

Si 基片上掺 Ge SiO₂ 的火焰水解法制备*

郜定山 李建光 王红杰 安俊明 李 健 夏君磊 胡雄伟

(中国科学院半导体研究所 光电子研究发展中心, 北京 100083)

摘要: 用火焰水解法在单晶 Si 片上沉积了掺 Ge 的 SiO₂(GeO₂-SiO₂) 粉末, 随后在高温炉中将此粉末烧结成玻璃。用光学显微镜观察了样品表面形貌, 研究了不同的烧结工艺对样品形貌的影响。用 X 射线光电子能谱检测了样品的元素组成, 并用棱镜耦合法测量了样品的折射率和厚度。结果表明, 用适宜的工艺条件制备出的掺 Ge 的 SiO₂ 具有表面平整光滑, 折射率和厚度可调等优点, 适合用作 Si 基 SiO₂ 波导器件的芯层。

关键词: 火焰水解; SiO₂; GeO₂; 折射率; 光波导

EEACC: 4110; 0520X; 4130

中图分类号: TN304. 055 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2004)06-0674-04

1 引言

近年来, 随着全光网络和光纤到户工程的快速发展, 对各种光无源器件的需求日益剧增^[1,2]。其中, Si 基 SiO₂ 光波导器件具有与光纤模场匹配良好、耦合损耗低和便于光电子集成等特性, 已成为近年来光通讯研究的热点领域^[2~5]。

掺 Ge 的 SiO₂ 玻璃(GeO₂-SiO₂) 主要被用作 Si 基 SiO₂ 波导器件的芯层材料。GeO₂ 的折射率比 SiO₂ 的折射率高, 因此掺 Ge 能显著提高 SiO₂ 玻璃的折射率, 并且 Ge 的含量越高, GeO₂-SiO₂ 玻璃的折射率也越高。为了能够制作出高性能的器件, 要求芯层材料的折射率和厚度可控, 传输损耗小。因此, 有必要研究提高 GeO₂-SiO₂ 材料性能的工艺途径。目前, Si 基片上掺 Ge SiO₂ 的制备方法主要有两种: 等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 和火焰水解法 (FHD)。PECVD 法沉积速率很慢, 大约为 100nm/min。并且采用该方法沉积的 GeO₂-SiO₂ 材料的折射率会随着时间发生变化, 残余应力很大。因此, 这种方法工艺不够稳定, 难以实现高质量掺 Ge SiO₂ 玻璃的制备。

此外, 用溶胶-凝胶法制备掺 Ge 的 SiO₂ 的研究

近几年也在不断发展。这种工艺使用 Si 和 Ge 的有机酯类发生水解反应来制备 GeO₂-SiO₂ 溶胶, 然后涂覆在 Si 片上形成凝胶, 最后经过干燥和烧结形成 GeO₂-SiO₂ 玻璃。但是, 由于所形成的凝胶含有大量的水, 在烧结时容易急剧收缩而产生龟裂。因此, 目前也很少用溶胶-凝胶法来制备 GeO₂-SiO₂ 包层材料。

与 PECVD 法和溶胶-凝胶法相比, FHD 法具有沉积速率快、工艺稳定可靠的优点。Fujimaki 等人分别用 CVD 法和 FHD 法制得了掺 Ge 的 SiO₂ 薄膜, 并研究了退火对两种薄膜质量的影响^[6]。结果发现, 用 CVD 法制备的 GeO₂-SiO₂ 薄膜的 Ge 分布不均匀, 存在氧缺陷中心, 需在 O₂ 气氛中退火才能消除。而采用 FHD 法制备的 GeO₂-SiO₂ 薄膜则不存在任何不均匀性和缺陷。另外, 日本 NTT 光电子实验室的 Sakaguchi 等人研究了火焰水解法制备的 GeO₂-SiO₂ 粉末的烧结过程和机理^[7,8]。Timbrell 等人则用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了 GeO₂-SiO₂ 光纤预制棒中 Ge 的化学状态, 并测得 Ge 的定量分布, 结果与测得的折射率分布吻合得很好^[9]。

