

# 发光多孔硅的表面氮钝化\*

李谷波<sup>1)</sup> 张甫龙 陈华杰 范洪雷 俞鸣人 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

<sup>1)</sup>(四川工业学院物理实验室, 成都 611744)

(1995年5月2日收到; 1995年7月18日收到修改稿)

报道对多孔硅在  $\text{NH}_3$  气中进行快速热处理的结果. 红外吸收谱表明, 经处理样品的表面由  $\text{Si}(\text{NH})_2$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  所覆盖. 电子自旋共振谱指出, 经处理的样品有相当低的悬挂键密度. 光荧光谱表明, 经适当条件处理的样品的发光强度与未作处理样品相比仅略有降低, 而且在大气中存放三个月基本不变. 这些结果表明, 氮化物可以在多孔硅表面形成优良的钝化膜, 这对多孔硅的实际应用及理论研究都有一定意义.

PACC: 7830; 7855; 8265

## 1 引 言

用电化学方法制备的多孔硅(PS), 一般认为是一种由纳米微粒和纳米微柱组成的海绵状结构, 它具有巨大表面, 其表面积与体积之比达  $200-800\text{m}^2/\text{cm}^3$ <sup>[1]</sup>. 对刚制备好的样品, 这个表面被  $\text{SiH}_x$  覆盖着<sup>[2]</sup>. Tsai 等<sup>[3]</sup>发现, PS 的光荧光(PL)强度, 随着 H 从 PS 表面的热脱附而衰减. Ookuho 等<sup>[4]</sup>根据电子自旋共振的测量指出, 由于 H 的脱附引起了悬挂键的出现, 这些悬挂键作为非辐射复合中心而使荧光猝灭. PS 在氧气氛中被光照射时将被部分氧化, 但这样形成的氧化物不能提供恰当的钝化. 为了改进 PS 发光的稳定性, Koch 等<sup>[5]</sup>使用了快速热氧化(RTO)方法, 用高质量的氧化膜来代替 PS 表面的  $\text{SiH}_x$ . Li 等<sup>[1]</sup>报道了 RTO-PS 光谱的变化和电学特性. Kanemitsu 等<sup>[6]</sup>报道了 RTO-PS 光谱的起源, 指出红色 PL 起源于纳米微粒(柱)的表面区, 而蓝色 PL 起源于微粒(柱)的核心区.

虽然在氧化膜中 Si 和 O 的结合牢固, 但  $\text{SiO}_2$  多孔, 缺乏抗碱金属离子迁移和防止水汽或其它杂质渗透的能力<sup>[7]</sup>; PS 在存放中自然形成的氧化物更是孔洞很多, 残缺不全. 氮化硅/硅的界面和氧化硅/硅的界面有同样低的界面态密度, 而氮化硅膜在抗碱金属离子迁移和防止水汽或其它杂质渗透的能力方面比氧化硅膜优越. 我们采用一种新的钝化方法对 PS 在  $\text{NH}_3$  气中进行快速热处理, 结果表明经处理的 PS 样品, PS 层中硅粒的表面为一层氮化物所保护, 这种样品仍保持了 PS 的发光特性, 并且在大气中存放没有产生发光特性的显著变化. 本文报道氮化物的形成方法及其表征, 并对其产生机制进行了讨论.

\*国家自然科学基金及“863”高技术计划青年基金资助的课题.

## 2 实 验

PS 样品用常规方法制备,将电阻率为 5—8.5  $\Omega \cdot \text{cm}$ 、晶向为(100)、单面抛光的 p 型硅片,经严格的清洗之后,在非抛光面上蒸一层铝膜作电极,然后用 HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:1 的混合溶液,对硅片的抛光面进行电化学腐蚀,使用的电流密度为 15 mA/cm<sup>2</sup>,腐蚀时间为 10 min,腐蚀后的片子先用去离子水冲净,然后用氮气吹干,这时在紫外光下可看到 PS 发红光.

