

纳米晶 Ge 颗粒镶嵌 SiO₂ 复合膜 的多峰光致发光及其机理*

许怀哲 朱美芳 侯伯元

(半导体超晶格国家重点实验室 北京 100083, 中国科学技术大学研究生院物理部 北京 100039)

陈光华^{1,2} 马智训²

(1 北京工业大学应用物理系 北京 100022) (2 兰州大学物理系 兰州 730000)

陈培毅

(清华大学微电子研究所 北京 100084)

摘要 用射频(RF)共溅射和热退火处理的方法制备了纳米锗颗粒镶嵌 SiO₂ 复合薄膜(nc-Ge/SiO₂), 观察到了多峰的光致发光现象. 发现随着激发光波长的增长, 多峰发光谱的最强峰向低能方向移动, 但是各子峰的位置不发生改变, 而且不同样品的发光谱子峰位置非常一致. X 射线光电子能谱(XPS)分析显示膜中不存在纳米晶硅成分, 表明多峰光致发光与镶嵌在 SiO₂ 复合中的纳米锗颗粒有关.

PACC: 7855, 8140T, 7960

1 引言

最近, Maeda 等人^[1,2]用磁控溅射方法成功的制备了一种新的纳米锗薄膜, nc-Ge/SiO₂ 颗粒镶嵌复合膜. 他们在非晶 SiO₂ 基质中嵌入大量的平均尺寸为 6~8nm 的纳米锗颗粒, 并在室温下观察到了强烈的黄橙色发光, 发光峰的能量位置在 2.2eV 附近. Kanemitsu 等人^[3]测量了纳米锗平均尺寸在 4.2~14.4nm 的 nc-Ge/SiO₂ 复合膜的光致发光时间分辨谱, 发现对于所有的纳米锗尺寸, 其发光强度随时间按照单指数规律衰减, 衰减时间常数大

* 本课题获得国家博士后科学基金和中国科学技术大学研究生院院长基金, 以及半导体超晶格国家重点实验室的部分资助

许怀哲 男, 1963 年生, 博士后, 长期从事半导体薄膜的制备和特性研究, 及低维结构中电子输运特性的理论计算研究

朱美芳 女, 1940 年生, 教授, 长期从事非晶硅半导体薄膜低温输运特性研究

1996 年 5 月 9 日收到初稿, 1996 年 11 月 2 日收到修改稿

约为 850~900ps. 根据电子显微镜的观察,他们提出在非常小的晶粒中,锗的金钢石结构不稳定,纳米锗由金钢石结构相变为四角结构,光致发光可能来自于这种纳米锗的新结构. Venkatasubramanian 等人^[4]用 CF_4/O_2 混合气体等离子体助刻蚀的方法,制备了纳米尺寸平面锗结构,发现其发光峰在 1.9eV 附近. Paine 等人^[5]用完全不同的方法制备了 nc-Ge/ SiO_2 复合膜,他们用化学还原由高压氧化形成的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ 合金,同样得到了纳米锗颗粒镶嵌复合膜,并观察到了强烈的可见光致发光. 事实上,在 Maeda 等人^[1,2]发现可见光之前, Hayashi 等^[6,7]已发现,随着嵌入 SiO_2 基质中纳米锗颗粒尺寸的减小,nc-Ge/ SiO_2 复合膜的光学吸收边发生明显的蓝移. 但是迄今为至,人们并没有观察到 nc-Ge/ SiO_2 光致发光峰随纳米锗尺寸减小而发生的类似的蓝移现象. 光致发光峰位对纳米锗尺寸的不敏感被认为是由于发光峰非常宽,纳米锗尺寸分布不均匀,另一个原因是由于锗晶体本身的电子能带特别复杂以及其吸收过程与辐射复合过程非常不同所致.

