

硅基 SiN_xO_y C^+ 薄膜的光致发光*

廖良生 刘小兵¹ 熊祖洪 何 钧 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室和李政道物理学综合实验室 上海 200433)

(¹ 长沙电力学院物理系 长沙 410077)

摘要 采用等离子体增强化学气相淀积法在单晶硅片表面淀积一层厚约 120nm 的 SiN_xO_y 薄膜,并在薄膜中注入 C^+ ,注入能量为 35keV,剂量为 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 。注 C^+ 样品在 441.6nm 的蓝光激发下,可以产生峰值约为 550nm 的光致发光。样品经 600 °C 退火后,发光强度达到最大。

PACC: 7855, 7865, 6180

在硅基发光材料的研究中, SiO_2 薄膜的发光特性逐渐引起了人们的重视。 SiO_2 薄膜是硅集成电路中常用的钝化膜和介质膜,它的制备工艺与现行硅平面工艺完全兼容。如果它具有良好的发光特性,那么硅基光电子集成就较为容易实现。制备发光 SiO_2 薄膜的方法有多种,例如射频磁控溅射^[1,2],等离子体增强化学气相淀积(PECVD)^[3],离子注入^[4-10]等。在热氧化 SiO_2 薄膜中,人们曾采用离子注入技术分别注入 Ge^+ 或 Si^+ ,研究了它的发光特性^[4-10]。例如, Shimizu-Iwamura 等人^[4]在硅基热氧化 SiO_2 薄膜上作高能量、大剂量 Si^+ 注入,获得了~ 2.0eV 和~ 1.7eV 的光致发光(PL);Mutti 等人^[5]通过 Si^+ 注入,观察到了 SiO_2 薄膜的蓝光发射;鲍希茂等人^[8-10]在 SiO_2 薄膜中注入 Si^+ ,观察到了光致全色发光和电致发光。

硅集成电路除了用 SiO_2 薄膜作为钝化膜和介质膜外,还用到 SiN_xO_y 薄膜。 SiN_xO_y 薄膜具有比 SiO_2 薄膜更为优越的特点,例如,抗辐射能力强,抗碱金属离子迁移能力强,防止水汽或其它杂质渗透能力强,缺陷密度低,介电常数高^[11]等。随着超大规模集成电路的发展, SiN_xO_y 薄膜得到了越来越重要的应用。因此,探寻 SiN_xO_y 薄膜是否具有发光的可能性,对于硅基发光材料的研究来说是十分有意义的。就我们所知, SiN_xO_y 薄膜发光特性的研究尚未见报道。为此,我们在 SiN_xO_y 薄膜中注入 C^+ ,观察了它的发光现象。本文拟报道这一实验结果并进行简要讨论。

在 P 型、100 晶向、 $5 \sim 8.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶 Si 衬底上采用 PECVD 方法淀积一层厚约 120nm 的 SiN_xO_y 薄膜(折射率 $n = 1.7$)。然后以 35keV 的能量向 SiN_xO_y 薄膜注入 C^+ ,注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ 。根据 Trim 92 程序计算,平均射程约为 60nm。注 C^+ 样品分别在

* 中国博士后基金资助项目和李政道物理学综合实验室正大基金资助项目
廖良生 男,博士,从事专业:凝聚态物理
1997-01-07 收到,1997-04-20 定稿

200、400、600、800 和 1000 条件下用 N_2 作为保护气氛, 退火 30min, 或在 1100 条件下退火 2min. 采用 He-Cd 激光器的 441.6nm 线作为激发光源, 对样品进行 PL 谱测试. 光源功率为 75mW, 光斑直径约为 2mm. 光谱仪器经过波长校正, 并采用 Bruker ER-200 D 型电子自旋共振 (ESR) 仪对样品进行了 ESR 测量.

图 1 是样品的 PL 谱. 在我们的实验条件下, 未经离子注入的 SN_xO_y 薄膜不具备 PL 特性 (曲线 *a*). 经 C^+ 离子注入后, 样品具有 PL 特性 (曲线 *b*), 其发光肉眼可见. 注 C^+ 样品再经 600 退火 30min, 发光强度迅速增大 (曲线 *c*), 发出的黄绿光极为明亮, 其发光波长位于 550nm. 作为对比, 图 1 的曲线 *d* 显示了注 Si^+ 的 SiO_2 薄膜 (注入能量为 120keV, 注入剂量为 $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$) 经 1100 退火 100min 后的 PL 谱 (由于 600 退火时 SiO_2 Si^+ 样品不发红光, 而在 1100 退火时红光最亮, 故选择 1100 退火样品进行比较). 尽管该对比样品是我们实验中获得的发光最亮的 SiO_2 Si^+ 样品, 但通过比较可知, SN_xO_y : C^+ 薄膜经 600 退火后其发光强度要比 SiO_2 Si^+ 薄膜的发光强度高出 5 倍左右.

