

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201801049



# 硅衬底上多层 Ge/ZnO 纳米晶薄膜的制备及光学特性

潘书万<sup>1</sup>, 庄琼云<sup>2</sup>, 郑力新<sup>1</sup>

(1. 华侨大学 工学院, 福建 泉州 362021;

2. 黎明职业大学 信息与电子工程学院, 福建 泉州 362000)

**摘要:** 采用射频磁控溅射技术和快速热退火方法在 Si(100) 衬底上制备多层 Ge/ZnO 纳米晶薄膜. Ge 纳米晶的大小随着退火温度的增加, 从 2.9 nm 增加到 5.3 nm. 光致发光谱测试发现两个发光峰, 分别位于 1.48, 1.60 eV 左右. 研究发现: 位于 1.48 eV 处的发光峰来源于 ZnO 相关的氧空位或富锌结构的缺陷发光, 位于 1.60 eV 处的发光峰随着退火温度的增大向短波长移动, 该发光峰应该来源于 GeO 发光中心.

**关键词:** 纳米晶; Ge/ZnO 多层薄膜; 硅衬底; 光致发光; 射频磁控溅射; 快速热退火

**中图分类号:** O 472 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-5013(2018)05-0696-05

## Preparation and Optical Properties of Multilayer Ge/ZnO Nanocrystalline Film on Silicon Substrate

PAN Shuwan<sup>1</sup>, ZHUANG Qiongyun<sup>2</sup>, ZHENG Lixin<sup>1</sup>

(1. College of Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;

2. College of Information and Electronic Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China)

**Abstract:** The multilayer Ge/ZnO nanocrystalline films were fabricated on Si(100) substrates by radio frequency magnetron sputtering and rapid thermal-annealing. The size of Ge nanocrystalline increased from 2.9 nm to 5.3 nm with increasing temperature. Two photoluminescence peaks located at 1.48 eV and 1.60 eV were observed. The study found that the peak located at 1.48 eV is attributed to the defects emission of the oxygen vacancies or zinc interstitial in ZnO, and the other peak located at 1.60 eV is attributed to the emission center of the GeO, which shifts to the short wavelength with the temperature increasing.

**Keywords:** nanocrystalline; Ge/ZnO multilayer film; silicon substrate; photoluminescence; radio frequency magnetron sputtering; rapid thermal annealing

Ge 和 Si 纳米晶粒镶嵌于介质层中, 如  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等, 因其在光电子器件、光伏器件和存储器中的潜在应用, 已被专家广泛研究<sup>[1-5]</sup>. Ge 相较于 Si 具有较大的激子波尔半径, 对于较大尺寸的 Ge 纳米晶粒更容易实现量子限制效应. Ge 的直接带隙和间接带隙之间的能量差小, 辐射复合比 Si 快得多<sup>[6]</sup>. Ge 的熔点比 Si 低, 这表明在较低温度下可以制备 Ge 纳米晶粒, 降低制造成本. 此外, Ge 纳米晶薄膜具有在可见光和近红外区域的光致发光特性<sup>[7]</sup>, 以及在存储器件中维持注入电荷的卓越能力<sup>[8]</sup>. 通过磁控溅射或离子注入, 制备纳米 Si 晶粒并将纳米 Ge 晶粒嵌入  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中<sup>[9-10]</sup>, 采用退火和元

**收稿日期:** 2018-01-14

**通信作者:** 潘书万(1982-), 男, 讲师, 博士, 主要从事光电子材料与器件的研究. E-mail: shuwanpan@hqu.edu.cn.

**基金项目:** 福建省自然科学基金面上资助项目(2015J01655); 福建省教育厅科研基金(A类)资助项目(JA14025, JA13429); 福建省泉州市科技计划资助项目(2016G051); 华侨大学科研基金资助项目(12BS226)

