

文章编号:1003-7837(2005)01-0022-04

纳米锗颗粒膜的结构与拉曼散射

孟大润^{1,4}, 肖维超², 叶祥³, 华文字¹

(1. 南京大学材料科学与工程系, 江苏 南京 210093; 2. 从化钨铋冶炼厂, 广东 从化 510980;
3. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651; 4. 常熟市锅炉压力容器检验所, 江苏 常熟 215500)

摘要:用直流磁控溅射方法制备的纳米 Ge 颗粒膜, 通过 XRD 表征和 LRS 谱分析, 发现沉积态颗粒膜主要为无定形态的 Ge 团簇, 同时在溅射沉积过程中有少量 Ge 被氧化成非晶态的 GeO。颗粒膜经过真空退火处理, 形成纳米级的 Ge 晶和 GeO 晶体。退火态的膜层结构比沉积态的疏松。对于薄膜纳米颗粒的结构, 提出 Core-Shell 结构模型, 解释了 Raman 散射谱中新出现的 150 cm^{-1} 和 215 cm^{-1} 的 Raman 散射峰。

关键词:直流磁控溅射; Ge; 纳米颗粒膜; 拉曼散射

中图分类号: TG115.22 文献标识码: A

纳米材料是指显微结构中物相具有纳米尺度的材料。它具有小尺寸效应、表面和界面效应、量子尺寸效应和宏观量子效应等特点。由于硅基发光材料在光电集成方面的重要性, 近年来硅基半导体纳米材料引起人们的重视。硅基纳米锗晶具有良好的光学发光性能, 其应用前景广阔。制备锗的纳米结构薄膜的方法多种多样, 可大致分为: 物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积^[1] (CVD)、分子束外延法^[2,3] (MBE) 和溶胶-凝胶法^[4] (sol-gel)。常用的 PVD 方法有真空蒸镀^[5]、离子束溅射^[6] 和溅射涂层 (直流磁控溅射^[7] 和射频磁控溅射^[8])。报道的薄膜发光光谱为 $2.1\sim 3.1\text{ eV}$ 较宽的谱带。在一般情况下, 块状锗 (Bulk Ge) 的禁带宽度为 0.67 eV , 在发光光谱中属于红外波段。而由于量子限制效应, 纳米锗粒的禁带宽度有明显增加, 所以在一定条件下可以发射可见光。在纳米锗的结构中纳米锗和氧化锗的结合, 使其具有特殊的结构和明显的发光性质。

1 试验方法

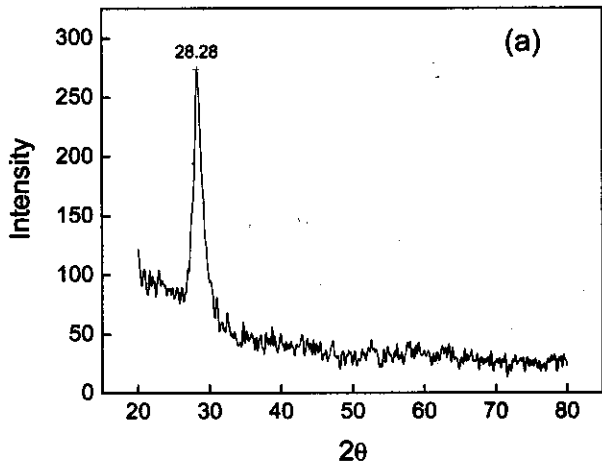
使用 JCK-500A 直流磁控溅射仪制备纳米 Ge

颗粒膜。靶材选择厚度 1 mm 、直径 65 mm 的圆形 N 型单晶锗片, 其单面抛光, 电阻率为 $20\sim 30\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。基片为 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 的 N 型 Si (111) 硅片, 固定在与靶相对的挂板上, 与靶面平行 (交角误差小于 5°), 距离靶表面 50 mm 。室温溅射, 靶背部由循环水冷却。溅射室本底气压为 $2.67\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。样品为在 N 型 (111) 硅基片上沉积的 Ge/GeO 颗粒膜, 其溅射条件: Ar 气压 1.0 Pa , 工作电压 320 V , 溅射时间 60 min 。退火态的颗粒膜是在真空条件下进行热退火处理 30 min 制得的。

