

镶嵌在 SiO₂ 薄膜中的锗纳米晶粒的光致发光^{*}

Visible Photoluminescence of Ge Nanocrystallites Embedded in SiO₂ Thin Film

姚伟国 岳兰平⁺ 戚震中⁺⁺ 何怡贞⁺

(苏州大学物理系, 苏州, 215006)

(⁺ 中国科学院固体物理所, 合肥, 230031)

(⁺⁺ 上海交大信息存储中心, 上海, 200030)

Yao Weiguo Yue Lanping⁺ Qi Zhenzhong⁺⁺ He Yizhen⁺

(Dept. of Physics, Suzhou Univ., Suzhou, 215006, China)

(⁺ Institute of Solid State Phys., Academia Sinica, Hefei, 230031, China)

(⁺⁺ Information Storage Center, Jiaotong Univ., Shanghai, 200030, China)

摘要 采用 630nm 波长的激发光在室温下对镶嵌有锗纳米晶的 SiO₂ 薄膜进行了光致发光研究。在室温下观察到了由于双光子吸收而导致的蓝色荧光峰。按照量子限域理论对所观察到的峰的特征进行了讨论。

关键词 量子点 光致发光 半导体

ABSTRACT A SiO₂ thin film embedded with Ge nanocrystallites was selected for the photoluminescence measurement at room temperature (RT) with exciting beam of 630nm. Visible peaks in blue region, which were caused by two-photon absorption, were clearly observed at RT. The feature of the peaks was discussed according to quantum confinement effect.

KEY WORDS quantum dots, photoluminescence, semiconductor

1 引言

半导体量子点材料, 由于其所呈现的奇异的物理现象, 近年来倍受关注。镶嵌在绝缘介质中的半导体 (量子点), 当其三维尺度均为纳米量级时, 由于颗粒内的电子和其它元激发均受到基质势垒的三维限域, 从而导致三维介电限域效应^[1]。半导体小颗粒中的电子受三维限域后原来准连续的能带将会分裂成分立的能级。受激发后, 价带能级上的空穴和导带能级上的电子形成的电子-空穴对将成为限域激子。激子的限域效应将使被镶嵌在介质中的半导体颗粒呈现出与块体材料完全不同的线性与非线性光学性质, 从而使这类材料在光电子领域显示出广阔的应用前景^[2-4]。由于量子限域效应使半导体材料的能隙变宽, 从而使其在可见光区产生光致发光或电致发光, 这是半导体低维材料的特性之一, 由于其在发光器件上的应用前景而倍受关注。近年来间接能隙的半导体材料的发光机制及现

象得到了深入的研究, 但工作大部分集中在对硅的研究上, 有关锗的报导不多。本文报导镶嵌在 SiO₂ 薄膜中的锗量子点 (Ge-SiO₂) 的光致发光 (PL) 的研究。结果表明, 在室温下在长波长的波 (630nm) 的激发下锗晶粒发出了蓝色的荧光, 并对此结果按照量子限域效应作了相应的讨论。

2 实验方法

锗纳米晶粒镶嵌在非晶 SiO₂ 中的薄膜采用离子束溅射技术制备, 详情见文献^[5]。靶采用 Ge、SiO₂ 的复合靶, 作 PL 测试的样品采用石英玻璃作基片, 膜厚约 500nm。为得到不同尺度的锗晶粒, 薄膜样品在 700K ~ 1000K 的条件下作真空热处理。由透射电镜和 X 射线衍射分析得知锗晶粒均匀地弥散在 SiO₂ 之中, 其尺度随热处理的温度提高而变大, 在本热处理条件下, 其尺度均小于 10nm 且尺寸分布不大。本文报导的光致发光谱的测量是在室温下采用 HITACHI F-3010 荧光分光光度计进行的, 选用的样品的锗晶粒平均尺度为 3.2nm (Sherrer 公式估算), 激发光的波长为 630nm。

3 结果与讨论

图 1 为本实验所得到的 PL 谱。由图可看出, 在 400nm ~ 500nm 范围内有二个明显的荧光峰, 峰位分别位于 420nm (P_A) 和 470nm (P_B)。尽管 SiO₂ 是一个宽能隙材料 (~ 8eV), 但近来已有报导在含有硅原子团或其它缺陷的 α-SiO₂ 中看到了可见的光致发光现象^[6-7]。为此, 我们测量了未经热处理的 Ge-SiO₂ 薄膜样品 PL 谱 (图 1 的底部), 结果表明未经热处理的 Ge-

* 国家自然科学基金项目, 并得到中国科大结构中心的部分资助。

初稿收到日期: 1996-10-18

终稿收到日期: 1997-02-28

SiO₂ 的 PL 谱中没有任何荧光峰。与此同时我们也测量了经同样热处理条件处理后的由纯 SiO₂ 靶制备的 SiO₂ 薄膜样品的 PL 谱,其结果与未经热处理的 Ge-SiO₂ 薄膜相仿,同样没有任何荧光峰出现。因此,可以肯定图 1 中的两个荧光峰是来源于镶嵌在 α -SiO₂ 的纳米锗晶粒的。