本文采用 FHD 法在 Si 片上制备了 GeO₂-SiO₂ 粉

* 国家自然科学基金(批准号: 69889701) 和国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000036602) 资助项目

郜定山 男, 1975 年出生, 博士研究生, 目前主要从事阵列波导光栅(AWG) 器件的研究。E-mail: dingshang@red.semi.ac.cn; Tel: 010-82304473

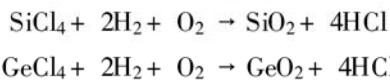
2003-06-04 收到, 2003-08-20 定稿

©2004 中国电子学会

末, 然后经过高温退火使其玻璃化。通过光学显微镜观察不同工艺条件下制备的 GeO₂SiO₂ 玻璃的表面形貌, 确定出最佳的工艺参数。用 XPS 研究了 Ge 的化学状态, 并定量测得 Ge 的相对含量。用棱镜耦合法测量了 GeO₂SiO₂ 玻璃的折射率和厚度。

2 实验

火焰水解法的实验装置如图 1 所示。SiCl₄ 和 GeCl₄ 等高纯源气体经充分混合后送入氢氧焰喷枪中。将 Si 片放在匀速旋转的转台上, 氢氧焰喷枪沿转台径向来回移动, 喷枪移动速度随喷枪位置变化。各种源气体在氢氧焰中水解产生的微细粉末沉积到 Si 片表面, 形成一层均匀、疏松的粉末层。此反应的化学原理可用如下的反应式表示:



经火焰水解沉积后, 将沉积了多孔粉末层的 Si 片送入高温炉中, 升温至 1380 °C, 保温 3h, 然后自然降至室温。经过高温烧结, 多孔粉末可以转变成透明的 SiO₂ 玻璃。

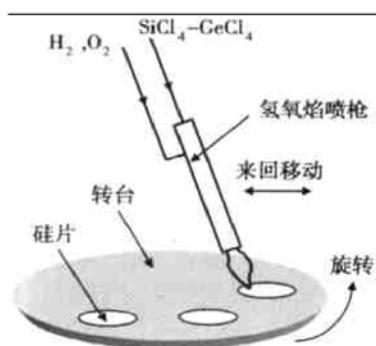


图 1 火焰水解实验装置

Fig. 1 Experiment setup for FHD

用光学显微镜观察样品的表面形貌, 用 XPS 检测样品中 Ge 的化学状态和含量, 并采用 Metricon2010 型棱镜耦合测试仪测量 GeO₂SiO₂ 玻璃的折射率和厚度。

3 结果与讨论

图 2 是用两种不同烧结工艺条件制备的 GeO₂SiO₂ 玻璃的表面显微镜照片。其中, 样品 A 的制备

过程是由室温直接升至 1380 °C, 并在此温度下保温 3h, 然后降至室温。其表面形貌如图 2(a) 所示。而样品 B 的制备程序是先升温至 900 °C 保温 30min, 再升温至 1380 °C 并保温 3h, 最后降至室温。其形貌如图 2(b) 所示。

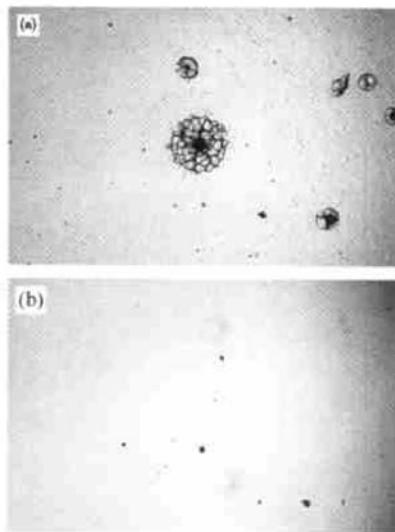


图 2 不同烧结工艺条件制备的 GeO₂SiO₂ 玻璃的表面显微镜照片 (a) 在 1380 °C 保温 3h; (b) 900 °C 保温 30min, 然后在 1380 °C 保温 3h