本文报道我们在用射频(RF)共溅射和热退火处理方法制备的纳米晶 Ge 颗粒镶嵌 SiO_2 复合薄膜上观察到的光致多峰发光现象. 采用不同波长的激发光激发,系统地观察了 Ge/ SiO_2 复合膜光致多峰发光谱的变化. X 射线光电子谱分析发现样品中不存在纳米硅相. 将多峰发光实验结果与已提出四角相锗颗粒发光模型,界面态发光模型以及量子限制效应发光模型进行了比较,讨论了纳米锗颗粒 SiO_2 镶嵌复合薄膜的多峰光致发光机制.

2 实验

Ge/ SiO_2 复合薄膜是在改装的 JS-450 型 RF (13.56MHz) 溅射台上用 Ge 和 SiO_2 共溅射的方法制备的,溅射靶是直径 10cm 的高纯(99.99%) SiO_2 和若干个放在 SiO_2 靶上的高纯(99.999%)多晶小 Ge 块($5 \times 5 \times 2\text{mm}^3$)组成. 膜中 Ge 的含量由放在 SiO_2 靶上小 Ge 块的数量方便地控制. 在溅射室背景真空达 $2.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 后通入高纯 Ar 气. 溅射电压为 2.6kV, 溅射工作气压保持在 2.7Pa, 衬底不加热, 靶与衬底间的距离为 3.5cm, Ge 与 SiO_2 的混合薄膜沉积在 Si(100)衬底上. 溅射后的样品在真空($2.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$)中经 600°C 退火 30 分钟,使之形成纳米晶 Ge 颗粒. 纳米晶 Ge 颗粒的尺寸由膜中 Ge 的体积比以及热退火温度,退火时间方便的控制.

喇曼散射谱(Raman)和光致发光谱(PL)都是采用常规的 45°角背散射结构在 SPEX 1400 和 JYU1000 型喇曼谱仪上测量的,测量在室温和大气下进行. X 射线光电子能谱(XPS)是在 V. G. ESCALAB5 光电子能谱上采用 Mg 靶能量为 1254eV 标准 X 光源测量的,分辨率半高宽为 0.9eV, 测量前预溅射 5 分钟.

3 结果

图 1 是 6#、7#、9#样品的类 TO 膜 Raman 散射谱. 6#、7#、9#样品是在相同的条件制备的,溅射时放在 SiO_2 靶上 Ge 靶的数量不同,分别为 3, 4 和 6 块. 可以看出 nc-Ge 镶嵌 SiO_2 复合膜的类 TO 膜 Raman 谱为一个非常不对称的弥散包,与 c-Ge 体材料的 Raman 谱相比,其峰位向低频端发生了明显的红移. Raman 谱峰位移动到 296cm^{-1} 附近,表明在 SiO_2 网格中已生成纳米晶 Ge 颗粒镶嵌. 根据声子的量子限制模型,纳米晶 Ge 颗粒的有限尺寸效

应使的 Raman 散射声子波矢选择定则放宽, 这种动量守恒定则的放松导致其 Raman 峰的宽化和峰位的红移. 而位于 276cm^{-1} 的 Raman 峰则可能起源于纳米晶 Ge 颗粒表面附近原子的振动以及未晶化的非晶 Ge 团簇的贡献. 随着 Ge 块数量的增多, 该峰的峰位基本保持不变, 但其强度逐渐减小. 采用与 Fujii^[8] 等人类似的方法, 由 Raman 峰的半高宽估算出的 6[#]、7[#]、9[#] 样品中的 nc-Ge 平均晶粒尺寸分别为 3nm、4nm 和 6nm.

