

# GaAs/SiO<sub>2</sub> 纳米晶镶嵌薄膜的拉曼光谱 与吸收光谱研究\*

王 浩 杨恢东 丁瑞钦

(五邑大学数学物理系薄膜研究所, 江门 529020)

**摘 要** 采用射频磁控共溅射与高真空退火相结合的方法, 分别在单晶硅片和光学石英玻璃片上制备了 GaAs/SiO<sub>2</sub> 纳米晶镶嵌薄膜样品。激光拉曼光谱的测量结果表明, 退火态样品(400℃, 60 min)的拉曼光谱特征峰呈现宽化和红移, 红移量为  $9.5\text{ cm}^{-1}$ , 对应薄膜中 GaAs 纳米晶粒平均粒径约为 3 nm。样品的室温吸收光谱测量结果表明, 由于受量子限域效应的主导作用, 与 GaAs 块状单晶相比, 样品光学吸收边呈现出明显的蓝移, 蓝移量为 1.78 eV, 而且在吸收光谱上还出现了若干可分辨的吸收峰。

**关键词** 半导体纳米晶, GaAs, 薄膜, 光谱性质。

## 1 引 言

半导体纳米晶(又称半导体量子点)电子结构显著区别于块状材料, 因而呈现出许多新奇的光学特性, 如光学吸收边的移动、室温可见光发光、三阶光学非线性效应的显著增强、皮秒或飞秒量级的超快响应速度等, 这些特性在超高速全光通信、光存储、光电子集成等领域有着广泛而重要的潜在应用价值。

半导体量子点的研究始于 80 年代约飞物理技术研究所 Ekimov 等所观察到的 CdS(Se) 玻璃所发出的异常光谱, Lind 等采用简并四波混频技术, 对掺 CdSSe 纳米微晶玻璃显著增强的三阶光学非线性效应进行了研究<sup>[1]</sup>, NTT 公司用这种玻璃制成了开关时间为 25 ps 的光学双稳元件<sup>[2]</sup>, 最近加州大学的 Roberti 等又在多种 II-VI 族化合物半导体量子点中获得了大大增强的室温光学非线性及 1.5~4 ps 的快速响应<sup>[3]</sup>。Fujii 等对镶嵌于 SiO<sub>2</sub> 薄膜中 Ge 量子点的拉曼散射光谱进行了研究<sup>[4]</sup>, Maeda 等紧接着观察到了它的室温可见光发光<sup>[5]</sup>。姚伟国等采用磁控溅射高温(400℃左右)沉积 GaAs/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒膜, 在共振区测得了比 GaAs 块材增强了 7 个量级的室温三阶光学非线性折射率<sup>[6]</sup>。张立德领导的小组对镶嵌于 SiO<sub>2</sub> 薄膜中 InAs、InSb 纳米晶的制备、结构、光吸收及发光等进行了系列研究<sup>[7~9]</sup>。本文采用射频磁控溅射与高真空退火相结合制备镶嵌于 SiO<sub>2</sub> 介质中的 GaAs 纳米颗粒微晶, 分别对其激光拉曼光谱和吸收光谱进行了研究。

\* 国家自然科学基金(69806008)及广东省自然科学基金(970716)资助项目。

收稿日期: 1998-07-13; 收到修改稿日期: 1999-03-15

## 2 薄膜制备

薄膜制备在 FJL450E 型磁控与离子束复合溅射设备上完成。以直径 80 mm、厚 3 mm 的高纯石英(99.99%)为溅射靶,在靶面均匀放置若干高纯 GaAs(99.99%)单晶片(111),实现射频磁控共溅射。射频电源频率为 13.56 MHz,镀膜功率为 200 W,沉积室本底真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa,沉积时充入高纯 Ar 气(99.99%),工作真空度为 0.8 Pa,基片为单晶硅片和光学石英玻璃,分别用作拉曼光谱和吸收光谱测量。沉积速率约为 0.2 nm/s,膜厚约 2  $\mu$ m,由 IL150 石英晶振仪监控。采用 808 欧陆温控仪对溅射态的薄膜进行原位高真空( $2 \times 10^{-4}$  Pa)退火约 1 小时,退火温度为 400℃,然后在真空中自然冷却到室温。X 射线衍射测量和 X 射线光电子能谱测量表明,样品结构为 GaAs 纳米微晶颗粒弥散地镶嵌于非晶 SiO<sub>2</sub> 薄膜中,其中纳米微粒平均粒径约 3 nm, GaAs 的体积比为 20%。