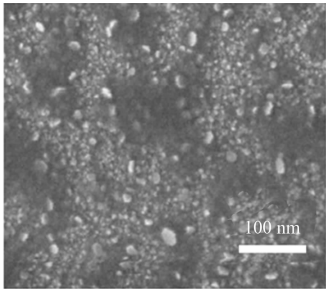
素含量控制纳米晶粒的尺寸. Bahariqushchi 等<sup>[11]</sup>制备的多层纳米 Ge 晶粒镶嵌在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 中, 在 2.30 eV 和 3.10 eV 处观察到光致发光. 由于纳米 Ge 晶粒的光学和电学特性受控于纳米晶尺寸的一致性、分布的均匀性及介质层的材料特性. 因此, 控制纳米晶的尺寸、分布, 及介质层材料的选择, 成为人们的研究重点. ZnO 是一种宽禁带半导体材料, 室温下, 禁带宽度为 3.37 eV, 激子束缚能大<sup>[12]</sup>, 具有良好的热稳定性和化学稳定性, 其纳米结构适用于更长寿命的器件应用. 将 Ge 纳米晶镶嵌于宽禁带的 ZnO, 可以限制窄禁带的 Ge 纳米晶中的载流子, 提高发光效率. 采用多层结构进行控制纳米晶的尺寸和分布, 可以增加纳米晶的数目, 提高发光性能. 基于上述 Ge 与 ZnO 的优点, 本文采用 ZnO 作为介质层, 利用射频磁控溅射技术和快速热退火方法制备多层 Ge/ZnO 纳米晶薄膜, 并通过扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和 Raman 光谱仪, 研究其结构和光学特性.

## 1 实验部分

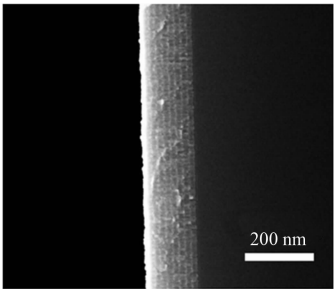
N 型 Si(100) 衬底 (电阻率为 0.1~1.2 Ω·cm) 经标准 RCA 清洗和氢氟酸漂洗 1 min 后, 用氮气吹干. 采用射频磁控溅射方法, 在清洗好的 Si 衬底上制备 Ge/ZnO 多层薄膜. ZnO 层溅射工艺条件如下: 射频功率为 100 W; 标况下, Ar 气体流量为 100 mL·min<sup>-1</sup>; 工作压强约为 1 Pa; 时间为 5 min; 厚度约为 7 nm. Ge 层溅射工艺条件如下: 射频功率为 30 W; 标况下, Ar 气体流量为 100 mL·min<sup>-1</sup>; 工作压强约为 1 Pa; 时间为 4 min; 厚度约为 10 nm. 首先, 在 Si 衬底上溅射约 7 nm 的 ZnO 层; 然后, 溅射约 10 nm 的 Ge 层, 相同条件循环溅射 8 个周期; 最后, 溅射 7 nm 的 ZnO 层作为盖层. 在 N<sub>2</sub> 氛围下, 进行快速热退火, 所选取的退火温度分别为 500, 600, 700 °C, 时间均为 20 min. 实验所用的快速热退火设备为卤钨灯加热, 升温速度很快, 二十几秒即可达到要求的恒温温度, 通过水冷自然降温. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的结构特性, 利用 Renishaw UV-1000x 型紫外-可见共焦显微拉曼光谱仪 (激发波长为 532 nm, 激发最大功率为 2 mW) 对样品结晶和光学方面进行表征.

## 2 结果与讨论

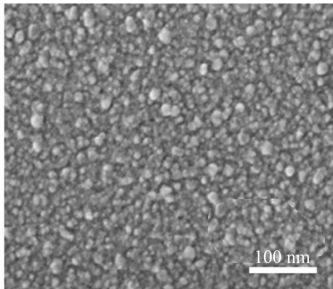
Si(100) 衬底上 Ge/ZnO 多层薄膜退火前后的表面和截面 SEM 照片, 如图 1 所示. 由图 1(a), (c), (e), (g) 可知: 随着退火温度的增加, 表面纳米晶的尺寸逐渐增大, 且分布均匀; 在退火前, 500, 600 °C 退火时, 表面结晶为颗粒状, 而在 700 °C 退火后, 表面出现不规则块状结构. 由图 1(b), (d), (f), (h) 可知: 退火前, Ge/ZnO 多层薄膜的界面清晰可见, 具有较好的平整度和连续性, 能清晰地看到明暗相间的多



