

嵌埋在 SiO_2 基质中的 nc-Ge 的 制备及其发光现象

贺振宏 陈坤基 冯 端

(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(1996 年 7 月 22 日收到; 1996 年 9 月 23 日收到修改稿)

采用等离子体化学汽相淀积技术生长 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜, 然后在 800°C , 10^5 Pa 下于传统开口管式炉中氧化热处理, 制备嵌埋在 SiO_2 中的 nc-Ge 微晶粒. 利用傅里叶变换红外光谱、喇曼光谱和 X 射线衍射谱分析样品的微结构, 研究 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜的氧化过程中发生的化学和物理变化, 并用平衡态化学反应热理论加以解释. 在某些样品中观察到室温下的光致发光现象, 采用 Brus 电子-空穴三维限制模型, 结合 nc-Ge 的微结构, 认为观察到的光致发光现象与嵌埋在 SiO_2 中的 nc-Ge 量子尺寸效应有关.

PACC: 6480; 7280J; 7830; 6155

1 引 言

半导体纳米材料具有不同于体材料的独特光学性质. 对于间接带隙的半导体 Si, Ge 来说, 晶态体材料不仅发光效率很低, 而且发光波长处在红外波段, 限制了 Si, Ge 在光电子器件上的应用, 然而人们发现当它们的晶粒尺寸减小, 达到几个纳米的数量级时, 会产生较强的可见区发光, 这种新的光学性质为其在光电子器件上的大规模应用提供了可能.

由于纳米晶粒中的原子数目少, 表面原子数占总原子数的比例增大, 表面效应的影响大大增强, 光生载流子在表面缺陷态上的非辐射复合降低了发光效率. 为了减少表面的影响, 需要对纳米晶粒表面作钝化处理, 比如将纳米晶粒嵌埋在某种介质中, 本文涉及的是将 nc-Ge 嵌埋在 SiO_2 基质中.

制备嵌埋在 SiO_2 中的 nc-Ge 基本上有两种途径: 一是用共溅射技术淀积 $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{O}_z$ 玻璃态固溶体, 然后在高温下退火, 使过饱和 Ge 从氧化物中脱溶, 形成被 SiO_2 基质包围的 nc-Ge^[1,2]; 另一是先外延生长晶态 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 合金薄膜, 然后在一定条件下氧化成组分均匀的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ 化合物, 再经过还原性退火, 使 Ge 由氧化态还原成单质态, 从氧化物中析出, 凝聚成核并生长, 形成嵌埋在 SiO_2 中的 nc-Ge^[3-5]. 本文报道用等离子体增强化学汽相淀积(PECVD)技术由 SiH_4 和 GeH_4 混合反应气源制备 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜, 采用传统的氧化热处理工艺, 成功地制备出嵌埋在 a-SiO_2 基质中的 nc-Ge 晶粒, 并观察到室温下的光致发光现象. 其特点是 a-SiGe:H 薄膜的无序结构, 有利于形成相互分离且均匀分布的 nc-Si 晶粒.

2 样品制备与测量

在本底真空为 1.3 Pa 的 PECVD 系统电容耦合反应腔中,同时通入 SiH_4 , GeH_4 和 Ar ,用 13.56 MHz 的射频功率激励,产生等离子体辉光放电,使 SiH_4 和 GeH_4 分解,一同沉积在衬底上形成 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜.为了得到不同 Ge 含量的淀积样品,通过调整 SiH_4 和 GeH_4 的气体流量之比(分别为 $5:1, 2:1, 1:1$)来实现.淀积时反应腔的总气压约 33.5 Pa ,衬底温度保持在 250°C .这样得到的样品中 H 含量比较高,为了防止高温氧化时分解出来的 H 大量逸出损坏薄膜,在氧化前,样品先在 $450^\circ\text{C}, 10^5 \text{ Pa}$ 的 N_2 保护下退火 1 h ,脱去样品中过量的 H.氧化热处理是在传统的开口管式炉中进行的,在实验中发现湿氧 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜的氧化速率远高于干氧的氧化速率.考虑到干氧形成的氧化物较致密且干氧可以消除湿氧过程中产生的硅烷醇类化合物,本文采用干氧—湿氧—干氧交替的方式对 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 进行氧化,其中前后的干氧时间均为 10 min ,通入湿氧的时间分别为 $10, 30, 50, 70 \text{ min}$,湿氧的水浴温度为 96°C ,通过控制湿氧时间来得到一系列不同氧化过程中的样品.

