

含纳米锗粒二氧化硅薄膜的光致发光研究

马书懿 张伯蕊 秦国刚

(北京大学物理系, 北京 100871)

韩和相 汪兆平 李国华

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

马振昌 宗婉华

(电子工业部第十三研究所, 石家庄 050051)

(1997 年 6 月 23 日收到)

以锗-二氧化硅(GSO)复合靶作为溅射靶, 改变靶上锗与总靶面积比为 0%, 5% 和 10%, 用射频磁控溅射方法在 p 型硅衬底上淀积了含锗量不同的三种二氧化硅薄膜. 各样品分别在氮气中经过 300 至 900 °C 不同温度的退火处理. 通过对样品所作 Raman 散射光谱的分析, 发现随着锗在溅射靶中面积比的增加, 所制备的氧化硅薄膜中纳米锗粒的平均尺寸在增大. 确定出随着退火温度由 600 °C 升高到 900 °C, GSO(5%) 样品中纳米锗粒的平均直径由 5.4 nm 增至 9.5 nm. 含纳米锗粒大小不同的二氧化硅薄膜的光致发光谱中都存在位于 2.1 eV 的发光峰, 它并不随纳米锗粒的存在与否或纳米锗粒的尺寸而改变, 对于以纯二氧化硅靶制备的二氧化硅膜的光致发光谱中还多出两个位于 1.9 和 2.3 eV 的发光峰. 以上实验结果与量子限制模型的推论相矛盾, 却可用量子限制/发光中心模型予以解释.

PACC: 7360F; 7830; 7855

1 引 言

由于硅基发光材料在光电集成方面的重要性, 除了对多孔硅^[1]、锗硅超晶格^[2]进行了大量研究之外, 对含纳米硅粒的氧化硅薄膜的光致发光也已进行了相当广泛深入的研究. 与此同时, 对含纳米锗粒的氧化硅薄膜的光致发光也有了一些研究^[3-5], 有的研究者对其光致发光机制所提出的模型与 Canham^[6]在解释多孔硅室温下能发射强可见光时提出的模型相同, 如 Kanemitsu 等^[7], Maeda^[8]和 Dutta^[9]认为光激发与光发射均发生在纳米锗粒之中, 由于量子限制效应, 纳米锗粒的禁带宽度较体锗(0.67 eV)有明显的增加, 因此能发射可见光. 以下我们把该模型称为量子限制模型. 但该模型对许多实验现象不能给予合理的解释; 秦国刚等^[10-12]在研究多孔硅发光时提出了量子限制/发光中心(QCLC)模型, 认为对于氧化多孔硅电子-空穴对的光激发发生在纳米硅粒和氧化硅中, 光激发出的电子和空穴转移到二氧化硅层中及硅与二氧化硅界面上的发光中心(缺陷、杂质)上复

合而发光,该模型能对含纳米硅粒的氧化硅和多孔硅的发光实验现象给出合理的解释.为了进一步澄清含纳米半导体氧化硅薄膜的光致发光机理,本实验对纳米锆粒尺寸不同的二氧化硅薄膜作了 Raman 散射光谱和光致发光谱测量,通过分析,指出其光致发光现象不能用量子限制模型解释,却可以用 QCLC 模型解释.

2 实验过程

含纳米锆粒的二氧化硅(GSO)薄膜是用射频磁控溅射方法沉积在 p 型硅衬底上,溅射时采用锆-二氧化硅复合靶,通过改变锆与总靶的面积比来实现淀积含锆量不同的二氧化硅膜.本实验所用复合靶上锆与总靶的面积比分别为 0%,5% 和 10%,将所淀积的含锆二氧化硅膜分别标记为 SO, GSO(5%) 和 GSO(10%).通过控制淀积时间使该系列薄膜的厚度均约为 $1.2 \mu\text{m}$.这三种样品都在氮气中分别经过 300, 600, 800 及 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火,时间为 30 min. Raman 散射光谱测试所用的仪器为 JOBIN YVON T64000 Raman 谱仪.在室温下对各样品作了光致发光测量,所用激发光源是 Ar^+ 激光器的 488 nm 线,所有光致发光谱均经过光谱响应修正.