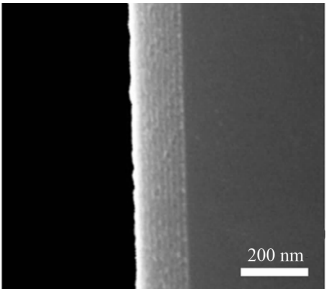
(a) 退火前表面



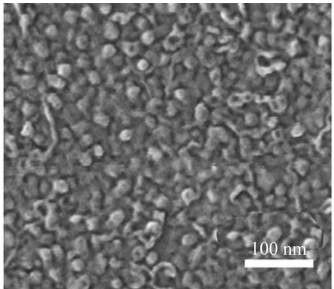
(b) 退火前截面



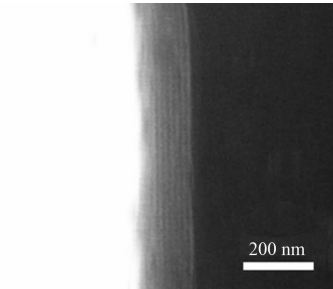
(c) 500 °C 退火后表面



(d) 500 °C 退火后截面



(e) 600 °C 退火后表面



(f) 600 °C 退火后截面

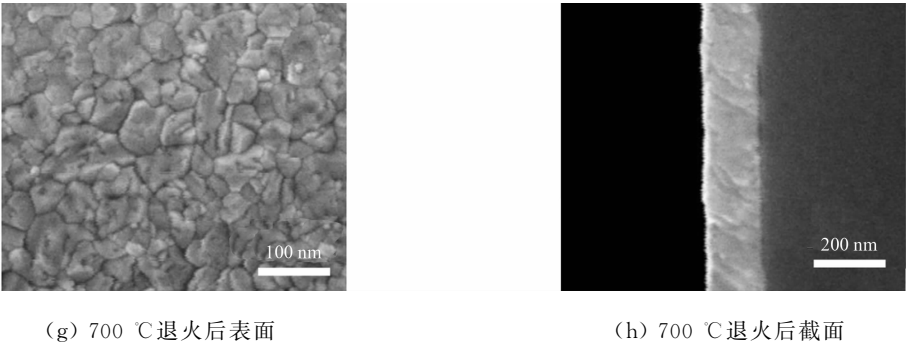


图 1 Si(100)衬底上 Ge/ZnO 多层薄膜退火前后的表面和截面 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of as-deposited and rapidly thermal annealed Ge/ZnO multilayer films on Si(100) substrates differing in annealing temperature

层结构,并且其界面陡峭,可以清楚地分辨其 8 个周期结构;随着退火温度的增加,界面逐渐模糊,最后在 700 °C 退火后,已经分辨不出.从截面图中可知:其多层薄膜厚度平均约为 135 nm,与台阶仪测试数据基本一致.

Si(100)衬底上沉积的 Ge/ZnO 多层薄膜的 TEM 照片,如图 2 所示.图 2(a)中:插入图为多层膜的电谱(EDX); $I$  为峰强度; $E$  为能量.图 2(b)为图 2(a)矩形选区的放大图.由图 2(a)可知:多层膜的周期性结构保持良好,可以清晰地看出 Ge 纳米晶层和 ZnO 层交替排列,共 8 个周期;薄膜总厚度为 132.7 nm,这与 SEM 和台阶仪测试结果基本一致.此外,还可以看出:纳米晶颗粒均匀分布在多层薄膜中,纳米晶的尺寸也很好地被两边的 ZnO 层限制住,其平均尺寸约为 3~5 nm.由插入图可知:除了发现测试过程中引入的少量碳信号外,剩下的均为样品中 Ge,ZnO 和 Si 衬底的信号.说明样品在制备过程中,并未引入其他杂质成分和污染.其中,O,Zn 和 Ge 的元素占有比例分别为 2.2%,7.4%和 8.9%.由此可知:ZnO 层处在一个缺氧状态,使 ZnO 层中氧空位含量比较高.由图 2(b)可知:纳米晶颗粒镶嵌在薄膜中,靠近表面 ZnO 层中的 ZnO 纳米晶和 Ge 层内的 Ge 纳米晶,Ge 纳米晶的尺寸约为 3.5 nm.

