

# 用拉曼散射光谱估算纳米 Ge 晶粒平均尺寸\*

王印月 郑树凯 杨映虎 郭永平  
(兰州大学物理系, 兰州 730000)

奇 莉 甘润今  
(北京机械工业学院基础部, 北京 100085)

**摘 要** 用射频共溅射技术和真空退火方法制备了埋入 SiO<sub>2</sub> 基底中的纳米 Ge 复合膜(nc-Ge/SiO<sub>2</sub>)。测量了不同温度退火后该复合膜的拉曼散射光谱, 其结果与晶体 Ge 的拉曼谱相比, 纳米 Ge 的拉曼峰位红移峰形变宽; 用拉曼谱的参数计算了纳米 Ge 晶粒的平均尺寸。所得结果与声子限域理论模型符合。

**关键词** 纳米 Ge, 拉曼散射光谱, 晶粒尺寸, 声子限域理论。

## 1 引 言

半导体低维系统中, 纳米颗粒的平均尺寸对其电学和光学性质有很大影响, 因此较准确地估算纳米颗粒的平均尺寸是非常重要的。当然透射电镜是最直观的, 可惜这种测试所需要的样品较难制作, 受测试条件限制也较严重; 还可用 X 射线衍射法, 不过对于细小的纳米晶粒衍射强度很微弱, 一般不易观察到有关的衍射峰; 第三种办法就是借助于拉曼散射光谱来估算纳米晶粒的平均尺寸<sup>[1]</sup>, 这是较简单的一种办法。

埋入绝缘介质中的纳米半导体会受到颗粒尺寸的三维限制而成为量子点, 根据声子限域理论模型<sup>[2, 3]</sup>, 在纳米尺度的半导体颗粒中, 小颗粒内参加一级拉曼散射过程的声子不仅仅是  $\Gamma_0$  点(布里渊区中心)的晶格振动, 而是以波矢  $q_0$  为中心的波包内所有频率声子的共同贡献, 表现出与块状晶体不同的拉曼散射光谱特征, 即随着颗粒尺寸的减小, 拉曼峰向低波数移动(红移)、变宽变弱和不对称。

本文针对埋入 SiO<sub>2</sub> 基质中的纳米 Ge 量子点的拉曼光谱进行研究, 所得结果与声子限制理论定性上符合很好, 定量上也非常接近; 当采用了针对纳米 Ge 测定后的系数后, 定量上的接近程度更好。

## 2 实验结果

本文用射频共溅射技术和后真空退火处理方法制备了埋入 SiO<sub>2</sub> 基质中的纳米 Ge 复合

\* 国家和甘肃省自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1997-06-23; 收到修改稿日期: 1997-09-22

膜<sup>[4]</sup>, 衬底为高阻 Si(100) 片, 膜厚约为 500 nm, 退火温度在 300~700°C 内变化。用 SPEX-140 型激光拉曼分光光度计测量样品的拉曼散射光谱和室温光致发光谱, Ar 离子激光 ( $\lambda \sim 514.5$  nm) 作为激发光源。样品 1 与 2 为制备条件不同的不同炉次制备出的样品。

图 1 和图 2 分别为 1 号和二号样品的室温拉曼谱。从图 1 看出, 未退火的沉积膜的拉曼谱为一个包峰, 峰顶位于  $270 \text{ cm}^{-1}$  附近, 峰形和峰位非常类似于非晶 Ge ( $\alpha\text{-Ge}$ ); 当退火温度升高时, 拉曼峰逐渐变得对称, 峰的半高宽 (FWHM) 逐渐变小, 峰位从  $270 \text{ cm}^{-1}$  移向  $297 \text{ cm}^{-1}$ , 与晶体 Ge 的峰位和半高宽 ( $\sim 300.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 3.2 \text{ cm}^{-1}$ ) 已非常接近, 作者认为复合膜在  $300 \text{ cm}^{-1}$  附近的拉曼峰来源于纳米 Ge 团的准纵光学模式振动。用图 1 中不同温度退火后