对不同阶段的样品分别测量了傅里叶变换红外 (FTIR) 谱、喇曼 (Raman) 谱、X 射线衍射 (XRD) 谱和光致发光 (PL) 谱.测量 XRD 谱采用的入射波为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15405 \text{ nm}$),测量 Raman 谱和 PL 谱采用 Ar 离子 488 nm 的激发波长.

3 结果与讨论

为了检验氧化前样品中的组成元素、微结构及脱氢退火的影响,对原始淀积和脱氢退火之后的样品测量了 FTIR 谱和 XRD 谱.在原始淀积样品的 FTIR 谱中出现了 SiH ($630\text{—}635, 2\,250\text{—}2\,260 \text{ cm}^{-1}$), SiH_2 或 $(\text{SiH}_2)_n$ ($630\text{—}635, 847, 2\,100 \text{ cm}^{-1}$), GeH ($583\text{—}585 \text{ cm}^{-1}$), GeH_2 ($786\text{—}790, 583\text{—}585 \text{ cm}^{-1}$) 等原子团的吸收峰,在脱氢退火之后的 FTIR 谱中这些吸收峰的强度都明显下降.表明原始淀积的样品是 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 合金薄膜,经过 $450^\circ\text{C}, \text{N}_2$ 保护下退火 1 h 后,样品中的氢含量降低.经过这样的脱氢退火,样品的结构状态是否会发生改变可以从脱氢退火后的 XRD 谱上来观察.在 XRD 谱上没有 Si, Ge 和 SiGe 合金相的衍射峰,只有一个较大的漫射包(中心在 $2\theta\sim 26^\circ$)和一个较小的漫散射包(中心在 $2\theta\sim 49^\circ$),表明经过 450°C 下的脱氢退火,样品没有发生晶化,依然保持了非晶态的结构特征.

图 1 和图 2 是常压下 800°C 氧化后样品的 Raman 谱.图 1 显示的是经过干氧 10 min —湿氧 10 min —干氧 10 min 后,三种不同 Ge 含量的样品 Raman 谱的差异(这里用淀积 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 时通入的 SiH_4 与 GeH_4 的气流量之比 $5:1, 2:1, 1:1$ 来标识样品中 Ge 含量的高低,由 $5:1$ 到 $1:1$ Ge 含量由低到高,下文同).图 2 显示了固定 Ge 含量 ($5:1$) 的 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 样品的 Raman 谱在氧化过程中发生的变化.对于金刚石结构的 Ge 和 Si,大块晶态时 Γ'_{25} , TO 声子峰的标准峰位分别为 300 和 520 cm^{-1} ,如果 Ge 和 Si 的晶粒变小时,它们的 TO 峰将向低波数方向移动,偏移的距离与晶粒的平均尺寸有关^[6],可以利用

经验公式

$$d_R = 2\pi(C/\Delta\omega)^{1/2}, \tag{1}$$

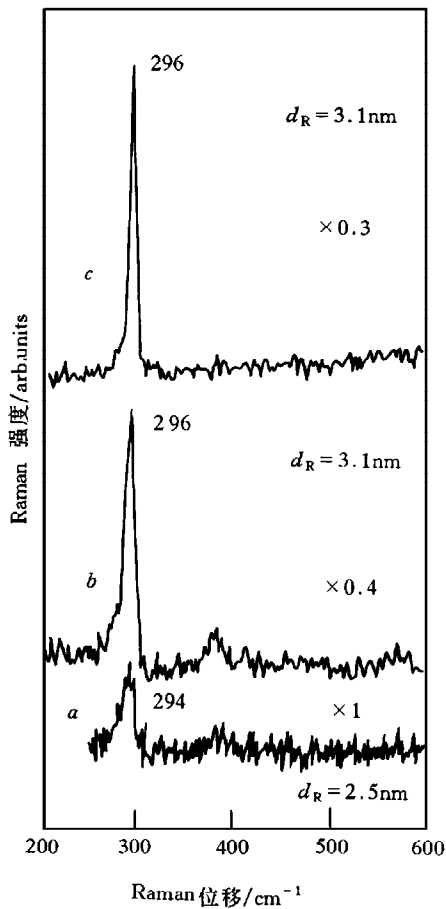


图 1 不同 Ge 含量(曲线 *a* 为 5:1, 曲线 *b* 为 2:1, 曲线 *c* 为 1:1)的 a-Ge_xSi_{1-x}:H 薄膜在常压下 800℃ 经过干氧 10 min—湿氧 10 min—干氧 10 min 的热氧化过程后的 Raman 光谱

