

文章编号: 1000-7032(2009)04-0541-04

激光辐照和高温氧化硅锆合金的低维结构和发光特性

吴克跃, 宋 军, 吴兴举

(皖西学院 数理系, 安徽 六安 237012)

摘要: 采用强激光辐照硅锆合金, 然后高温氧化的方法, 在样品表面生成微米级小孔, 用高精度扫描电镜观察孔内结构, 发现片状纳米结构的存在。用荧光光谱仪测量其光致荧光谱, 对于激光辐照(无高温氧化)的样品, 在峰值 705 nm 处出现较强的光致发光(PL)。高温氧化后, 样品在 606 nm 处出现一尖锐的 PL 光谱。利用量子受限和纳晶与氧化物的界面态综合模型解释 PL 光谱的产生。

关键词: 高温氧化; 激光辐照; 硅锆合金; 低维结构; PL 光谱

中图分类号: O472.3; O482.31

PACS: 78.55.Mb

PACC: 3250F; 7855

文献标识码: A

1 引 言

由于硅锆合金相对于硅来说有很多优点: 高迁移率、响应速度快、高辐射复合效率、较短的激子寿命以及其能带带隙可以通过硅或锆的含量来调节, 使硅锆合金性质和应用的研究成为目前研究的热点^[1]。硅锆合金能隙间隔位于单晶硅和单晶锆的带隙之间, 其光致发光谱只能位于远红外, 限制了它在光电子器件中的进一步应用。近年来有报道^[2-6], 用电化学刻蚀和高温氧化等方法加工硅锆合金样品, 可以获得可见光的 PL, 开拓了硅锆合金在光电子器件中的应用。但是单纯用高温氧化方法制备出的样品的 PL 光谱强度较弱, 而电化学刻蚀方法又有环保的问题。

本文采用强激光辐照和高温氧化的方法, 在硅锆合金样品上生成片状纳米结构。并且其相应较强的 PL 光谱峰位位于可见光区。这为硅锆合金在光电子器件中的应用提供了一种新思路。

2 实 验

我们在实验中采用的样品衬底是未掺杂的 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜。氧化前的样品的预处理包括: 先用乙醇将样品表面清洗干净, 然后用氢氟酸 ($V(\text{NH}_4\text{F})(49\%): V(\text{HF}) = 10: 1$) 清除样品表面在大气中生成的天然氧化物, 去离子水浸泡 30 s。

吹干后, 用波长为 1 064 nm, 功率为 50 W 的 YAG 脉冲激光辐照。辐照斑直径为 0.05 mm。然后送进氧化炉氧化, 温度为 800 °C, 时间为 40 min。采用高分辨率扫描透射电子显微镜(HRSTEM, JEM-2000FXII) 观察和分析样品氧化层中纳米晶体的结构。用英国 RENISHAW 公司的 Raman 光谱仪(激发波长为 514 nm) 测量氧化层中纳米晶体结构的 PL 光谱。

3 结果与分析

如图 1 所示, 大功率 YAG 激光辐照在硅锆合金表面形成孔洞[图 1(a)], 控制加工条件能在孔洞内形成片状的纳米结构[图 1(b)], 厚度约几个纳米到十几个纳米。我们用激光与半导体样品相互作用产生等离子体波, 在孔洞中形成谐振驻波的模型^[7] 来解释孔洞里的片状低维结构的形成机理。其形成机理为: 高强度的连续激光照射在硅锆合金材料上, 激发出的电子-空穴对构成等离子体系统, 其局部的迁移形成内部的电场和磁场。在内部的电磁场作用下, 电子-空穴对等离子体产生振荡形成等离子体波, 其频率为:

$$\omega = e(n/m\varepsilon)^{1/2}$$

式中 e 为电子电荷, n 为载流子密度, m 为电子质量, ε 为介质的介电常数。该等离子体振荡频率正比于载流子密度 n 的平方根, 而载流子密度 n

收稿日期: 2008-08-25; 修订日期: 2008-10-24

基金项目: 安徽省教育厅自然科学基金(KJ2008B269); 皖西学院自然科学基金青年项目(WXZQ0706)资助项目

作者简介: 吴克跃(1979-), 男, 安徽六安人, 博士研究生, 主要从事低维半导体光学性质的研究。

E-mail: wukeyue@sina.com

又正比于激光脉冲的辐照能量。控制激光加工功率和时间等参量,使等离子体波的波长对于孔洞线径尺寸满足谐振条件,在孔洞中便有等离子体波的谐频驻波产生,该驻波在孔洞侧面上形成的驻波构筑起片状纳米结构(量子面)。