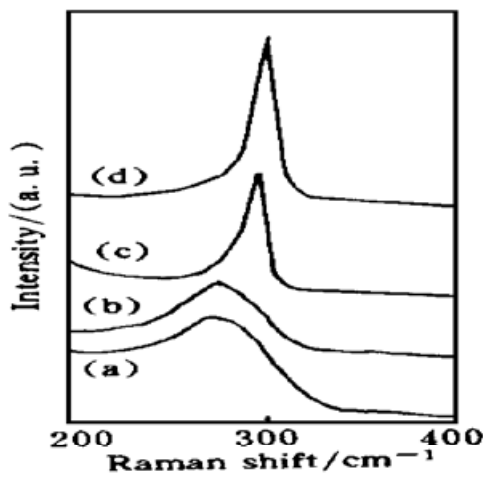


Fig. 1 Sample-1 Raman spectra. (a) as-deposited, (b)  $T_a = 550^\circ\text{C}$ , (c)  $T_a = 580^\circ\text{C}$ , (d)  $T_a = 600^\circ\text{C}$

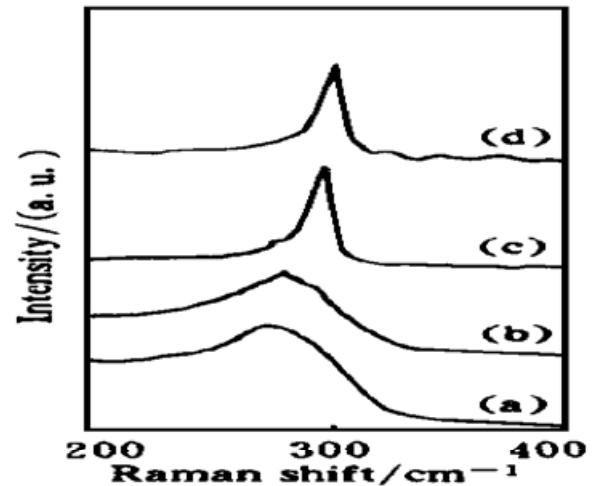


Fig. 2 Sample-2 Raman spectra. (a) not annealed, (b)  $T_a = 500^\circ\text{C}$ , (c)  $T_a = 550^\circ\text{C}$ , (d)  $T_a = 600^\circ\text{C}$

的拉曼谱参数可以计算出纳米 Ge 晶粒的平均直径<sup>[1]</sup>:

$$D \approx 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2} \quad (1)$$

式中  $\Delta\omega$  为纳米晶拉曼散射峰位相对于同种材料晶体的对应峰位的偏移量。B 为一常数, 对 Si 来说,  $B_{\text{Si}} \approx 2.0 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ , 有人用  $B_{\text{Si}}$  计算了纳米 Ge 的平均直径<sup>[5]</sup>。作者认为在计算埋入  $\text{SiO}_2$  基质中纳米 Ge 的晶粒尺寸时, 对 B 值应加以测定, 其测定的办法是: 对退火温度为  $580^\circ\text{C}$  的 1 号样品, 作者进行了 X 射线衍射谱测量, 在  $2\theta = 32.56^\circ$  处呈现出 Ge 晶粒的一个弱衍射峰, 用谢乐公式确定出纳米 Ge 晶粒直径  $D = 4.6 \text{ nm}$ <sup>[4]</sup>, 将此  $\Delta\omega$ 、D 作为已知量代入 (1) 式, 可以得到测定后的  $B_{\text{Ge}}$  值为:

$$B_{\text{Ge}} \approx (\Delta\omega)D^2/4\pi^2 = 2.95 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2 \quad (2)$$

将用  $B_{\text{Si}}$  和  $B_{\text{Ge}}$  根据图 1 计算的结果列入表 1 中。

Table 1. The average crystal-size of nc-Ge by Raman scattering spectra for sample 1

sample 1	FWHM	peak position	$\Delta\omega$	$D/\text{nm}$	$D/\text{nm}$
	$/\text{cm}^{-1}$	$/\text{cm}^{-1}$	$/\text{cm}^{-1}$	$B_{\text{Si}}$	$B_{\text{Ge}}$
a not annealed	—	270	30.5	1.6	1.95
b $550^\circ\text{C}$	44	276	24.5	1.8	2.18
c $580^\circ\text{C}$	16	295	5.5	3.8	4.6
d $600^\circ\text{C}$	12	297	3.5	4.8	5.77
bulk Ge	3.2	300.5	—	—	—