## 3 结果与讨论

图 1 为采用 RT130 型激光拉曼分光光度计在室温下测量得到的样品拉曼光谱图,光源

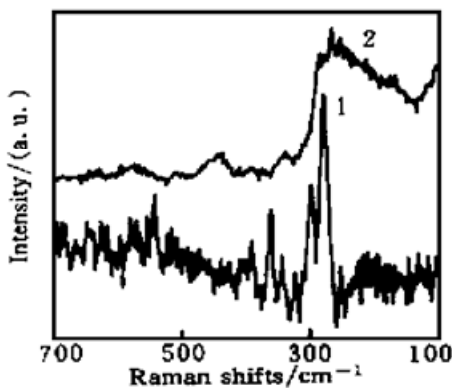


Fig. 1 Raman spectra of GaAs/SiO<sub>2</sub> nanocrystals embedded thin film.  
1) Bulk GaAs single crystal, 2) GaAs/SiO<sub>2</sub> nanocrystal film

为 Ar<sup>+</sup> 激光器的 488.0 nm 线,激光功率为 400 mW。谱图中显示出宽化的 GaAs 拉曼光谱特征峰(如图中曲线 2),该峰峰值较小,半高宽较大,表明样品中已形成 GaAs 纳米微晶,但由于退火温度较低,其结晶性还不是十分良好。与 GaAs 块状单晶材料(实验所用溅射靶材)的拉曼光谱(如图中曲线 1)相比,样品拉曼光谱特征峰出现红移,峰值变小,半高宽增大。根据 GaAs 纳米微晶拉曼光谱特征峰位,相对于其块状单晶峰位的红移量  $\Delta\omega = 9.5 \text{ cm}^{-1}$ ,采用公式<sup>[10]</sup>:

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

式中,  $B \approx 2.0 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^2$ , 其确定方法可参考文献[10]。

根据上式可计算出此时样品中 GaAs 纳米晶粒的平均粒径  $D$  为 2.9 nm。与 X 射线衍射测量结果基本一致。

声子限域理论指出<sup>[11, 12]</sup>, 半导体纳米颗粒由于受到其尺寸的三维限域作用,晶格振动模式将发生改变,声子波函数不再用平面波来描述,而采用局限在纳米微晶里的波包来描述,那么参加一级拉曼散射过程的声子应是以波矢  $q_0$  为中心的波包内所有频率的声子。根据这一理论计算出的结果表明,不同粒径 GaAs 纳米颗粒的拉曼峰将出现不同程度的红移和半高宽增大现象。由于 GaAs 的晶格常数和热膨胀系数都比 SiO<sub>2</sub> 的大,晶格失配将导致产生界面压应力,其作用使拉曼光谱特征峰位呈现出一定的蓝移,但权重比声子限域效应要小。因此,在声子限域效应与界面压应力的共同作用下,样品拉曼光谱特征峰总体上表现为红移。

图 2 所示为紫外分光光度计测量得到的样品在 190~900 nm 波段内的室温吸收光谱曲线,为便于分析,将曲线用不同的纵坐标分度值来表示,实线采用的是左纵坐标(坐标分度为 0.0~2.0),虚线采用的是右纵坐标(分度为 0.0~4.0)。光谱显示样品存在明显的吸收,由于基片与镶嵌介质在该波段内为全透明,因此,吸收起源于样品中 GaAs 纳米微粒。而吸收边能隙  $E_g$  可由作图法确定<sup>[13]</sup>,对于允许跃迁,有  $\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$  的关系( $h\nu \geq E_g$ ),作  $\alpha^2 - h\nu$  关

系曲线并进行直线拟合,如图3所示,拟合直线与横坐标的交点即为能隙,该值为3.2 eV。与 GaAs 块状材料的能隙(1.42 eV)相比,样品光学吸收边发生了明显的蓝移,蓝移量为  $\Delta E_g = 1.78$  eV。

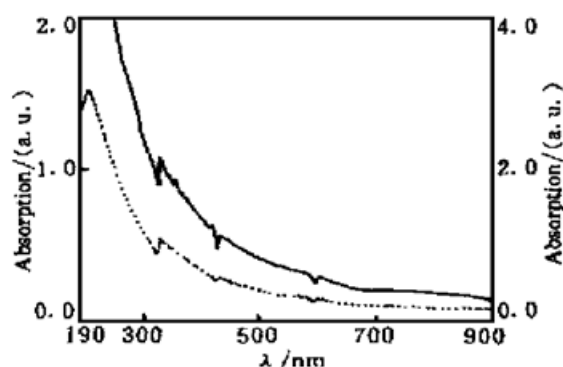


Fig. 2 Optical absorption spectra of GaAs/SiO<sub>2</sub> nanocrystals embedded thin film at room temperature