3 实验结果

图 1 示出对经 300, 600, 800, 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 GSO(5%) 和经 300 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 GSO(10%) 五种样品所作的 Raman 散射光谱.另外,还作了单晶锆的 Raman 光谱,其峰位在 302.4 cm^{-1} 处,也示于图 1 中.经 300 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 GSO(5%) 和 GSO(10%) 样品的 Raman 谱与单晶锆样品相比, Raman 谱都向低频方向移动并有所展宽, Raman 线性的变化是由于声子限制在纳米锆粒中引起的^[13].可以看出,随着锆在溅射靶中面积比由 5% 增加到 10%, 样品中纳米锆粒的平均尺寸在增大.经 600, 800 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 GSO(5%) 样品与单晶锆样品相比, Raman 谱都有所展宽,但其谱峰向低频方向的移动量却与理论上预期^[14]的不相符, Fujii 等^[4]认为该现象是由于二氧化硅网络中的应力造成的.文献[14]给出一级 Raman 强度可表示为

$$I(\omega) \cong \int d^3 q |C(0, q)|^2 / [(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2]. \quad (1)$$

选取高斯型傅里叶系数

$$|C(0, q)|^2 = \exp(-q^2 L^2 / 16\pi^2) \quad (2)$$

和色散关系

$$\omega(q) = \omega_0 - 120(q/q_0)^2, \quad (3)$$

其中 $\omega_0 = 302.4 \text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_0 = 7.2 \text{ cm}^{-1}$, $q_0 = 2\pi/a$ ($a = 0.566 \text{ nm}$ 是锆的晶格常数), L 为纳米锆粒的直径.适当选取 L 值,不考虑 Raman 峰位,仅按照 Raman 峰型,用(1)–(3)式可很好地拟合各实验 Raman 谱.由此得出,经 600, 800 和 900 $^{\circ}\text{C}$ 退火的 GSO(5%) 样品中的

纳米锗粒的平均直径 L 分别为 5.4, 7.2 和 9.5 nm. 可见随退火温度的升高, 纳米锗粒的尺寸单调增大. 在图 1 中还用虚线给出了取纳米锗粒的直径 L 为 9.5 nm, 用 (1) — (3) 式计算后并经适当平移所得的谱线. 可以看出, 该曲线与经 900 °C 退火的 GSO(5%) 样品的实验 Raman 谱符合得很好. 另外, 经 300 °C 退火的 GSO(5%) 和 GSO(10%) 样品的 Raman 谱, 其半高宽比理论预期的明显要宽, 低频方向可能存在非晶成分, 因此, 未作理论拟合.

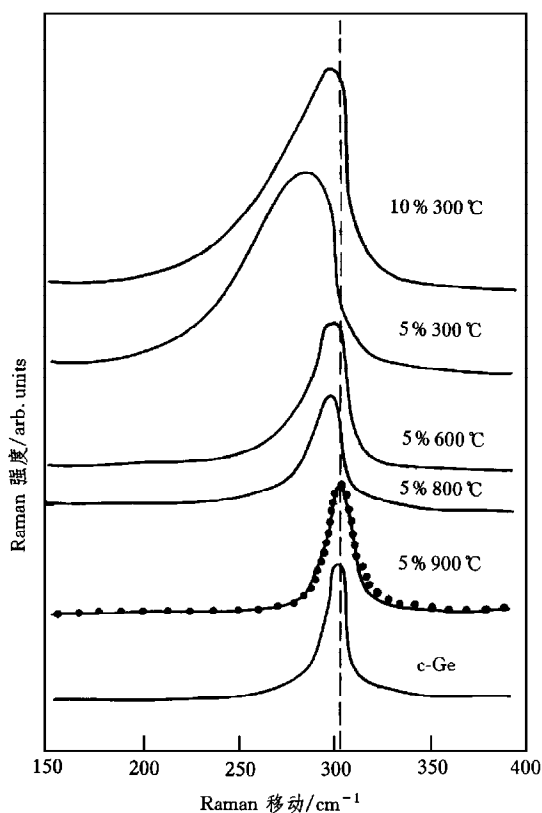


图 1 室温下测量的经过 300 °C 退火处理的 GSO(5%), GSO(10%), 经 600, 800 及 900 °C 退火处理的 GSO(5%) 和单晶锗样品的 Raman 散射光谱 (—●—为取纳米锗粒的直径 L 为 9.5 nm, 用 (1) — (3) 式计算后并经适当平移所得的理论 Raman 谱线)

图 2 示出室温下对经 300 °C 退火的 SO, GSO(5%) 和 GSO(10%) 三种样品测量的光致发光谱. 对于 SO 样品, 光致发光谱为三峰结构, 主峰位于 580 nm (2.1 eV) 处, 其余两峰分别位于 530 nm (2.3 eV) 和 670 nm (1.9 eV) 处, 而对于 GSO(5%) 和 GSO(10%) 两种样品的光致发光谱的峰位都位于 580 nm (2.1 eV).

