纳米 InP 镶嵌复合薄膜的制备和光学性质

郑茂俊 张立德 李广海 姜治

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031. Email: nanolab@mail.issp.ac.cn)

摘要 用射频磁控共溅方法制备了 InP-SiO₂ 纳米颗粒镶嵌复合薄膜, 分析了它的结构和形成规律. X 射线衍射和 Raman 谱结果表明, InP 纳米颗粒呈多晶结构, 颗粒平均尺寸为 3~10 nm. 观察到了 InP 纳米颗粒 Raman 峰的红移和宽化现象, 可用声子限域模型给予解释. 光学透射谱表明, 该复合膜的光学吸收边在整个可见光范围可调制, 用量子限域效应解释了光学吸收带边的显著蓝移现象. 对于该体系, 由有效质量近似模型得到的理论值明显大于实验结果. 分析表明, InP 纳米颗粒的激子有效质量并非为常数, 而与颗粒半径成反比关系, 这可能是导致理论值与实验值差别的主要原因. 讨论了该复合膜中 InP 纳米颗粒由直接带隙向间接带隙转变的可能性.

关键词 纳米镶嵌复合薄膜 磁控溅射 声子限域效应 量子限域效应

半导体-SiO₂ 纳米颗粒镶嵌复合薄膜与相应的大块材料相比已显示出许多独特的光学性质, 如三阶光学非线性响应增强、响应速度快^[1, 2]、可见光区的光致发光特性等. 因而这种纳米复合材料在信息储存、高速光开关及波导管等领域有着广泛的应用前景. 这方面的实验和理论研究已引起人们的广泛关注. 但是由于受样品制备的限制, 这方面的研究主要集中在 II~VI 族和 IV 族半导体, 如 Ge^[3], ZnSe^[4], CdS^[5], ZnS^[6] 等. 最近几年, 利用溅射技术已制备出一些 III~V 族半导体-SiO₂ 颗粒膜^[7~9], 但至今未见有关 InP-SiO₂ 复合膜报道. 本文报道用射频磁控共溅方法制备 InP-SiO₂ 纳米颗粒镶嵌复合薄膜, 研究了该复合膜的光学性质.

1 实验

样品制备采用二步法. 首先用射频磁控共溅方法沉积非晶 InP-SiO₂ 复合膜, 然后退火处理获得 InP 纳米晶镶嵌复合薄膜. 溅射靶由直径 60 mm、厚 4 mm 石英玻璃和 InP 单晶片及高纯红磷组成. 通过改变靶面 InP 与 SiO₂ 的面积比控制薄膜中 InP 的含量. 基片为 $\varnothing 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ 的双面抛光石英玻璃, 基片放入沉积室之前, 在酸性溶液中浸泡和丙酮液中超声清洗, 然后用去离子水冲洗、烘干. 溅射系统的本底真空为 $1.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 溅射过程中 Ar 气压为 2 Pa, 溅射功率为 170~250 W. 通过改变制备条件, 可得到不同平均尺寸的 InP 纳米颗粒镶嵌复合膜.

X 射线衍射(XRD)在 Philips PW-1700 X 射线衍射仪上进行, X 射线源为 $\lambda = 0.154\text{ nm}$ 的 CuK α 射线. 室温 Raman 光谱在 SPEX-1403 激光 Raman 光谱仪上进行, 光源为 Ar⁺ 激光器的 514.5 nm 线. X 射线光电子能谱(XPS)在 VGESCALAB Mark II 光电子能谱仪上进行. 室温光学透射谱在 Cary-5E 光谱仪上进行.

2 结果和讨论

InP 的热不稳定性是制约制备 InP 低维材料的关键因素. 在溅射中, 我们发现受 Ar⁺ 轰击的 InP 靶面呈灰色, 表明靶面偏离化学配比. 当在靶中添加适当的高纯红磷共溅射时, 由于沉积室存在过剩的磷分子, 使 InP 组分保持稳定. XPS 谱分析结果表明, 复合膜中 In 和 P 元素基本符合化学配比, InP 纳米颗粒在复合膜中的百分比可达 10%~30%. 因此通过共溅技术和二步法容易获得高含量的半导体掺杂 SiO₂ 样品, 这有利于研究半导体浓度及颗粒之间的耦合

作用对这种类型的复合膜光学性质的影响.

