

含纳米硅和纳米锗的氧化硅薄膜 光致发光的比较研究^{*}

马书懿¹⁾ 秦国刚²⁾ 尤力平²⁾ 王印月³⁾

¹⁾ 西北师范大学物理系, 兰州 730070)

²⁾ 北京大学物理系, 北京 100871)

³⁾ 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

(2001 年 1 月 14 日收到, 2001 年 3 月 8 日收到修改稿)

分别以硅-二氧化硅和锗-二氧化硅复合靶作为溅射靶, 采用磁控溅射技术在 p 型硅衬底上淀积了含纳米硅的氧化硅薄膜和含纳米锗的氧化硅薄膜. 各样品分别在氮气气氛中经过 300 至 1100℃ 不同温度的退火处理. 使用高分辨透射电子显微镜可以观察到经 900 和 1100℃ 退火的含纳米硅的氧化硅薄膜中的纳米硅粒, 和经 900 和 1100℃ 退火的含纳米锗的氧化硅薄膜中的纳米锗粒. 经过不同温度退火处理的含纳米硅的氧化硅和含纳米锗的氧化硅薄膜的光致发光谱均具有相似的峰型, 且它们的发光峰位均位于 580nm(2.1eV) 附近. 可以认为含纳米硅的氧化硅和含纳米锗的氧化硅薄膜的光发射主要来自于 SiO₂ 层中发光中心上的复合发光, 对实验结果进行了合理的解释.

关键词: 光致发光, 纳米硅, 纳米锗, 发光中心

PACC: 7360F, 7855

1 引 言

含纳米硅的氧化硅薄膜是一种重要的发光材料. 自 1990 年以来, 与此相关的研究已有一些报道^[1-10]. 然而, 至今对于含纳米硅的氧化硅薄膜的光致发光机理仍存在分歧. 例如: Takagi 等^[1]和 Schuppler 等^[2]支持 Canham^[3]在研究多孔硅发光时提出的量子限制模型, 即认为光激发与光发射均发生在纳米硅粒之中, 由于量子限制效应纳米硅粒的禁带较体硅有明显的增加. 而 Morisaki 等^[4]和 Min 等^[5]却认为发光来源于氧化硅层中的缺陷中心. 关于含纳米锗的氧化硅薄膜的光致发光机理也有报道, 如: Maeda^[6]和 Dutta^[7]等采用量子限制模型来解释含纳米锗的氧化硅薄膜的光致发光; 而 Zacharias 等^[8]的实验现象是纳米锗晶粒的尺寸从 25nm 减小到 1.5nm, 光致发光的峰位与纳米锗晶粒的尺寸不相关. 本实验对含纳米硅粒和含纳米锗粒的两类不同氧化硅薄膜作了高分辨透射电子显微镜(HRTEM)

和光致发光谱(PL)的对比研究, 并讨论了其光致发光机理.

2 实验与结果

含纳米硅的氧化硅(Si-containing silicon oxide, 简称 SSO)薄膜和含纳米锗的氧化硅(Ge-containing silicon oxide, 简称 GSO)薄膜是采用射频磁控溅射技术淀积在 p 型硅衬底上的. 溅射时分别以硅-二氧化硅和锗-二氧化硅复合靶作为溅射靶, 有关靶材的详细制备过程可见文献[10], 且硅与总靶和锗与总靶的面积比分别为 30% 和 10%. 通过控制淀积时间使所有 SSO 和 GSO 薄膜的厚度均为 1.2μm 左右. 各样品分别在氮气气氛中经过 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 和 1100℃ 退火处理 30min. 测试使用的高分辨透射电子显微镜为 HITACHI H-9000NAR TEM, 工作在 300kV, 分辨率为 0.18nm. 样品的光致发光谱是在室温下测量的, 激发光源采用的是 Ar⁺ 激光器的 488nm 线, 所有光谱均经过光谱响应的修正.