图 2 是 6[#]、7[#]、9[#] nc-Ge/SiO₂ 复合膜样品的光致发光谱, 激发光为 Ar⁺ 激光 457.9nm 线, 激光强度为 11mW. 从图中可以看出, 对于 6[#]、7[#]、9[#] 样品, 虽然它们的平均晶粒尺寸不同, 然而它们的 PL 谱却非常相似, 其光谱为一个宽的发光带, 半高宽为 0.35eV. 由于 a-SiO₂ 和 -GeO₂ 的带隙都在紫外区, 大大高于激发光的能量, 其本身对可见发光没有贡献. 我们在未退火的样品也没有观察到类似的可见发光谱, 因此可见发光与纳米晶粒的形成有关. 另外值得指出的是, 我们所观察到的所有 3 个光致发光谱都表现出明显的多峰结构, 在 1.6~2.6eV 能量范围内可以观察到多达 9 个发光峰, 峰间的能量间隔差不多相同. 6[#] 样品的多峰发光谱最明显, 7[#] 样品的多峰发光谱最弱.

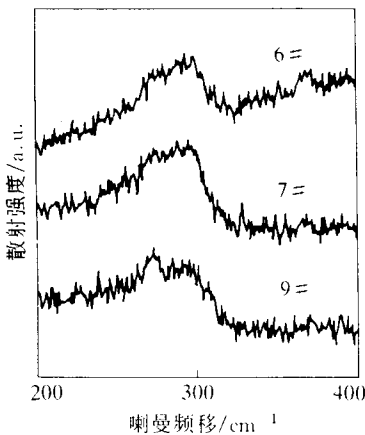


图 1 nc-Ge/SiO₂ 复合膜样品的类 TO 膜 Raman 散射谱

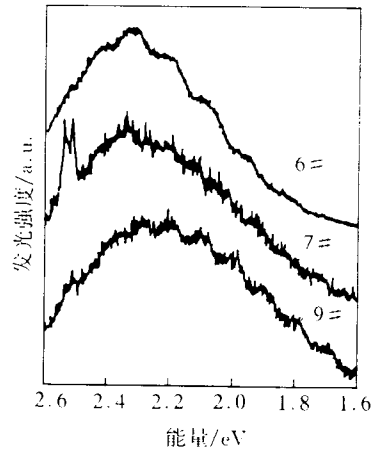


图 2 nc-Ge/SiO₂ 复合膜样品的光致发光谱

据我们所知, 这种由纳米锗颗粒镶嵌 SiO₂ 复合膜产生的多峰发光现象至今尚未见报道, 这一现象的发现为人们认识 nc-Ge/SiO₂ 复合膜的发光机制提供了十分有价值的实验事实.

为了弄清楚多峰结构是否起源于薄膜的 Fabry-Perot 干涉效应, 我们测量了样品分别用不同波长激发光激发时的光致发光谱. 图 2 是 6[#] 样品用 Ar⁺ 激光 457.9nm, 488.0nm 和 514.5nm 线激发时测量的光致发光谱. 实验发现随着激发光波长的增长, 多峰发光谱中各峰的相对强度发生改变, 最强发光峰的位置逐渐向低能方向移动, 这一变化规律对于 6[#] 和 9[#] 样品是相同的, 表明 nc-Ge/SiO₂ 复合薄膜的多峰发光与膜中纳米锗的量子尺寸效应有关. 此外, 两样品多峰发光谱子峰的位置不随激发光波长的改变而发生改变(见图 3). 虽然两样品的厚度不尽相同, 它们发光谱的子峰位置在实验误差范围内非常的一致, 由此我们可以排除干涉效应产生多峰结构的可能性.