热处理在磷气氛中进行. 图 1 为复合薄膜的 XRD 谱. 从图中可看出, 衍射谱 1 中只出现一个 SiO_2 非晶峰, 说明沉积态样品为非晶结构, 薄膜中 InP 主要以原子、分子或团簇的形式弥散在 SiO_2 介质中. 当样品在 673 K 处理 3 h 时, 衍射谱中除了 SiO_2 的非晶峰外, 还有 3 个弱的衍射峰, 其峰位对应于闪锌矿结构 InP 的(111), (220)和(311)面的衍射(曲线 2). 当样品在 723 K 处理 3 h 时, 衍射峰的半高宽变窄了一些, 表明薄膜中的 InP 颗粒尺寸变大. 根据 Scherrer 方法, 可估计出复合薄膜中 InP 颗粒的平均尺寸为 3 ~ 10 nm. 以上结果表明, 随着热处理温度的升高, 复合薄膜中的 InP 的聚积状态发生了变化, 从非晶的弥散到晶态的颗粒, 热处理温度是决定纳米复合薄膜结构的重要参数. 另外, 实验还发现, 薄膜中的 InP 的晶化温度和颗粒大小与溅射功率、气压及 InP 含量均有关. 利用透射电子显微镜可观察薄膜中 InP 纳米颗粒的形貌及大小分布. 一般来说, InP 纳米颗粒近似呈球形. 在其他条件不变的情况下, 随着退火温度的提高, InP 纳米颗粒尺寸增大, 且大小分布展宽. 当温度一定时, 在热处理时间较短的情况下, InP 纳米颗粒尺寸对时间的依赖性较明显, 随着退火时间的延长, 颗粒尺寸对时间的依赖性减弱. 在温度和其他条件一定的情况下, 随着复合靶中 InP 与 SiO_2 的表面积比率增大, InP 纳米颗粒平均尺寸显著变大, 并且颗粒尺寸分布变宽. 另外, InP 纳米颗粒尺寸和大小分布对溅射功率和溅射气压也有较明显的依赖性, 如溅射功率大、溅射气压低, InP 纳米颗粒尺寸较大、分布较宽. 上述现象可解释如下: 当温度高时, InP 粒子的动能大, 扩散加剧, 增强的热力学条件使 InP 较快地成核长大. 当热处理时间足够长时, 由于固溶的半导体成分的逐渐析出, 颗粒不再快速长大. InP 含量高, 形核中心多, 颗粒间距小, 因而容易长大. 因此可通过控制复合膜中的 InP 含量和热处理的温度和时间及其他参数, 得到不同尺寸和不同分布的 InP 纳米颗粒镶嵌复合膜. 在制备该实验样品过程中, 我们只改变了靶中 InP 与 SiO_2 的相对面积比和热处理温度, 其他制备参数保持不变.

Raman 谱已被广泛用于研究低维体系半导体纳米结构和行为. 图 2 给出了热处理温度 723 K 的样品和块体 InP 的室温 Raman 谱. 图示表明, 块体的纵光学声子模(LO)和横光学声子模(TO)的峰位分别为 344.5 和 304 cm^{-1} , 样品的峰位为 LO(338.3

