

Ge-SiO₂ 薄膜的光致发光及其机制

董业民^① 陈 静^② 汤乃云^① 叶春暖^① 吴雪梅^① 诸葛兰剑^① 姚伟国^①

(^①苏州大学物理系, 苏州 215006; ^②中国科学院上海冶金研究所, 上海 200050. * 联系人, E-mail: wgyao@suda.edu.cn)

摘要 采用射频磁控溅射复合靶技术制备了 Ge-SiO₂ 薄膜. 薄膜在 N₂ 的保护下进行了不同温度的退火处理. 根据 X 射线衍射(XRD)谱估算了 Ge 纳米晶粒的平均尺寸. 经 600~1000℃退火, Ge 纳米晶粒的平均尺寸从 3.9 nm 增至 6.1 nm. 在紫外光的激发下, 所有样品都发出很强的 394 nm 的紫光. 随着 Ge 纳米晶粒的出现, 样品有 580 nm 的黄光发出, 其强度随着晶粒的增大而增强. 对于经不同温度退火的样品, 这两个波段的峰位都保持不变. 根据分析结果对光致发光的机制进行了讨论.

关键词 Ge-SiO₂ 薄膜 射频磁控溅射 光致发光 发光机制

掺 Ge 二氧化硅玻璃因为在光纤波导中的重要应用, 长期以来得到了广泛研究. 这种玻璃的光致发光(PL)也曾有过报道^[1,2], 主要是研究其中锗氧缺陷中心的性质. 自从 Canham^[3]报道了室温下多孔硅的强可见光致发光以来, 人们把更多的注意力集中到纳米镶嵌薄膜的理论和实验的研究上^[4~7]. 这种薄膜材料有良好的稳定性和优良的光学性能, 在硅基光电集成器件和全色显示等方面有着广阔的应用前景. 虽然多孔硅是一种非常希望的硅基发光材料, 但 Ge 纳米镶嵌薄膜也有其自身的优越性. 与 Si 相比, Ge 有更大的激子 Bohr 半径, 其电子结构更容易改变^[8]; 而且作为基质的 SiO₂ 薄膜在硅器件和集成电路工艺中有着极其广泛的应用, 常作为钝化膜和绝缘隔离层等, 这就可以和现有的超大规模集成电路制造工艺相兼容. 另外, 在 SiO₂ 薄膜中引入某些杂质、缺陷还可以作为发光中心发出可见光. 文献报道的 Ge 纳米镶嵌薄膜的 PL 谱一般在红光波段^[9,10], 但由于蓝紫光在光存储和全色显示中的重要性, 人们更加关心蓝紫光的实现. 最近, Zhang 等人^[11]观察到了 Ge⁺ 离子注入 SiO₂ 薄膜的蓝光 PL, 并认为 PL 来自于 SiO₂ 基质中的某些缺陷. 本文采用射频磁控溅射方法制备了 Ge-SiO₂ 薄膜并观察到紫光和黄光 PL, 讨论了这两个波段 PL 的发光机制.

1 实验

实验所用基片为(100)取向的 p 型单晶硅, 电阻率为 5~8 Ωcm. 实验前用传统的 RCA 半导体酸碱清洗方法对样品进行清洗, 清除基片表面的金属杂质、油污等, 以期获得高质量的薄膜.

Ge-SiO₂ 薄膜的制备在射频磁控溅射镀膜系统上进行. 靶为高纯 Ge 片和石英玻璃片复合靶(Ø50 mm),

其中 Ge 占复合靶面积的 8%. 沉积条件是: 本底真空为 6×10^{-4} Pa, 工作气压为 2 Pa, 溅射气体为高纯 Ar, 靶到基片的距离为 5 cm, 溅射功率为 200 W, 沉积时基片温度为室温, 沉积时间为 40 min. 制备好的薄膜在管式炉中分别从 200℃到 1000℃不等进行退火处理, 时间均为 30 min, 保护气体为氮气. 作为对比, 在相同的制备和退火条件下, 制备了不含 Ge 的 SiO₂ 薄膜样品.

