

注 Si^+ 热氧化 SiO_2 薄膜的蓝光发射 及其退火特性*

廖良生 鲍希茂 郑祥钦 李宁生 闵乃本

(南京大学物理系和固体微结构国家重点实验室 南京 210093)

摘要 对单晶硅片上热生长的 SiO_2 薄膜注入 Si^+ , 注入能量为 120keV , 剂量为 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$ 。在 $\sim 5.0\text{eV}$ 的光子激发下, 注 Si^+ 氧化膜可生产 $\sim 2.7\text{eV}$ 的蓝光发射。在退火处理中, 发光强度先随退火温度上升而增大, 在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 时达到最大值, 此后逐渐减小。这种蓝光发射是由于注入的过剩 Si 引起氧空位缺陷而产生的。

PACC: 7855, 7865, 6180J

半导体发光材料在光显示和光电子学方面有广泛的应用。在光显示方面, 全色显示的三基色中, 红光发光材料得到了很大的发展, 绿光发光材料也有一定的研究。近年来由于在 GaN 发光材料研究方面的重大进展^[1], 蓝光发光材料也终于得到突破性的发展。在光电子学方面, 由于硅至今仍是不可替代的微电子学材料, 因此人们一直在努力, 希望结合高度发展的微电子技术, 形成以硅为基础材料的集成光电子学。发光多孔硅的发现^[2], 给硅基集成光电子学的发展带来了希望。但是在多孔硅上获得蓝光发射是相当困难的^[3]。我们曾在硅基多孔 SiC 上获得了稳定的蓝光发射^[4]。为了克服多孔硅结构带来的稳定性等方面的问题, 也为了使制备工艺更好地与集成电路工艺兼容, 我们曾开展了用化学气相沉积(CVD)法制备纳米硅发光薄膜的研究^[5,6], 并取得了进展, 但尚未获得蓝光发射。

SiO_2 薄膜在硅集成电路中作为钝化膜和掩蔽膜已有广泛应用。对其发光性质, 也已有研究。1984 年, DiMaria 等人用 CVD 方法在硅基上形成偏离化学配比的富硅二氧化硅层, 并观察到电致发光现象^[7]; 最近, Tsutomu 等人在硅基热氧化 SiO_2 薄膜上作高能量大剂量 Si^+ 注入, 获得了 ~ 2.0 和 $\sim 1.7\text{eV}$ 的 PL^[8]。某些 SiO_2 块体材料在低温下有 $\sim 2.7\text{eV}$ 的光致蓝光峰, 但据报道在热氧化的 SiO_2 薄膜上却观察不到该发光峰^[9]。我们采用离子注入技术, 在热氧化形成的硅基 SiO_2 薄膜中注 Si^+ , 发现在 $\sim 5.0\text{eV}$ 的光子激发下, 注 Si^+ 的 SiO_2 薄膜可以在室温中发射 $\sim 2.7\text{eV}$ 的蓝光, 其 PL 有较好的稳定性。本文将报道这一实验结果。

取 $1\sim 3\Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\langle 100 \rangle$ 、p 型单晶硅片作为衬底材料。衬底经化学清洗和干燥后, 采用干氧-湿氧-干氧的方法进行热氧化, 形成厚度约为 360nm 的 SiO_2 薄膜。然后对 SiO_2 膜作 Si^+

* 国家自然科学基金资助项目

廖良生 男, 1956 年生, 博士生, 从事专业: 凝聚态物理

鲍希茂 男, 1934 年生, 教授, 从事专业: 半导体

1995 年 6 月 30 日收到本文

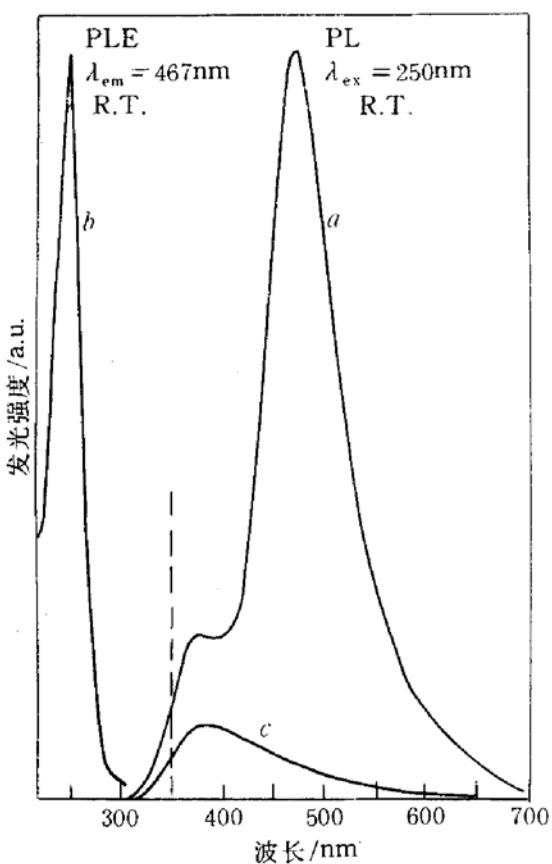


图 1 样品的 PL 谱和 PLE 谱

- a 注 Si^+ 氧化膜的 PL 谱;
 - b 注 Si^+ 氧化膜的 PLE 谱;
 - c 未注 Si^+ 的氧化膜的 PL 谱.
- 虚线表示 PL 谱测量时由于截止滤色片所导致的测量极限.

