

纳米锗颗粒镶嵌薄膜的荧光特性研究

岳兰平 何怡贞

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

(1996 年 8 月 2 日收到; 1996 年 10 月 28 日收到修改稿)

研究了不同颗粒尺寸的纳米 Ge-SiO_2 镶嵌薄膜的室温荧光光谱以及不同激发光能量对荧光峰的影响. 实验结果表明, 沉积态 Ge-SiO_2 薄膜样品在可见光区域不发光. 退火后的样品 (平均锗颗粒尺寸为 $3.2\text{--}6.0\text{ nm}$) 在 $380\text{--}520\text{ nm}$ 波长范围内有明显的蓝光发射现象. 当用 $\lambda = 300\text{ nm}$ 的光激发, 观测到中心波长为 420 nm (2.95 eV) 的光致荧光峰; 而用 633 nm 波长的光激发, 谱图上出现中心波长分别为 420 和 470 nm 的两个荧光峰. 随着纳米锗颗粒尺寸的增加, 光致荧光峰的相对强度逐渐降低, 但峰位不随颗粒尺寸发生明显的改变. 对纳米锗颗粒镶嵌 SiO_2 复合薄膜样品在室温下可见光区光致荧光的产生机理进行了初步探讨.

PACC: 7855; 7866

1 引 言

常规的大块锗晶体是一种间接能隙窄带半导体材料, 电子在价带和导带间的跃迁需要伴随声子的吸收和发射, 因而带间跃迁的量子效率十分低, 只能在红外区发射极微弱的光, 而很难发射可见光. 另外由于大块半导体锗晶体的激子束缚能很小 (约 2 meV), 在室温下不能观察到任何光致发光现象. 但当半导体纳米锗颗粒 (一般只有 $1\text{--}10\text{ nm}$) 被均匀弥散地镶嵌在绝缘介质薄膜中, 可在室温下观察到较强的可见光区域的光致发光现象. 这表明纳米尺度的半导体锗粒子具有一些不同于相应块体材料的特殊性能^[1,2]. 近几年我们对 Ge-SiO_2 纳米颗粒镶嵌薄膜的制备、结构和光学性质方面开展的研究工作表明, 这种具有特殊结构和物性的新型半导体纳米颗粒镶嵌薄膜显示出实际应用的潜力, 有关这方面的工作值得进一步深入研究. 系统地研究纳米半导体颗粒镶嵌薄膜的光致发光过程, 从而掌握它的机理和规律, 不仅有助于制备出性能优良的新型发光材料, 而且也可直接获得有关半导体量子点中的电子状态——能带结构以及其他各种激发态的知识, 这在基础理论研究和实际应用方面都具有重要的意义. 我们采用离子束溅射技术, 在优化的工艺参数和适当的热处理条件下制备出 Ge-SiO_2 纳米颗粒镶嵌薄膜, 研究了样品在不同激发光作用下的室温荧光光谱, 对可见光区荧光峰的产生机理进行了分析讨论.

2 实 验 结 果

样品的制备方法参见文献[2]. 荧光光谱测量是在 HITACHI F-3010 荧光分光光度计上进行, 采用 Xe 灯作为激发光源, 激发光的波长 λ 分别为 300 和 633 nm . 平均锗颗粒直

径 D 分别为 3.2, 4.2, 4.8, 6.0 nm 的 Ge-SiO₂ 纳米颗粒镶嵌薄膜样品以及沉积态薄膜样品, 在两种不同波长的激发光作用下获得的室温荧光光谱如图 1 和图 2 所示.

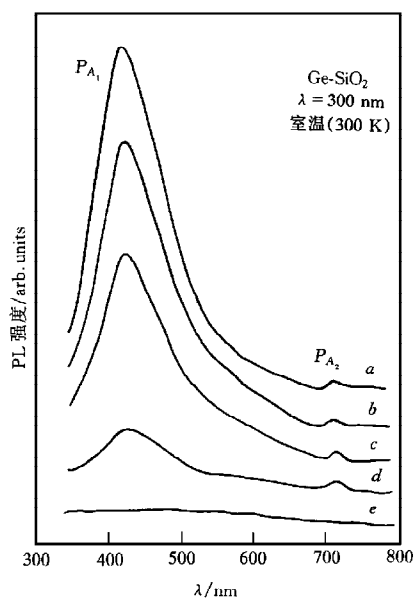


图 1 纳米颗粒 Ge-SiO₂ 镶嵌薄膜的室温荧光光谱 (激发光波长 $\lambda = 300$ nm) 平均锗颗粒直径 D : 曲线 a 为 3.2 nm; 曲线 b 为 4.2 nm; 曲线 c 为 4.8 nm; 曲线 d 为 6.0 nm; 曲线 e 为沉积态薄膜样品