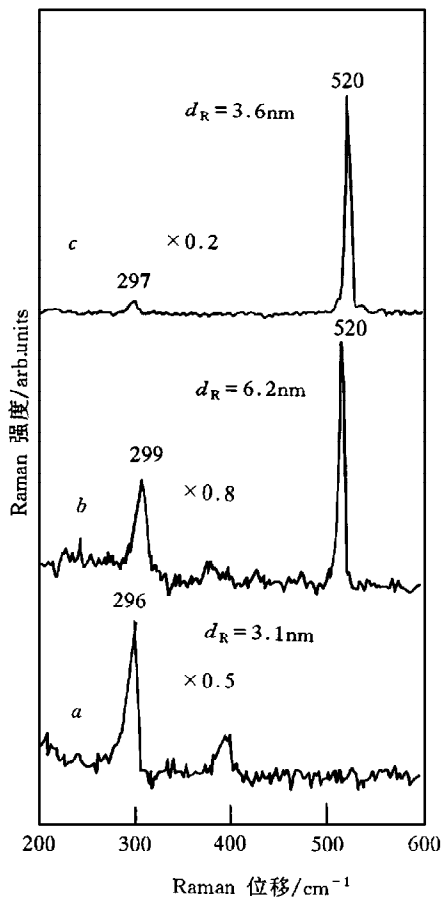


图 2 固定 Ge 含量(5:1)的 a-Ge_{0.5}Si_{0.5}:H 薄膜在常压下 800℃ 经干氧—湿氧—干氧氧化后 Raman 光谱随氧化过程的变化 前后干氧时间均为 10 min, 中间湿氧时间: 曲线 *a* 为 30 min, 曲线 *b* 为 50 min, 曲线 *c* 为 70 min

估算晶粒的平均尺寸. 这里 d_R 为晶粒的平均尺寸 (nm), $\Delta\omega$ 的单位是 cm^{-1} , C 为常数, 对于 Ge, $C=0.96 \text{ nm}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$; 对于 Si, $C=2.24 \text{ nm}^2 \cdot \text{cm}^{-1}$. 利用这一公式估算的 Ge 晶粒尺寸列于图 1、图 2 中, 可以看出氧化热处理过程中出现的 Ge 晶粒的尺寸都在纳米量级. 这一点还可以从 Ge 峰波形的非对称性上看出. 图 1 和图 2 中 400 cm^{-1} 附近的弱振动峰来自于 Ge-Si 的 TO 模.

与图 1 对应的 XRD 谱示于图 3. 图 3 显示了在 $2\theta=25^\circ\text{--}30^\circ$ 范围内的一个强衍射

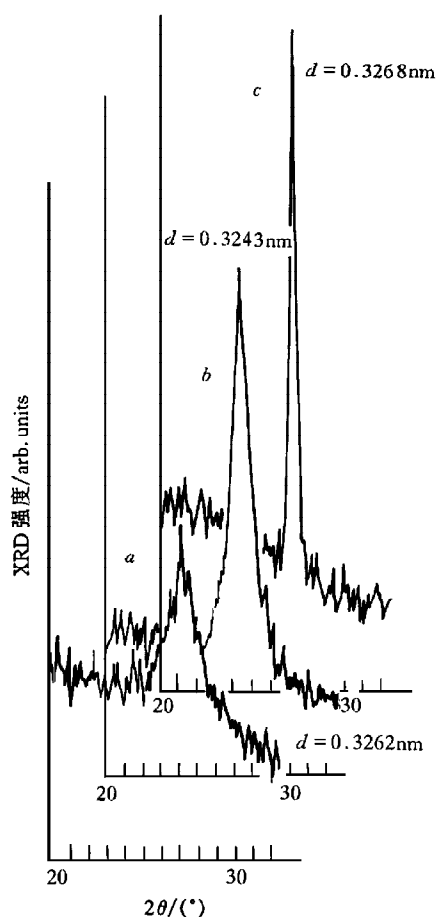


图3 常压下 800℃干氧 10 min—湿氧 10 min—干氧 10 min 后 $a\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜的 XRD 谱 其中曲线 a 为 5:1, 曲线 b 为 2:1, 曲线 c 为 1:1, 分别与图 1 中的曲线 a, b, c 相对应