图 1 InP- SiO_2 薄膜的 XRD 谱
1 示沉积态样品, 2 示 673 K 处理 3 h, 3 示 723 K 处理 3 h

图 2 块体 InP 和 InP- SiO_2 薄膜的 Raman 谱
1 示块体 InP, 2 示 InP- SiO_2 薄膜

cm^{-1}), $\text{TO}(301.6 \text{ cm}^{-1})$. 与块体相比, 复合薄膜的 Raman 散射峰发生了较大的红移和宽化, 这说明 InP 以纳米晶形式镶嵌在 SiO_2 介质中, 与 XRD 分析结果一致. InP 纳米颗粒的 Raman 谱的红移和宽化现象可解释如下: 根据 Nemanich^[10]和 Campbell^[11]等人提出的声子限域模型, 对于镶嵌在 SiO_2 薄膜中的 InP 纳米颗粒, 由于受到颗粒尺寸的三维限域作用, 晶格长程有序性和平移对称性被破坏, 晶格振动模式发生了变化, 声子波函数不再用平面波来描述, 而采用局限在纳米颗粒内部的波包来描述, 并且小颗粒内参加一级 Raman 散射过程的声子是 $q = 0$ 和 $q \neq 0$ 所有频率的声子的共同贡献, 因此导致 Raman 峰的红移. Raman 峰的宽化可能起因于 InP 纳米颗粒的大小分布. 根据声子限域理论, 当纳米颗粒的直径小于 10 nm 时, Raman 峰可红移几个波数. 我们的结果基本上与理论值一致. 利用文献[11]给出的模型, 可估算出 InP 纳米颗粒平均大小为 4.7 nm, 该值与 XRD 结果基本一致. 因此对于我们的样品, Raman 峰向低频方向移动主要归因于纳米颗粒的尺寸效应. 另外, 实验已证明应力对 Raman 谱也会产生影响^[12]. 在 InP- SiO_2 纳米颗粒镶嵌复合薄膜系统中, 因 SiO_2 的晶格常数比 InP 的小, 而且 InP 的热膨胀系数($4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)比 SiO_2 的热膨胀系数 ($0.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)大 10 余倍, 这种晶格不匹配和热不匹配导致 InP 纳米颗粒受到剩余应力的作用. 因此, 我们认为 InP- SiO_2 纳米复合薄膜的 Raman 谱的红移和宽化现象是声子限域效应和应力共同作用的结果.

样品的光学透射谱如图 3 所示. 可以看出所有样品的光吸收边比较陡直, 表明 InP 颗粒的尺寸分布较窄^[13]. 谱图中的精细结构(峰和谷)来源于薄膜的等厚干涉^[9]. 样品的光吸收带边处在可见区, 对应的光学带隙曲线 1 为 2.8 eV, 曲线 2 为 2.2 eV, 曲线 3 为 1.7 eV. 我们知道, InP 是直接带隙半导体, 块体材料的光吸收边在红外区, 室温能隙为 1.35 eV, 这表明纳米 InP 的光吸收边与块体材料相比发生了较大的蓝移, 并且蓝移程度随纳米颗粒平均尺寸减小而增强, 这可以用量子限域效应来解释.

图3 不同颗粒尺寸的光学透射谱
1 示 3.2 nm, 2 示 5 nm, 3 示 8.4 nm

镶嵌在介质中的纳米半导体颗粒因受到周围介质势垒的限域作用, 电子和空穴形成限域激子. Brus^[14]和 Kayanuma^[15]等人指出颗粒半径 R 和激子有效 Bohr 半径 a_B 的比值是决定量子限域程度的关键参数. (i) 当 $R \geq 4a_B$ 时为弱限域; (ii) 当 $2a_B \leq R \leq 4a_B$ 时为中等程度限域; (iii) 当 $R \leq 2a_B$ 时为强限域, 此情况下, 电子和空穴分别受限, 两者的关联性很小, 限域作用远大于电子和空穴的 Coulomb 作用, 激子的能量主要由近似独立的电子和空穴的限域动能来决定. 半导体激子有效 Bohr 半径 a_B 可表示为 $a_B = \epsilon \hbar^2 / (4\pi^2 m^*)$, 式中 ϵ 为半导体材料的介电常数, $\hbar$ 为 Planck 常数, e 为电子电量, $1/m^* = (1/m_e) + (1/m_h)$, m_e 和 m_h 分别表示电子和空穴的有效质量. 对于 InP ($\epsilon = 12.35$, $m_e = 0.077m_0$, $m_h = 0.4m_0$), 其 a_B 约为 10 nm. 因此我们制备的 InP- SiO_2 纳米颗粒镶嵌复合薄膜系统属于强限域机制, 因而表现出较大的吸收边蓝移. 根据有效质量近似模型, 光吸收边蓝移 ΔE_g 与颗粒尺寸的关系可表示为^[15]

$$\Delta E_g = \hbar^2 / 8mR^2 - 1.786e^2 / \epsilon R - 0.248E_{\text{Ry}}, \quad (1)$$