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 59772027), 甘肃省教育委员会科研基金(批准号: 981-17)和西南石油学院油气藏地质及开发工程国家重点实验室(批准号: PLN2001X)资助的课题.

使用高分辨透射电子显微镜可以观察到经 900 和 1100℃退火的 SSO 薄膜中的纳米硅粒 ,和经 900 和 1100℃退火的 GSO 薄膜中的纳米锗粒 .图 1 和图 2 分别示出了经 900℃退火的 SSO 和 GSO 薄膜的高分辨透射电子显微镜图象 .从多个高分辨透射电子显微镜图象中获得了经 900℃退火的 SSO 薄膜中纳米硅粒和 GSO 薄膜中纳米锗粒的平均尺寸分别为 3.8nm 和 9.2nm.

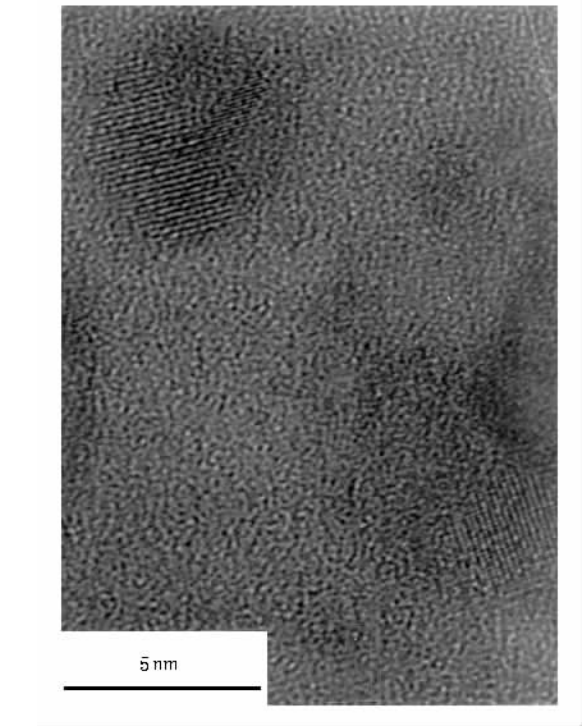


图 1 经 900℃退火的 SSO 薄膜的高分辨透射电子显微镜图象

表 1 高分辨透射电子显微镜测定的经 900 和 1100℃退火的 SSO 薄膜中纳米硅粒(NSP)的平均直径和相对密度(取经 900℃退火的 SSO 薄膜中纳米硅粒的密度作为一个单位 , σ_n 是纳米硅粒直径的标准偏差)

SSO 薄膜	900℃退火	1100℃退火
NSP 平均直径 l/nm	3.8	4.7
σ_n/nm	1.8	1.3
NSP 的相对密度	1.0	16.0

表 1 给出了经 900 和 1100℃退火的 SSO 薄膜中纳米硅粒的平均直径和相对密度 .可以看出随着退火温度从 900℃增加到 1100℃ ,SSO 薄膜中纳米硅粒的平均直径从 3.8nm 增加到 4.7nm ,明显增大 ;同时纳米硅粒的相对密度也急剧增加了 16 倍 .

我们对经过 300 ,400 ,500 ,600 ,700 ,800 ,900 , 1000 和 1100℃退火的样品均进行了光致发光谱的测量 .图 3 和图 4 示出了分别经 300 ,600 ,900 和

