

文章编号: 0253-2239(2007)03-0482-5

生长周期对有机金属化学气相沉积法制备 SiO₂-InP 光子晶体的影响*

谭春华¹ 黄旭光¹ 范广涵²

(¹ 华南师范大学信息光电子科技学院光子信息技术广东省高校重点实验室, 广州 510631)
(² 华南师范大学信息光电子科技学院光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

摘要: 有机金属化学气相沉积(MOCVD)方法在人工蛋白石空隙中填充了磷化铟(InP)晶体以改变这类材料的光学行为,在选择了 InP 的生长条件的基础上进行了周期生长试验。利用扫描电子显微镜(SEM)和紫外可见光谱(UV-Vis)对人工蛋白石晶体及其填充 InP 后的形貌和反射谱特性进行了分析。结果发现,采用周期生长方式有利于 InP 在模板空隙中的填充,且在反应时间相同的条件下,反应周期数越多,InP 在空隙中的填充率越高,填充率增加反过来增大了二氧化硅球和空隙之间的折射率差,从而可控地对所制备光子晶体光子带隙进行调制。实验表明 InP 具有较好的生长质量,此项研究为制备三维 InP 光子晶体打下了基础。

关键词: 光学材料; 光子晶体; 人工蛋白石; 有机金属化学气相沉积; 光子带隙

中图分类号: O437 文献标识码: A

Effect of Growth Cycle on SiO₂-InP Fabricated by MOCVD

Tan Chunhua¹ Huang Xuguang¹ Fan Guanghan²

¹ Laboratory of Photonic Information Technology, School for Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631
² Institute of Optoelectronic Materials and Technology, School for Information and Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510631

Abstract: Atmospheric pressure metal-organic chemical-vapour deposition (MOCVD) has been used to infiltrate the voids within synthetic opals with InP to modify the natural photonic behaviour of these materials. Experiment is carried out for given growth conditions to study the effect of growth cycles. Morphologies and reflectivity spectrum properties of the artificial opal and InP-infiltrated artificial opal were researched by SEM and UV-Vis spectrometer. The results show that an increase in the InP infiltration of the pore volume is achieved if the total time of each reactant over the opal is constant while the total number of cycles is increased. The extent of InP infill within the voids increasing in turn increases the extent of refractive index contrast between the silica spheres and the void, and it is possible to modify the opal photonic band gap in a controllable manner. It is also found that the periodic growth is in favor of InP infiltration the InP grown shows a high quality by SEM. The study provides a scientific basis for manufacturing three-dimensional InP photonic crystals.

Key words: optical materials; photonic crystal; artificial opal; MOCVD; photonic band gap

1 引 言

光子晶体的概念是由 Yablonvitch^[1] 和 John^[2] 在 1987 年各自提出的。光子晶体实际上就是一种将不同介电常量的介质在空间中按一定周期排列而

形成的人造晶体,排列周期为光波长量级。由于光子晶体中光子带隙的存在产生了许多崭新的物理性质,它广阔的应用前景使光子晶体成为当今应用物理和材料科学领域的一个研究热点。

* 广东省自然科学基金(04010398)资助课题。

作者简介: 谭春华(1969—),男,湖南株洲人,华南师范大学讲师,博士,主要从事光电子材料研究。

E-mail: tch1010@163.com

收稿日期: 2006-04-10; 收到修改稿日期: 2006-08-04

相对于三维光子晶体来说,一、二维光子晶体的理论和实验研究得已比较深入,国内在此领域也取得了一定的成果^[3~6]。三维光子晶体由于其复杂的结构和制备工艺以及潜在的广泛应用正成为世界各国研究的热点和难点。

人工蛋白石是一种重要的三维光子晶体。由于在人工蛋白石中两种介质(二氧化硅和空气)的折射率差只有 1.45,远低于完全光子带隙要求值 2.8,因而人工蛋白石只具有不完全光子带隙。如以这两种颗粒的密堆积结构为模板,填充以高折射指数的其它物质,则当两种电介质材料的折射率比值达到 4 以上的时候,在蛋白石结构的第 8,9 能带之间能产生比较窄的完全光子带隙。反蛋白石结构是一种更加可能得到完全光子带隙的结构,通过以人工蛋白石为模板,在其中填充高折射指数的物质得到。得到反蛋白石结构是一条制备近红外及可见光波段三维光子晶体的有效途径,相关研究取得了较大的进展^[3~7]。

