

LPCVD 氮化硅薄膜室温高强度可见光发射*

刘渝珍 石万全 刘世祥 姚德成 刘金龙
 韩 琴 赵玲莉^{a)} 孙宝银^{a)} 叶甜春^{a)} 陈梦真^{a)}

(中国科学技术大学研究生院, 北京 100039)

^{a)}(中国科学院微电子研究中心, 北京 100010)

摘要 在5.0eV的激光激发下,在室温下LPCVD氮化硅薄膜可发射高强度可见荧光,其峰位位置分别为2.97, 2.77, 2.55, 2.32, 2.10和1.90eV的六个PL峰,建立了其可见荧光发射的能隙态模型,并初步讨论了其发光机制.

关键词 LPCVD, 氮化硅薄膜, 可见荧光

1 引 言

氮化硅薄膜通常在低温下才观测到可见光的发射,因此它常被用作发光器件的窗口材料.在我们用高剂量 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^[1],因此我们尝试了对低压化学汽相淀积(LPCVD)富硅的氮化硅薄膜在室温下的可见荧光发射现象的研究.发现室温下,用5.0eV的激光激发,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.此文将报导这一实验结果,并对其发光机制进行了初步探讨.

2 实 验

氮化硅薄膜是用LPCVD工艺在电阻率为 $1 \sim 10 \text{ cm}$ 、晶面为(100),双面抛光 p 型硅单晶片上淀积而成.LPCVD设备为L41950-H/Z型.预抽真空为 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$.然后通过 SiH_4 (5%氩稀释)和纯 NH_3 气体,总压强为55Pa,淀积温度为860,最后在860进行20分钟的热处理.我们采用 Nd^{3+} YAG泵浦激光器(波长为265nm),ESCALAB5 X-ray光电子能谱仪,D/max-RB型X射线衍射仪,Nicolet Magna IR750红外光谱仪,对上述氮化硅薄膜样品,分别进行了光致发光(PL)光谱测量、结构分析和表面成份分析.

3 实验结果

X射线衍射分析表明我们所获得的样品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 $700 \sim 1055 \text{ cm}^{-1}$ 范围内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^[2].在吸收带中除含有表征立方晶胞相的 Si_3N_4 单晶分子振动模式 940 cm^{-1} 外^[3],还在 1045 cm^{-1} 附近有表征 $\text{SiO}(x < 2)$ 的Si-O-Si振动模^[4],在 486.65 cm^{-1} 处有一表征与N无关的 SiO_x 峰^[5],这

* 中国科学技术大学研究生院院长择优基金资助课题

1998年5月30日收到

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氢^[5]. XPS 测量结果表明样品表面主要元素为 Si、N、O, 样品的氮/硅比例 X ($X = [\text{N}]/[\text{Si}]$) 变化范围为 0.76 ~ 0.93. 样品的 PL 谱测量是在室温下进行的, 在 $\lambda = 265\text{nm}$ 的激光照射下, 可用肉眼观察到很强的可见荧光, 其荧光强度可与多孔硅发光强度相比拟. 经用 Nd^{3+} YAG 的 PL 谱测试系统测量后, 得到氮化硅薄膜的 PL 谱图如图 1 所示. 样品的 PL 谱可用高斯拟合成六个 PL 峰, 其峰位位置分别为 2.97, 2.77, 2.55, 2.32, 2.10 和 1.90 eV.

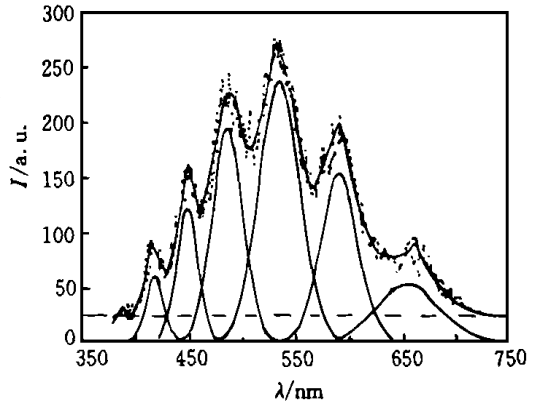


图1 LPCVD 氮化硅的发光光谱
Fig. 1 PL spectra of SiN_x film.