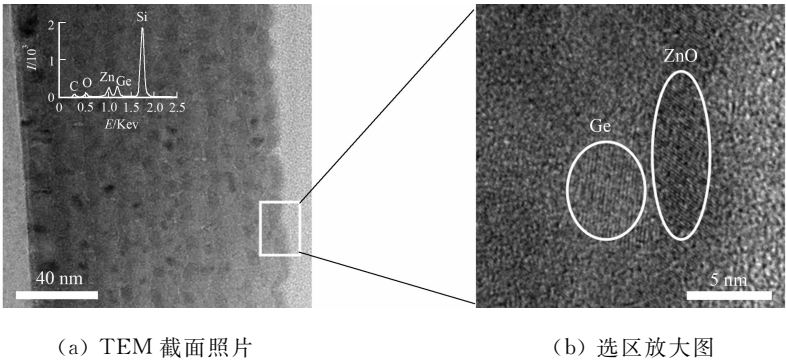


图 2 Si(100)衬底上沉积的 Ge/ZnO 多层薄膜的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of as-deposited Ge/ZnO multilayer films on Si(100) substrates

Si 衬底上沉积的和沉积后,经过不同温度快速热退火的 Ge/ZnO 多层薄膜的 Raman 散射光谱,如图 3 所示.图 3 中:插入图为退火温度与 Ge 纳米晶尺寸关系图; $\sigma$  为拉曼频移; $t$  为温度; $\varphi$  为尺寸大小.由图 3 可知:位于低频 300  $\text{cm}^{-1}$  处的不对称的宽 Raman 峰为 Ge 纳米晶的 Raman 散射信号,随着退火温度从 500 °C 增加到 700 °C,Ge 纳米晶的 Raman 峰位向低频移动,从 290  $\text{cm}^{-1}$  移动到 298  $\text{cm}^{-1}$ ,其散射峰强度也随着退火温度的增加而增强,说明 Ge 纳米晶的结晶质量随着退火温度的增加而提高.同时,测试单晶 Ge 的 Raman 峰,峰位位于 301  $\text{cm}^{-1}$ .通过声子限制模型估算 Ge 纳米晶的尺寸,对于球形纳米晶粒,其一级 Raman 峰强度<sup>[13-14]</sup>可表示为

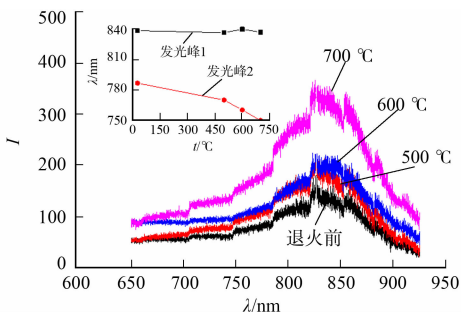
$$I(\omega) \simeq \frac{\int \exp(-q^2 d^2 / 16 \pi^2) d^3 q}{\{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma/2)^2\}}.$$

选取高斯型傅里叶系数  $\omega(q) = \omega_0 - 120(q/q_0)^{1/2}$ . 其中,  $\omega_0 = 301.0 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\Gamma = 7.2 \text{ cm}^{-1}$ ;  $q_0 = 2\pi/a$ ,  $a = 0.566 \text{ nm}$  为 Ge 的晶格常数; $d$  为纳米颗粒的直径.由此,拟合出退火前和经 500,600,700 °C 退火后

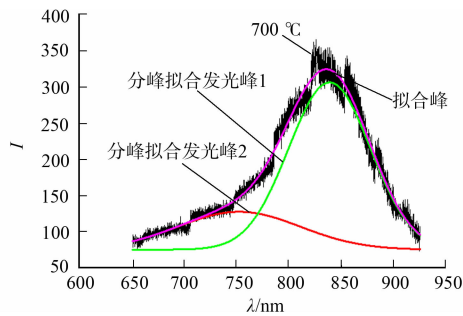
的 Ge 纳米晶平均尺寸分别为 2.9, 3.3, 4.2, 5.3 nm. 其与退火温度的关系, 如图 3 中的插入图所示. 由插入图可知: 随着退火温度的增大, Ge 纳米晶尺寸逐渐增大.

不同温度快速热退火的 Ge/ZnO 多层薄膜的光致发光光谱图, 如图 4 所示. 图 4 中:  $\lambda$  为波长; 图 4(a) 中插入图为高斯分峰拟合两个发光峰峰位与退火温度关系图.