采用 Rigaku D/Max-3C 型 X 射线衍射仪(CuKα 射线, $\lambda = 0.15406$ nm)对样品进行 XRD 分析. 用 PHI-550 型光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱(XPS)分析. PL 谱的测量在 Hitachi F-4010 荧光分光光度计上进行, 激发光源为 150 W 的 Xe 灯. 以上所有测试均在室温下进行.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

不同温度退火样品的 XRD 谱图如图 1 所示. 从图中可以看出, 600℃退火的样品开始有 3 个明显的晶态衍射峰出现, 分别对应 Ge(111), (220)和(311)面的衍射, 这说明有 Ge 纳米晶粒形成. 随着退火温度(T_a)的升高, 衍射峰的半高宽减小, 表明 Ge 纳米晶粒的平均尺寸增大. 经 600, 800 和 1000℃退火后, (111)面衍射峰的半高宽分别为 2.2°, 1.8° 和 1.4°, 根据 Scherrer 公式计算得 Ge 纳米晶粒的平均尺寸分别为 3.9, 4.7 和 6.1 nm.

图 2 是不同温度退火样品的 PL 谱, 激发光波长为 240 nm(5 eV). 对于未退火的样品, 只有 1 个紫光发射峰, 峰位在 394 nm, 半高宽为 0.4 eV. 随着退火温度的升高, 紫光峰的强度不断地增强, 800℃时达

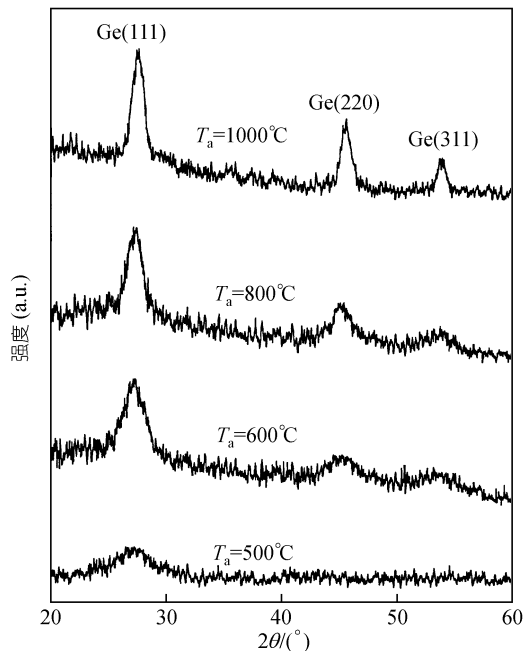


图 1 不同温度退火样品的 XRD 谱图

到最强, 随后迅速减弱; 而峰位几乎不发生移动. 当 T_a 高于 600°C 时, 样品不但有紫光发出, 同时还有峰位在 580 nm 的黄光发出, 其强度随退火温度的升高逐渐变强, 1000°C 时达到最强; 峰位也不发生变化.

图 3 给出了紫光峰强随退火温度的变化关系. 紫光的光致发光激发谱(PLE)见图 3 中的小图, 所有样品紫光 PLE 峰位都在 242 nm 左右.