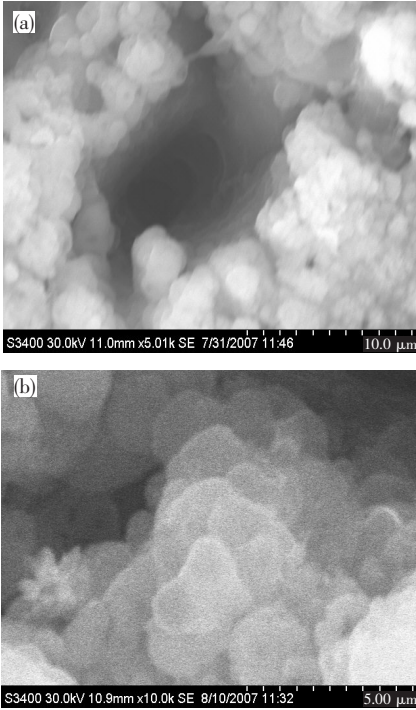


图 1 (a) 孔外侧的扫描电镜形貌图; (b) 孔内的扫描电镜形貌图

Fig. 1 (a) SEM morphology image of the hole drilled by laser irradiation on the SiGe alloy; (b) SEM morphology image of the piece structure forming on side of the hole.

我们用波长 514 nm 的激光会聚定位于该片状结构处,发现在 705 nm 处有很强的 PL 出现,其发射光谱如图 2 所示。

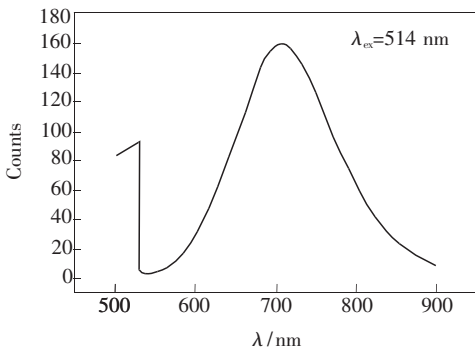


图 2 孔洞侧壁片状结构的 PL 光谱

Fig. 2 The PL spectrum peaked at 705 nm related to the piece structure

800 °C 高温氧化 40 min 后,用 514 nm 的激光再会聚定位于该片状结构处,发现除在 725 nm 处有一较强的宽 PL 光谱出现,在 606 nm 处还有一尖锐的 PL 光谱,如图 3 所示。

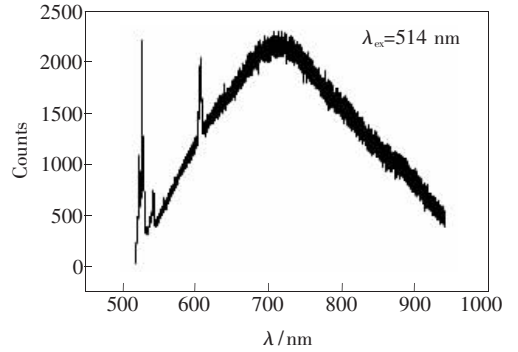


图 3 800 °C 高温退火 40 min 后样品的 PL 谱

Fig. 3 PL spectrum related to the structure in the hole after annealing at 800 °C for 40 min

由于采用激光辐照及高温氧化样品,没有电化学或光化学加工样品时出现的表面吸附杂质分子(如氢、氟等)的情况,故可以排除表面杂质吸附态对光致荧光发光的影响。另外,高温氧化能够形成较好的氧化界面态。

我们用量子受限和纳晶与氧化物的界面态综合模型^[7,8]可以很好地解释其荧光光谱增强效应,如图 4、5 所示。

在参考文献[7]中,单晶硅衬底上的激光辐照孔,激光辅助阳极氧化的制备的密集化多孔硅结构也有同本文报道的同样光谱。说明本文中的 750 nm 处发光可能只与纳米硅及其表面氧化态有关,而与 Ge 纳米微晶无关系。参考文献[7]中

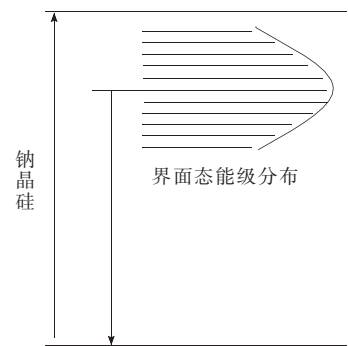


图 4 高温氧化前量子限域和纳晶与氧化物界面态能级综合模型图

Fig. 4 Scheme of energy levels of the quantum confinement model of three-level system associated with the crystal-oxide interface state before high temperature oxidation

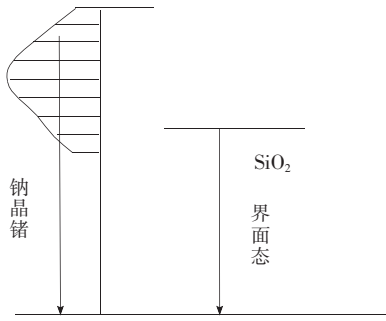


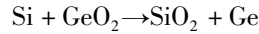
图5 高温氧化后量子限域和纳晶与氧化物界面态能级的综合模型图

Fig.5 Scheme of energy levels of the model of three-level system associated with the crystal-oxide interface state after high temperature oxidation