样品在 N_2 气氛中分别在 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 温度下进行 30min 的退火. 样品的 PL 特性随退火温度的变化曲线如图 2 所示. 随着退火温度的升高, 样品的发光峰强度逐渐增大, 当温度在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内, 发光峰强度达到最大值. 当温度继续升高时, 发光峰强度迅速下降, 当退火温度为 1000°C 时, 蓝光峰基本淬灭. 但在 $300\sim 650^\circ\text{C}$ 范围内, 发光峰强度的变化为 $\sim 20\%$. 同时, 随着退火温度的升高, 样品的发光峰波长逐渐缓慢蓝移, 当退火温度为 1000°C 时, 发光峰波长蓝移了大约 20nm .

图 3 是样品的 ESR 谱. 未注 Si^+ 的热氧化膜未显示吸收峰(谱线 a). 注 Si^+ 后, 出现很强的吸收峰(谱线 b) $g=2.0000$, 表明 Si^+ 的注入导致了某种 E' 缺陷中心($\text{O}_3 \equiv \text{Si}$)的产生^[10]. 600°C 退火后, 吸收峰基本消失(谱线 c). 1000°C 退火后, 未能测到任何吸收峰(谱线 d).

在注 Si^+ 热氧化薄膜中, 纳米硅晶粒和缺陷都有可能导致 PL^[8]. 如果是纳米硅晶粒的发光, 根据量子限制效应, 随着晶粒尺寸增大, 发光峰波长将发生红移. 另外, 不

注入, 注入能量为 120keV , 注入剂量为 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. 注入时, 衬底保持室温. 注 Si^+ 样品分别在 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 温度范围内退火, 温度变化间隔为 100°C , 退火时间为 30min . 采用 Hitachi F-3010 型荧光光谱仪在室温下和空气中对样品进行了 PL 谱和光致发光激发(PLE)谱的测量. 仪器经过波长校正. 并在室温下采用 Bruker ER-2000D 型电子自旋共振(ESR)仪的 X 波段对样品进行了 ESR 测量.

图 1 是样品的 PL 谱和 PLE 谱. 谱线 a 是注 Si^+ 的 SiO_2 薄膜在激发光波长(λ_{ex})为 250nm ($\sim 5.0\text{eV}$)时的 PL 谱. 它的发光峰位于 $\sim 467\text{nm}$ (2.65eV), 处于蓝光范围, 半峰宽约为 80nm (0.46eV). 此外在 $\sim 380\text{nm}$ (3.26eV)处存在一个小峰. 谱线 b 是对应于发射波长(λ_{em})为 467nm 的 PLE 谱. 它在 250nm ($\sim 5.0\text{eV}$)处出现峰值, 半峰宽为 34nm (0.67eV). 为了比较, 图中还给出了未注 Si^+ 的 SiO_2 薄膜在激发光波长为 250nm 时的 PL 谱(谱线 c).

样品在 N_2 气氛中分别在 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 温度下进行 30min 的退火. 样品的 PL 特性随退火温度的变化曲线如图 2 所示. 随着退火温度的升高, 样品的发光峰强度逐渐增大, 当温度在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 范围内, 发光峰强度达到最大值. 当温度继续升高时, 发光峰强度迅速下降, 当退火温度为 1000°C 时, 蓝光峰基本淬灭. 但在 $300\sim 650^\circ\text{C}$ 范围内, 发光峰强度的变化为 $\sim 20\%$. 同时, 随着退火温度的升高, 样品的发光峰波长逐渐缓慢蓝移, 当退火温度为 1000°C 时, 发光峰波长蓝移了大约 20nm .