由图 4(a) 可知: 在波长为 750~900 nm 范围内, 发现一个宽的发光峰, 随着退火温度的升高, 发光峰的强度不断增大. 根据发光峰的峰形, 对光致发光谱进行高斯分峰拟合. 由图 4(b) 可知: 对 700 °C 退火样品的高斯分峰拟合可得到两个发光峰, 分别位于 1.48, 1.60 eV 左右, 分别命名为峰 1 和峰 2. 由图 4(a) 插入图可知: 发光峰 1 的峰位并不随着退火温度的增加而移动; 而发光峰 2 随着退火温度的增加, 峰位发生蓝移.



(a) 光致发光谱图



(b) 高斯分峰拟合图

图 4 不同温度快速热退火的 Ge/ZnO 多层薄膜的光致发光谱图

Fig. 4 Photoluminescence spectra of Ge/ZnO multilayer thin films with rapid thermal annealing at different temperatures

众多的研究发现, Ge 纳米晶镶嵌于  $\text{GeO}_2$  中的发光峰, 基本位于 500~700 nm 的发光范围, 在波长为 800 nm 以外的发光很少. 因此, 可认为发光峰 1 可能来源于 ZnO 相关的缺陷发光. 在图 2(a) 插入图的 EDX 谱中发现, ZnO 中的 Zn 和 O 的比例大于 1, 表明 Ge/ZnO 纳米晶多层薄膜中, ZnO 层处于富 Zn 和缺 O 的状态, 这就可能出现多余的 Zn 处于间隙和 ZnO 中的氧空位, 这些 Zn 间隙原子和 O 空位形成的局域态能级可能就是发光峰的来源. 因为  $\text{GeO}_2$  的吉布斯自由能比 ZnO 的小, 所以, 在退火过程中, ZnO 更容易失去 O 而形成富 Zn 或者 O 空位结构, 从而使发光峰 1 的强度随着退火温度的增加而增大. Rahim 等<sup>[15]</sup> 制备纳米 Ge 和 ZnO 镶嵌于多孔硅中, 发现 1 个位于 800 nm 处的 ZnO 缺陷相关的发光峰, 推测其来源可能是 ZnO 中的 O 空位, 或者 Zn 间隙原子的局域态能级发光. Tu 等<sup>[16]</sup> 制备的 ZnO 纳米柱在近红外也有 1 个宽的发光峰, 其来源于 ZnO 中的 Zn 间隙原子的深能级发光. 这与文中的发现基本一致.

发光峰 2 的峰位并不随着纳米尺寸的增加而发生红移, 这就排除了纳米晶粒的尺寸缩小引起的量子限制效应发光. 但是, 随着退火温度的升高, 纳米尺寸的增大, 其发光峰发生了蓝移. 这是因为 Ge 纳米晶尺寸增大, Ge 纳米晶边缘处的 GeO 数量增加, GeO 数量增加会导致其发光中心发生蓝移<sup>[17]</sup>. 所以, 认为发光峰 2 来源于 GeO 相关的发光中心, 文献[18]可佐证文中的观点.

### 3 结束语

采用射频磁控溅射技术和快速热退火方法, 在硅衬底上制备多层 Ge/ZnO 纳米晶薄膜. Ge 纳米晶的尺寸随着退火温度的增加而增大. 光致发光测试发现两个发光峰, 位于 1.48 eV 处的发光峰来源于 ZnO 相关的 O 空位或富 Zn 结构的缺陷发光; 位于 1.60 eV 处的发光峰随着退火温度的增大, 向短波长移动, 该发光峰应该来源于 GeO 发光中心.