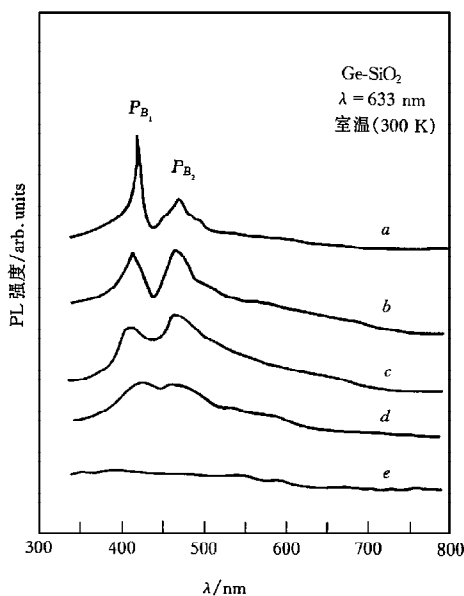


图 2 纳米颗粒 Ge-SiO₂ 镶嵌薄膜的室温荧光光谱 (激发光波长 $\lambda = 633$ nm) 平均锗颗粒直径 D : 曲线 a 为 3.2 nm; 曲线 b 为 4.2 nm; 曲线 c 为 4.8 nm; 曲线 d 为 6.0 nm; 曲线 e 为沉积态薄膜样品

由图 1, 图 2 可见, 随着激发光能量的不同, 出现的光致荧光峰有较大的变化.

1) 在 $\lambda = 300$ nm 的激发光作用下 (图 1), 谱图上在可见光区出现了一个较强的短波荧光峰 (P_{A1}) 和一个微弱的长波荧光峰 (P_{A2}). P_{A1} 峰出现在 380—520 nm 波长范围内, 最高峰位约 420 nm (2.95 eV); P_{A2} 峰的中心波长为 720 nm (1.72 eV).

2) 用 633 nm 波长的光激发 (图 2), 可以明显看出在 380—520 nm 波长范围内, 谱线是由中心波长分别为 420 和 470 nm 的两个荧光峰所组成, 标记为 P_{B1} (2.95 eV) 和 P_{B2} (2.64 eV).

3) 沉积态薄膜样品 (图 1 曲线 e 和图 2 曲线 e) 在上述两种不同能量的激发光作用下, 其室温荧光光谱在可见光区均没有出现荧光峰.

实验结果还表明, 随着纳米锗颗粒平均尺寸的减小, 荧光峰 (P_{A1} , P_{B1} , P_{B2}) 的相对发光强度逐渐增大, 但是峰位并没有发生明显的移动.

3 分析讨论

3.1 室温下可见光区的光致荧光现象

我们知道, 大块锗晶体是间接能隙窄带半导体材料, 禁带宽度为 0.66 eV, 对应的波

长约为 $2\ \mu\text{m}$ (在近红外区), 带间跃迁的量子效率十分低下, 所以一般条件下在可见光区域没有光发射现象. 在大块锗晶体材料中, 由束缚的电子和空穴所形成的自由激子玻尔半径约为 $24\ \text{nm}$, 束缚能很低 ($1.5\ \text{meV}$), 室温时早已由热振动而解离, 因此大块锗晶体中的自由激子只有在低温下才能存在.

纳米锗颗粒镶嵌在 SiO_2 绝缘介质基体中, 由于电子和空穴的运动被限制在三维无限深势阱中, 电子和空穴波函数在整个波矢空间的重叠变大. 根据量子力学的测不准关系, 载流子的运动空间受到限制, 将导致动量(波矢)空间的扩大, 因而对应于直接跃迁处的电子、空穴波函数的交叠范围也相应增大, 跃迁的对称性被破坏, 于是增大了它们的复合概率, 使得原来的禁戒跃迁变为允许跃迁, 从而发光强度大大提高. 另一方面纳米锗颗粒表面包覆着的绝缘介质所产生的介电限域效应, 能使颗粒内部带电粒子的电力线更容易穿透粒子的表面, 从而使得屏蔽效应减弱, 激子结合能和振子强度增大^[3]. 换言之, 在纳米锗颗粒中, 由于势垒的限制, 电子和空穴之间的强库仑相互作用使激子束缚能增大, 激子在室温下也能存在. 因此样品在室温下出现较强的光致荧光现象.