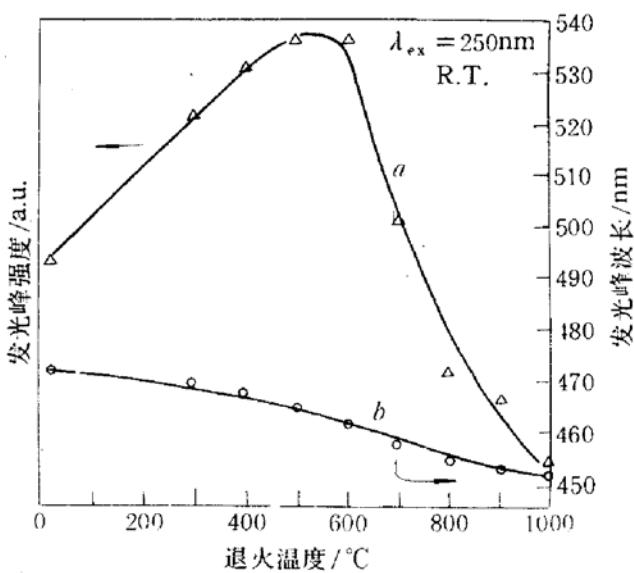


图 2 样品的发光峰强度(谱线 a)和发光峰波长(谱线 b)随退火温度的变化关系
退火时间为 30min .

同物质的纳米晶粒,发光峰波长一般会有差别。如果是缺陷引起的发光,当该种缺陷减少或消除时,发光强度也随之降低或消除。

曾对刚制备的注 Si^+ 热氧化膜进行过 X 射线衍射(XRD)分析,没有发现注入层中存在多晶硅颗粒。在 300~1000℃ 的退火处理中,随着温度升高,发光峰并没有发生红移,恰恰相反,发光峰波长稍有蓝移(图 2)。此外,用 Ar^+ 注入相同的 SiO_2 薄膜中,也出现了 $\sim 2.7\text{eV}$ 发光峰(但强度较弱)。因此,注 Si^+ 热氧化膜的蓝光发射不太可能是由纳米量级的硅晶粒导致的。(但我们在 1100℃ 退火后观察到了新出现的红光峰,这与文献[8]的报道相同,这是过剩硅形成纳米晶粒后所导致的发光)。

在高纯 SiO_2 玻璃缺陷的研究中,人们熟知有一个能量为 $\sim 5.0\text{eV}$ 的光学吸收带,称为 B_2 带^[11]。普遍认为 B_2 带是由于缺氧导致氧空位($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$)缺陷而产生的^[11]。在 5.0eV 的光子激发下,氧空位缺陷可产生 $\sim 2.7\text{eV}$ 的 PL^[12]。

热氧化生长的 SiO_2 薄膜,未经离子注入,在能量 $\geq 5.0\text{eV}$ 的光子激发下,不产生 2.7eV 的 PL(图 1 谱线 c),这与文献[9]报道的结果相同。采用离子注入技术,向 SiO_2 膜注入 Si^+ ,使氧化膜的成分偏离化这配比,造成过剩 Si。从而可出现氧空位缺陷。因此,与 SiO_2 玻璃中的情形相似,在 $\sim 5.0\text{eV}$ 的光子激下, SiO_2 薄膜也可产生 $\sim 2.7\text{eV}$ 的 PL 峰。在本实验中,样品的 SiO_2 膜厚度 d 约为 360nm, SiO_2 的吸收系数 $\alpha \leq 10^4/\text{cm}^{[13]}$, α 与 d 的乘积远小于 1。因此,PLE 谱反映了注 Si^+ 氧化膜的吸收特性^[14],亦即,PLE 谱中的 250nm($\sim 5.0\text{eV}$)峰就是注 Si^+ 氧化膜的某一光学吸收带(B_2 带)^[12]。这说明注 Si^+ 氧化膜已经产生了氧空位缺陷。所以,可以认为注 Si^+ 氧化膜的蓝光发射是由于氧空位缺陷引起的。

离子注入 SiO_2 薄膜后,由于注入损伤使 $\text{Si}-\text{O}$ 键断裂,因此,除了产生起辐射复合中心作用的氧空位反磁缺陷($\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv \text{O}_3$)外,根据 ESR 测量结果可知,还产生顺磁的 E' 中心($\text{O}_3 \equiv \text{Si}$),即硅的悬挂键^[15]。这种悬挂键可起非辐射复合中心的作用^[16]。所以,注 Si^+ 二氧化硅薄膜的蓝光发射强度将受这两种复合中心的影响。发光强度随退火温度的变化也主要由这两种复合中心的退火行为所决定。在图 2 中,随着退火温度的升高,样品的发光峰强度逐渐增大,在 500~600℃ 范围达到最大值。这说明在激发载流子一定的情况下,辐射复合中心的作用相对增强,非辐射复合中心的作用逐渐减弱。这可能是由于非辐射复合中心逐渐退火消失的结果。这一点从图 3 ESR 信号的变化也可以得到说明:注 Si^+ 所产生的 E' 中心在 600℃ 退火后基本消除,亦即,硅的悬挂键在退火过程中已经重构,从而减小了非辐射复合中心的作用。因此, E' 中心的减少与蓝光峰强度在 600℃ 以下温度范围内的升高是相对应的。当退火温度继续升高以后,蓝光峰迅速下降,这可能是氧空位缺陷在高温退火中已逐渐被分解。在 SiO_2 薄膜中,不同的缺陷有不同的退火行为,利用适当的退火处理可以使发光强度达到最大,而且退火后获得的蓝光发射在 600℃ 以下都是稳定的。