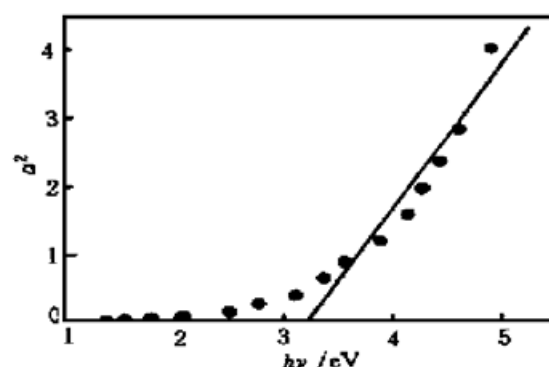


Fig. 3 Fitting line of  $\alpha^2$  vs  $h\nu$

样品光学吸收边的蓝移起源于量子限域效应,当半导体纳米颗粒的尺寸小于其激子玻尔半径时,电子被限制在点状结构之内,限域激子动能占主要地位,其作用使光学吸收边蓝移;而电子与空穴的库仑作用虽可使吸收边红移,但与限域激子动能相比其作用要小得多。另外,由于 GaAs 纳米颗粒镶嵌于 SiO<sub>2</sub> 薄膜中,介电限域效应引起的吸收边红移也不能忽略。采用有效质量近似与无限深球型势阱模型,并考虑介电限域效应引起的能量变化,上述总的能量变化具体可由下式表示<sup>[14~16]</sup>:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - \delta_E, \quad (2)$$

式中,  $R$  为颗粒半径,  $h$  为普朗克常数,  $\mu$  为电子和空穴的约化质量,  $e$  为电子电荷,  $\epsilon$  为 GaAs 的介电常数。(2) 式中第一项为限域激子动能; 第二项为电子和空穴之间的库仑作用。当颗粒半径  $R$  小于一定值时, 限域动能比库仑作用强得多, 样品光学吸收边将蓝移; 颗粒尺寸  $R$  越小, 蓝移量越大。第三项  $\delta_E$  则为考虑介电限域效应后的能量修正项<sup>[15]</sup>, 由于 GaAs 的介电常数比 SiO<sub>2</sub> 的约大 3 倍, 介电限域效应将引起样品吸收边红移, 虽然它比限域激子动能作用要小, 但它对最终结果也有较大的影响。对镶嵌于 SiO<sub>2</sub> 薄膜中平均直径为 3 nm 的 GaAs 纳米微粒, 由上式计算得到的吸收边蓝移量  $\Delta E_g$  为 2.0 eV, 与实验结果吻合得较好。

在图2的吸收光谱上, 还可看到在中心波长为 328 nm 处(对应能量为 3.78 eV) 出现了较明显的吸收峰。强量子限域条件下的半导体纳米颗粒, 能带有可能分裂成离散的能级, 采用有效质量近似和球形势阱模型, 并忽略库仑作用及空穴有效质量的各向异性部分, 可建立电子与空穴的离散能级图<sup>[14]</sup>。此时, 光吸收跃迁只能在电子和空穴的离散能级间发生, 并遵守离散能级间跃迁的选择定则, 即  $\Delta N = 0$  和  $\Delta L = 0$ ,  $1s - 1s$  跃迁具有高振子强度, 跃迁能量  $E_{1s}$  值可由下式计算<sup>[14]</sup>:

$$E_{1s} = \frac{h^2\pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right), \quad (3)$$

式中,  $R$  为纳米颗粒半径,  $m_e$  和  $m_h$  分别为电子和空穴的有效质量。这样, 对于平均直径为 3 nm 的 GaAs 颗粒, 采用考虑轻空穴和重空穴综合作用后的空穴有效质量代入(3)式, 可计算出  $E_{1s}$  值为 3.61 eV, 它与图2吸收谱上的 3.78 eV 处吸收峰峰位比较吻合, 说明该峰可能

对应着相应能级间的吸收跃迁。实验结果与计算结果之间的差别,可能是由于斯塔克效应引起的能量漂移所致。为获得更深入的理解,需要对样品进行低温吸收光谱和激子光谱的进一步研究。至于吸收光谱在 422 nm、588 nm 和 758 nm 处所出现的与吸收峰方向相反的一些小峰,其机制还不清楚,一种可能是由薄膜中的缺陷所引起。

需要说明的是,上述有关样品吸收光谱的理论分析还只是近似的,这种近似主要有下面几个起因: GaAs 纳米体系中,激子的有效质量可能与 GaAs 块材值不同; GaAs 具有复杂的能带结构,其势阱不是无限深的;薄膜中 GaAs 纳米晶粒可能不是绝对的球状颗粒;颗粒尺寸不是绝对均匀等。