4 讨 论

综上所述, 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 $\text{SiN}_x\text{-H}$ 网络中, 增加了膜的有序化^[6], 因而在我们用 PLCVD 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 J. Robertson^[7] 等人计算出的 CVD 非晶氮化硅能隙模型比较, 可以看出, 我们所获得的 2.97, 2.32, 2.10 和 1.90 eV 的 PL 发射带与他们的计算值 3.1, 2.3, 2.2 和 1.9 eV 的 PL 发射带十分相近, 这四个 PL 峰分别对应于 $\text{Si}^0\text{-Ev}$, $\text{Si}^0\text{-N}^-$, Ec-Si^0 和 Ec-Si^- 电子辐射跃迁. 由于微量氧的存在, 使氮化硅薄膜能隙中的 Si-Si 单元的 Si-Si 键断开, 形成 Si-O-Si 结构缺陷, 在 LPCVD 薄膜中引入相应的附加能级, 它引起 $\text{Si}^0\text{-Si-O-Si}$ 的电子

辐射跃迁, 导致 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^[8], 它引起 $\text{Si}^0\text{-N-Si-O}$ 的电子辐射跃迁, 导致 2.77 eV 的 PL 谱峰的出现. 由以上讨论可以建立起 LPCVD 氮化硅薄膜室温高强度可见荧光发射的能隙态模型, 该模型如图 2 所示. 用这个能隙模型可以合理地解释我们所获得的 PL 谱的六个峰结构. 该图表明了我们在获得的 2.97, 2.77, 2.55, 2.32, 2.10 和 1.90 eV 分别对应于 $\text{Si}^0\text{-Ev}$, $\text{Si}^0\text{-N-Si-O}$, $\text{Si}^0\text{-Si-O-Si}$, $\text{Si}^0\text{-N}^-$, Ec-Si^0 和 Ec-Si^- 电子辐射跃迁. 我们认为: 大量悬挂键缺陷和少量氧的存在是

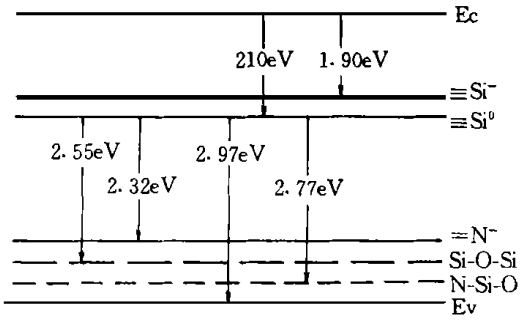


图2 LPCVD 氮化硅的能隙态模型
Fig. 2 Energy states diagram of SiN_x film.

我们认为: 大量悬挂键缺陷和少量氧的存在是

LPCVD 氮化硅薄膜室温高强度可见光发射的主要原因.

参 考 文 献

- [1] Liu Yuzhen, Shi Wanquan, Chen Jianxin *et al.*, *Chin. Sci. Bull.*, 1996, **41**(12):1083(in Chinese).
[2] Herm an J S. The Electrochemical Society, INC., 1989, 3- 18.
[3] Maeda K, Sakamoto N, Umezu I. J. No-Crystalline Solids, 1995, **187**: 287.
[4] Tsu D V, Lucovsky G, Mantini M J. J. Vac. Sci. Technol. A, 1987, **5**(4): 1998.
[5] Lucovsky G, Richark P D, Tsu D V. J. Vac. Sci. Technol. A, 1986, **4**(3): 681.
[6] Garcia S, Bravo D, Femandez M. Appl. Phys. Lett., 1995, **67**(22): 3263.
[7] Robertson J. Philos. Mag. B, 1991, **63**(1): 47.
[8] Mo Chi-mei, Zhang Lide, Xie Cunyi. J. Appl. Phys., 1995, **73**(10): 5185.

LUMINESCENCE FROM SILICON NITRIDE FILM BY LPCVD

Liu Yuzhen Shi Wanquan Liu Shixiang Yao Decheng Liu Jinlong
Han Yiqin Zhao Lingli^{a)} Sun Baoyin^{a)} Ye Tianchun^{a)} Chen Mengzhen^{a)}

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

^{a)}(Microelectronics Research and Development Centre, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100010)

Abstract

At 5.0eV laser excitation, six luminescence emission bands of LPCVD silicon nitride film were observed corresponding to 2.97, 2.77, 2.55, 2.32, 2.10 and 1.90eV respectively. Reports on the gap state model of LPCVD silicon nitride film have been made by this paper. The origin of these emission bands are discussed.

Key words LPCVD, silicon nitride film, luminescence