纳米锗颗粒镶嵌薄膜样品可见光的发射主要来自量子尺寸效应. 因为纳米锗晶粒的半径小于自由激子的有效玻尔半径, 由三维限域而引起的量子尺寸效应是非常明显的. 在量子限域作用下, 无限深势阱使得原来载流子能连续移动的能带量子化, 因而产生电子-空穴对需要获得比相应的大块半导体更大的能量, 纳米锗粒子的光能量吸收阈值随着颗粒尺寸变小而变高, 即光学带隙展宽, 激子跃迁能量发生蓝移, 从而能够实现可见光区的光致发光. 所以量子限域是纳米半导体锗粒子发射可见光的必要条件.

纳米颗粒 Ge-SiO_2 镶嵌薄膜样品所表现出的蓝光发射现象是源于纳米锗颗粒本身还是来自 a-SiO_2 基体呢? 由于 SiO_2 是宽禁带绝缘体, 其激发阈值约为 $8\ \text{eV}$ (真空紫外区), 在 $633\ \text{nm}$ ($1.96\ \text{eV}$) 的激发光源作用下, 不能激发其本征发光, 所以实验所观察到的可见荧光发射不是 SiO_2 的本征发射. 虽然已有研究表明, 在 a-SiO_2 中引入某种缺陷也会引起发光现象^[4]. 但是如果在制备样品过程中引入了某种缺陷, 例如氧缺位或其他结构缺陷, a-SiO_2 中存在着缺陷引起的复合中心而具有蓝光发射峰, 那么沉积态薄膜样品的荧光光谱也应该有荧光峰出现. 因为在沉积态薄膜样品中没有观察到荧光峰(图 1 和图 2 中曲线 e), 另外对没有镶嵌纳米锗颗粒的 SiO_2 薄膜样品进行了对比测量, 也没有发现 a-SiO_2 薄膜的蓝光发射现象. 实验结果表明, 只有在已形成一定尺寸的纳米颗粒镶嵌薄膜样品中才能出现蓝光发射, 所以我们认为纳米锗颗粒的镶嵌复合结构是 Ge-SiO_2 薄膜样品在室温下光致发光的充分条件.

文献[2]指出: 镶嵌于 SiO_2 薄膜中的纳米 Ge 颗粒具有准直接光学带隙的特征, 其能带是量子化的, 能隙随着纳米颗粒尺度的减小而增大, 吸收带边发生明显的蓝移, 所以在可见光区域能够观察到光致荧光现象. 值得讨论的是, 随着纳米锗颗粒尺寸的减小, 可见光区发光峰的相对强度增大, 但是峰位并没有发生明显的移动, 这似乎与纳米锗粒子的量子化能级的变化不符. Banyai 等^[5]研究了球形半导体量子点分散于介质中的情况, 考虑到表面极化导致的电子-空穴对在量子点表面的自陷(self-trapped), 认为带间存在由于纳米颗粒表面状态形成的表面态和陷阱能级. 他们的理论研究结果表明, 无论是固定势垒高度减小量子点半径, 还是固定量子点半径减小势垒高度, 电子-空穴对都将从受限于量子点

中心的态变到表面受限态.换言之,介质对量子点的表面极化作用在界面形成一个势阱,引起了载流子在这个势阱中受限,导致在禁带中形成能级.因此,即使纳米半导体锗颗粒不存在表面缺陷和表面形状不规则,但由于是被镶嵌在 SiO_2 绝缘介质中,介质的表面极化效应也必将对其光学性质产生重要影响.所以我们考虑光致发光峰可能起源于表面局域态的能级上载流子的转移,即吸收光子后的限域激子先由激发态弛豫到较为稳定的表面态,然后再辐射弛豫到基态而形成荧光发射.

研究还发现镶嵌于 SiO_2 薄膜中的纳米锗颗粒具有不同于大块锗晶体的一种 fcc 结构^[6],这种结构变化也将对 Ge- SiO_2 薄膜的光学性质产生重要影响.可见光区的室温荧光峰的出现与纳米锗粒子的新结构有一定的关系,对此,我们正在作进一步的研究.另外,样品在退火过程中也可能引入某种缺陷而形成发光中心,这种可能性还有待于实验来加以验证.总之,纳米颗粒 Ge- SiO_2 镶嵌薄膜在室温下可见光区的光致荧光现象的产生是一个较复杂的过程,必须考虑多种因素的影响,其发光机理是目前引起较多争论的问题,需要进一步的探讨和认识.

