

纳米锗颗粒镶嵌薄膜的吸收光谱研究

岳兰平 何怡贞

(中国科学院固体物理研究所, 合肥 230031)

摘 要 用离子束溅射技术和热处理方法, 制备出颗粒尺寸和镶嵌密度均可控制的高质量 Ge-SiO₂ 纳米颗粒镶嵌薄膜。在室温下测量了不同粒度纳米锗颗粒镶嵌薄膜样品的吸收光谱, 观测到在可见光区有较强的光吸收和吸收带边蓝移。研究表明: 镶嵌在绝缘介质薄膜中的纳米锗颗粒的能带是量子化的, 随着纳米锗粒子平均尺寸的减小, 其吸收带隙增加, 吸收带边蓝移的程度相应增大。用有效质量近似模型讨论了量子尺寸效应和介电限域效应对纳米锗颗粒电子结构的影响。

关键词 光吸收谱, 纳米锗颗粒镶嵌薄膜, 量子尺寸效应, 介电限域效应。

1 引 言

半导体纳米颗粒(一般只有 1~ 10 nm)均匀镶嵌在绝缘介质基体中而形成的新型人工复合薄膜材料近来受到物理学和材料科学界有关科研人员的极大关注^[1~ 3]。半导体纳米锗颗粒因其粒子半径小于块体锗材料自由激子的玻尔半径, 产生的量子限域效应使其能带结构和激子行为发生根本性变化, 呈现出一些全新的不同于块体材料的优异光学特性。从而使纳米锗颗粒镶嵌薄膜很可能成为新型光电功能器件的基础材料。目前国际上对间接带隙半导体量子点的电子能级结构理论计算与实验结果对比的研究还不多。本文通过测量纳米 Ge-SiO₂ 镶嵌薄膜的吸收光谱, 计算了不同直径纳米锗颗粒的吸收带隙和吸收边蓝移量, 并采用有效质量近似模型探讨了量子尺寸效应和介电限域效应对纳米锗颗粒电子结构产生的不同影响。

2 实验结果

利用离子束溅射技术, 采用两种靶材共溅射的方法, 在优化的工艺条件下成功地制备出纳米锗颗粒均匀弥散地镶嵌在 SiO₂ 介质基体中的复合薄膜^[1]。采用 VG ESCALAB Mark II 型光电子能谱分析仪分析计算了薄膜样品中不同原子的浓度比, 由此推算出 Ge-SiO₂ 复合薄膜样品中锗的体积分数约为 27%。用日本生产的 HITACHI U-3410 型分光光度计在室温下测量了不同粒度 Ge-SiO₂ 镶嵌颗粒薄膜样品的光吸收特性。

在同一溅射条件下制备的 Ge-SiO₂ 纳米颗粒镶嵌薄膜样品经不同热处理温度处理后的光吸收谱如图 1 所示。图中曲线 a、b、c 和 d 分别对应平均颗粒直径为 9.0、6.5、4.8 和 3.2 nm 锗粒子的光吸收与波长的关系。由图可见, 纳米颗粒镶嵌膜在波长为 200 nm~ 450 nm 范围

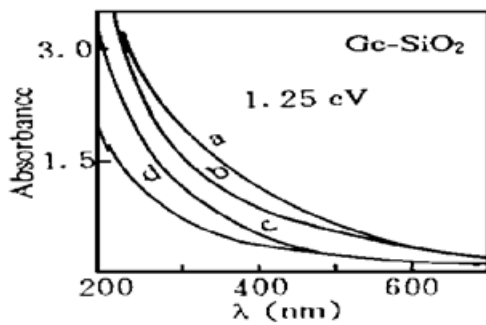


Fig. 1 Absorption spectra of the Ge crystallites of size 3 to 9 nm in diameter, on the average, embedded in SiO₂ thin films. a: 9.0 nm, b: 6.5 nm, c: 4.8 nm, d: 3.2 nm

吸收带边蓝移量如表 1 所示。

有明显的光吸收, 其光吸收特性与锗粒子的平均尺寸变化有关。随着纳米锗颗粒尺寸的减小, 吸收带边向短波方向移动(蓝移)。在本实验条件下未发现非晶 SiO₂ 基体的微结构发生明显变化, 光吸收测量曲线显示出 SiO₂ 薄膜在 200 nm ~ 2500 nm 波段几乎是全透明的, 从而得知光吸收边的变化主要是镶嵌锗颗粒的小尺寸效应的影响所致。

由纳米粒子吸收带边与吸收系数的一般关系式^[1]可得到纳米锗粒子的光吸收带隙分别为: a ~ 1.25 eV, b ~ 1.61 eV, c ~ 2.26 eV 和 d ~ 2.95 eV。比较这些值与块体锗的禁带宽度值(0.66 eV)可得到它们对应的

Table 1. The relation between the amount of energy shift calculated from the optical absorption edge and the particle diameter of Ge-SiO₂ thin film samples

\bar{d} (± 0.2 nm)	9.0	6.5	4.8	3.2
E_g (eV)	1.25	1.61	2.26	2.95
ΔE (eV)	0.59	0.95	1.60	2.29

\bar{d} : The average diameter of Ge nanocrystallites; E_g : The values of the optical band gap (the lowest energy of the electron-hole pair); ΔE : The amount of the energy shift.