对 PS 样品进行热处理的装置是国产 KST-2 型快速热处理设备,其标称升温速率为 200—250  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ .本实验中由于气流的影响,升温速率只有 40—50  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ .先通氮气一段时间以排尽退火炉中的空气,然后关断氮气通入 NH<sub>3</sub> 气,进行高温快速热处理.处理完毕,样品随炉冷却,降温速率为 50  $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ .

我们对经 NH<sub>3</sub> 气热处理的样品进行了 PL 谱、红外吸收 (FTIR) 谱和电子自旋共振 (ESR) 谱的测量. PL 谱的测量是用 He-Cd 激光器的 441.6 nm 线激发的,功率为 50 mW,光斑直径约为 1 mm. PL 经单色仪的光栅分光后,由硅探测器接收,信号经锁相放大后,由计算机记录. FTIR 谱的测量采用 FT-IR5DX 红外光谱仪,其分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ ,波数范围为 400—4600  $\text{cm}^{-1}$ . ESR 谱的测量采用 ER200D-SRC 电子顺磁共振仪.

## 3 结 果

我们测定了经处理 PS 样品的发光特性、表面成分和稳定情况,结果如下:

1) PL 谱 图 1 给出 600—1100  $^{\circ}\text{C}$  不同温度下,进行 NH<sub>3</sub> 气热处理的 PS 样品的 PL 强度、峰位与温度的关系.图 1 中谱线 a 表示积分荧光强度随处理温度的变化,谱线 b 表

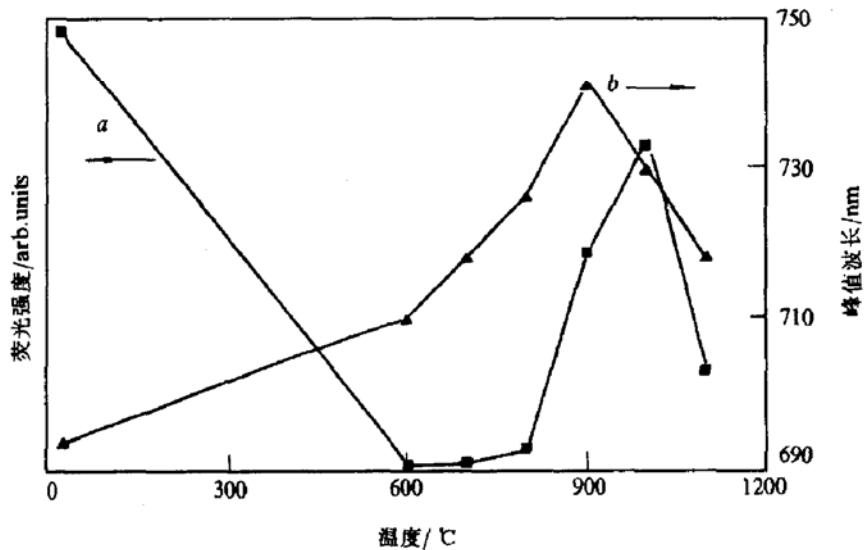


图 1 不同温度处理的 PS 样品的 PL 强度(a)和峰值波长(b)与温度的关系

示发光峰值波长随处理温度的变化关系. 这些样品在处理前是由同一大块 PS 片分割而成, 未作处理的样品(对应 25 °C 的数据点)是用来作为对比. 我们得到的结果与快速热氧化的结果比较一致<sup>[1,5]</sup>, 在 600—700 °C 由于生成的钝化膜质量较差, 在界面上存在大量的悬挂键, 故发光强度很低<sup>[5]</sup>. 升高处理温度发光强度增强, 在 950 °C 有最高的积分强度, 进一步升高处理温度, 由于 PS 层中硅粒尺寸的减小及可发光硅粒数目的减少, 样品的发光强度降低, 并且发光峰位有一定的蓝移. 实验上可取 950 °C 为获得发光强度的 NH<sub>3</sub> 气热处理 PS 片的最佳温度.