峰. 由于 Ge, Si 间可以以任意比混合形成连续固溶体, 按照 Vegard 经验规律^[7], 其晶态合金相的(111)衍射峰将介于纯 Ge 和纯 Si 之间, 从图 3 给出的面间距值可以知道氧化后的样品中出现了金刚石结构的纯 Ge 或富 Ge 的 SiGe 相.

从图 1 中可以看到, $a\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 在经过相同的氧化过程之后, 由于 Ge 含量不同, 其 Ge-Ge 的 TO 声子峰有明显的差异. Ge 含量高的样品, Raman 峰的强度增大, 峰形变得细锐, 峰位向体 Ge 的振动峰位置靠拢, 反映出晶态 Ge 原子数目增多, 晶粒尺寸变大(图 1 曲线 b, c), 在晶粒平均尺寸相同的情况下, 晶态原子数目增多意味着晶粒的数目增多. 图 2 显示了固定 Ge 含量的 $a\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 在氧化过程中 Raman 谱的变化, 把图 1 曲线 a 也考虑进去, 可以看到 5:1 的样品在整个氧化过程中 Raman 谱随氧化时间的变化. Ge-Ge 的 TO 峰强度先由小变大, 再由大变小, 反映了晶态 Ge 原子数目经历了由少到多, 再由多到少的过程; 峰半高宽和频移 $\Delta\omega$ 则先减少, 后又增大, 表明 Ge 晶粒的尺寸经历了增加到减小的过程.

从热力学的角度来看, 由于 SiO_2 和 GeO_2 的形成热分别为 $-8.54 \times 10^5 \text{ J/mol}$ 和 $-4.98 \times 10^5 \text{ J/mol}$ ^[8], Si 与 Ge 相比更容易和 O 起反应. 当氧化开始时, O 首先与 $a\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 合金中的 Si 结合形成稳定的 SiO_2 , 这时 Ge 即使被氧化形成 GeO_2 , 也会由于周围存在着 Si 而发生反应: $\text{GeO}_2 + \text{Si} = \text{Ge} + \text{SiO}_2$ ^[3], 这个反应

的 Gibbs 自由能为 $-3.43 \times 10^5 \text{ J/mol}$ (1 000 K)^[9], 反应的驱动力相当大. 所以在 $a\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 氧化初期, Ge 不会和 Si 同时被氧化. 在 800℃ 的高温下 Ge 形成晶粒的临界尺寸很小, 理论上估计应小于 1 nm^[2], 这样没有被氧化的 Ge 很容易凝聚成核并形成小晶粒, 形成的小晶粒通过吸收周围的单质 Ge 或相互合并而使尺寸增大. 如果样品中的 Ge 含量高, 氧化时出现的单质态 Ge 浓度也相应地高, 形成的 Ge 晶粒数目增多, 而且 Ge 晶粒的尺寸也很容易增大, 这就解释了图 1 中观察到的情形. 随着氧化过程的继续, $a\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 合金中的 Si 不断地与 O 结合, 留下来的单质态 Ge 或形成新的小晶粒, 或参与已形成的小晶粒的生长, 使 Ge 晶粒的数目增多, Ge 晶粒的尺寸长大. 如果 Ge 晶粒周围

的 Si 都形成稳定的 SiO₂, Ge 晶粒被 SiO₂ 包裹起来, 由于 Ge 和 Si 在 SiO₂ 中的扩散系数很小, Si, Ge 原子很难穿过这层 SiO₂ 扩散到层内的 Ge 晶粒周围, 使得一方面被包裹的 Ge 晶粒将不再增大, 另一方面 O 穿过 SiO₂ 与 Ge 起反应. 随着 O 的侵蚀, Ge 晶粒的尺寸开始缩小. 这就是图 1 曲线 a 与图 2 所表现的那种情况.