图 3 是对 GSO(5%) 经 300, 600, 800, 900 °C 退火和未退火的五种样品测得的光致发光谱, 它们的发光峰位都位于 580 nm, 不随退火温度改变. 光致发光峰强度的变化, 300 °C

退火的样品最强,900 ℃退火的样品最弱.

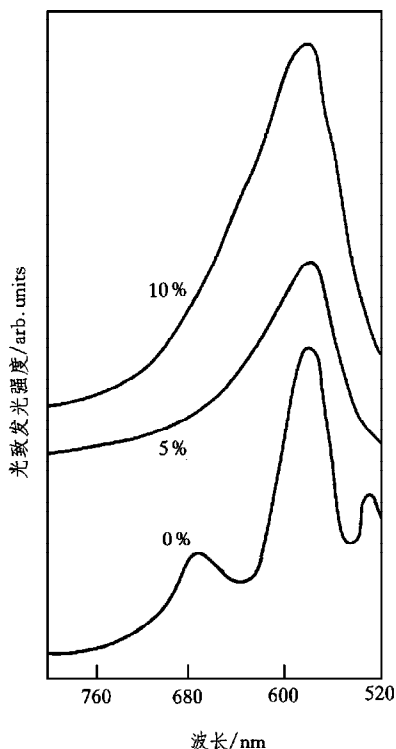


图2 室温下对经300 ℃退火处理的SO, GSO(5%)和GSO(10%)三种样品在波长为488 nm光激发下测得的光致发光谱(各谱的基线分别为其在800 nm附近的水平线)

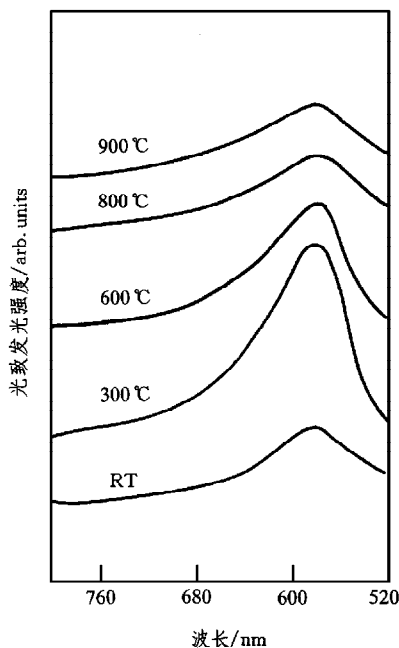


图3 室温下对经300, 600, 800, 900 ℃退火和不退火处理的五种GSO(5%)样品在波长为488 nm的光激发下测得的光致发光谱(各谱的基线分别为其在800 nm附近的水平线)

4 讨 论

由Raman散射光谱测量结果得到,当锆在溅射靶中面积比由5%增加到10%时,GSO膜中纳米锆粒的平均尺寸在增大,随着退火温度的升高,GSO(5%)样品中纳米锆粒的平均直径也在增大.如果量子限制模型成立,那么相应地含不同纳米锆粒大小的氧化硅膜的光致发光谱的峰位也应有一定的红移,而实际上光致发光谱峰位于580 nm几乎不动.另外,按量子限制模型,不含纳米锆的SO,如果也不含纳米硅,发光应很弱甚至为零,而实际上SO的光致发光强度与GSO(10%)相当,比GSO(5%)还强.即使假设它含有少量纳米硅,其发光峰位也不应与GSO(5%)或GSO(10%)的有任何联系,因为两者所含纳米粒子不同,尺寸也无联系.实际上,SO, GSO(5%)和GSO(10%)的光致发光谱中都有580 nm的发光峰.由此可见,上述实验结果不能用量子限制模型解释.如果假设二氧化硅中可能存在三种发光能量分别在1.9, 2.1和2.3 eV附近的发光中心,上述实验结果就可以用QCLC模型来解释.有关二氧化硅中存在着发光能量在1.9 eV附近的发光带的实验

事实早有报道^[15,16];关于二氧化硅中位于 2.1 eV 附近的发光带也曾有报道^[17]. 在我们研究 γ 射线辐照对富硅二氧化硅膜光致发光谱的影响时,发现 γ 辐照能诱导出一个位于 580 nm 的新的光致发光峰,并认为该峰来自二氧化硅中的辐照缺陷. 我们认为对于含纳米锆粒的 GSO(5%)和 GSO(10%)样品,它们的光激发发生在纳米锆粒和氧化硅中,而其光发射主要发生在二氧化硅中的发光中心上. 只要发光中心未变,上述发光谱的峰位不随锆在溅射靶中面积比或退火温度而变化的实验事实就很容易理解. 另一方面,SO 膜不含纳米锆粒,其光激发发生在二氧化硅中或二氧化硅内可能包含的纳米硅中,而光发射则主要通过二氧化硅中的发光中心来实现的. 另外,纯的二氧化硅中可能存在发光能量在 1.9 和 2.3 eV 处与硅空位相关的发光中心,而对于 GSO(5%)和 GSO(10%)而言,硅空位可能被锆原子所替代,与硅空位相关的两种缺陷态就不存在了,因而 GSO(5%)和 GSO(10%)的光致发光谱中就无 SO 谱中存在的 1.9 和 2.3 eV 两个发光峰.