Fig. 2 Microscopic photos of the surface of the GeO₂SiO₂ glasses fabricated in different consolidating conditions (a) Heated at 1380 °C for 3h; (b) Heated at 900 °C for 30min, then heated at 1380 °C for 3h

可以看出, 样品 A 的表面有较多的龟裂, 而样品 B 的表面基本上是平整光滑的。这可能是由于样品 A 在烧结时直接升至 1380 °C 高温, 由于烧结反应进行得过快, 致使 GeO₂SiO₂ 内部的应力和闭气孔等来不及排除, 而导致产生龟裂。样品 B 在烧结中由于先经过 900 °C 的低温预烧结阶段, 这样既可以有效地避免闭气孔的形成, 同时也有利于应力的及时释放, 所以样品表面平整光滑。

图 3 是样品 B 的 XPS 全谱。全谱中除了 Si, Ge, O 三元素的光电子峰和俄歇峰外, 没有其他元素的光电子峰或俄歇峰; 并且 Ge 的光电子峰和俄歇峰都比较强, 这说明 Ge 已经成功掺入到 SiO₂ 玻璃中。另外, 从全谱中可以明显看出, Ge(LMM) 俄歇峰与 Si2p 光电子峰是相互孤立的峰, 因此可以通过此两峰来确定 Ge 的相对含量。本实验测得的 Ge 的相对含量为 31.6%。

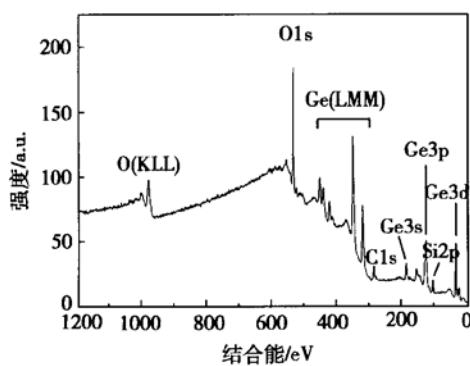
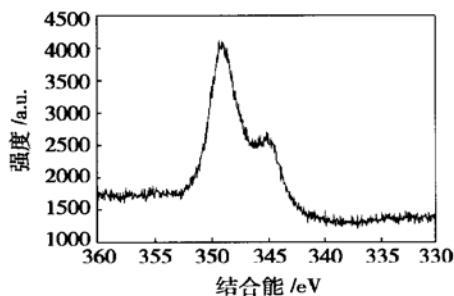
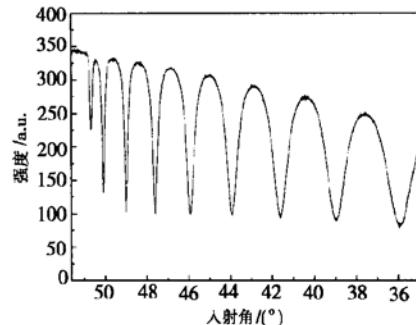
图 3 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃的 XPS 全谱Fig. 3 XPS spectrum for $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass

图 4 是上述样品 B 的 XPS 谱中 $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ 俄歇峰窄区谱。 Ge 单质的 $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ 结合能为 540.6 eV; GeO 的 $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ 化学位移为 6.4 eV; GeO_2 的 $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ 化学位移为 8.2 eV。因此, 通过 $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ 俄歇峰的化学位移可以确定出样品中 Ge 的化学状态。图 4 中 $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ 俄歇峰的结合能约为 349.0 eV, 其化学位移为 8.4 eV。这说明在样品中 Ge 是以 GeO_2 的状态存在的。

图 4 $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ 俄歇峰窄区谱Fig. 4 Narrow area spectrum for $\text{Ge}(\text{L}_3\text{MM})$ Auger peak

用棱镜耦合法测量 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃折射率和厚度的结果如图 5 所示。图中横坐标为入射光的入射角, 纵坐标为经棱镜下底面反射出来的光的强度。此反射光的强度会随入射光的入射角的连续变化而出现峰谷交替地变化。并且, 反射光强度的峰谷位置和峰谷间距与被测薄膜的折射率和厚度有关。根据测得的峰谷位置和峰谷间距, 便可以精确地确定出薄膜的折射率和厚度。根据图 5, 所测得 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃的折射率为 1.5002, 厚度为 6.6442 μm 。这说明通过掺 Ge , 可以显著提高 SiO_2 玻璃的折射率, 甚至可以用作折射率差高达 3.6% 的波导器件的芯层材