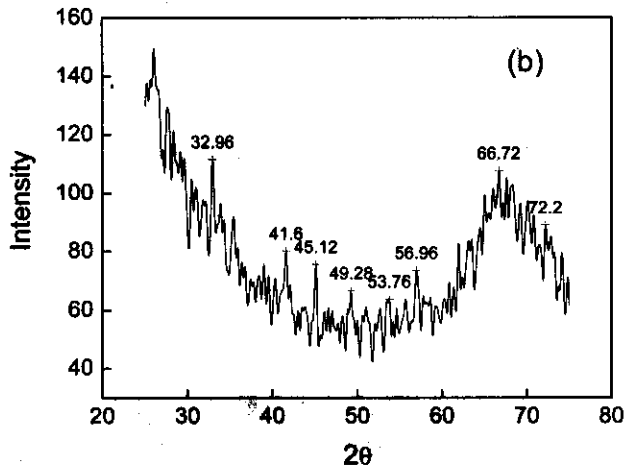
2 试验结果

2.1 纳米 Ge 颗粒膜的 XRD 表征

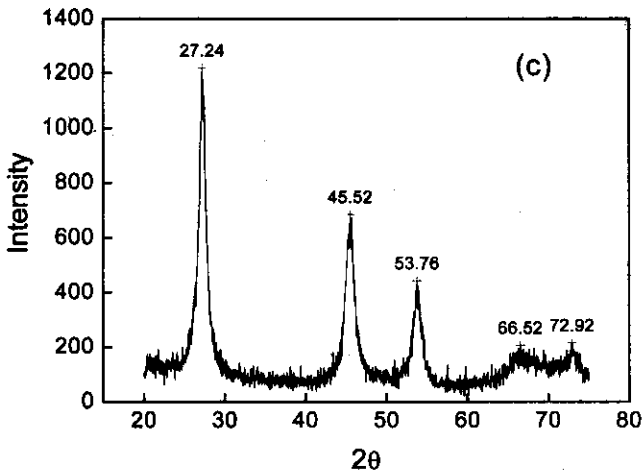
用 Bruker D8 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对颗粒膜的物相进行分析。X 射线为 Cu 靶 $K\alpha$, 波长 0.15406 nm , 管电压 40 kV , 管电流 150 mA , 扫描范围 $20^\circ\sim 80^\circ$ 。沉积态和退火态样品的 XRD 如图 1 所示。由布拉格公式可知, 晶体产生衍射的必要条件是: $2d_{\text{hkl}}\sin\theta = n\lambda$ 。由衍射峰的角度 2θ 值可计算出晶格常数 d_{hkl} , 由此判断分析颗粒膜的组成和结构。



(a) 沉积态(沉积在 Si 基片上)



(b) 400°C 真空热退火处理 30 min



(c) 600°C 真空热退火处理 30 min

图 1 纳米 Ge 颗粒膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD Spectrum of Ge thin films

万方数据

在图 1a 中,只在 $2\theta = 28.28^\circ$ 处有较强的峰值,将其代入布拉格公式中,可得出 $d_{hkl} = 0.315$ nm,对应基片 Si(111) 面特征峰值,没有发现 Ge 或 GeO 特征峰值,从下文试验分析证实了基体已沉积上 Ge,这说明沉积态样品中的 Ge 为非晶态。

在图 1b 中衍射图谱含有一个很大的波包,相对的峰值不是很明显,基本上可以看出 2θ 峰值有 $32.96^\circ, 41.60^\circ, 45.12^\circ, 53.76^\circ, 56.96^\circ, 66.72^\circ$ 和 72.20° ,对应 d_{hkl} 分别为 0.272, 0.217, 0.201, 0.170, 0.162, 0.140 和 0.131 nm. 对照 Ge 和 GeO 的标准衍射图谱,可以标定出 Ge(201), Ge(130), Ge(221), Ge(330) 和 Ge(421), 0.170 nm, 0.162 nm 为 GeO 特征峰值,说明经 400°C 真空退火处理的 Ge 颗粒膜中含有 Ge 和 GeO 成分,并且开始晶化,形成微小的 Ge 晶和 GeO 晶体。