## 参考文献:

- [1] DEY P P, KHARE A. Fabrication of photoluminescent nc-Si: SiO<sub>2</sub> thin films prepared by PLD[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(32): 21436-21445. DOI: 10. 1039/c7cp03815a.
- [2] LIU Wei, LU Tiecheng, CHEN Qingyun, *et al.* Uniform fabrication of Ge nanocrystals embedded into SiO<sub>2</sub> film via neutron transmutation doping[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2014, 24(3): 226-231. DOI: 10. 1016/j. pnsc. 2014. 04. 005.
- [3] CAROLAN D. Recent advances in germanium nanocrystals: Synthesis, optical properties and applications[J]. Progress in Materials Science, 2017, 90: 128-158. DOI: 10. 1016/j. pmatsci. 2017. 07. 005.
- [4] 陈虎, 王加贤. Ge/Al-SiO<sub>2</sub> 薄膜材料的非线性光学特性[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2012, 33(4): 380-383. DOI: 10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2012. 04. 0380.
- [5] 王燕飞, 王加贤, 张培, 等. 纳米 Ge-SiO<sub>2</sub> 薄膜对 1 342 nm 激光的被动调 Q[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2011, 32(4): 385-388. DOI: 10. 11830/ISSN. 1000-5013. 2011. 04. 0385.
- [6] MAEDA Y, TSUKAMOTO N, YAZAWA Y, *et al.* Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO<sub>2</sub> glassy matrices[J]. Appl Phys Lett, 199, 59(24): 3168-3170. DOI: 10. 1063/1. 105773.
- [7] FRAJ I, FAVRE L, DAVID T, *et al.* Red-luminescence band: A tool for the quality assessment of germanium and silicon nanocrystals[J]. Applied Surface Science, 2017, 419: 476-483. DOI: 10. 1016/j. apsusc. 2017. 05. 025.
- [8] MEDEROS M, MESTANZA S N M, LANG R, *et al.* Germanium nanoparticles grown at different deposition times for memory device applications[J]. Thin Solid Films, 2016, 611: 39-45. DOI: 10. 1016/j. tsf. 2016. 05. 026.
- [9] GAO Fei, GREEN M A, CONIBEER G, *et al.* Fabrication of multilayered Ge nanocrystals by magnetron sputtering and annealing[J]. Nanotechnology, 2008, 19(45): 455611. DOI: 10. 1088/0957-4484/19/45/455611.
- [10] TYSCHENKO I E, VOLODIN V A, CHERKOV A G, *et al.* Enhanced germanium precipitation and nanocrystal growth in the Ge<sup>+</sup> ion-implanted SiO<sub>2</sub> films during high-pressure annealing[J]. Solid State Communications, 2016, 247: 53-57. DOI: 10. 1016/j. ssc. 2016. 07. 012.
- [11] BAHARIQUSHCHI R, GUNDOGDU S, AYDINLI A. Ge nanocrystals embedded in ultrathin Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayers with SiO<sub>2</sub> barriers[J]. Superlattices and Microstructures, 2017, 104: 308-315. DOI: 10. 1016/j. spmi. 2017. 02. 037.
- [12] PARMAR N S, CHOI J W, BOATNER L A, *et al.* Formation of high concentrations of isolated Zn vacancies and evidence for their acceptor levels in ZnO[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 1031-1037. DOI: 10. 1016/j. jallcom. 2017. 09. 239.
- [13] BATRA Y, KABIRAJ D, KANJILAL D. Charge retention and optical properties of Ge nanocrystals embedded in GeO<sub>2</sub> matrix[J]. Solid State Communications, 2007, 143(4/5): 213-216. DOI: 10. 1016/j. ssc. 2007. 05. 026.
- [14] 马书懿, 张伯蕊, 秦国刚. 含纳米锗粒二氧化硅薄膜的光致发光研究[J]. 物理学报, 1998, 47(3): 502-507.
- [15] RAHIM A F A, HASHIM M R, RUSOP M, *et al.* Room temperature Ge and ZnO embedded inside porous silicon using conventional methods for photonic application[J]. Superlattices and Microstructures, 2012, 52(5): 941-948. DOI: 10. 1016/j. spmi. 2012. 07. 018.
- [16] TU N, TUAN N T, NGUYEN V D, *et al.* Near-infrared emission from ZnO nanorods grown by thermal evaporation[J]. Journal of Luminescence, 2014, 156: 199-204. DOI: 10. 1016/j. jlumin. 2014. 08. 018.
- [17] REBOHLE L, BORANY J V, YANKOV RA, *et al.* Strong blue and violet photoluminescence and electroluminescence from germanium-implanted and silicon-implanted silicon-dioxide layers[J]. Appl Phys Lett, 1997, 71(19): 2809-2811. DOI: 10. 1063/1. 120143.
- [18] HE Peng, WANG Chong, LI Chen, *et al.* Optical properties of the low-energy Ge-implanted and annealed SiO<sub>2</sub> films [J]. Optical Materials, 2015, 46: 491-496. DOI: 10. 1016/j. optmat. 2015. 05. 008.

(编辑: 李宝川 责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)