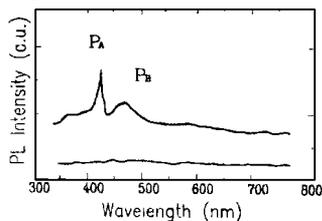


图 1 630nm 光束激发下的 Ge-SiO₂ 和 α -SiO₂ 的室温 PL 谱

Fig 1 PL spectra of Ge-SiO₂ and α -SiO₂ excited with 630nm at room temperature

众所周知,块体锗晶体是间接能隙的窄带半导体材料。禁带宽度为 0.66eV,对应的波长在近红外区,带间跃迁的量子效率极低。块体锗晶体中的自由激子,由于其束缚能很低($\sim 1.5meV$),在室温下由于热振动而不能存在。因此,通常块体锗晶体在室温条件下是不会存在可见光区的 PL 现象。在纳米锗晶粒中,由于介势垒的三维限域,电子与空穴之间的库仑作用加强,使激子束缚能增大,激子在室温下也能存在。根据量子限域理论,当锗晶粒的尺度与激子的玻尔半径相当时,由于晶粒中的激子受到强的三维限域,将导致能隙的增大和能级的分裂,且这种效应将随晶粒尺寸的变小而增强。图 2 给出了激子的电子结构示意图^[8]。图中的为自旋-轨道作用能,约为零点几个电子伏特。在我们的光吸收实验中^[5],明显地观察到纳米锗晶粒的能隙蓝移现象。这说明样品中的锗晶粒尺度满足量子限域效应产生的条件。

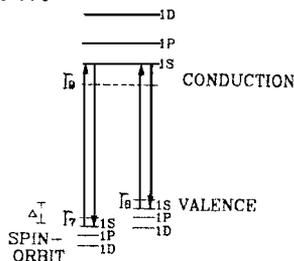


图 2 纳米半导体锗晶粒的能级示意图

Fig 2 Energy Level diagram of a semiconductor Ge nanocrystallite

由于量子限域效应将使半导体量子点中的光学能隙增大,因而只要锗晶粒的尺度小到一定尺寸后,就会有可见光范围内的荧光发射。荧光发射是光吸收的逆过程,量子点的荧光发射是一个相当复杂的过程。主要有两种途径,一种是从激发态直接退激发到基态;另一种是先弛豫到较为稳定的表面态,然后再退激发到基态。这主要取决于样品的晶体结构和表面状态。在本实验中锗晶粒的最低激发态 $1S_c-1S_b$ ($1S_c$ 是导带的最低能级, $1S_b$ 是价带的最高能级),由光吸收实验的结

果^[5],估计应大于 2.5eV (495nm)。本实验的光速能量 ($h\nu = 1.96eV$) 远低于样品的光学带隙,因而不可能将锗晶粒中载流子直接激发到激发态。但是入射光束的能量满足 $E < 2h\nu < 2E_g$,双光子吸收是允许的^[9]。双光子吸收跃迁满足了材料的光学带隙。按照上面的分析我们推断 P_A 峰可能来自 $1S_c-1S$ 跃迁 ($1S$ 的能量比 $1S_b$ 的能量低),而 P_B 峰则来自 $1S_c-1S_b$ 跃迁。应该指出,由于我们的样品中锗晶粒尺寸仍有一定的分布,再加上电子与声子的耦合以及界面的影响,图 1 中的两个荧光峰均有一定程度的宽化。半导体量子点的光致发光是一个相当复杂的问题,为搞清其发光机理,进一步的工作正在进行。

4 结 语

在室温下测量了在 630nm 入射光束激发下的锗晶粒平均尺度为 3.2nm 的 Ge-SiO₂ 薄膜的 PL 谱。在蓝光区观察到了两个具有不同程度宽化的荧光峰。通过测量未经热处理的 Ge-SiO₂ 和 α -SiO₂ 薄膜的 PL 谱,确定了两个荧光峰均来自被镶嵌在 α -SiO₂ 中的纳米锗晶粒。由于双光子吸收的跃迁导致了在长波光长速激发下的蓝光发射。

参 考 文 献

- 1 Efros Ail, Efros A L. Sov Phys Semicond, 1982, 16(7): 772~774
- 2 Hanamura E. Phys Rev B, 1988, 37: 1273~1279
- 3 Umezu I, Ogawa T, Arai T. Jpn J Appl Phys, 1989, 28: 477~483
- 4 Maeda Y, Tsukamoto N, Yazawa Y, et al. Appl Phys Lett, 1991, 59: 3168~3170
- 5 岳兰平,姚伟国等.科学通报,1995,40: 378~381
- 6 Tsutomu S, Setsuo N, Kazuo S. Appl Phys Lett, 1994, 65: 1814~1816
- 7 廖良生,鲍希茂等.科学通报,1996,41: 94~95
- 8 Brus L. IEEE J Quantum Electronics, 1986, QE-22: 1909~1914
- 9 Van Stryland E W, et al. optics Lett, 1985, 10: 490~492
- 10 Baldereschi A, Lipari N C. Phys Rev B, 1971, 3: 439~450
- 11 Bawendi M G, Wilson W L, et al. Phys Rev Lett, 1990, 65: 1623~1626
- 12 Brunner K et al. Phys Rev Lett, 1992, 69(22): 3216~3219

姚伟国 1942年12月生,1967年毕业于清华大学工程物理系。1995年前在中国科学院固体物理研究所工作。目前在苏州大学物理科学与技术学院。长期从事薄膜工艺和物性的研究工作。曾参加和负责过国家科委重点项目、863 攻关项目以及国家自然科学基金项目多项。目前致力于半导体量子点的研究工作。在国内外主要刊物上发表过论文 50 余篇。