在 800℃ 氧化的同时, a-Ge_xSi_{1-x}:H 合金会发生晶化, 在晶化的过程中有可能因 Ge, Si 组分分凝形成 Ge 晶粒. 但是对原始淀积的 a-Ge_xSi_{1-x}:H 在 800℃ N₂ 气氛中退火 1h 后, 在 XRD 谱上出现的是 SiGe 合金晶相的衍射峰, 在 Raman 谱上出现的是非晶态或团簇的 Ge-Ge(280 cm⁻¹), Si-Si(480 cm⁻¹) 声子峰和 Ge-Si(400 cm⁻¹) 声子峰, 表明在 800℃ 的高温下, a-Ge_xSi_{1-x}:H 合金确实会发生晶化, 但晶化过程中不会产生 Ge 晶粒. 因此, 在氧化过程中出现的 Ge 晶粒是氧化时 O 对 a-Ge_xSi_{1-x}:H 合金中的 Si 进行选择氧化造成的.

这里还要考虑样品中的 H 对氧化 a-Ge_xSi_{1-x}:H 合金的影响. 800℃ 时, H 会使 GeO₂ 还原: $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Ge} + 2\text{H}_2\text{O}$. 这个反应的标准 Gibbs 自由能为 $G^0 = -1.76 \times 10^4 \text{ J/mol}$ (800℃)^[9]. 但是反应是否朝还原方向进行还要看 H₂O 与 H₂ 的分压比 ($P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$) 的大小, 实际上是 H₂O 与 H₂ 的浓度之比. 分压比对反应的自由能的影响可以表示为:

$$G^* = G^0 + 2RT \ln(P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}),$$

R 为气体常数, T 为温度(这里 $T=1073 \text{ K}$). 计算得知, 当 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ 超过 2.7 时, 自由能 G^* 将变为正, 反应不会朝还原方向进行. 在本文的氧化实验中, 采用了干氧—湿氧—干氧的氧化过程, 在干氧阶段, H₂O 的含量应远小于 H₂, 这个反应可以朝还原的方向进行. 在湿氧阶段, 由 O₂ 携带来的 H₂O 应远高于样品中残存的 H₂ 的浓度, 这个反应不仅不会朝还原方向进行, 而是朝氧化的方向进行. 不过, 在 800℃ 的高温下, H₂ 会大量逸出薄膜, 即使薄膜表面形成一层 SiO₂, 由于 H 在 SiO₂ 中的扩散速度远超过 H₂O(10⁻⁶ cm²/s)^[10]. 样品中 H₂ 的含量会随时间延长而下降, 所以, H₂ 对 nc-Ge 的形成所起的作用有多大还有待研究.

对用这种方法制备的 nc-Ge 样品测量了光致发光谱, 在某些样品中观察到光致发光现象. 图 4(a) 显示了一个 2:1 样品的 PL 谱. 谱上出现了两个发光峰, 峰位分别在 530 和 587 nm. 图 4(b) 是同一样品的 Raman 谱, 利用(1)式及谱上 Ge-Ge TO 声子峰频移 $\Delta\omega = 3 \text{ cm}^{-1}$ 计算出 Ge 晶粒的尺寸为 3.1 nm, 但是图 4(c) 显示的这块样品的 XRD 谱表明, 样品中存在宏观拉应力. 拉应力也会使 Ge-Ge TO 峰向低波数方向移动, 这时用 $\Delta\omega$ 估算的晶粒尺寸, 结果要比实际情况小. 不过这时可以从 XRD 谱上 Ge(111) 衍射峰的半高宽 FWHM 利用 Debye-Scherrer 公式

$$d_X = k\lambda / \beta \cos \theta$$

估算 Ge 的平均晶粒尺寸. 式中 k 为与形状有关的常数, 取 $k=0.9$, λ 为 Cu K α 射线波长 (0.154 05 nm), β 为半高宽. 计算的结果为 $d_X = 7.6 \text{ nm}$, 这是 Ge 在(111)方向上的平均尺寸. 假如认为 Ge 晶粒为球形, 那么 Ge 晶粒的平均半径为 3.8 nm. 在图 4(b) 的 Raman 谱中没有观察到 Si-Si 声子峰, 只有 Ge-Ge 声子峰, 证明在我们的样品中 nc-Ge 晶粒是嵌埋在 SiO₂ 中, 形成了由 SiO₂ 势垒限制的 nc-Si 量子点. 按照 Brus 的三维量子限制模型^[11],