从表 1 可以看出, 未退火样品中 Ge 团的尺寸小于 2 nm。580℃退火后纳米 Ge 的平均直径在 4 nm 左右。

图 2 为 2 号样品不同温度退火后的拉曼谱, 其特征与图 1 很相似, 相应的计算结果列入表 2 中。

Table 2. The average crystal-size of nc-Ge by Raman scattering spectra for sample 2

sample 2	FWHM /cm <sup>-1</sup>	peak position /cm <sup>-1</sup>	Δω /cm <sup>-1</sup>	D /nm B <sub>Si</sub>	D /nm B <sub>Ge</sub>
a not annealed	—	270	30.5	1.14	1.95
b 500℃	41.6	277	23.5	1.83	2.22
c 550℃	10.8	295	5.5	3.8	4.6
d 600℃	8	298.5	2.5	5.62	6.28
bulk Ge	3.2	300.5	—	—	—

从表 2 和图 2 显示, 随着退火温度升高, Ge 晶粒尺寸增大, 拉曼谱的峰位, 宽度和强度发生有规律的变化: 1) 拉曼峰位移向高波数; 2) 峰的半高宽变窄; 3) 峰的强度逐渐增强; 4) 谱形更加对称。

### 3 分析和讨论

Campbell 和 Fauchet<sup>[31]</sup>指出, 在理想无限大晶体空间中, 声子波函数是周期函数且振幅不变。而局限在粒度为 L 的微晶中的声子波函数其振幅具有从中心到边界逐渐衰减的性质, 函数周期性受到破坏。声子的一级拉曼谱的强度可近似为:

$$I(\omega) \approx \int d^3q |C(q_0, q)|^2 / [(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2] \tag{3}$$

声子限域函数的傅里叶转变系数 C(q<sub>0</sub>, q) 可根据权重函数 W(r, L) 的选取而得到不同的形式。ω(q) 是体材料的声子色散, 可由 Nisson<sup>[6]</sup>等测得的电子散射实验数据得到 Ge 块体材料的色散关系曲线, Γ<sub>0</sub> 是拉曼谱线的自然宽度。

声子限域理论计算得到的纳米 Ge 晶粒拉曼谱的半高峰宽和峰频移与晶粒尺寸之间的关系如图 3(a) 和图 3(b) 实线所示。图中的点是本文表 1 和表 2 的测量点, ○和△是用 B<sub>Ge</sub> 得到的点, ●和▲是用 B<sub>Si</sub> 得到的结果。由图 3 看出, 实验与声子限域理论定性看完全一致。即当纳米 Ge 平均尺寸减小时, 拉曼峰的半高宽增大而峰位向低波数位移(红移)。从图中还可看出采用切合实际的 B<sub>Ge</sub> 值比采用 B<sub>Si</sub> 值使实验与理论符合得更好。当然实验与理论之间还有一些偏差, 作者认为主要有以下几点原因:

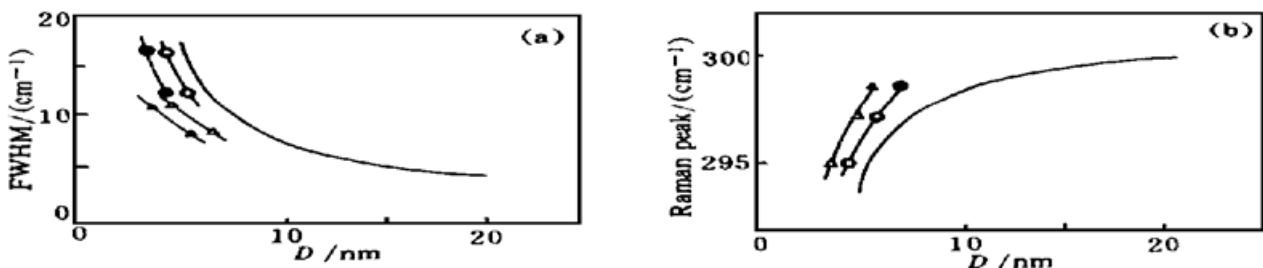


Fig. 3 Relationship between width (a)、peak (b) and particle size D. △○ (B<sub>Ge</sub>) ●▲ (B<sub>Si</sub>): experimental value, —: calculated value

