen, SHI Wanquan, CHEN Zhijian et al., Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **19**(9): 667—671].
- [6] Herman J. Stein, Issues on Oxynitride Films, Proceeding of The Symposium on Silicon Nitride and Silicon Dioxide Thin Insulating Films, Ed. by Steven B. Bibyk et al., The Electrochemical Society, INC., 1989, 3—18.
- [7] K. Maeda, N. Sakamoto, I. Umezawa, Journal of Non-Crystalline Solids, 1995, **187**: 287—290.
- [8] D. V. Tsu, G. Lucovsky, M. J. Mantini, J. Vac. Sci. Technol. A, 1987, **5**(4): 1998—2002.
- [9] G. Lucovsky, P. D. Richark, D. V. Tsu, J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, **4**(3): 681—688.
- [10] A. Gheorghiu, C. Senemaud, H. Roulet et al., J. Appl. Phys., 1992, **71**(9): 4118—4127.
- [11] S. Garcia, D. Bravo, M. Fernandez, Appl. Phys. Lett., 1995, **67**(22): 3263—3265.
- [12] J. Robertson, Philos. Mag. B, 1991, **63**(1): 47—77.
- [13] Mo Chi-Mei, Zhang Lide, Xie Cunyi, J. Appl. Phys., 1995, **73**(10): 5185—5188.