在图 1c 中衍射图谱峰值比较明显,除 Si(111) 特征峰 (27.24°) 外,在 2θ 为 $45.52^\circ, 53.76^\circ, 66.52^\circ$ 和 72.92° 处均有较强峰值,可以标定为 Ge(221), GeO, Ge(330) 和 Ge(421). 同时还存在一系列相对较弱的峰位,经计算得知分别为 Ge(201), Ge(211), Ge(301) 和 Ge(403), 以及 GeO 的一些特征峰值,说明经 600°C 真空退火处理的样品中,Ge 和 GeO 的结晶形态较好,颗粒膜主要为 Ge 晶和 GeO 晶体相间的结构。

2.2 激光拉曼散射(LRS)

图 2 为 Ge 颗粒膜样品在 $100 \sim 1200$ cm^{-1} 范围内的激光拉曼散射谱. 图 2a 沉积态膜显示在约 600 cm^{-1} 处有较明显的峰值,衬底 Si 的拉曼峰 (520 cm^{-1}) 被掩盖. 图 2b 显示经 600°C 真空退火处理后,拉曼峰变得尖锐,并蓝移到 650 cm^{-1} , 同时出现了 $150, 215, 300, 415$ 和 800 cm^{-1} 等新的峰值. 其中 650 cm^{-1} 是 Ge—O 键的振动特征峰, 800 cm^{-1} 是桥氧键 (Ge—O—Ge) 的伸缩振动峰^[9, 10], $280 \sim 300$ cm^{-1} 是 Ge—Ge 键的特征拉曼峰, 410 cm^{-1} 是 Ge—Si 键的振动特征峰^[11]. 由膜应力引起的应变,使合金峰移向高波数 (415 cm^{-1} , 如图 2b 所示). 150 cm^{-1} 和 215 cm^{-1} 是样品经过退火处理后出现的强度较高的峰值,在以往的文献中也鲜见报道,作者推测它们对应于微观的 Ge/GeO 的纳米结构,例如可能的 Core—Shell 结构. 同时 Si 拉曼峰 (520 cm^{-1}) 也显示出来,说明退火态的膜层结构要比同样厚度的沉积态膜层结构疏松。

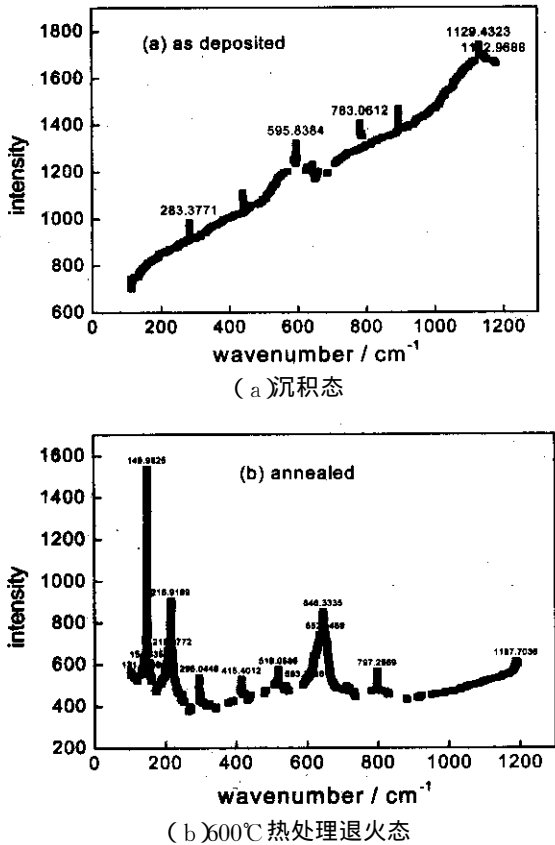


图2 纳米 Ge 颗粒膜激光拉曼散射谱
Fig.2 LRS Spectrum of Ge thin films

3 分析与讨论

沉积态纳米 Ge 颗粒膜样品的 XRD 图谱中只有 (111) 衍射峰,而看不到 Ge 或 GeO 的衍射峰,说明沉积态中的 Ge 和 GeO 都为细小的非晶态颗粒。经 400℃退火处理的样品 XRD 图谱出现衍射峰叠加形成的波包,所有衍射峰的强度都较弱,反映了颗粒中膜的粒子晶化数量较少。图谱中同时出现 Ge 和 GeO 的衍射峰,说明部分 Ge 在退火过程中被氧化,颗粒膜中同时含有两种晶体。经 600℃退火后,颗粒膜晶化形成多晶结构,不同晶面的衍射峰明显增强。由此可知,采用磁控溅射沉积颗粒膜,然后再经真空退火处理,可以制备出含 Ge 晶和 GeO 晶体的纳米颗粒膜。