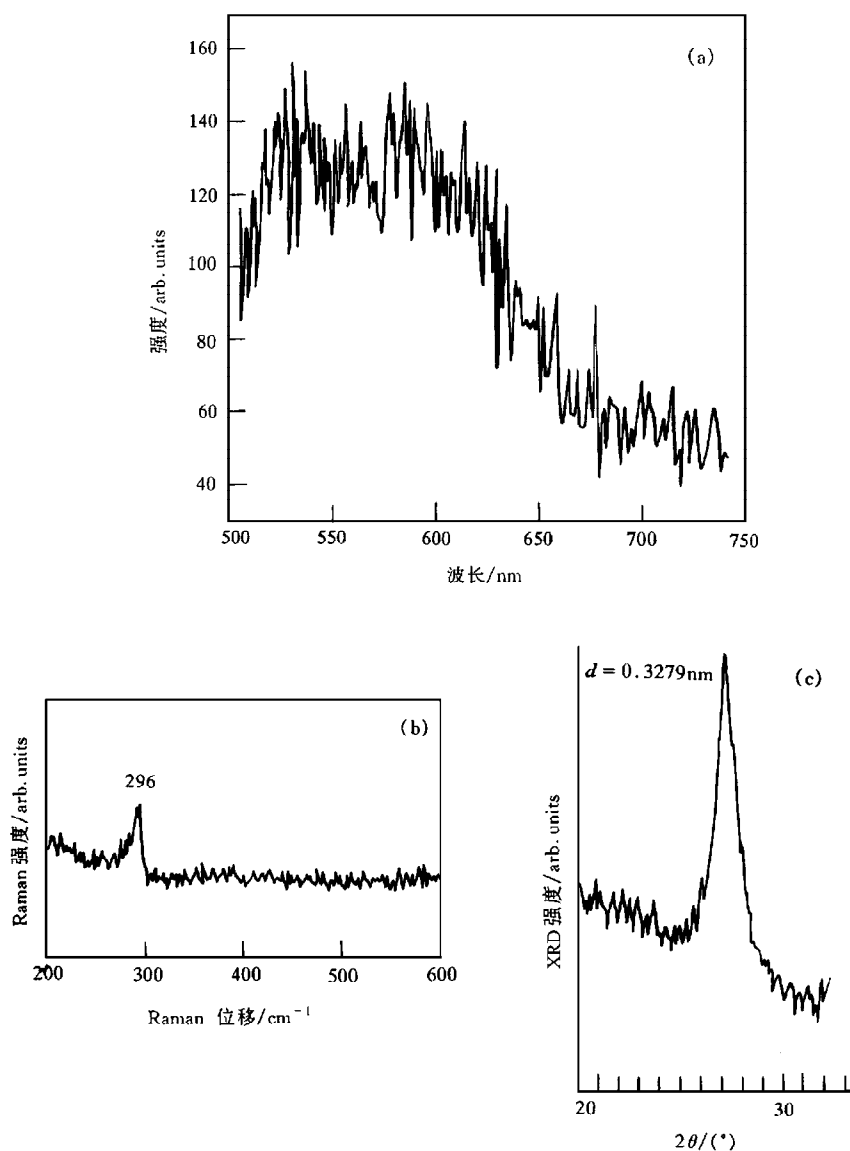


图4 常压下 800℃ 对 2:1 的 $\alpha\text{-Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{:H}$ 薄膜进行干氧 10 min—湿氧 70 min—干氧 10 min 的氧化后,测量的 (a)PL 谱 (b)Raman 谱 (c)XRD 谱

加上球形因子的修正^[12]后,得到量子晶粒尺寸与发光峰能量的关系为

$$E = E_g + \frac{2\pi^2 \hbar^2}{3\mu R^2}, \quad (2)$$

式中 E_g 为晶态体 Ge 的带隙(0.66 eV), 取 $\mu = 0.036 m_0$ (电子-重空穴的折合质量), R 为球形晶粒的半径. 将图 4(a) 中的发光峰能量(分别为 2.34 和 2.11 eV)代入(2)式中, 得到相应的 Ge 的晶粒尺寸 R 分别为 2.9 和 3.1 nm, 与由 XRD 谱得到的结果相接近, 因此我

们认为这类材料的可见光致发光是来自于 nc-Ge 的贡献. 进一步的实验正在进行中.