InP 因其优良的半导体特性成为人工蛋白石的优选填充材料。如在制备好 SiO₂ 光子晶体模板的基础上,采用有机金属化学气相沉积(MOCVD)方法往模板空隙中填充 InP,腐蚀掉 SiO₂ 模板之后可得到 InP 三维反蛋白石结构。此项研究具有广阔的应用前景,但由于 InP 在模板空隙中生长的复杂性,目前,国际上还没有填充很成功的报道。

对采用 MOCVD 方法在模板空隙中生长 InP 的生长条件进行了初步试验,旨在探索提高 InP 填充率的生长条件。在初步选择了 InP 的一般生长条件的基础上,采用独特的周期生长法在模板空隙中生长了 InP。实验结果表明,采用周期生长方式有利于 InP 在空隙中的填充,在进样量相同、反应时间相同的条件下,生长周期越多,InP 在空隙中的填充率越高。此项研究为制备反蛋白石 InP 三维结构积累了有益的经验。

2 实 验

实验所用模板使用垂直沉积法制备,SiO₂ 球直径为 254nm,SiO₂ 球层数约为 30 层。

往人工蛋白石模板中的 SiO₂ 球间隙填充 InP 是采用低压有机金属化学气相沉积(LP-MOCVD)法来实现的,所用设备为 EMCORE 公司生产的 GS/3200 单温区涡轮 MOCVD 系统。Ⅲ族源为三甲基镟(TMIn),V 族源为磷烷(100% PH₃)。生长前,在高纯氢的保护下,将反应室的温度升高到

700 °C,对模板进行灼烧 10 min,以除去 SiO₂ 小球表面粘附的水汽、油脂以及其他污渍。之后经过一个成核过程,即在较低温度,TMIn 源气流量较低条件下,使源气在 SiO₂ 球表面分解成核。生长成核层后,切断 TMIn 源,在 PH₃ 的保护下保持 4 min。之后将温度上升到 590 °C,采用周期生长法进行 InP 在模板空隙中的生长。其它生长参量如下:生长室压力 4.00×10^2 Pa, TMIn 流量 $90 \text{ cm}^3/\text{s}$ (TMIn press: 5.00×10^4 Pa),PH₃ 流量 $350 \text{ cm}^3/\text{s}$, 托盘转速 1000 r/min。为了研究生长周期对 LP-MOCVD 生长 InP 成核层的影响,采用固定其他生长条件(如:反应室气体总流量、压力、V/Ⅲ、有机源流量等)而只改变生长周期数的方法来观察样品形貌、反射谱特征的变化。

为了研究的方便,特对样品作如下定义:

a 样品:不采用周期生长模式,生长期间 TMIn 持续通入,生长时间 15 min。

b 样品:采用周期生长模式,生长周期为 $15 \times (1 \times 1)$:生长 15 个周期,一个周期两分钟, TMIn 通断各 1 min。

c 样品:采用周期生长模式,生长周期为 $30 \times (0.5 \times 1)$:生长 30 个周期,一个周期 1.5 min, TMIn 通 0.5 min,断 1 min。

3 结果与讨论

使用 Philips 公司的 XL-30FEG 扫描电子显微镜(SEM)对 MOCVD 生长 InP 后的人工蛋白石形貌进行了表征。图 1 为样品 a、b、c 填充 InP 后的人工蛋白石上表面(111)的 SEM 像(垂直于表面的方向观察,小图为填充 InP 前样品形貌)。

从图 1 中可以看出,填充 InP 后,样品表面分布着白色的块状、团状颗粒,但颗粒大小不是很均匀,大的直径有上百纳米,小的只有几十纳米。总体来说,颗粒较稀疏,颗粒之间的距离不等,有的地方颗粒密一些,有的地方疏一些。生长周期数增加,总的趋势是表面大颗粒数减少。

图中 SiO₂ 球直径为 254 nm,从图 1 中可清楚地分辨出 SiO₂ 球表面及间隙内的 InP 晶体及人工蛋白石在生长 InP 后表面形貌的变化。生长 InP 前 SiO₂ 球表面较粗糙,生长 InP 后表面较平整、光滑。从照片中可看出 SiO₂ 球表面覆盖上一层 InP 晶体。另外还可看出 InP 晶体在 SiO₂ 球表面并不形成大量岛状堆积,说明 InP 晶体在模板空隙内的生长是均匀的,不受模板特性的影响,这是由低温下 InP 在