**结 论** 采用射频磁控溅射与高真空退火(400℃, 60 min)相结合的方法成功制备出 GaAs/SiO<sub>2</sub> 纳米微晶镶嵌薄膜样品。在声子限域效应的主导作用下,样品晶格振动模式发生变化,拉曼光谱特征峰宽化和红移,红移量为  $9.5\text{ cm}^{-1}$ ,对应着薄膜中纳米晶粒平均粒径约为 3 nm。由于受量子限域效应的主导作用,样品光学吸收边蓝移,蓝移量为 1.78 eV;在吸收光谱上还出现了可分辨的吸收峰,吸收峰的出现与能带分裂有关。

### 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 CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> doped glasses with 25-psec switching time. *Opt. Lett.*, 1987, **12**(10): 832~ 834
- [3] Roberti T W, Cherepy N J, Zhang J Z. Nature of the power-dependent ultrafast relaxation process of photoexcited charge carriers in II-VI semiconductor quantum dots: effects of particle size, surface, and electronic structure. *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**(5): 2143~ 2151
- [4] Fujii M, Hayashi S, Yamamoto K. Raman scattering from quantum dots of Ge embedded in SiO<sub>2</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**(25): 2692~ 2694
- [5] Maeda Y, Tsukamoto N, Yazawa Y *et al.*. Visible photoluminescence of Ge microcrystals embedded in SiO<sub>2</sub> glassy matrices. *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**(24): 3168~ 3170
- [6] 姚伟国, 石旺舟, 林揆训等. GaAs 颗粒镶嵌薄膜的非线性光学性质的研究. 中国科学, 1996, **26**(7): 636~ 641
- [7] Shi Jianzhong, Zhu Kaigui, Zheng Qingqi *et al.*. Ultraviolet (340 ~ 390 nm), room temperature, photoluminescence from InAs nanocrystals embedded in SiO<sub>2</sub> matrix. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **70**(19): 2586~ 2588
- [8] 石建中, 朱开贵, 姚伟国等. 纳米 InAs 镶嵌复合薄膜的制备及光吸收. 科学通报, 1998, **43**(12): 1273~ 1277
- [9] 朱开贵, 石建中, 魏彦峰等. 镶嵌于 SiO<sub>2</sub> 薄膜中纳米 InSb 颗粒的制备. 科学通报, 1998, **43**(13): 1389~ 1393
- [10] Cardona M, Guntherodt G. *Light Scattering in Solids*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1980.
- [11] Nemanich R J, Solin S A, Martin R M. Light scattering study of boron nitride microcrystals. *Phys. Rev. (B)*, 1981, **23**(12): 6348~ 6356
- [12] Campbell I H, Fauchet P M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductor. *Solid State Commun.*, 1986, **58**(10): 739~ 741
- [13] 莫党编著. 固体光学. 北京: 高等教育出版社, 1996.
- [14] Brus L. Quantum crystallites and nonlinear optics. *Appl. Phys. (A)*, 1991, **53**(6): 465~ 474
- [15] Takagahara T. Effects of dielectric confinement and electron-hole exchange interaction on excitonic states in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. (B)*, 1993, **47**(8): 4569~ 4584 [16] 岳兰平, 何怡贞. 纳米锗颗粒镶嵌薄膜的吸收光谱研究. 光学学报, 1997, **17**(12): 1693~ 1696

## Raman Spectra and Optical Absorption Spectra of GaAs/SiO<sub>2</sub> Nanocrystals Embedded Thin Films

Wang Hao      Yang Huidong      Ding Ruiqin

*(Institute of Thin Films, Department of Mathematics and Physics,  
Wuyi University, Jiangmen 529020)*

(Received 13 July 1998; revised 15 March 1999)

**Abstract** GaAs/SiO<sub>2</sub> nanocrystals embedded thin films have been prepared on silicon (111) wafers and optical silica plates by radio-frequency magnetron cosputtering technique and post-annealing at 673 K in vacuum. Raman spectroscopy strongly suggest the existence of GaAs nanocrystals being 3 nm in average size dispersed in SiO<sub>2</sub> thin films. Compared with that of the bulk GaAs crystals, the optical absorption edge of GaAs nanocrystals exhibits a blue shift as large as 1.78 eV, and a few absorption peaks, which are mainly caused by the quantum confinement effect.

**Key words** semiconductor nanocrystals, GaAs, thin films, spectrum characteristic.