这里, E_{Ry} 为自由激子的结合能, 其他符号表示的意义与前面相同. 根据实验和(1)式得到的 InP 纳米颗粒的吸收边蓝移与颗粒尺寸的关系如图 4 所示. 可以看出理论值大于实验值, 特别是当 InP 颗粒平均尺寸较小时偏差更大, 但两者有相似的特征, 即随着 InP 颗粒尺寸减小, 其吸收边蓝移值增大, 这表明 InP-SiO₂ 纳米颗粒镶嵌复合薄膜系统的光吸收特性基本上可以用有效质量近似模型来解释. 导致理论值与实验值之间差别的原因可能来自以下几方面: 其一, 将块体的激子有效质量用于纳米颗粒是造成偏差的主要原因; 其二, InP 颗粒并不绝对呈离散的球形颗粒; 其三, 纳米颗粒的表面效应和表面缺陷等.

微扰理论认为, 电子的有效质量与能隙宽度成正比, 因此, 半导体纳米颗粒的载流子有效质量大于相应块体的有效质量. 而纳米颗粒的光学吸收边与颗粒平均大小有关, 我们推断, 纳米 InP 颗粒的激子有效质量 $m(R)$ 将是平均半径 R 的函数. 根据文献[16], 应力作用诱导半导体能隙变化 ΔE_{stress} . 载流子有效质量 M_{stress} 与能隙变化的关系为

$$M_{\text{stress}} = M(1 + \Delta E_{\text{stress}}/E_g), \quad (2)$$

式中 M 为块体半导体中载流子有效质量, E_g 为块体半导体的能隙. 在样品中, 能隙的变化主要起因于量子限域效应. 其他效应是次要因素, 这里可忽略. 在 InP-SiO₂ 颗粒膜系统中, 采用与上式相同的形式来描述由于量子限域效应而引起的激子有效质量的变化:

$$m(R) = m(1 + \Delta E_g/E_g), \quad (3)$$

式中 ΔE_g 为量子限域效应引起的能隙变化, m 为相应块体材料的激子有效质量.

根据实验数据和(3)式, 拟合可得

$$m(R)/m = A + B \exp[-(R-R_0)/C], \quad (4)$$

式中 $A = 1.15$, $B = 0.845$, $R_0 = 1.6$ nm, $C = 1.25$ nm. 可见该复合膜体系中的纳米 InP 颗粒的激子有效质量与半径成反比关系. 由(1)和(4)式可得 ΔE_g-R 的曲线如图 4 虚线. 计算值与实验值比较一致.

图 5 是样品光吸收系数与光子能量之间的实验曲线. 关于半导体纳米颗粒的光学带隙结构转变问题的实验研究鲜见报道. 对于直接带隙半导体, 其光吸收系数 a 与光子能量 hn 之间应满足下列关系:

$$(ahn)^2 = B(hn - E_g), \quad (5)$$

式中 B 为材料的特征常数, E_g 为半导体光学吸收带隙. 从图 5 可看出, 样品的光吸收数据不能较好地满足 $(ahn)^2$ 与 hn 之间的线性关系, 并且 InP

图 4 吸收边蓝移量与颗粒平均半径之间的关系

图 5 不同颗粒尺寸的光吸收系数与光子能量之间的关系

1 示 8.4 nm, 2 示 5 nm, 3 示 3.2 nm

纳米颗粒平均尺寸越小, 偏离程度越大. 我们认为样品中可能存在由直接带隙向间接带隙转变行为, 即样品中包含了直接带隙和间接带隙 InP 纳米晶. 一般来说, 块体材料处在极端情况如高压下, 晶格发生畸变, 能带结构可发生转变, 半导体可从直接带隙转变为间接带隙. 但最近理论结果^[17]表明, 对于纳米半导体颗粒, 由于量子尺寸效应, 在很小的压力下就可诱导一些特殊能带结构的半导体纳米颗粒由直接带隙向间接带隙转变. 而在以 SiO_2 为衬底的 InP- SiO_2 复合膜体系中, 由于 InP 与 SiO_2 之间的晶格不匹配和热不匹配, 可能导致一些 InP 纳米颗粒受到周围介质的应力作用, 从而导致能带结构转变. 这个问题还有待进一步的探讨.

3 结论

(i) 采用射频磁控共溅方法制备出 InP- SiO_2 纳米复合薄膜. 光学透射谱分析表明, InP 纳米颗粒尺寸分布较窄, 这有助于改善该复合薄膜的光学性能.