实验表明, 影响 PS 表面氮化物生成的主要因素有处理温度、处理时间、NH<sub>3</sub> 气流量等, 其中最关键的因素是处理温度. 对于不同材料或不同方法制备的 PS 样品, 这些参数略有不同, 处理温度在 900—1100 °C 之间, 处理时间为 50—70 s, NH<sub>3</sub> 气流量为 5—8 L/min.

2) FTIR 谱 图 2 给出 PS 样品的 FTIR 谱. 测量使用的是反射法, 扫描次数为 300 次. 图中 A 为未经处理的样品, B 为经过 NH<sub>3</sub> 气热处理的样品. A 的主要的吸收峰及其相应的振动模式为 2090 cm<sup>-1</sup> 为 SiH 伸张模、2114 cm<sup>-1</sup> 为 SiH<sub>2</sub> 伸张模、906 cm<sup>-1</sup> 为 SiH<sub>2</sub> 剪式模、665 cm<sup>-1</sup> 为 SiH 变形模、634 cm<sup>-1</sup> 为 SiH<sub>2</sub> 变形模. 这些模都与 H 有关, 所以说用 HF 电化学腐蚀制备的 PS 表面, 主要是被 H 饱和<sup>[2]</sup>. 另外, 1100 cm<sup>-1</sup> 为 Si—O—Si 的伸张模<sup>[11]</sup>, 980 cm<sup>-1</sup> 处的肩膀是 O—Si—O 引起的<sup>[9]</sup>, 500 cm<sup>-1</sup> 附近的小峰也是氧化所引起的<sup>[11]</sup>, 这些都是由于样品在存放及测量过程中存在轻度氧化所致. 图 2 中的 a, b, c 和 d 是与吸收无关的干涉峰. B 表示在 NH<sub>3</sub> 气氛中, 经最高温度为 950 °C, 时间为 50 s, NH<sub>3</sub> 气流量为 6 L/min 处理的 PS 样品的 FTIR 谱. 产生各吸收峰的键组及其对应的振动模式

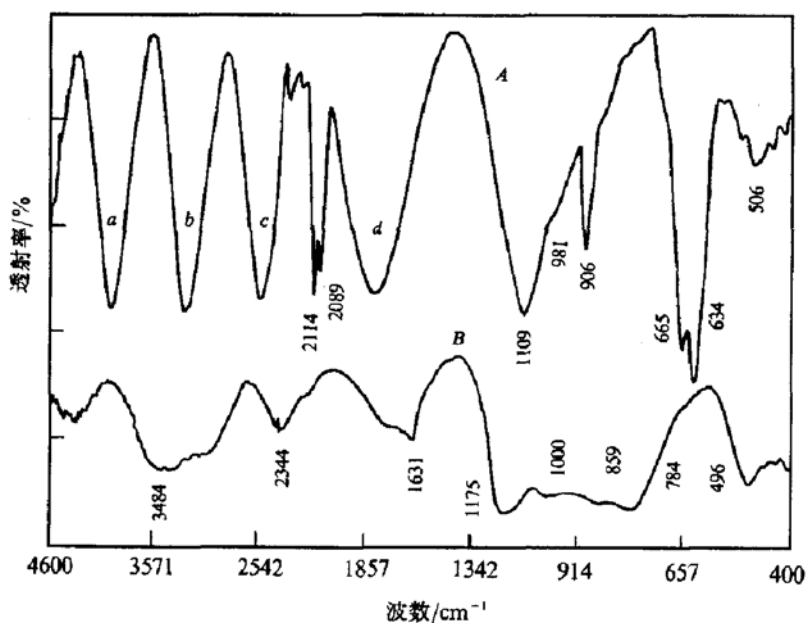


图 2 PS 样品的 FTIR 谱 A 为未经处理的样品; B 为经过 NH<sub>3</sub> 气热处理的样品. 处理温度为 950 °C; 时间为 50 s; NH<sub>3</sub> 气流量为 6 L/min

如表 1 所示.从表 1 可以看出,图 2 中主要吸收峰 1175, 784, 859, 1000, 1631, 2344, 3484  $\text{cm}^{-1}$  都是与 N 有关的峰,只有较弱的 496  $\text{cm}^{-1}$  附近的  $\text{SiO}_x$  峰与 N 无关,表面成分中的 C 和 O 是在存放和处理过程中引入的,但从总体可以认为经处理的样品表面主要是由氮化膜覆盖着.