5 结 论

我们利用磁控溅射方法制备了含锆量不同的三种二氧化硅膜. 各样品分别在氮气氛围中经过 300 至 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 不同温度的退火处理. 通过对样品所作 Raman 散射光谱测量确定出所制备的二氧化硅薄膜中纳米锆粒的平均尺寸,发现随着锆在溅射靶中面积比的增加或退火温度的升高,所制备的含锆的氧化硅薄膜中纳米锆粒的平均尺寸均在增大. 按量子限制模型,相应的氧化硅膜的光致发光谱的峰位应红移,然而实际测量的光致发光峰位几乎不随锆在溅射靶中面积比或退火温度而改变,说明量子限制模型不能解释该实验. 本文的实验可以用量子限制/发光中心模型解释.

- [1] Chuan Feng, Raphael Tsu, *Porous Silicon* (World Scientific, Singapore, 1994).
- [2] Xie. Y. H., *Proc. of the 21th International Conference on Phys. Semicond.* (World Scientific, Singapore, 1993).
- [3] S. Hayashi, M. Fujii, K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), L1464.
- [4] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(1991), 687.
- [5] D. C. Paine, C. Caragianis, T. Y. Kim, Y. Shigesato, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2842.
- [6] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 1046.
- [7] Y. Kanemitsu, T. Ogawa, K. Shiraishi *et al.*, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 4883.
- [8] Y. Maeda, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 1658.
- [9] A. K. Dutta, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 1189.
- [10] G. G. Qin and Y. Q. Jia, *Solid State Commun.*, **86**(1993), 559.
- [11] G. G. Qin, J. Lin, J. Q. Duan *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 1689.
- [12] G. G. Qin, X. S. Liu, S. Y. Ma *et al.*, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 12876.
- [13] H. Richer, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State Commun.*, **39**(1981), 62.
- [14] I. H. Campbell, P. M. Faucher, *Solid State Commun.*, **58**(1986), 739.
- [15] A. R. Silin, L. N. Skuja, A. V. Shendrik, *Fiz. iKhim. Stekla*, **4**(1978), 405.
- [16] L. N. Skuja, A. R. Silin, *Phys. Status Solidi(a)*, **56**(1979), K11.
- [17] C. Itoh, T. Suzu, N. Itoh, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 3794.

PHOTOLUMINESCENCE STUDY FOR NANOMETER Ge PARTICLES EMBEDDED Si OXIDE FILMS

MA SHU-YI ZHANG BUO-RUI QIN GUO-GANG

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

HAN HE-XIANG WANG ZHAO-PING LI GUO-HUA

(*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
Academia Sinica, Beijing 100083*)

MA ZHEN-CHANG ZONG WAN-HUA

(*The 13th Institute of Ministry of Electronic Industry, Shijiazhuang 050051*)

(Received 23 June 1997)

ABSTRACT

Using a Ge-SiO₂ (GSO) composite target with the Ge wafer in the target having percentage areas of 0%, 5% and 10%, three types of nanometer Ge particles embedded Si oxide films were deposited on p-type Si substrates by the rf magnetron sputtering technique. These samples were annealed in a N₂ atmosphere at 300, 600, 800 or 900 °C for 30 min. From Raman scattering spectra, we obtained the sizes of nanometer Ge particles which increase with increasing percentage area of the Ge wafer in the sputtering target. From the fitting of Raman scattering spectra, average diameters of nanometer Ge particles in the GSO(5%) sample increase from 5.4 to 9.5 nm with annealing temperature increasing from 600 to 900 °C. The peak with energy around 2.1 eV exists in the photoluminescence spectra of all the different sizes of nanometer Ge particles embedded silicon oxide samples. The photoluminescence spectrum of the silicon oxide film prepared using a pure SiO₂ target has other two peaks with light emission energies around 1.9 and 2.3 eV respectively. The experimental facts are inconsistent with the predication of the quantum confinement model, but can be explained by the quantum confinement/luminescence center model.

PACC: 7360F; 7830; 7855