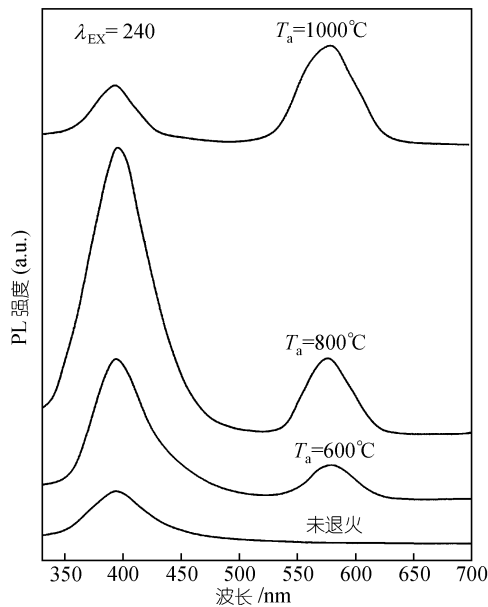


图 2 不同温度退火样品的 PL 谱

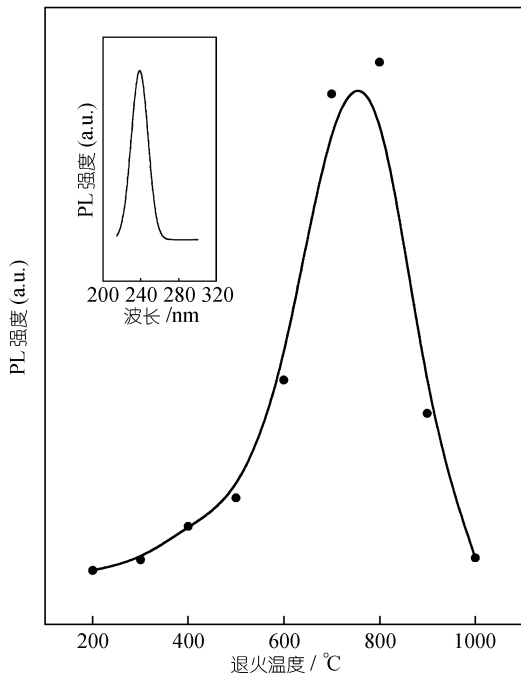


图 3 紫光 PL 峰强与退火温度的关系
小图为紫光的 PLE 谱

不同退火样品的 XPS 分析如图 4 所示. 可以看出, XPS 谱是不对称的, 经 Gauss 分峰可以得到 4 个子峰, 峰位分别在 $28.6, 30.8, 31.6$ 和 32.5 eV , 分别对应 Ge, GeO, Ge_2O_3 和 GeO_2 的 3d 峰. 300°C 退火时, 样品中绝大部分 Ge 是以 GeO_2 的形式存在的. 而 1000°C 退火后, Ge 主要以单质形式存在, 形成了 Ge 纳米晶粒, 但还有一些 GeO 存在, 这说明 GeO 是相当稳定的. 不同价态的 Ge 随着退火温度的变化关系是不同的.

图 5 显示了 GeO 的含量随退火温度的变化关系. 可以发现, 其变化规律与紫光峰强随退火温度的变化规律相似, 都是先增大再减小, 并在 800°C 退火后达到最大.

另外, 以上样品放在大气中保存 2 个月以后, PL 强度没有明显衰减, 说明这种薄膜材料的发光性能是比较稳定的.

对在相同条件下制得的不含 Ge 的 SiO_2 薄膜进行 PL 谱测量, 并没有观察到以上提及的紫光和黄光 PL. 这表明它们不是源于 SiO_2 基质, 而是与 Ge 相关的缺陷或纳米晶粒相联系的.