表 1 经  $\text{NH}_3$  气热处理的 PS 样品的振动频率

键 组	振动模式	频率/ $\text{cm}^{-1}$	文献
—NH	伸张	3484	[8, 9, 10, 12, 16]
—NH	弯曲	1631	[9, 16]
—NH	摆动	784	[16]
—NH	弯曲	1175	[8, 9, 10, 12]
$\text{Si}_3\text{N}_4$		859	[8, 9, 10, 12, 13]
C—N	伸张	1000	[9, 14, 16]
C≡N	伸缩	2344	[16]
$\text{SiO}_x$		496	[11]

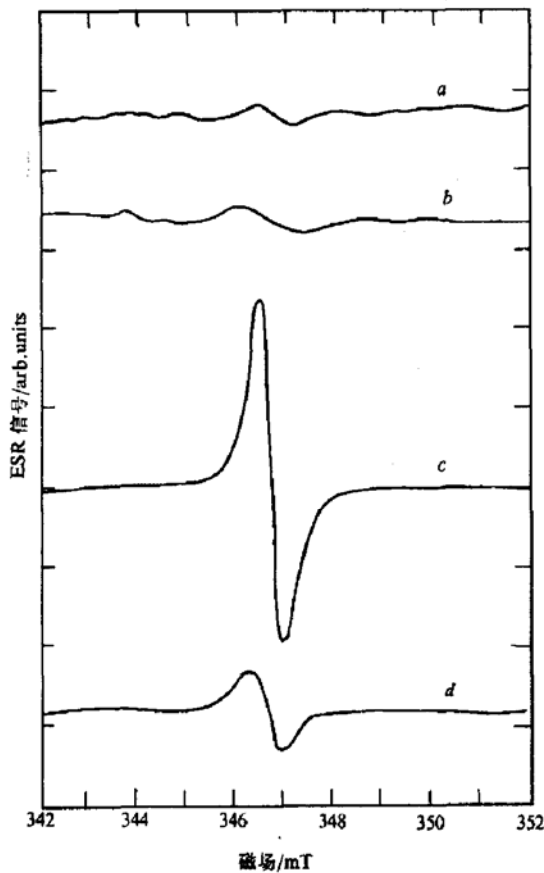


图 3 PS 样品的 ESR 谱 谱线 *a* 为未经处理的样品; 谱线 *b* 为经 950  $^{\circ}\text{C}$ , 50 s, 6 L/min,  $\text{NH}_3$  气热处理的样品; 谱线 *c* 为经干氧在 400  $^{\circ}\text{C}$ , 30 s 氧化的样品; 谱线 *d* 为经湿氧 400  $^{\circ}\text{C}$ , 30 s 氧化的样品

3) ESR 谱 图 3 给出 PS 样品的 ESR 谱, 谱线 *a* 为未经处理的样品, 谱线 *b* 为经 950  $^{\circ}\text{C}$ , 50 s, 6 L/min,  $\text{NH}_3$  气热处理的样品. 作为比较, 图 3 还给出经氧处理的结果, 谱线 *c* 为经干氧在 400  $^{\circ}\text{C}$ , 30 s 氧化的样品, 谱线 *d* 为经湿氧 400  $^{\circ}\text{C}$ , 30 s 氧化的样品.

仪器的灵敏度为  $2 \times 10^{11}$  spins. 通过计算可求得样品的自旋浓度分别为谱线 *a* 为  $4.0 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ , 谱线 *b* 为  $5.9 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ , 谱线 *c* 为  $9.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ , 谱线 *d* 为  $2.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ . 由这个结果可以看出, 经  $\text{NH}_3$  气热处理的样品(谱线 *b*)具有相当低的悬挂键密度, 说明这种处理的确能形成优良的钝化膜.