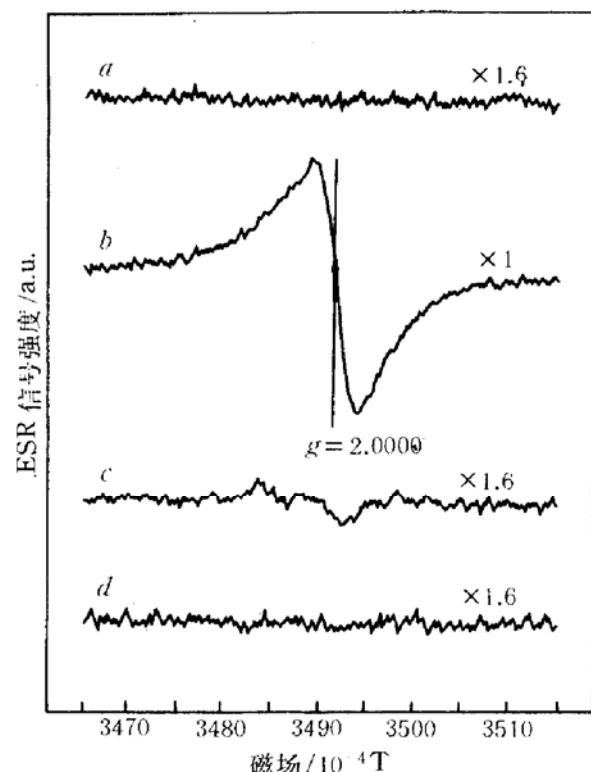


图 3 样品的 ESR 谱

综上所述,硅基 SiO_2 薄膜注 Si^+ 后,在 5.0 eV 的光子激发下,可产生~2.7 eV 的 PL. 这种蓝光发射是注 Si^+ 导致的氧空位缺陷所产生的. 在 300~600°C 退火温度下,这种发光仍然较为稳定. 硅基 SiO_2 薄膜蓝光材料的制备,与现行 Si 集成电路工艺完全兼容,这有利于光电子集成的实现.

致谢 该工作得到中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室的支持. 感谢林梓鑫先生在离子注入方面、李联珠老师在退火方面、周云霞老师在 ESR 测量方面给予的帮助,并感谢曾庆城教授在光谱测试、刘湘娜教授在 ESR 分析中的指导和帮助.

参 考 文 献

- [1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:1687.
- [2] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**:1046.
- [3] X. Wang, G. Shi, F. L. Zhang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **63**:2363.
- [4] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**:2382.
- [5] X. N. Liu, X. W. Wu, X. M. Bao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**:220.
- [6] S. Tong, X. N. Liu and X. M. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **66**:469.
- [7] D. J. DiMaria, J. R. Kirtley, E. J. Pakulis *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1984, **56**:401.
- [8] Tsutomu Shimizu-Iwayama, Setsuo Nakao and Kazuo Saitoh, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **65**:1814.
- [9] J. H. Stathis and M. A. Kastner, *Phys. Rev.*, 1987, **B35**:2927.
- [10] J. F. Conley, Jr., P. M. Lenahan, H. L. Evans *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1994, **76**:2872.
- [11] R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki *et al.*, *Phys. Rev.*, 1989, **B39**:1337.
- [12] R. Tohmon, Y. Shimogaichi, H. Mizuno *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**:1388.
- [13] G. W. Arnold, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1973, **NS-20**(6):220.
- [14] L. Wang, M. T. Wilson and N. M. Haegel, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**:1113.
- [15] P. M. Lenahan and P. V. Dressendorfer, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 1982, **NS-29**:1459.
- [16] N. Ookubo, H. Ono, Y. Ochiai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**:940.

Blue Luminescence and Annealing Characteristic of Si^+ -Implanted SiO_2 Films on Crystalline Silicon

Liao Liangsheng, Bao Ximao, Zheng Xiangqin, Li Ningsheng and Min Naiben

(Department of Physics and National Laboratory of Solid State
Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210083)

Received 25 Juny 1995

Abstract Thermally grown SiO_2 films on crystalline silicon wafers were implanted with Si^+ at an energy of 120 keV and with a dose of $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Under excitation of 5.0 eV photons, the Si^+ -implanted SiO_2 films exhibit blue luminescence peaked at about 2.7 eV. The peak intensity increases as annealing temperature and reaches its maximum at 500~600°C, and then decreases when the annealing temperature is higher than 600°C. The blue emission is caused by oxygen vacancies in the films.