3.2 双光子跃迁

应该指出,平均直径为 3.2—6.0 nm 的纳米颗粒的光学带隙约为 2.95—2.15 eV^[7],在 633 nm (1.96 eV) 的激发光作用下不能激发其单光子跃迁,但因为激发光的能量 $h\nu$ 满足条件: $E_g < 2h\nu < 2E_g$, 所以双光子跃迁是允许的^[8,9].这种跃迁并不遵守一般的跃迁选择定则,这是因为纳米颗粒中的载流子受到三维限域作用,其能带和激子行为与大块半导体材料相比发生了根本性的变化,而且由于纳米粒子的表面原子具有随机无序排列特征,不像理想晶体那样具有平移对称性和倒易空间,因此一般的选择定则在这种情况下被破坏了.纳米颗粒的能级能量由其载流子的性质和限域势垒共同决定,光吸收跃迁只能在电子和空穴的分立能级间发生,并遵守分立能级间跃迁的选择定则和跃迁概率.原上、下两个能级之间属于电偶极禁戒跃迁的,现在也可以通过单光子或双光子共振吸收使电子从下能级激发到上能级.因此在光激发下纳米锗颗粒所产生的发光带中,就会出现常规块体材料中由于受选择定则的限制而不可能出现的发光现象.

用 633 nm 波长的光激发样品,由于 PL 峰是在室温下测量的,因双光子效应而被激发的限域激子很容易在热激活下由激发态先转移到表面态,然后再辐射弛豫到基态.所以我们认为,室温下的光致荧光峰可能来源于载流子在表面局域态的复合跃迁,而不是限域激子在带间跃迁的荧光辐射.

4 小 结

研究了纳米颗粒 Ge- SiO_2 镶嵌薄膜在室温下可见光区的光致荧光特性以及不同的激发光能量对光致荧光峰的影响,观测到 Ge- SiO_2 薄膜样品的蓝光发射现象.纳米锗颗粒镶嵌薄膜中的光发射过程是比较复杂的,Ge- SiO_2 镶嵌薄膜之所以具有蓝光发射特性,一方面是由于量子尺寸效应、表面界面效应和介电限域效应等对锗量子点的电子结构产生的相互影响而引起,另一方面与纳米锗粒子具有与大块锗晶体不同的微观结构也有必然的

内在联系. 对不同颗粒尺寸的 Ge-SiO₂ 薄膜样品在不同能量的激发光作用下荧光光谱的研究不仅为探讨纳米锗的发光机理提供了新的实验现象和依据, 而且还揭示出这种新型纳米颗粒镶嵌薄膜材料在光学功能器件方面的应用潜力, 特别是为间接带隙的 IV 族半导体材料开拓了基础研究和实际应用的新领域.

- [1] Y. Maeda, N. Tsumamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 3168.
- [2] Yue Lanping, Yao Weiguo *et al.*, *Chinese Science Bulletin*, **40**(1995), 522.
- [3] T. Takagahara, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 4569.
- [4] K. Tanimura, C. Itoh, N. Itoh, *J. Phys. C*, **21**(1988), 1869.
- [5] L. Banyai, P. Gilliot, Y. Z. Hu *et al.*, *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 14136.
- [6] 岳兰平、秦 勇、何怡贞, 电子显微学报, **14**(1995), 426.
- [7] 岳兰平, 中国科学院固体物理研究所博士论文, (1995).
- [8] E. W. Van Stryland, M. A. Woodall *et al.*, *Optics Lett.*, **10**(1985), 490.
- [9] Yue Lanping and He Yizhen, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**(1996), 263.

FLUORESCENCE SPECTRA OF Ge-NANOCRYSTALLITES EMBEDDED IN SiO₂ THIN FILMS

YUE LAN-PING HE YI-ZHEN

(*Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei 230031*)

(Received 2 August 1996; revised manuscript received 28 October 1996)

ABSTRACT

The fluorescence spectra of Ge-nanocrystallites embedded in SiO₂ thin films prepared by the ion-beam sputtering technique have been measured at room temperature. A strong visible photoluminescence with a peak at 2.95 eV under exciting radiation of $\lambda = 300$ nm, and two luminescence peaks at about 2.95 eV and 2.64 eV under exciting radiation of $\lambda = 633$ nm are observed in the wavelength region of 380—520 nm in the annealed samples. A possible mechanism for the photoluminescence in the visible region based on the quantum confinement of excitons in the nanometer-size Ge particles and recombination of the surface states has been proposed. The results also suggest that the interesting optical properties observed, of this new class of thin films with practical importance could be closely related to the new structure behavior of Ge-nanocrystallites, which is definitely different from that of the bulk Ge-crystals.

PACC: 7855; 7866