2.2 讨论

在掺 Ge 的二氧化硅玻璃中, 存在一个强吸收波段, 峰位在 242 nm (5.12 eV) 处, 研究表明这个强吸收

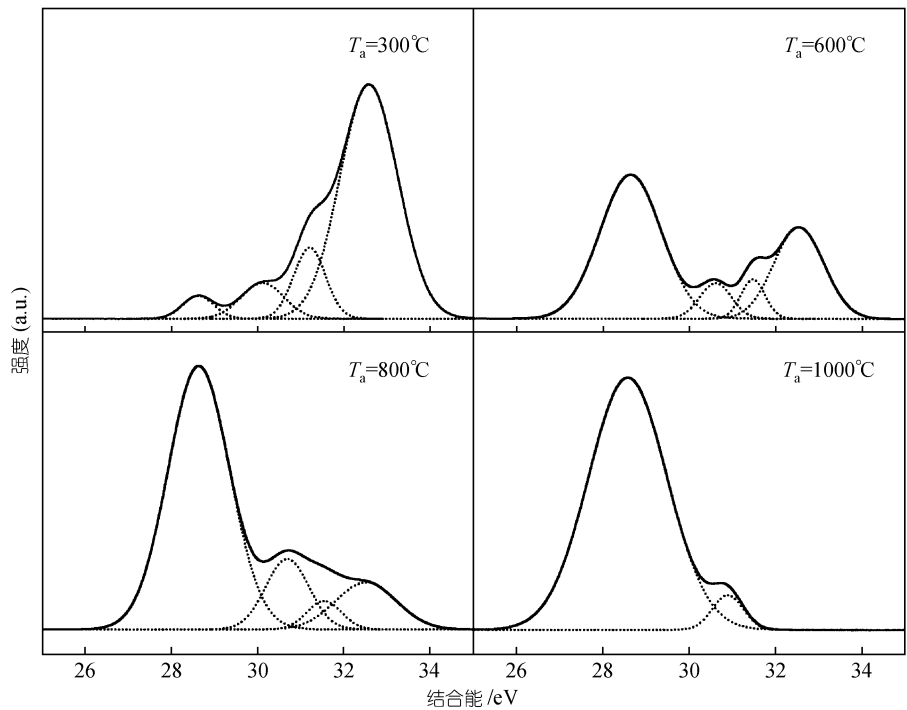


图 4 不同温度退火样品的 XPS 谱

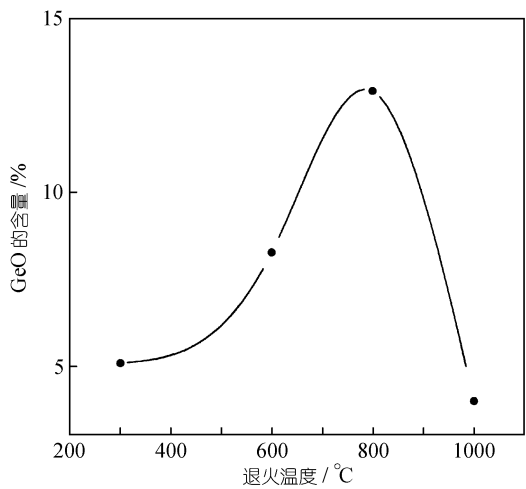


图 5 GeO 的含量随退火温度的变化关系

是由锗氧缺陷中心引起的^[1]. 锗氧缺陷中心包括两种: 中性氧空位中心和 GeO 缺陷中心. 其中 GeO 缺陷中心可以发出 400 nm 左右的 PL, 这是由 GeO 中三重激发态到基态的辐射跃迁而发射的^[2]. 我们的样品在紫外光的激发下所得到的 PL 峰位都在 394 nm 左右, 其 PLE 峰位都在 242 nm 左右; 并且样品中 GeO 的含量随退火温度的变化关系和 PL 峰强与退火温度的关系相似, 这些分析结果表明 394 nm 的 PL 是由 GeO 缺陷中心引起的. Gao 等人^[12]采用离子束注入的方法

也得到过类似的结果.

结合 XRD 和 PL 谱图, 可以发现黄光 PL 峰的出现是和 Ge 纳米晶粒的存在相关的. 在刚沉积的样品和较低温度(低于 600 °C)下退火的样品中没有黄光 PL 发出; 600 °C 退火后有明显的 Ge 纳米晶粒形成(XPS 谱中也可以看出单质 Ge 的含量占多数), 这时样品发出 580 nm 的黄光. 随着退火温度的升高, Ge 纳米晶粒平均尺寸相应地增大, 但是黄光 PL 的峰位并没有发生明显的红移(即向低能方向移动), 显然这不能简单地用 Canham 等人^[3]提出的量子限域模型, 即电子空穴对的激发和辐射复合都发生在纳米晶粒的内部来解释.

PL 是受激发光, 包括激发、能量传输和退激发光 3 个过程. 对于含有 Ge 纳米晶粒的 Ge-SiO₂ 薄膜, Ge 纳米晶粒的能隙由于量子限域效应的作用被有效展宽, 远大于块体 Ge 的能隙. 在这种情况下, Ge 纳米晶粒中被激发产生的电子-空穴对的退激发光可有两种途径: 一是在纳米晶粒内部直接复合而发出相应波长的光; 另一条途径则是先弛豫到纳米晶粒之外(纳米晶粒与基质的界面处或基质中)的发光中心, 然后在发光中心复合发光. 这两种方式的退激发光是同时存在的. 但是由于 Ge 是间接能隙半导体, 被激发的电子-空穴对在纳米晶粒内部复合而发光的几