图 2 是注 C^+ 样品的发光峰强度 (曲线 *a*) 和发光峰波长 (曲线 *b*) 随退火温度的变化曲线. 两条曲线在 600 附近均出现极值. 当退火温度在低于 600 的范围内, 随着温度增加, 发光峰强度迅速增加, 与此同时, 发光峰波长逐渐蓝移. 当退火温度高于 600 后, 发光峰强度迅速减小, 发光峰波长逐渐红移.

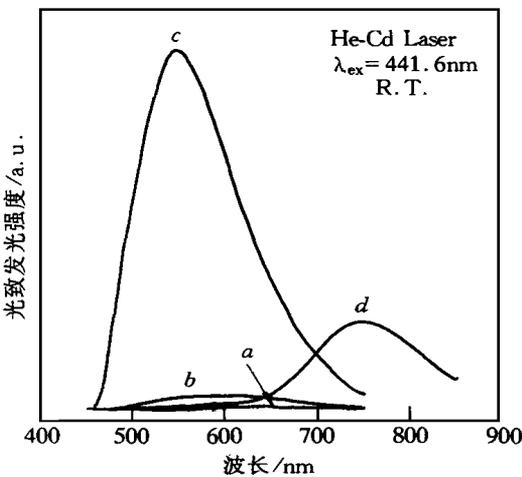


图 1 样品的 PL 谱

- a* 未经离子注入的 SN_xO_y 薄膜;
- b* SN_xO_y : C^+ 薄膜;
- c* SN_xO_y : C^+ 薄膜在 600 退火 30min;
- d* SiO_2 : Si^+ 薄膜

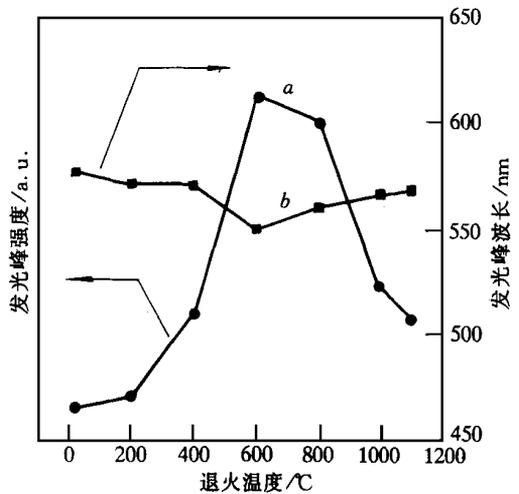


图 2 样品的发光峰强度 (曲线 *a*) 和发光峰波长 (曲线 *b*) 随退火温度的变化关系
退火时间为 30min

图 3 是经 1100 退火的注 C^+ 样品, 在 HF 稀释溶液中浸泡, 使 SN_xO_y 层逐渐减薄后, 测得的 PL 谱. 曲线 *a* 是样品浸泡前的 PL 谱. 曲线 *b*, *c* 和 *d* 是同一样品在 HF 稀释溶液中累计浸泡时间分别 20s、60s 和 100s 后的 PL 谱. 根据椭圆偏振法测量, 得出曲线 *a*, *b*, *c* 和 *d* 对应的 SN_xO_y 薄膜厚度分别为 120、90、65 和 40nm. 比较曲线 *a*, *b* 可知, SN_xO_y 薄膜厚度变

小,发光反而增强.由于441.6nm的激发光可以透过淀积在玻璃衬底上的厚度为120nm的 SN_xO_y 薄膜,所以发光增强的原因不是由于薄膜厚度减薄从而使激发深度发生变化.因此,这可以说明表面层对发光不仅无贡献,而且使发光衰减.比较曲线 c, d 又可看到, SN_xO_y