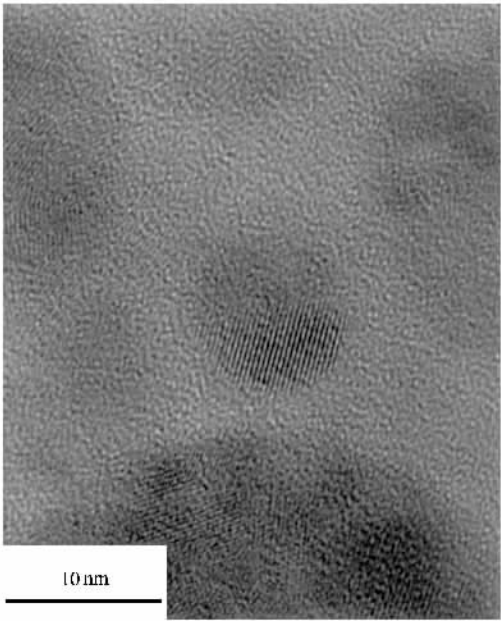


图 2 经 900℃退火的 GSO 薄膜的高分辨透射电子显微镜图象

1100℃退火的 SSO 和 GSO 薄膜在激发光波长为 488nm 条件下测得的光致发光谱 ,图 3 中的发光峰

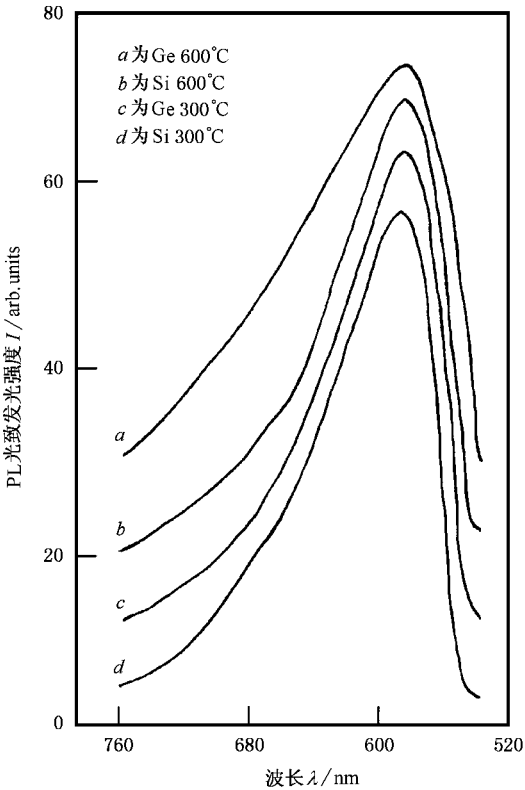


图 3 室温下对分别经 300 和 600℃退火的 SSO 和 GSO 薄膜在波长为 488nm 的光激发下测得的光致发光谱

位几乎都位于 580nm (2.1eV), 而图 4 中的发光峰位位于 580nm 左右 (略有移动), 发光峰的强度随着退

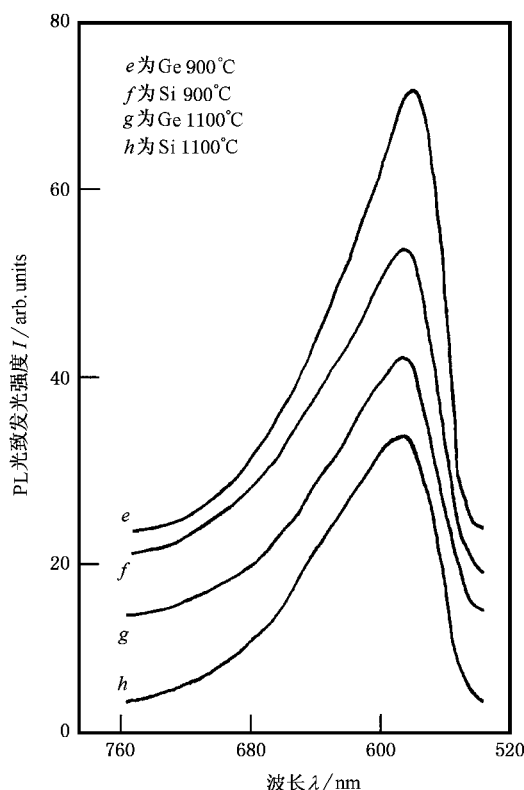


图 4 室温下对分别经 900 和 1100℃ 退火的 SSO 和 GSO 薄膜在波长为 488nm 的光激发下测得的光致发光谱

火温度的升高略有减弱。

3 讨 论

当 SSO 和 GSO 薄膜的退火温度达到 900℃ 时, 纳米硅粒或纳米锗粒就分别在这两种薄膜中出现, 当比较 SSO 和 GSO 薄膜在低于 900 和 900℃ 退火的光致发光谱时, 却发现所有光致发光谱的发光峰位和峰型都没有明显的变化; 其次, SSO 薄膜中纳米硅粒的平均直径, 特别是相对密度在 1100℃ 退火后比 900℃ 退火要大得多, 但是比较 SSO 薄膜在 900 和 1100℃ 退火的光致发光谱时, 发现两者光致发光谱的发光峰位没有量子限制模型预期的红移量, 除了发光强度减弱外。

从文献 [11] 中可知, 体二氧化硅的光致发光峰位在 580nm, 这与我们以前测定的分析纯二氧化硅粉末的光致发光峰位也在 580nm 的实验结果 [12] 相一致。如果再虑及 SSO 和 GSO 薄膜, 则该四种氧化硅膜均具有几乎相同的光致发光峰位。另外, 我们曾

对 GSO 薄膜和分析纯二氧化硅粉末的 580nm 的发光峰都作过从 10 到 300K 的变温光致发光谱测量, 结果均显示出该 580nm 的发光峰位几乎不随测量温度的升高而发生移动 [12, 13]。因此, 有理由认为 SSO 和 GSO 薄膜的 580nm 的发光峰与文献 [12] 中的氧化硅膜的发光峰均来自氧化硅中的发光中心 (杂质、自陷激子或缺陷), 而不是来自于纳米硅粒或纳米锗粒, 否则, 随着纳米硅粒或纳米锗粒的增大, 按照量子效应的推断, SSO 或 GSO 薄膜的光致发光谱的峰位应该发生明显的红移。