4) 存放试验 图 4 给出经过处理的 PS 样品在大气中存放 3 个月的 PL 谱. 测试采用相同的激光能量及光路, 以保证基本一致的测试条件. 谱线 *a* 为未经处理的样品, 谱线 *b* 为未经处理的样品在大气中存放 3 个月的 PL 谱, 谱线 *c* 为在 950  $^{\circ}\text{C}$ , 50 s, 6 L/min 的条件下进行  $\text{NH}_3$  气热处理的新样品, 谱线 *d* 为同一样品在大气中存放 3 个月后的 PL 谱.

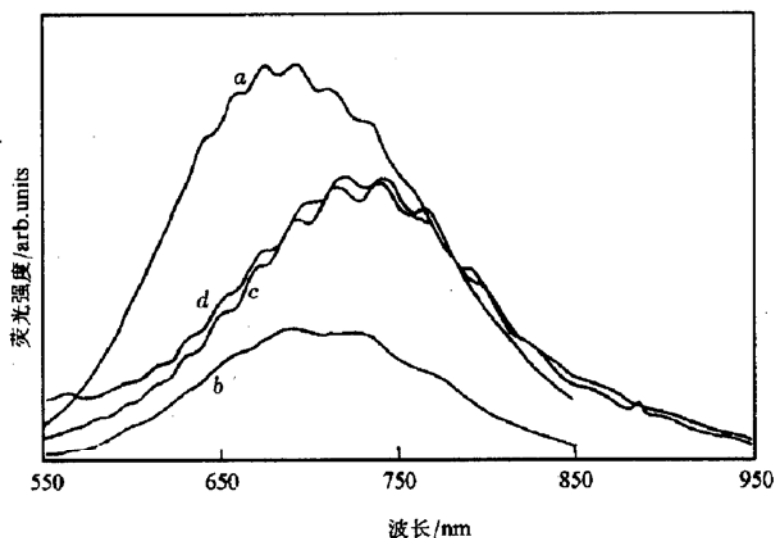
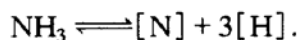


图4 在大气中存放3个月PL样品的光致发光谱 谱线a为对应未经NH<sub>3</sub>气热处理的样品;谱线b为谱线a的样品在大气中存放3个月后的PL谱;谱线c为对应在950℃,50s,6L/min的条件下进行NH<sub>3</sub>气热处理的新样品;谱线d为谱线c的样品在大气中存放3个月后的PL谱

由图4可知,未经处理的样品在大气中存放3个月后,发光强度有较大的衰减.而经NH<sub>3</sub>气热处理的样品,在大气中暴露3个月,发光强度及峰位均基本不变,说明这种处理得到的是优良的钝化膜.

#### 4 讨 论

PS在NH<sub>3</sub>气氛中经高温热处理,确实在其表面形成了氮化物.在NH<sub>3</sub>气热处理中,氮化物的形成过程包括PS表面H的热脱附,NH<sub>3</sub>分子的热分解,含N键组和PS脱H后的悬挂键的结合.PS表面约在400℃开始脱附H,600℃基本全部脱附.NH<sub>3</sub>在常温下很稳定,但在高温下分解为N和H,反应的方程式为



刚分解出的N以原子形态存在,活性较大,容易和PS脱附H后的悬挂键结合.NH<sub>3</sub>分解时,在不同的温度有不同的分解率.在较低温度时,分解不完全,产生一些NH键组.在900—980℃范围内,平衡时NH<sub>3</sub>的分解率可达99.9%<sup>[15]</sup>.我们是在950℃进行NH<sub>3</sub>气热处理的,所以很容易在PS表面形成氮化物.