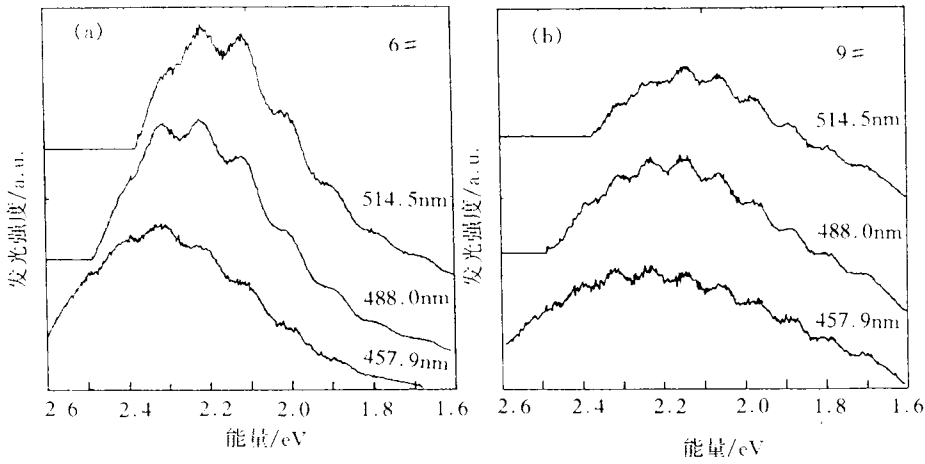


图 3 不同激发光激发时 nc-Ge/SiO₂ 复合薄膜的光致发光谱

为了了解多峰发光是否来源于膜中可能存在的纳米硅成分,我们测量了上述样品的 XPS 谱. 众所周知,在氧化硅中,一个硅原子可以与四个氧原子成键,因此 Si2p 核心能级的 XPS 可由 5 种不同的状态所组成,分别对应于 5 种键合四面体结构. Si 原子位于四面体的

中心,四个顶角分别与(4-n)个 Si 原子和 n 个 O 原子成键. 它们是 Si⁰ 和 Siⁿ⁺, n 代表一个 Si 原子与 n 个 O 原子成键(n=1,2,3,4). Si⁰ 代表在纯的硅网络中的 Si 原子, Si⁴⁺ 是 Si 与四个氧成键,介于这两者之间则是次氧化态 Si³⁺、Si²⁺ 和 Si¹⁺. 纯 Si 的 2p 电子的结合能在大约 99eV,而 SiO₂ 中 Si2p 电子的结合能在大约 104eV, SiO_x 中的 Si2p 电子结合能则均匀的分布在 100~104eV 之间. 图 4 是 Si2p 电子结合能附近的 X 射线光电子能谱. 在能量约为 103.7eV 左右仅可观察到一个峰,对应于 SiO₂ 中 Si2p 电子的结合能,而位于 99eV 能量,对应于 Si 中 Si2p 电子结合能的峰基本上观察不到,表明膜中不存在纳米硅的成分.

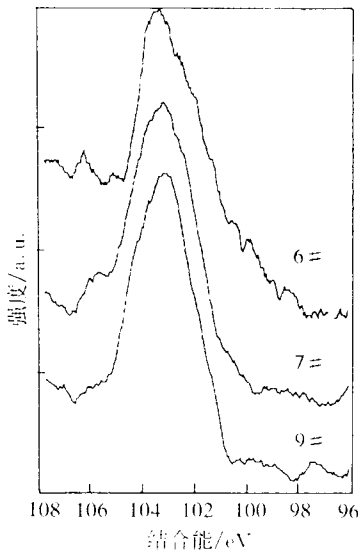


图 4 nc-Ge/SiO₂ 复合薄膜样品的 Si2p 能级 X 射线光电子能谱

4 讨论

Kanemitsu^[3]等人提出 nc-Ge/SiO₂ 复合膜的可见光致发光来自于尺寸小于 4nm 的纳米锗颗粒. 这些

纳米锗颗粒在结构上是不稳定的,其结构发生了相变,从原来的金刚石结构相变为四角结构. 这种四角结构的纳米锗颗粒具有直接带隙,正是它们产生了所观察到的可见光致发光. Saito^[9], Sato^[10]等和 Hayashi^[11]等都在实验上观察到了这种新结构的存在. 然而,相变模型无法解释我们在实验上观察到的多峰发光谱. 另外,Chen 等^[12]和 Miyazaki 等^[13]分别在高温氧化的具有柱状微结构的 a-Ge:H 薄膜和氧化多孔锗薄膜中,同样观察到了可见的发光