空隙内 SiO_2 球表面的优先生长决定的。为便于对比及了解 InP 晶体在 SiO_2 小球空隙内的填充情况,将样品解理后对样品的断面进行了 SEM 观测(垂直于断面的方向观察),见图 2。与同一样品生长 InP 之前的断面图(小图)比较可清楚地显示出人工蛋白石晶体生长 InP 后断面形貌的变化。生长前 SiO_2 球的形状及之间的空隙清晰可辨;生长后,空隙及 SiO_2 球表面被 InP 晶体填充。从照片可得到不是仅在人工蛋白石晶体表面覆盖上一层 InP 晶

体,其在内部的空隙也得到了较好的填充。使用 DX4i 能谱仪对样品断面所作的成分分析也可证明这一点,实验测得表面 In 和 P 的原子个数比为 20.345:21.732,而断面中部 In 和 P 的原子个数比为 14.002:14.795。结果表明无论在表面还是断面 In 和 P 都符合化学计量比,也说明了 InP 具有较好的结晶质量。样品的表面及断面 SEM 像表明了人工蛋白石模板能被 InP 较好的填充,且生长的 InP 具有较好的结晶质量,这也被反射谱的测试结果所证明。

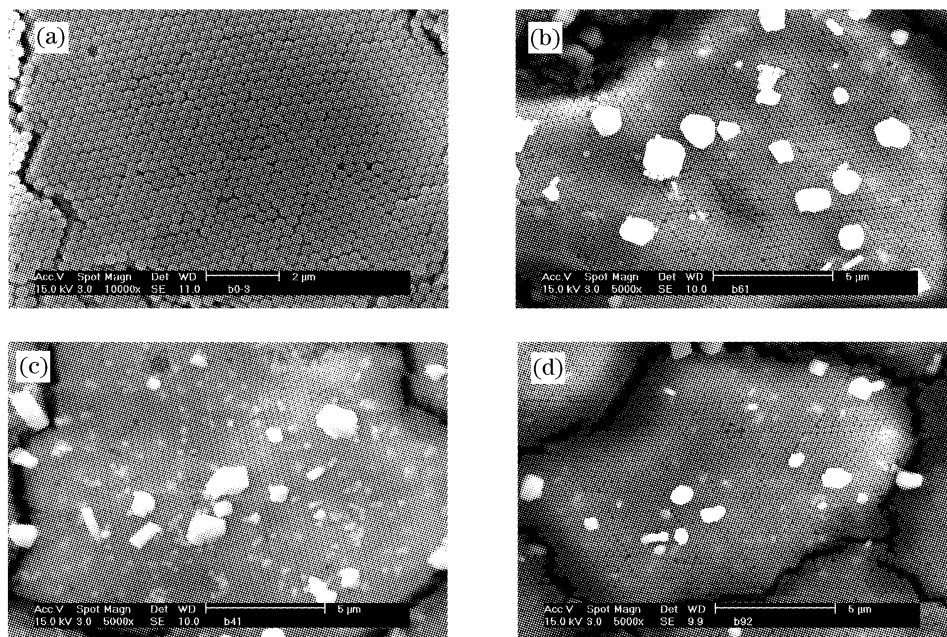


图 1 a、b、c 样品填充 InP 后的表面形貌

Fig. 1 SEM images of the surface of (b), (c), (d) infiltrated with InP, (a) is that of sample without InP