比较了带有 SiGe 多孔薄膜片段和当硅衬底上的多孔 SiGe 薄膜全部脱落后只留下密集化多孔硅的光谱, SiGe 多孔薄膜发光的发射波长明显比多孔硅要长很多,而密集化多孔硅的光谱则与本文给出的光谱相同。由此可见 705 nm 处发光可能的来源为激光穿透被氧化接近透明的 SiGe 氧化层在硅衬底烧灼孔中形成的纳米硅微结构的发光。高温氧化前, 705 nm 处的 PL 光谱的产生是由于硅纳晶体的量子限域效应,如图 4 所示。较强发光解释如下: 首先,由于量子限域效应使锗纳晶体的能带展宽,价带上的电子被激发到导带,随后被界面态所俘获,最后跃迁到价带与价带上的空穴复合发光。发光峰较宽是由于界面态有一定的分布。

高温氧化后, 725 nm 处的 PL 光谱比高温氧

化前(705 nm)略有红移。根据文献[5]报道,高温氧化后,在硅锗合金里形成 $\text{SiO}_2\text{-Ge-SiGe}$ 结构。以及由于硅和锗在与氧结合的时候自由能不同,在氧化时会形成锗纳晶。



由于锗的能带带隙比硅的能带带隙要小。所以在高温氧化后,样品的 PL 光谱发生红移。606 nm 处尖锐 PL 光谱的产生原因如下:价带上的电子被激发到导带,随后被界面态所俘获,最后跃迁到价带与价带上的空穴复合发光。高温氧化所产生的 SiO_2 界面态如图 5 所示,界面态分布比高温氧化前较为单一,所以 606 nm 处的 PL 光谱较为尖锐。

4 结 论

我们用强激光辐照及高温氧化方法,在硅锗合金样品上形成具有较好氧化界面态的片状纳米结构,其中高温氧化作用是形成较好的氧化界面态;强激光辐照作用是形成纳米结构。高温氧化前,此片状结构在 705 nm 处有很强的 PL 光谱;高温氧化后,此片状结构在 606 nm 处有一尖锐的 PL 发光峰。我们用量子限域和纳晶与氧化物的界面态综合模型解释光致荧光增强效应和尖锐发光。

强激光辐照及高温氧化方法,改善了硅锗合金光致发光的强度,又具有环保的特点。这为硅锗合金在光电子器件应用中提供了新的思路。

参 考 文 献:

- [1] Cano T Del, Sanz L F, Martin P, *et al.* Porous SiGe nanostructures formed by electrochemical etching of thin poly-SiGe films [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151**(5):C326-C332.
- [2] Schoisswohl M, Rosenbauer M, Cantin J L, *et al.* Photoluminescence and Raman study of porous SiGe [J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**(12):9301-9304.
- [3] Guerrero-Lemus R, Ben-Hander F A, Kenanoglu A, *et al.* Lifetime measurements of porous $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ stain etched [J]. *Thin Solid Films*, 2004, **451-452**:316-319.
- [4] Huang Weiqi, Liu Shirong. Optical constants of Ge nanolayers in oxidation of SiGe alloys determined by ellipsometry [J]. *Acta. Phys. Sinica* (物理学报), 2005, **54**(2):972-876 (in Chinese).
- [5] Huang Weiqi, Cai Shaohong. Kinetics and mechanism of nanostructures in oxidation of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys [J]. *Chin. Phys.*, 2002, **19**(11):1657-1659.
- [6] Wu Keyue, Huang Weiqi, Li Xu. Preparation of porous SiGe and emission enhancement in near-infrared area [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(4):585-588 (in Chinese).
- [7] Huang Weiqi, Li Xu, Wu Keyue, *et al.* Enhancement of photoluminescence emission in low-dimensional structures formed by irradiation of laser [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**(5):053517-1-5.

- [8] Huang Weiqi, Liu Shirong, Li Xu, *et al.* Low-dimensional structures formed by irradiation of laser [J]. *Chin. Phys.*, 2007, **16**(3):725-729.

The Low-dimensional Structure and Luminescence of Nano SiGe Alloy Formed by Laser Irradiation and High Temperature Oxidation

WU Ke-yue, SONG Jun, WU Xing-ju

(*Department of Mathematics & Physics, West Anhui University, Liu'an 237012, China*)

Abstract: A kind of low-dimensional structure on SiGe alloy film can be formed by laser irradiation (75 W power and 1 064 nm wavelength) and high temperature oxidation, and the low-dimensional structure can emit intense photoluminescence (PL). A emission model of three-level system in the interface between SiO₂ and Ge crystal cluster is proposed for interpreting the PL peaks at 705 nm and 606 nm. The results in this article indicated that the band gap of Ge nanocrystals opens by quantum confinement. The emission energy increases with decreasing sizes, distributing the band PL spectra. A sharp PL emission takes place at 606 nm, which is independent of size. In this process, the photo-excitation occurs in germanium nanocrystal while the photo-emission occurs in oxide interface. It is demonstrated that population inversion between the top state of the valence band and the trap state in the nanocrystal-oxide interlayer is possible.

Key words: high temperature oxidation; laser irradiation; SiGe; low-dimensional structure; PL spectrum

CLC number: O472.3; O482.31 **PACS:** 78.55.Mb **PACC:** 3250F; 7855 **Document code:** A