谱,他们提出通过 nc-Ge 表面及 nc-Ge/SiO₂ 界面附近局域态的跃迁可能是这种可见发光的起因,发光强度依赖于纳米晶锗的尺寸和表面态密度. 分子轨道从头计算^[14]结果也表明,非完全氧化锗单层界面区域的能带隙强烈地依赖于氧原子的空间位置. Kanemitsu^[15]则进一步提出纳米晶锗颗粒镶嵌 SiO₂ 复合膜在空间上可分为三个区域,即纳米晶核区. a-GeO₂ 层和介于二者之间的界面区,界面组分为 GeO_x (0 < x < 2),强调纳米晶与 GeO₂ 之间的界面区域对有效的可见发光具有重要的意义,认为 a-GeO₂ 层在界面区域产生了新奇的电子态,这一电子态是由连接纳米晶锗与 GeO₂ 层的氧原子产生的. Min 等^[16]在实验上发现 Ge⁺ 注入 SiO₂ 薄膜的发光来自于界面或 SiO₂ 层中的缺陷. Zacharias 等^[17]发现 1.94eV 的发光峰随电子辐照时间的增长,发光强度增强. 然而,1.86~1.94 的发光带正好与 SiO₂ 薄膜中的顺磁氧空位^[17]的发光能量非常接近,因此,这一发光带可能与界面态或缺陷有关. 但是,界面模型也无法解释我们实验所观察到的多峰发光谱.

Maeda^[1,2]等人则提出 nc-Ge/SiO₂ 复合膜可见发光来自于纳米尺寸锗颗粒的量子尺寸效应,量子尺寸效应使得纳米锗的有效带隙增大,导带电子和价带中空穴的直接复合产生可见光发射. Hayashi 等人^[6,7]和岳兰平等人^[18]也确实都在实验上观测到了吸收边随纳米 Ge 尺寸减少而发生蓝移. 由于晶体 Ge 为间接带隙结构,其导带底在 Brillouin 区的 L 点,而价带顶位于 Brillouin 区的 Γ 点,跃迁过程中要求动量守恒. Takagahara 和 Takeda^[19]采用有效质量近似在理论上计算了 Ge 量子点中量子尺寸效应对 L- Γ 辐射跃迁的影响,发现随着纳米晶锗颗粒半径的不断减小,发光峰逐渐从红外蓝移到可见光区域. 由文献[19]中的图 1 可以看出,只有晶粒尺寸小于 6nm 的晶粒对可见光有贡献,并且能带隙在 6~3nm 间近似于线性增宽. 我们统计了文献[1~5, 12, 13, 16~20]中报道的纳米锗发光谱的峰位能量,并与 Maeda 等人^[1,2]报道的双峰及本文中多峰结果一起列于表 1 中. 可以看出,已报道的纳米锗光致发光谱峰位能量都是比较接近的,而且与多峰光致发光谱峰位能量在实验误差范围内符合得非常好. 如果我们假设纳米晶粒是沿(111)方向逐层长大,则晶粒的大小将具有一系列分立的值,对应于(111)面间距 0.327nm 的整数倍,那么我们的实验结果与计算结果十分符合,由此我们推断多峰发光可能来自于纳米晶锗颗粒中激发电子空穴对的直接复合.

表 1 nc-Ge/SiO₂ 复合膜多峰发光谱峰位能量值

Meada ^[2]		2.40	2.30	2.23	2.13	1.87			1.66
本文结果	2.5	2.41	2.32	2.23	2.13	1.96	1.87	1.80	1.67

5 结论

用 RF 共溅射和热退火处理方法获得了 nc-Ge 颗粒镶嵌 SiO₂ 复合薄膜. 测量了其室温光致发光谱,发现其 PL 谱呈现出多峰发光结构. 通过改变激发波长,系统地观测了复合膜多峰发光谱的变化. 通过 XPS 谱分析,讨论了 nc-Ge/SiO₂ 复合膜的发光机理. 认为界面局域态模型和四角结构纳米晶粒发光模型不能解释所实验观察的多峰发光现象. 而量子限制效应模型为 nc-Ge 颗粒镶嵌 SiO₂ 复合膜的多峰发光现象提供了一种可能的解释. 值得指出

的是,nc-Ge 颗粒镶嵌 SiO₂ 复合膜的结构与薄膜的制备方法,制备条件及后处理条件密切相关. 纳米锗量子限制效应发光模型不能解释所有报道的发光结果,要弄清发光的机制尚需进一步的工作.