率非常小,以致于通过此途径所发出的光难以被仪器测量到.大部分在 Ge 晶粒内激发产生的电子-空穴对是弛豫到纳米晶粒与基质的界面或晶粒外的二氧化硅基质中的发光中心而复合发光的.前面提到,对于相同制备和退火条件下所得到的不含 Ge 的 SiO₂ 薄膜样品,都没有观察到 580 nm 的 PL,这说明黄光 PL 也不是来自于 SiO₂ 基质中的缺陷.因此,580 nm 的 PL 可能来自于 Ge 纳米晶粒和 SiO₂ 基质界面处的发光中心.由于 Ge 纳米晶粒的平均尺寸很小,在纳米晶粒和 SiO₂ 基质之间存在着非常大的界面,这么大的界面提供了高密度的缺陷,这些存在于界面处的缺陷正是发光中心.当退火温度升高时,Ge 纳米晶粒的数量和平均尺寸都会增加,界面面积会增大,界面处的发光中心也会相应地增加,所以 PL 强度便不断增强.PL 峰位只与发光中心相关,而与纳米晶粒的大小没有直接的关系,发光中心在退火处理过程中肯定会受一定的影响,但只要发光中心不发生明显变化,峰位也不会有明显的移动.Qin 等人^[13]在研究多孔硅时曾提出 PL 来自于纳米晶粒和基质界面处发光中心的发光机制,认为光激发来自于纳米晶粒内部而光发射主要通过界面处的发光中心进行.根据我们的实验结果,认为 580 nm 的黄光 PL 来源于 Ge 纳米晶粒与 SiO₂ 基质界面处的发光中心是比较合理的.

3 结论

采用射频磁控溅射技术制备了 Ge-SiO₂ 薄膜,在室温下观察到很强的紫光 PL 以及黄光 PL.紫光强度随退火温度的变化规律与 GeO 含量随退火温度的变化规律是相似的,可以认为紫光来自于 GeO 缺陷中心.黄光 PL 的出现是和 Ge 纳米晶粒的出现相联系的,虽然其强度随退火温度(晶粒尺寸)不断增强,但峰位不发生移动,其来源可能是 Ge 纳米晶粒与 SiO₂ 基质界面处的发光中心.

致谢 本工作得到中国科学院上海冶金研究所离子束开放研究实验室的资助.

参 考 文 献

1 Hosono H, Abe Y, Kinser D L, et al. Nature and origin of the 5-eV band in SiO₂: GeO₂ glasses. *Phys Rev B*, 1992, 46: 11445 ~ 11451

2 Gallagher M, Osterberg U. Time resolved 3.10 eV luminescence in germanium-doped silica glass. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2987 ~ 2989

3 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 1046 ~ 1048

4 Allan G, Niquet Y M, Delerue C. Quantum confinement energies in zinc-blende III-V and group IV semiconductors. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 639 ~ 641

5 Niquet Y M, Allan G, Delerue C, et al. Quantum confinement in germanium nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 1182 ~ 1184

6 Yamamoto M, Koshikawa T, Yasue T, et al. Formation of size controlled Ge nanocrystals in SiO₂ matrix by ion implantation and annealing. *Thin Solid Films*, 2000, 369: 100 ~ 103

7 Li G H, Ding K, Chen Y, et al. Photoluminescence and Raman scattering of silicon nanocrystals prepared by silicon ion implantation into SiO₂ films. *J Appl Phys*, 2000, 88: 1439 ~ 1442

8 Maeda Y. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy SiO₂ matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism. *Phys Rev B*, 1995, 51: 1658 ~ 1670

9 Min K S, Shcheglov K V, Yang C M, et al. The role of quantum-confinement excitons vs defects in the visible luminescence of SiO₂ films containing Ge nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 2511 ~ 2513

10 Cuillard J G, Craighead H G. Synthesis of germanium nanocrystals in SiO₂. *J Mater Sci*, 1998, 33: 5665 ~ 5669

11 Zhang J Y, Bao X M, Ye Y H, et al. Blue and red photoluminescence from Ge⁺ implanted SiO₂ films and its multiple mechanism. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1790 ~ 1792

12 Gao T, Bao X M, Yan F, et al. Violet light-emission from Ge⁺-implanted SiO₂ films on Si substrate. *Acta Physica Sinica (overseas edition)*, 1997, 6: 466 ~ 470

13 Qin G G, Liu X S, Ma S Y, et al. Photoluminescence mechanism for blue-light-emitting porous silicon. *Phys Rev B*, 1997, 55: 12876 ~ 12879

(2000-09-13 收稿, 2000-12-26 收修改稿)