4 结 论

本文探讨了用 PECVD 技术生长 $\text{a-Ge}_x\text{Si}_{1-x}:\text{H}$ 合金薄膜, 然后在常压 800°C 下氧化热处理制备嵌埋在 SiO_2 中的 nc-Ge 的方法. 发现在氧化热处理过程中形成了 Ge 的纳米晶粒; 在相同氧化热处理条件下, Ge 含量高的样品形成的 Ge 晶粒数目多或 Ge 晶粒的尺寸大; 对于 Ge 含量固定的样品, 在氧化热处理过程中 Ge 晶粒的数目和 Ge 晶粒尺寸都经历了先增大后减小的变化过程, 这些现象都可以根据平衡态热力学理论用氧化 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 时对 Si 的选择性氧化来解释. 另外样品中存在的 H 对 nc-Ge 的形成也有一定的作用. 由该方法制备的 nc-Ge 样品中观察到光致发光现象. 如果基于 Brus 的三维量子限制模型, 求得的晶粒尺寸与 XRD 的结果相符, 表明发光与 nc-Ge 的存在有联系. 进一步的工作需要研究样品中所含的 H 在氧化过程中的作用以及对 nc-Ge 嵌埋在 SiO_2 基质中的直接观察.

- [1] Minoru Fujii, Shinji Hayashi, Keiichi Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), 687.
- [2] Yoshihito Maeda, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 1658.
- [3] David C. Paine, Christine Caragianis, Yuzo Shigesato, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992), 2886.
- [4] David C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2842.
- [5] W. S. Liu, J. S. Chen, M. A. Nicolet *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3321.
- [6] M. Cardona, G. Guntherodt, *Light Scattering in Solids*, Vol. II (Springer-Verlag, Heidelberg, New York, 1980), p. 80.
- [7] Hiroshi Kajiyama, Shin-ichi Muramatsu, Toshikazu Shimada *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992 II), 14005.
- [8] H. K. Liou, P. Mci, U. Gennser *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1200.
- [9] R. C. Weast, M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63rd ed. (CRC Press, Boca Raton, 1982), p. D-34.
- [10] H. F. Wolf, *Silicon Semiconductor Data* (Pergamon, New York, 1976), p. 526.
- [11] L. E. Brus, *IEEE J. Quant., Electro.*, **22**(1986), 1909.
- [12] S. Furukawa, T. Miyasato, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 5726.

PREPARATION OF nc-Ge EMBEDDED IN SiO₂ MATRIX AND OBSERVATION OF VISIBLE PHOTOLUMINESCENCE

HE ZHEN-HONG CHEN KUN-JI FENG DUAN

(*Department of Physics, State Key Laboratory of Solid State Microstructure, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(Received 22 July 1996; revised manuscript received 23 September 1996)

ABSTRACT

The nanocrystalline(nc) Ge embedded in SiO₂ matrix was attempted to synthesize from thermal oxidation of PECVD-deposited a-Ge_xSi_{1-x}:H films. The microstructures of the samples were detected by Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and XRD. The results reveal that Ge nanocrystals form during oxidation and their numbers and sizes are varied with different Ge content in the as-deposited a-Ge_xSi_{1-x}:H alloy and also changed upon different oxidation conditions. These characteristics may be due to the selective oxidation of Si in a-Ge_xSi_{1-x}:H alloy and the reduction of hydrogen existing in the samples in view of chemical thermodynamic equilibrium. Some nc-Si samples display visible photoluminescence(PL) at room temperature. Based on Brus, exciton three-dimensional quantum confinement model, the nc-Ge size was evaluated from the PL peak positions and show a good agreement with the result of XRD. All the above analyses suggest that nc-Ge buried in SiO₂ matrix can be obtained by the present method and its visible photoluminescence is related to the effect of quantum size on nc-Ge. The observation of nc-Ge with TEM is required to further confirm these facts.

PACC: 6480; 7280J; 7830; 6155