致谢 X 射线光电子谱的测量得到了北京中关村地区联合分析测试中心分析测试基金的资助,在此表示衷心感谢.

参 考 文 献

- [1] Y. Maeda, N. Tsukamoto, Y. Yazawa *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 3168.
- [2] Y. Maeda, Phys. Rev., 1995, **B51**: 1658.
- [3] Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 2187.
- [4] R. Venkatasubramanian, D. P. Malta, M. L. Timmons *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1991, **59**: 1603.
- [5] D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**: 2842.
- [6] S. Hayashi, M. Yamamoto, K. Tsunetomo *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1990, **29**: 756.
- [7] S. Hayashi, M. Fujii and K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys., 1989, **28**: L1464.
- [8] M. Fujii, S. Hayashi and K. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 2692.
- [9] Y. Saito, J. Crystal. Growth, 1979, **47**: 61.
- [10] S. Sato, S. Nozaki, H. Morisaki *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 3176.
- [11] S. Hayashi, S. Tanimoto, M. Fujii *et al.*, Superlattices and Microstructures, 1990, **8**(1): 13.
- [12] J. H. Chen, D. Pang, P. Wickboldt *et al.*, J. Non-Crystal Solids, 1996, **198~200**: 128.
- [13] S. Miyazaki, K. Sakamoto, K. Shiba *et al.*, Thin Solid Films, 1995, **255**: 99.
- [14] K. Takeda and K. Shiraishi, Solid Stat. Commun., 1993, **85**: 301.
- [15] Y. Kanemitsu, Thin Solid Films, 1996, **276**: 44.
- [16] K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 2511.
- [17] M. Zacharias, J. Christen, J. Basing *et al.*, J. Non-Crystal Solids, 1996, **198~200**: 115.
- [18] 岳兰平,姚伟国,戚震中,等,科学通报,1995, **40**: 378.
- [19] T. Takagahara and K. Takeda, Phys. Rev., 1992, **B46**: 15578.
- [20] A. K. Dutta, Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 1189.

Multiple Peak Photoluminescence Spectra and Light-Emitting Mechanism for Composite Films of Ge Nanocrystals Embedded in Glassy SiO₂ Matrices

Xu Huaizhe, Zhu Meifang and Hou Boyuan

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Beijing 100083,
Department of Physics, Graduate School, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Chen Guanghua^{1,2} and Ma Zhixun²

(1 Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

(2 Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Chen Peiyi

(Institute of Microelectronic, Tsinghua University, Beijing 100084)

Received 9 May 1996, revised manuscript received 2 November 1996

Abstract Composite films of Ge nanocrystals embedded in glassy SiO₂ matrices were formed on Si(100) wafer by radio-frequency (RF) cosputtering technique and then annealed at 600°C for 30min in vacuum. Multiple peak structure in photoluminescence spectra are observed at room temperature, and the variation of the photoluminescence spectra with excitation wavelength has been systematically measured at room temperature. It is found that the maximum of the multiple peak spectra shifts to lower energies with increasing the excitation wavelength, but the peak energies remain the same for all the excitation wavelength and for all the samples, the peak energies are also found to be coincide well with the photoluminescence peak energies previous reported. After XPS analysis, the mechanism of the multiple peak photoluminescence has been discussed in comparison with porous silicon, we have concluded that the multiple peak photoluminescence from nc-Ge/SiO₂ composite films originates from the SiO₂ or SiO_x films that enclosed the Ge nanocrystals, rather than from the Ge nanocrystals contained in the composite films.

PACC: 7855, 8140T, 7960