可见随着纳米锗颗粒尺寸的减小, 其吸收带隙增加, 吸收带边蓝移的程度相应增大, 这反映了纳米锗颗粒的能带结构和态密度发生了显著的改变。

3 分析讨论

3.1 量子尺寸效应

上述实验结果表明纳米锗颗粒的能隙展宽与量子尺寸效应有密切的关系。当半导体材料从体相逐渐减小至一定的临界尺寸(大多为纳米尺度, 可与电子的德布罗意波长和激子的玻尔半径相比拟)时, 其载流子的运动将受到一定的限制, 材料的行为将具有量子特性, 结构和性质也随之发生从宏观到微观的转变。本实验中纳米锗颗粒的尺寸(3~9 nm)小于自由激子的有效玻尔半径($a_B \sim 24$ nm), 而且是在三维空间受到限制形成量子点, 所以量子效应更加明显。电子和空穴的运动类似于在一个量子球壳中运动, 相应的电子结构也从体相连续的能带结构变成类似于分子的准分裂能级。三维限域作用导致动能的增加而使原来的能隙增大, 发生蓝移现象, 即光吸收边向短波方向移动。

用有效质量近似模型, 在强限域条件下纳米锗粒子系统的最低量子化能量由下式可得^[4]

$$E(R) = E_0 + \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248 E_{RY} \quad (1)$$

其中 E_0 为大块锗晶体的光学带隙能; $\mu = 0.028m_0$ 为电子与空穴的约化质量, m_0 为电子静止质量; ϵ 为纳米锗粒子的介电常数, 取其值为 15.8; E_{RY} 是体材半导体中自由激子的有效里德伯(Rydberg)能量(1.5 meV)。上式中等号右边的第二项是量子限域动能, 与 $1/R^2$ 成正比; 第

三项是电子和空穴的库仑相互作用势能, 与 $1/R$ 成正比; 二者都随着颗粒半径 R 的减小而增大, 前者导致能量向高能方向移动(蓝移), 后者导致能量向低能方向移动(红移)。第四项在通常情况下是很小的, 一般可忽略不计。

对于纳米颗粒而言, 与相应的大块体相材料相比, 蓝移项和红移项同时起作用, 实际上是互相竞争的。当 R 较大时, 量子限域作用较小, 库仑能为主要项, 表现为激子受限(弱限域); 随着 R 的减小, 量子限域能的增大超过库仑能的增大而成为主要项(强限域), 因而最低激发态能量向高能端移动, 能级出现量子化, 这就是在实验上观察到的量子尺寸效应。由于纳米半导体锗颗粒的半径很小($R < a_B$), 因而量子限域作用与库仑作用比较, 相对要强得多, 导致(1)式中第二项(蓝移项)成为影响纳米颗粒能隙的主要因素。颗粒半径越小, 蓝移量越大。由(1)式可得到纳米锗颗粒的光吸收边蓝移量为

$$\Delta E = E(R) - E_0 \approx h^2/8\mu R^2 - 1.786e^2/\epsilon R \quad (2)$$

根据(2)式计算得到纳米锗颗粒的光吸收边蓝移量随平均颗粒尺寸的变化关系如图2中曲线a所示。可见理论计算的吸收边蓝移量要比实验值大, 因此仅用量子尺寸效应还不足以很好地解释所观察到的实验现象, 显然还需要考虑其它因素的影响。

3.2 介电限域效应

因纳米锗颗粒镶嵌在介电常数较低的 SiO_2 基质中, 即纳米锗颗粒的介电常数 ϵ_1 大于 SiO_2 介质的介电常数 ϵ_2 ($\epsilon_1/\epsilon_2 \approx 4$), 故在二者间产生的一种介电限域效应不可忽视。此介电限域效应使电子、空穴库仑能增大(由 $e^2/[\epsilon_1(r_e - r_h)] \rightarrow e^2/[\epsilon_2(r_e - r_h)]$), 因而使激子束缚能进一步增大。Takagahara^[2]在前人工作的基础上作了一些改进, 给出了包含介电限域效应的最低激子能量为

$$\Delta E = \pi^2/R^2 - A_1/R - A_0 \quad (3)$$

上式以有效里德伯能量为单位, 式中 $R = R/a_B$, A_1 和 A_0 分别为介电常数比值(ϵ_1/ϵ_2)的函数。

考虑了激子的介电限域能后, 据(3)式计算所得光吸收带边蓝移与平均颗粒直径间的关系如图2中曲线b所示。可见, 同时考虑量子尺寸效应和介电限域效应对纳米颗粒电子能级的影响, 理论计算所得纳米锗颗粒的吸收边蓝移和吸收光谱的实验测量结果较接近。这是因为介电限域效应使能级部分收缩, 表现为吸收边红移, 正好与量子尺寸效应对吸收带边的影响相反, 这就使得吸收边移动能量出现部分抵消, 从而理论模型能更好地描述实验现象。