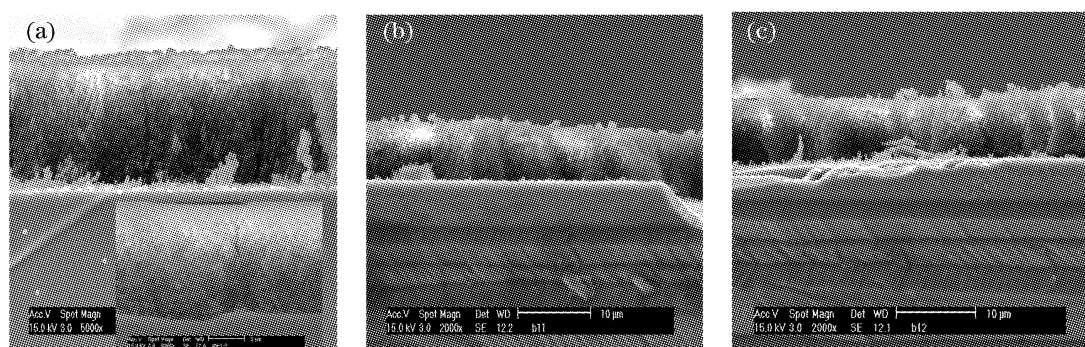


图 2 a、b、c 样品填充 InP 后的断面形貌(小图为填充前样品断面形貌)

Fig. 2 SEM images of the cleft of a, b, c infiltrated with InP (the insert is that of sample before infiltration)

使用 UV-2550 型紫外-可见光光谱仪对人工蛋白石晶体及其填充 InP 后的蛋白质样品进行了反射谱测试。实验时,将入射光调整至垂直于样品表面,即入射光从(111)面入射。图 3 为由 254 nm 的 SiO_2 球所组成的人工蛋白石晶体(a、b、c 样品)在生长 InP 前后的反射谱测试结果。从图 3 中可看到 a、b、c 样品分别在 582 nm、606 nm、612 nm 处出现

一极大值峰。与填充前样品相比,填充 InP 后的样品,其布拉格衍射峰向长波长方向移动,反射峰极大值出现在较长波长处。与填充 InP 前样品(反射峰位 569 nm)相比,三种样品的反射峰位各向长波长方向偏离了 13 nm、37 nm、43 nm。

样品的反射谱特征反映了晶体布拉格衍射面的有序程度,验证了样品在宏观尺度上的有序排列,也

表明填充 InP 后样品在此波长处呈现光子禁带的特性。

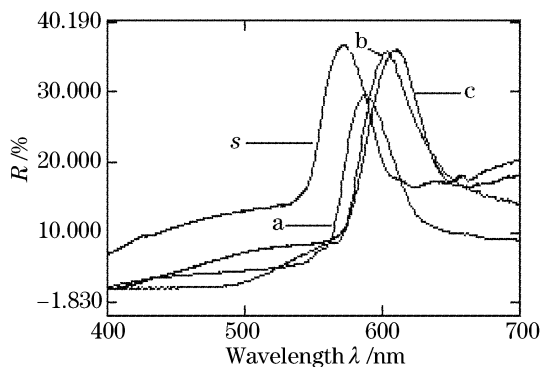


图3 人工蛋白石晶体生长 InP 前后的反射谱
($D=254\text{ nm}$, s 为填充 InP 前样品)

Fig. 3 Reflectance spectrum of the bare opal and a, b, c infiltrated with InP ($D=254\text{ nm}$, s is before infiltrated)

可由布拉格公式对人工蛋白石光子晶体填充 InP 后的反射峰位移进行理论解释。

类似于普通晶体的布拉格衍射,入射光受到人工蛋白石(111)晶面的衍射,从而在反射谱出现反射峰,其反射峰值满足布拉格公式^[8]。

在空气中

$$2d\sin\theta = \lambda.$$

但在介质中上述公式应修正为

$$\lambda = 2d_{(111)}(\epsilon_e - \cos^2\theta)^{1/2},$$

其中 d 为(111)面晶面间距,对 fcc 结构, $d = 0.1816a$, a 为球直径,实验中 $a = 254\text{ nm}$, θ 为入射光与样品表面的夹角(在空气中),实验中 θ 为 90° 。 ϵ_e 为样品有效介电常数,对于该紧密堆积 fcc 结构的样品,有效介电常量为

$$\epsilon_e = f\epsilon_{\text{SiO}_2} + (1-f)\epsilon_{\text{air}},$$

其中 f 为 SiO₂ 小球的占据比, ϵ_{SiO_2} 和 ϵ_{air} 分别为 SiO₂ 和空气的介电常数。把 $f \approx 74\%$, $\epsilon_{\text{SiO}_2} = 2.1$ 代入公式可得反射峰峰位值 $\lambda \approx 560\text{ nm}$, 与实验值 569 nm 较好地吻合。