料。

图 5 棱镜耦合法测量 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃折射率和厚度的结果Fig. 5 Measurement result of refractive index and thickness for $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass with prism coupling method

4 结论

用火焰水解法和高温烧结工艺制备了 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃。在烧结工艺中, 先在 900 ℃ 预烧 30min, 然后再升温至 1380 ℃ 并保温 3h, 可以有效防止 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃龟裂。显微镜观察表明, 这种 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃表面平整光滑。XPS 图谱表明, 样品中 Ge 的含量达到 0.3 mol 以上, 并且以 GeO_2 的形态存在。棱镜耦合法测得 $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ 玻璃的折射率为 1.5002, 厚度为 6.6442 μm , 完全适合用作 Si 基 SiO_2 波导器件的芯层材料。

参考文献

- [1] Okamoto K. Recent progress of integrated optics planar lightwave circuits. Opt Quantum Electron, 1999, 31: 107
- [2] Ruano J M, Benoit V, Aitchison J S, et al. Flame hydrolysis deposition of glass on silicon for the integration of optical and microfluidic devices. Anal Chem, 2000, 72(5): 1093
- [3] Kawachi M. Silica waveguides on silicon and their application to integrated optic components. Opt Quantum Electron, 1990, 22: 391
- [4] Kawachi M. Recent progress in silica-based planar lightwave circuits on silicon. IEE Proc Optoelectron, 1996, 143(5): 257
- [5] Kawachi M, Yasu M, Kobayashi M. Flame hydrolysis deposition of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ glass planar optical waveguides on silicon. Jpn J Appl Phys, 1983, 22(12): 1932
- [6] Fujimaki M, Shimoto S, Miyazaki N, et al. Effect of annealing on Ge -doped SiO_2 thin films. J Appl Phys, 1999, 86(9): 5270
- [7] Sakaguchi S. Consolidation of GeO_2 soot body prepared by flame hydrolysis reaction. J Non-Cryst Solids, 1994, 171: 228
- [8] Sakaguchi S. Consolidation of GeO_2 soot body prepared by flame hydrolysis reaction. J Non-Cryst Solids, 1994, 171: 249

- [9] Timbrell P Y, Puchert M K, Lamb R N. X-ray photoelectron imaging of germanosilicate optical fibre preforms. *Surf Interface Anal*, 1994, 21: 731

Flame Hydrolysis Deposition of Germanium Doped Silicaon Silicon Substrate^{*}

Gao Dingshan, Li Jianguang, Wang Hongjie, An Junming, Li Jian,
Xia Junlei and Hu Xiongwei

(Research and Development Center for Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Germanium doped silica ($\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$) soot is deposited on single crystal silicon substrate by flame hydrolysis deposition. Then this soot is consolidated to form glass in a high temperature furnace. The surface morphologies of the samples are viewed by optic microscope, and the influence of different consolidating processes on the morphologies of the samples is studied. X-ray photoelectron spectroscopy is used to determine the elemental composition of the samples. The refractive indexes and thicknesses of the samples are measured by prism coupling method. All results show that the $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass fabricated by appropriate process has smooth surface and tunable refractive index and thickness. This $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ glass can be used as the core layer of silica or silicon waveguide components.

Key words: flame hydrolysis deposition; silica; GeO_2 ; refractive index; optical waveguide

EEACC: 4110; 0520X; 4130

Article ID: 0253-4177(2004)06-0674-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 69889701) and the Major State Basic Research Program (No. G2000036602)

Gao Dingshan male, was born in 1975, PhD candidate. He is devoted to the research on arrayed waveguide grating(AWG) components.

Received 4 June 2003, revised manuscript received 20 August 2003

©2004 The Chinese Institute of Electronics