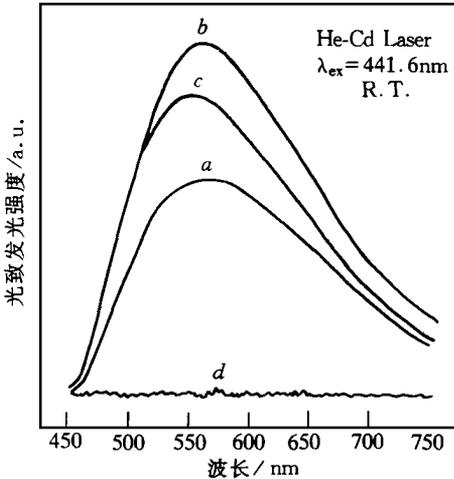


图3 样品减薄后的PL谱
样品经HF缓冲溶液减薄后的厚度:
 a 120nm(未减薄); b 90nm;
 c 65nm; d 40nm.

层在Si界面附近的部分是不发光的.所以 SN_xO_y 薄膜注 C^+ 后的发光,不是来自上表面层或 SN_xO_y 薄膜与Si的界面层,而是来自 SN_xO_y 薄膜体内.这也正对应于 C^+ 在薄膜内的主要分布区域.

为了理解样品的发光特性,对退火样品进行了ESR谱的测量.如图4所示,刚注 C^+ 的样品出现了很强的吸收峰(曲线 a),电子自旋密度为 $3.7 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, $g = 2.0045$;样品经200退火后,自旋密度降低为 $1.9 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ (曲线 b);样品经400退火后,自旋密度降至 $2.6 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ (曲线 c);样品经600退火后,仪器未能探测到明显的电子自旋共振信号(曲线 d).同样,样品经800、1000退火后,自旋信号已完全消失.此外,未经离子注入的 SN_xO_y 薄膜,也没有自旋信号.这表明,由于 C^+ 的注入, SN_xO_y 薄膜中引入了某种顺磁缺陷.经高温退火后,缺陷密度逐渐减少,当温

度高于600以后,薄膜内的顺磁缺陷已被消除.

此外,为了对比发光特性,我们曾在 SN_xO_y 薄膜中注入相同剂量的其它离子(如 B^+ 、 Si^+ 、 As^+ 等).实验发现,不同离子注入 SN_xO_y 薄膜后,发光强度和发光峰位均有极大的不同(详细结果将另文讨论).由于发光强度和发光峰位随注入离子的种类而发生变化,所以这种发光不大可能是由注入损伤缺陷导致的.

从以上的实验结果我们可以看到,在室温下不发光的 SN_xO_y 薄膜经 C^+ 注入后,具有明显的PL特性.但其发光强度和发光峰位随退火温度的升高而出现极值.因此,从发光强度的变化上看, SN_xO_y 薄膜注 C^+ 后,导致了两类电子-空穴对的复合中心.一类是辐射复合中心,另一类是非辐射复合中心.样品的PL特性则是由这两类复合中心的共同作用而决定的.图2中,从室温到600退火范围内,发光峰强度不断增加.这说明或是辐射复合中心在增加,或是非辐射复合中心在减少.而图4的自旋信号在该温度范围内,恰恰是逐渐

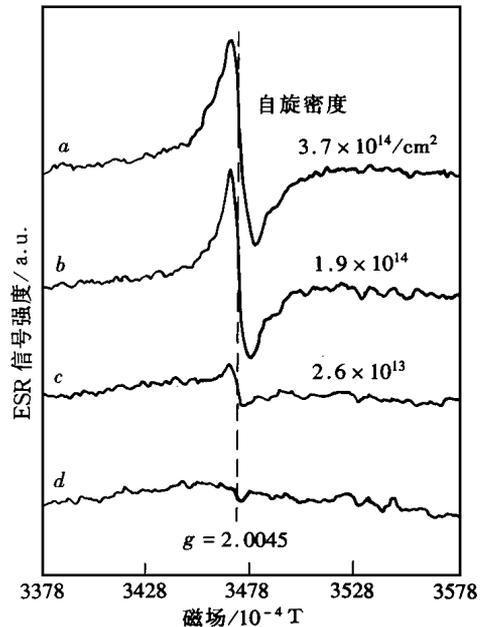


图4 样品的ESR谱

样品处理条件: a 自然存放;

b 200退火; c 400退火; d 600退火

减小的,它与图 2 有很好的对应关系 以往的研究指出^[8],这种顺磁缺陷是一种非辐射复合中心 所以,发光强度的增加是由于顺磁缺陷这种非辐射复合中心逐渐减少的结果 当退火温度大于 600 后,我们曾通过俄歇能谱的深度分析发现, SiN_xO_y 中 C 的分布基本不变,然而薄膜表层的氧含量明显增加并向体内扩散 我们初步认为,氧向体内扩散可能使与 C 有关的辐射复合中心受到影响,从而导致发光强度随高温退火而下降