典型的 SiGe 膜的 Raman 谱包含三个特征峰^[12]:类硅峰、类锗峰和锗硅峰,它们分别代表 Si-Si、Ge-Ge 和 Ge-Si 的光学声子振动模式,近似位于 500、300 和 400 cm^{-1} 。朱培瑜等^[13]用 Raman 光谱测量了用 UHV/CVD 方法制备的 SiGe 合金膜中的 Ge 组分和应变,并与 X 射线双晶衍射的结果作比较,证明这种方法是准确可靠的。本文采用直流磁

控溅射方法制备沉积在 Si 基片上的纳米 Ge 颗粒膜,其 Raman 谱中也出现了上述峰值,并且在退火态样品中还出现了 150、215、650 和 800 cm^{-1} 等新的峰值。经分析可得出 650 cm^{-1} 是 Ge-O 键的振动特征峰,800 cm^{-1} 是 Ge-O-Ge 键的伸缩振动峰^[9,10]。而 150 cm^{-1} 和 215 cm^{-1} 则推测为对应于微观的 Ge/GeO 的纳米结构。我们认为这是一种 Ge/GeO 的 Core-Shell 结构,即颗粒膜样品经过热退火处理,Ge 晶化形成核心,表面被一层 GeO 包裹形成壳层。由于微小的纳米核心和壳层,以及壳层与另一个壳层的相互作用,产生 150 cm^{-1} 和 215 cm^{-1} 的 Raman 散射峰。在前期的试验中^[13],我们用 CVD 方法制备的 Ge/GeO 纳米颗粒膜,通过 AFM 纳米压痕试验,证明这是一种 Core-Shell 结构。Frank Caruso 介绍具有 Core-Shell 结构的颗粒往往比单一成分的结构物理和化学性质更为理想^[14,15]。Core-Shell 结构稳定^[9-15],纳米 Ge 芯和 GeO 层的相互作用,在光学发光方面可能会表现出更为优异的性能。壳层可以改变核表面的电荷、功能和反应,并使核更稳定和易于分散。至于纳米锗和氧化锗的 Core-Shell 结构的特殊性质,特别是在光学发光方面的性质以及发光机制,由于时间和条件限制,本文未作深入研究,有待于今后进一步探索。

研究锗纳米颗粒膜有着重要的理论意义和实际应用价值。通过表征锗纳米晶体的物理性质,分析研究其微观结构,可进一步研究含锗纳米晶氧化物薄膜的一些特性。特别是纳米锗和氧化锗颗粒的 Core-Shell 结构,具有不同于块状锗的微观结构和性质,有待于深入研究。同时研究纳米锗颗粒膜也具有重要的实际应用价值,如在电子学和光子学上的潜在应用^[16,17]。在硅基光电子装置上的应用,嵌在无定形 SiO_2 基体中的锗纳米晶可以用于 IC 产品制造工艺等。

4 结 论

用直流磁控溅射方法,可制得含 Ge、GeO 晶体颗粒的纳米 Ge 颗粒膜。沉积态颗粒膜主要为无定形态的 Ge 团簇,同时在溅射沉积过程中有少量 Ge 氧化成非晶态的 GeO。颗粒膜经过 400℃真空退火处理,Ge 团簇和已有的 GeO 晶化,形成纳米量级的 Ge 晶和 GeO 晶体。激光拉曼散射(LRS)结果显示,退火态的颗粒膜结构比沉积态疏松。对于纳米颗粒薄膜的结构,提出了 Core-Shell 结构模型予以解释。

参考文献:

- [1] Boucaud P, Le Thanh V, Sauvage S, *et al.* Intraband absorption in Ge/Si self-assembled quantum dots[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(3): 401 - 403.
- [2] Kim E S, Usami N, Shiraki Y. Control of Ge Dots in Dimension and Position by Selective Epitaxial Growth and Optical Properties[J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(13): 1617 - 1619.
- [3] Unal B, Parkinson M, Bayliss S C. Photoluminescence Lifetime and Structure of Molecular Beam Epitaxy Porous Si_{1-x}Ge_x Grown on Si[J]. Porous Materials, 2000, 7: 143 - 146.
- [4] Yang H Q, Wang X J, Shi H Z, *et al.* Sol-gel Preparation of Ge Nanocrystals Embedded in SiO₂ Glasses[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 236(1 - 3): 371 - 375.
- [5] Islamgaliev R K, Chmelik F, Gibadullin I F, *et al.* The nanocrystalline structure formation in germanium subjected to severe plastic deformation[J]. Nanostructured Materials, 1994, 4(4): 387 - 395.
- [6] Soumyendu G H, Mark W, Lloyd L C. Growth and characterization of Ge nanocrystals[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1999, 147(1 - 4): 367 - 372.
- [7] Simon A, Csik A, Pászti F, *et al.* Study of interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Rutherford backscattering spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2000, B161 - 163: 471 - 475.
- [8] Choi W K, Ho Y W, Ng S P, *et al.* Microstructural and photoluminescence studies of germanium nanocrystals in amorphous silicon oxide films[J]. J Appl Phys, 2001, 89(4): 2168 - 2172.
- [9] Choi S H, Han S C, Hwang S. Defect-related photoluminescence and Raman studies on the growth of Ge nanocrystals during annealing of Ge⁺-implanted SiO₂ films[J]. Thin Solid Films, 2002, 413: 177 - 180.
- [10] Minoru F, Shinji H, Keiichi Y. Raman Scattering from Quantum Dots of Ge Embedded SiO₂ Thin Films[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(25): 2692 - 2694.
- [11] 黄大鸣, 刘晗, 蒋最敏, 等. Si_{1-x}Ge_x/Si 超晶格的界面延展和拉曼散射[J]. 光散射学报, 1996, 8(2): 63 - 81.
- [12] Cerdeira F, Buchenauer C J, Cardona M. Stress-Induced Shifts of First-Order Raman Frequencies of Diamond- and Zinc-Blende-Type Semiconductors[J]. Phys Review, 1972, B5: 580 - 593.
- [13] 朱培喻, 陈培毅, 黎晨. UHV/CVD 硅锗膜的 Raman 光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(4): 464 - 467.
- [14] Frank C. Nanoengineering of Particle Surfaces[J]. Adv Mater, 2001, 13(1): 11 - 22.
- [15] Frank C, Corinna S, Dirk G K. Core-Shell Particles and Hollow Shells Containing Metallo-Supramolecular Components[J]. Chem Mater, 1999, 11: 3394 - 3399.
- [16] Ohring M. The Materials Science of Thin Films[M]. Boston: Academic Press, 1992.
- [17] Rong Y, Zhu B F, Wang Q M. In-plane optical anisotropy in asymmetric Si_{1-x}Ge_x/Si/Si_{1-y}Ge_y superlattices[J]. J Phys Condens Matter 2001, 13: 559 - 567.

Structure and raman scattering of nanocrystalline germanium thin films

MENG Da-run^{1, 4}, XIAO Wei-chao², YE Xiang³, HUA Wen-yu¹

(1. Department of Material Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Conghua Smeltery of Tanlulum and Niobium, Conghua 510980, China; 3. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China; 4. Changshu Boiler and Pressure Vessel Inspection Institute, Changshu 215500, China)

Abstract: Nanocrystalline Ge thin films were prepared by the method of DC Magnetron Sputtering. Via analysis by means of XRD and LRS, it was found that the as-deposited thin films mainly consisted of amorphous Ge clusters, and some of the particles were oxygenized into amorphous GeO. Nanocrystalline Ge and GeO were formed in the thin films during annealing treatment. Annealed film structure is looser than as-deposited one. We present the model of Core-Shell about the nanoparticles in the thin films, which explained the new Raman Scattering peaks of 150 cm⁻¹ and 215 cm⁻¹.

Key words: DC magnetron sputtering; Ge; nanocrystalline thin films; laser raman scattering