从FTIR谱看,含NH的峰较强,Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>却不很强.我们的解释是:实验中必须有足够的NH<sub>3</sub>气流量,这时NH<sub>3</sub>带走的热量也增多,且NH<sub>3</sub>的分解又是吸热反应,致使炉温上升减慢,达不到标称的升温速率,需要20多秒才能达到950℃,所以相当多的NH<sub>3</sub>分子在较低的温度下已作不完全的分解,产生一些NH键组,它们立即和PS的悬挂键结合.达到设置温度时,PS只剩下不多的悬挂键可以和新分解的N离子结合成Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,所以

FTIR 谱的 NH 相对较强,而  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的份额不大.这些含 H 的  $\text{Si}(\text{NH})_2$  对 PS 表面的钝化也可能是使 PS 保持较强发光的原因之一.

我们还对经  $\text{NH}_3$  气热处理的 PS 样品进行过 AES 的测量,结果表明 N 确实是表面成分之一.由于 AES 是表面敏感的,探测深度只有 5 nm 左右,在 PS 层的表面除 N 外,还存在较强的 O 和 C.但深度刻析 AES 表明,随着离上表面越深,N 的份额越大,而 O 和 C 逐渐减少,这些 C 和 O 是样品制备和处理过程中引入的,比较局限于 PS 层的最表面,在 PS 层的内部,主要还是为含 N 的钝化膜所覆盖.

## 5 结 论

采用  $\text{NH}_3$  气快速热处理能够在 PS 表面形成氮化膜,这种由 N 表面钝化的 PS 具有和 H 钝化和 O 钝化的 PS 同样的效果,都使 PS 保持室温下强的可见光发射特性.这一结果不仅提供了一种对 PS 的表面进行钝化的新方法,而且在理论上对进一步阐明发光 PS 的发光机理也有重要的意义.PS 的表面在各种不同的钝化情况下都具有相似发光特性,说明其发光并不依赖于某一种特定的表面成分,这种发光的确来源于纳米硅粒的内部,即量子限制效应.

- [1] K. H. Li *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3501.
- [2] 陈华杰等,物理学报, **45**(1996), 297.
- [3] C. Tsai *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 2814.
- [4] N. Ookuho *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 940.
- [5] V. P. Koch *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 943.
- [6] Y. Kanemitsu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 14732.
- [7] 管绍茂、王 迅编著,半导体表面钝化技术及应用(国防工业出版社,北京,1981),第 38 页.
- [8] G. Lucovsky *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 681.
- [9] 钟海庆编,红外光谱法入门(化学工业出版社,北京,1984),第 127;128;131 页.
- [10] D. V. Tsu and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 480.
- [11] R. C. Anderson *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993), 1393.
- [12] G. Lucovsky *et al.*, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3234.
- [13] D. V. Tsu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 7069.
- [14] 陈英方编著,红外与喇曼光谱技术(纺织工业出版社,北京,1982),第 100 页.
- [15] 西北工业大学等编,热处理化学(辽宁人民出版社,沈阳,1981),第 95 页.
- [16] G. W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Fifth Edition (McGraw-Hill Book Company, New York, 1985), p. 95.

## SURFACE PASSIVATION OF LIGHT-EMITTING POROUS SILICON BY NITRIDE

LI GU-BO<sup>1)</sup> ZHANG FU-LONG CHEN HUA-JIE FAN HONG-LEI YU MING-REN HOU XIAO-YUAN

(*State Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

<sup>1)</sup>(*Physics Laboratory, Sichuan Institute of Technology, Chengdu 611744*)

(Received 2 May 1995; revised manuscript received 18 July 1995)

### ABSTRACT

Porous silicon is treated in  $\text{NH}_3$  gas by rapid thermal annealing. FTIR spectra indicate that the surface of the sample is covered with  $\text{Si}(\text{NH})_2$  and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  species. ESR signal shows that the sample has rather low density of dangling bonds. The photoluminescence intensity of the treated sample decreases slightly compared to the sample without the treatment and is very stable while storing in atmosphere. These results show that nitride can be an excellent passivation film on porous silicon and may be important to the practical applications.

PACC: 7830; 7855; 8265