由于本文采用了相同的样品制备条件, 所以两类氧化硅膜中发光中心的类型和相对强度可以是相同的, SSO 和 GSO 薄膜在每个相同的退火温度下的光致发光谱出现如此相似的实验现象也就可以实现。如果只有一种发光中心对光致发光谱负责, 那么就可以理解本文的实验现象图 3 即 SSO (或 GSO) 薄膜的光致发光峰位不随纳米硅粒 (或纳米锗粒) 尺寸大小的变化而移动; 同样也可以理解文献 [8] 中的实验事实: 含纳米锗粒和二氧化锗的氧化硅薄膜的光致发光峰位随着纳米锗粒半径从 25nm 减少到 1.5 nm 没有发生任何移动。如果有两种或两种以上非常接近于 580nm 的发光中心对光致发光谱负责, 那么就可以理解本文图 4 的实验现象即 SSO (或 GSO) 薄膜的光致发光峰位随纳米硅粒 (或纳米锗粒) 尺寸大小的变化而略微移动, 但这种情形的光致发光峰位能量的移动量远小于量子限制模型预期的红移量。

另一方面, Medea [6] 报道了当纳米锗粒的尺寸从 2.1nm 增大到 6.0nm 时, 光致发光峰位的能量只从 2.3eV 改变到 2.13eV, Schuppler 等 [2] 的实验结果是: 当纳米硅粒的尺寸从 1.1nm 增大到 7.8nm 时, 光致发光峰位的能量从 1.85eV 变到 1.37eV。这两种情形的光致发光峰位能量的红移量远小于量子限制模型预期的红移量 [6, 14]。

4 结 论

采用磁控溅射方法制备了 SSO 和 GSO 薄膜, 用高分辨透射电子显微镜观察到了经 900 和 1100℃ 退火的 SSO (或 GSO) 薄膜中的纳米硅粒 (或纳米锗粒)。在所有的光致发光谱中均存在一个位于 580nm 左右的发光峰, 当 SSO (或 GSO) 薄膜中的纳米硅粒 (或纳米锗粒) 增大时, 该发光峰位的左右移动量远小于量子限制模型预期的红移量。我们认为两类氧

化硅薄膜的光发射主要来自于 SiO₂ 层中发光中心的复合发光.