3.3 其它因素的影响

对镶嵌纳米粒子能带结构和光吸收跃迁间的复杂性及简单理论的局限性应有充分认识。由于纳米小颗粒形成的量子点系统中周期性消失了, 电子的运动受到约束而量子化, 形成分立能级, 理论处理非常复杂, 故至今尚无针对间接带隙半导体量子点结构的较完善的理论模型。借用现有的简化理论模型来描述实验现象会存在一定的偏差。由图2可见, 当粒子尺寸 $< 4 \text{ nm}$ 左右时, 理论模型和实验结果之间存在着较明显的差距。这可能有下述原因:

1) 除量子尺寸效应和介电限域效应的影响外, 介质的表面极化效应、基质效应、表面缺陷态、纳米颗粒的形状和表面结构变化等因素都会对纳米颗粒的电子结构产生一定的影响;

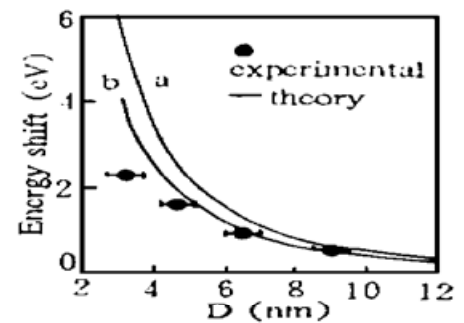


Fig. 2 Variations of the energy shift as a function of the particle radius of the Ge-nanocrystallites. The solid line (a) is calculated from the quantum confinement theory and curve (b) from the dielectric confinement

2) 采用体材的有效质量参数来计算纳米颗粒系统的电子能级结构并不完全适用;

3) 特别值得指出的是, 由于纳米粒子均匀镶嵌在 SiO_2 绝缘介质基体中, 因此计算时采用简单模型假定镶嵌纳米粒子是各自孤立的量子点, 而没有考虑量子点之间的关联效应。

比较实验结果和近似理论计算的结果, 可见两者的符合程度还是比较好的。由此说明可以采用这种近似计算方法定性描述一定尺寸范围内的纳米颗粒系统的电子能级结构。

小 结 研究了不同颗粒直径的纳米锗粒子镶嵌薄膜的吸收光谱, 观测到在可见光区有较强的光吸收和吸收带边蓝移的现象。结果表明, 镶嵌在绝缘介质中的纳米锗颗粒的能带是量子化的, 随着纳米颗粒尺寸的减小, 吸收带隙增加, 吸收带边蓝移的程度增大。纳米锗粒子与常规的半导体锗晶体相比, 光吸收边从红外光区蓝移到可见光区, 揭示出纳米锗粒子的电子能级结构发生了显著的改变。采用有效质量近似模型定性描述了量子尺寸效应和介电限域效应对纳米锗颗粒的电子结构产生的影响。对 Ge-SiO_2 纳米颗粒镶嵌薄膜的光吸收特性的研究为半导体量子点电子结构理论提供了新的实验现象和依据。

参 考 文 献

- [1] Yue Lanping, Yao Weiguo, Qi Zhenzhong *et al.*, Preparation and optical properties of Ge-SiO_2 composite films. *Chinese Science Bulletin*, 1995, **40**(6) : 522~ 526
- [2] T. Takagahara, Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev.*, 1993, **B47**(8) : 4569~ 4584
- [3] S. Ohtsuka, T. Koyama, K. Tsunetomo *et al.*, Nonlinear optical property of CdTe microcrystallites doped glasses fabricated by laser evaporation method. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**(25) : 2953~ 2954
- [4] Ying Wang, Norman Herron, Quantum size effects on the exciton energy of CdS clusters. *Phys. Rev.*, 1990, **B42**(11) : 7253~ 7255

Optical Absorption Characteristics of Nanocrystalline Ge-SiO_2 Thin Films

Yue Lanping He Yizhen

(*Institute of Solid State Physics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031*)

(Received 21 July 1996; revised 13 January 1997)

Abstract Nanocrystalline Ge-SiO_2 thin films were successfully prepared by the ion-beam sputtering technique followed by annealing. Optical absorption spectra of the Ge crystallites of size 3 to 9 nm in diameter, on the average, have been studied. In comparison with that of the bulk Ge crystals, the nanocrystalline Ge show a blue shift of energy and the optical band gap increases with decreasing of the particle size of the nanocrystallites. The effective mass approximation model based on the quantum size effect is suggested to discuss the observed optical experimental details with satisfaction but only qualitatively. An effect of the dielectric confinement of the Ge-nanocrystallites on the optical absorption spectra was observed.

Key words optical absorption spectra, nanocrystalline Ge-SiO_2 thin films, the quantum size effect, the dielectric confinement effect.