1) 纳米 Ge 的相结构和点阵常数与大块 Ge 晶体的不同, 导致理论值与实验值有一定的偏差, 晶粒尺寸越小, 偏差会越大;

2) 理论计算结果在很大程度上依赖于声子限域函数等参量的选取和模型的简化程度, 这也会导致偏差;

3) 实验值中的拉曼峰位是较精确标出的, 而峰的半高宽的测量值可能误差较大(本文以谱肩台边为准选取);

4) 尺寸分布效应的影响是不可忽略的, 在取  $B_{Ge}$  值时是采用 X 射线衍射的结果, 而 X 射线衍射峰也有一个测量精确程度的问题存在, 这也会导致实验与理论的差异。

采用声子限域理论模型能够很好地解释本文的纳米 Ge 随退火温度变化拉曼谱的谱形、峰位、强度的相应变化。

**结 论** 对镶嵌在  $SiO_2$  基质中的纳米 Ge 晶粒不同温度退火后的拉曼散射光谱进行了研究, 与大块标准 Ge 晶体的散射峰相比, 观察到随着纳米 Ge 颗粒平均尺寸的减小, 拉曼峰的半高宽度值增大、峰位红移的现象。作者用 X 射线衍射谱的数据对纳米 Ge 晶粒的  $B$  值进行了测定, 利用拉曼散射谱和  $B$  值估算了纳米 Ge 晶粒的平均尺寸, 所得结果符合声子限域理论模型。

### 参 考 文 献

- [1] 何宇亮, 刘湘娜, 王志超等, 纳米硅的制备. 中国科学(A 辑), 1992, (9): 995~ 1001
- [2] R. J. Nemanich, S. A. Solin, R. M. Martin, Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Phys. Rev. (B)*, 1981, **23**(12): 6348~ 6356
- [3] I. H. Campbell, P. M. Faychet, The effects of microcrystal size and shape on the phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Commun.*, 1986, **58**(10): 739~ 741
- [4] 王印月, 杨映虎, 郭永平等, 埋入  $SiO_2$  薄膜中纳米 Ge 的光学、电学性质和室温可见光致发光. 物理学报, 1997, **46**(1): 203~ 207
- [5] 岳兰平, 何怡贞, 纳米 Ge 颗粒镶嵌薄膜的 Raman 散射光谱研究. 物理学报, 1996, **45**(10): 1756~ 1761
- [6] G. Nilsson, G. Nelin, Phonon dispersion relations in Ge at 80°K. *Phys. Rev. (B)*, 1971, **3**(2): 364 ~ 369

## Estimation of Crystal-Size of nc-Ge by Raman Scattering Spectra

Wang Yinyue    Zheng Shukai    Yang Yinghu    Guo Yongping  
(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Qi Li    Gan Runjin

(Department of Basic Science Courses, Beijing Institute of Machinery, Beijing 100085)

(Received 23 June 1997; revised 22 September 1997)

**Abstract** Germanium nanocrystals embedded in  $SiO_2$  glassy matrix have been prepared on glass substrates and Si(100) wafers by r. f. cosputtering and post-annealing methods. Raman scattering spectra at various annealing temperature were measured. Compared with bulk Ge, a red-shift and broadening of Raman scattering spectra were observed. According to the parameters of Raman scattering spectra, we calculated the average crystal-size of nc-Ge. The experimental results are in agreement with the phonon confinement theory.

**Key words** germanium nanocrystal (nc-Ge), Raman scattering spectra, crystal-size, phonon confinement theory.