感谢电子工业部第十三研究所的马振昌高级工程师和宗婉华高级工程师制备了样品.

[1] H. Takagi , H. Ogawa , Y. Yamazki *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **56**(1990) , 2379.

[2] S. Schuppler , S. L. Friedman , M. A. Macus *et al.* , *Phys. Rev.* , **B52**(1995) , 4910.

[3] L. T. Canham , *Appl. Phys. Lett.* , **57**(1990) , 1046.

[4] H. Morisaki , H. Hashimoto , F. W. Ping *et al.* , *J. Appl. Phys.* , **74**(1993) , 2977.

[5] K. S. Min , K. V. Shcheglov , C. M. Yang *et al.* , *Appl. Phys. Lett.* , **68**(1993) , 2511.

[6] Y. Maeda , *Phys. Rev.* , **B51**(1995) , 1658.

[7] A. K. Dutta , *Appl. Phys. Lett.* , **68**(1996) , 1189.

[8] M. Zacharias , P. M. Fauchet , *Appl. Phys. Lett.* , **71**(1997) , 380.

[9] M. Lin *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **49**(2000) , 983(in Chinese) [刘 明等 ,物理学报 **49**(2000) , 983].

[10] S. Y. Ma *et al.* , *Acta Phys. Sin.* , **47**(1998) , 502(in Chinese) [马书懿等 ,物理学报 **47**(1998) , 502].

[11] C. Itoh , T. Suzu , N. Itoh , *Phys. Rev.* , **B41**(1990) , 3794.

[12] S. Y. Ma , B. R. Zhang , G. G. Qin *et al.* , *Material Research Bullitin* , **32**(1997) , 1427.

[13] S. Y. Ma , Z. C. Ma , W. H. Zong *et al.* , *J. Appl. Phys.* , **84**(1998) , 559.

[14] D. J. Lockwood , A. G. Wang , *Solid State Commun.* , **94**(1995) , 905.

COMPARATIVE STUDY ON PHOTOLUMINESCENCE FROM Si-CONTAINING SILICON OXIDE FILMS AND Ge-CONTAINING SILICON OXIDE FILMS^{*}

MA SHU-YI¹⁾ QIN GUO-GANG²⁾ YOU LI-PING²⁾ WANG YIN-YUE³⁾

¹⁾Department of Physics, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China)

²⁾Department of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

³⁾College of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 14 January 2001 ; revised manuscript received 8 March 2001)

ABSTRACT

Si-containing silicon oxide(SSO) films and Ge-containing silicon oxide(GSO) films were deposited on p-type Si substrates using the RF magnetron sputtering technique with a Si-SiO₂ and a Ge-SiO₂ composite target , respectively . These films were annealed in a N₂ ambient at temperatures from 300 to 1100 °C . Using high resolution transmission electron microscopy , nanometer Si particles and nanometer Ge particles were observed in the SSO and GSO films , respectively , after annealing at 900 or 1100 °C . All the PL spectra from the two types of films annealed at various temperatures have similar shapes with peak positions around 580nm (~ 2.1eV). It is indicated that light emission originates from luminescence centers in Si oxide films . The experimental results have been explained reasonably .

Keywords : photoluminescence , nanometer Si , nanometer Ge , luminescence center

PACC : 7360F , 7855

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 59772027) , by the Foundation of Education Commission of Gansu Province , China (Grant No. 981-17) , and the National Key Laboratory Foundation of Southwest Petroleum College , China (Grant No. PLN2001X).