(ii) 在 InP- SiO_2 纳米复合薄膜体系中, 观测到 InP 纳米颗粒的 Raman 峰红移和宽化现象, 并用声子限域效应和应力效应给予解释.

(iii) 光吸收测试结果表明, 通过优化制备参数在整个可见光区可调制 InP- SiO_2 纳米复合薄膜的光吸收边. 光吸收带边的显著蓝移现象起因于 InP 纳米颗粒的强量子限域效应.

(iv) 通过光吸收谱分析, 提出镶嵌在 SiO_2 介质中的 InP 纳米颗粒存在着由直接带隙向间接带隙转变的可能性, 这对于进一步探讨纳米半导体颗粒发光效率有重要意义.

(v) InP- SiO_2 纳米复合薄膜在组装光学功能装置方面有着广泛的应用前景.

致谢 本工作为国家攀登计划资助项目(批准号: 纳米材料科学(95A-07)). 感谢中国科学技术大学许存义教授和左健同志在 Raman 谱测试方面给予的有益帮助.

参 考 文 献

- 1 Jain R K, Lind R C. Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses. *J Opt Soc Am*, 1983, 73(5): 647-653
- 2 Yumoto J, Fukushima S, Kubodera K. Observation of optical bistability in $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}$ -doped glasses with 25-psec switching time. *Opt Lett*, 1987, 12(10): 832-834
- 3 Maeda Y, Tsukamoto N, Yazawa Y, et al. Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO_2 glassy matrices. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(24): 3168-3170
- 4 Hayashi M, Iwano T, Nasu H, et al. Quantum size effect of ZnSe microcrystal-doped SiO_2 glass thin films prepared by RF-sputtering method. *J Mater Res*, 1997, 12(10): 2552-2558
- 5 Rolo A G, Vieira L G, Gomes M J M, et al. Growth and characterisation of cadmium sulphide nanocrystals embedded in silicon dioxide films. *Thin Solid Films*, 1998, 312: 348-353
- 6 鲁圣国, 张良莹, 姚 熏. ZnS- SiO_2 纳米复合材料的结构和性能. *科学通报*, 1997, 42(1): 106-110
- 7 Shi W Z, Lin K X, Lin X Y. Structural and optical characteristics of SiO_2 thin film containing GaAs microcrystallites. *J Appl Phys*, 1997, 81(6): 2822-2824
- 8 朱开贵, 石建中, 魏彦峰, 等. 镶嵌在 SiO_2 薄膜中的纳米 InSb 颗粒的制备. *科学通报*, 1998, 43(13): 1389-1393
- 9 Shi J Z, Zhu K G, Zhang L D. Composition modulation in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ nanocrystals embedded in SiO_2 film by radio frequency magnetron cosputtering. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(25): 3341-3343
- 10 Nemanich R J, Solin S A, Martin R M. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Phys Rev B*, 1981, 23(12): 6348-6356
- 11 Campbell I H, Fauchet P M. The effects of microcrystal size and shape on the phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications*, 1986, 58(10): 739-741
- 12 Cerdeira F, Buchenauer C J, Pollak F H, et al. Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond and zinc-

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-19-2062>

- blende-type semiconductors. *Phys Rev B*, 1972, 5(2): 580~593
- 13 Wu W Y, Schulman J N, Hsu T Y, et al. Effect of size nonuniformity on the absorption spectrum of a semiconductor quantum dot system. *Appl Phys Lett*, 1987, 51(10): 710~712
- 14 Brus L E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J Chem Phys*, 1984, 80(9): 4403~4409
- 15 Kayanuma Y. Quantum size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape. *Phys Rev B*, 1988, 38(14): 9797~9805
- 16 Liu C T, Lin S Y, Tsui D C, et al. Cyclotron resonance measurements of electron effective mass in strained AlGaAs/InGaAs/GaAs pseudomorphic structures. *Appl Phys Lett*, 1988, 53(25): 2510~2512
- 17 Fu H X, Zunger A. Quantum-size effects on the pressure-induced direct-to-indirect band-gap transition in InP quantum dots. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(24): 5397~5400

(2000-04-14 收稿, 2000-07-10 收修改稿)