从发光峰位上看,由于 SiN_xO_y 实际上是 Si_3N_4 和 SiO_2 的混合膜,非晶 Si_3N_4 的带隙宽度约为 5.0eV^[12],非晶 SiO_2 的带隙宽度大于 8.0eV^[12],所以一般说来, SiN_xO_y 的禁带宽度应大于 5.0eV. 能量约为 2.8eV (波长 $\lambda_{\text{ex}} = 441.6\text{nm}$) 的激发光,无法使未经注入的 SiN_xO_y 薄膜发光,却可以使经过 C^+ 注入的 SiN_xO_y 薄膜产生能量约为 2.2eV (波长约为 550nm) 的发光 说明 C^+ 的注入,可能作为一种杂质在 SiN_xO_y 的带隙中引入了深能级;或者形成了 C 的纳米晶粒,在局部产生了能量更低的带隙 为了认识 SiN_xO_y C^+ 的能带结构,还需进行深入的实验 另外,关于发光峰位随退火温度的变化为何在 600 左右出现极值,我们也暂不完全清楚 进一步的实验分析正在进行之中

综上所述,硅基 SiN_xO_y 薄膜注 C^+ 后,在 441.6nm 光源的激发下,可以产生峰位约为 550nm 的黄绿光 经 600 退火后,发光强度达到最大值,并高于 SiO_2 Si^+ 薄膜的发光强度 该种材料的制备,与现行 Si 集成电路工艺完全兼容,它有可能成为一种廉价实用的硅基发光材料

致谢 感谢王迅教授的指导;感谢林梓鑫先生在离子注入方面给予的帮助;感谢黄大鸣教授在 PL 谱测试方面给予的支持

参 考 文 献

- [1] Y. Osaka, K. Tsunetomo, F. Toyomura *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, **31**: L365.
- [2] G. G. Qin, A. P. Li and B. R. Zhang, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 2006.
- [3] T. Kawaguchi and S. Miyazima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993, **32**: L215.
- [4] T. Shimizu-Iwayama, S. Nakao and K. Saitoh, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**: 1814.
- [5] P. Mutti, G. Ghisletti, S. Bertoni *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 851.
- [6] W. Skorupa, R. A. Yankov, I. E. Tyschenko *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 2410.
- [7] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 2511.
- [8] L. -S. Liao, X. -M. Bao, X. -Q. Zheng *et al*, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68**: 850.
- [9] L. -S. Liao, X. -M. Bao, N. -S. Li *et al*, *Solid State Commun.*, 1996, **97**: 1039.
- [10] L. -S. Liao, X. -M. Bao, N. -S. Li *et al*, *J. of Luminescence*, 1996, **68**: 199.
- [11] J. A. Diniz, P. J. Tatsch and M. A. A. Pudenzi, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**: 851.
- [12] 梁鹿亭 编译, 半导体器件表面钝化技术, 北京: 科学出版社, 1979, 310.

Photoluminescence From Silicon-Based SiN_xO_y C^+ Films

Liao Liangsheng, Liu Xiaobing¹, Xiong Zuhong, He Jun and Hou Xiaoyuan

(State Key Laboratory of Surface Physics and T. D. Lee Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

(¹Department of Physics, Changsha Electric Power University, Changsha 410077)

Received 7 January 1997, revised manuscript received 20 April 1997

Abstract A layer of ~ 120 nm SiN_xO_y film was grown on crystalline silicon wafers by plasma enhanced chemical vapor deposition. Carbon ions were implanted into the film with the energy of 35 keV and the dose of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. The C^+ -implanted sample exhibits photoluminescence peaked at 550 nm under the excitation of 441.6 nm laser line, and the luminescence intensity reaches its maximum for sample thermally annealed at about 600 for 30 min.

PACC: 7855, 7865, 6180J