人工蛋白石晶体填充 InP 后,

$$\lambda c = 2d_{(111)} \sqrt{\epsilon_{\text{av}} - \cos^2\theta}, \quad (1)$$

平均介电常数由下式表示:

$$\epsilon_{\text{av}} = f\epsilon_{\text{SiO}_2} + f_1\epsilon_{\text{InP}} + f_2\epsilon_{\text{air}}, \quad (2)$$

f, f_1, f_2 分别为 SiO₂、InP 和空气的占空比 ($f = 0.74, f_1 + f_2 = 0.26$)。由(1)式很容易得到,反射峰波长随 ϵ_{av} 的增加而增大,高介电常数 InP 的填充使蛋白石晶体的平均介电常数增大。因而,可以得到结论,填充了 InP 的人工蛋白石晶体反射峰向长波长方向移动,这和实验值较好地符合。

从图3可以得到,随着生长 InP 周期数的增加,相应样品的反射峰位向长波长方向偏离的距离增加,表明 InP 在空隙内的填充率随周期数的增加而增加。这是因为采用周期生长方式,一方面使源气有更充足的时间往空隙内渗透、扩散,源气在空隙内的反应更充分;另一方面,每个周期 TMI_n 切断的时间,空隙内的 InP 都要经过一个熟化过程。空隙内 SiO₂ 球表面的 In 和 P 原子有更充足的时间扩散,InP 岛的变形、移动、并合更充分,InP 岛更容易覆盖满空隙内 SiO₂ 球表面,导致其后 InP 的生长速度加快,在空隙内的填充率增加。

结合(1)式、(2)式可知,InP 在空隙中的填充率越高, ϵ_{av} 越大, λ 越大,即反射峰位向长波长方向移动越大。由于 InP 在 SiO₂ 小球空隙中的填充率和所得到光子晶体的反射峰位关系密切,因而通过反射谱的测试可检验 MOCVD 生长条件的改变对 InP 填充率的影响。

4 结 论

在制备了有序性较好的光子晶体 SiO₂ 模板的基础上,采用 MOCVD 技术在模板空隙中填充了 InP 晶体。在 InP 的生长步骤,采用周期生长法生长,试验了在其他生长条件相同下,周期数不同对 InP 填充的影响。结果表明,周期生长方式有利于 InP 在空隙内的填充,而且在进样量相同的条件下,周期数越多,InP 在空隙内的填充率越高。

参 考 文 献

- Eli Yablonovitch. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(20): 2059~2062
- Sajeev John. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(23): 2486~2489
- Lin Xubin, Liu Yukui, Li Baojun. Theoretical study of silicon-based two-dimensional photonic crystal coupler[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(9): 1157~1160 (in Chinese)
林旭彬,刘玉奎,李宝军. 硅基二维光子晶体耦合器理论研究[J]. *光学学报*, 2005, **25**(9): 1157~1160
- Li Mingyu, Gu Peifu, Li Yiyu *et al.*. Omnidirectional photonic crystal reflector used in ultraviolet region [J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(11): 1554~1557 (in Chinese)
李明宇,顾培夫,厉以宇等. 紫外区全角度光子晶体反射镜[J]. *光学学报*, 2005, **25**(11): 1554~1557
- Zhu Shaoran, Zhong Yongchun, Wang Hezhou. Photonic band gap of the distorted face-center-cubic structure photonic crystal fabricated by holographic lithography[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(2): 279~282 (in Chinese)
朱少安,钟永春,汪河洲. 光全息制作的变形面心立方结构光子晶体的带隙[J]. *光学学报*, 2006, **26**(2): 279~282
- Fang Hong, Lou Shuqin, Ren Guobin *et al.*. Theoretical analysis

- on splice loss of photonic crystal fibers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(6): 806~811 (in Chinese)
- 方 宏, 娄淑琴, 任国斌 等. 光子晶体光纤接续损耗的理论分析[J]. *光学学报*, 2006, **26**(6): 806~811
- 7 G. Subramania, K. Constant, R Biswas *et al.*. Synthesis of thin film photonic crystals[J]. *Synthetic Metals*, 2001, **116**: 445~448
- 8 F. Meseguer, A. Blanco, H. Miguez *et al.*. Synthesis of inverse opals[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2002, **202**: 281~290
- 9 A. L. Reynolds, D. Cassagne, C. Jouanin *et al.*. Optical properties of bare, sintered and coated opal-based photonic crystals[J]. *Synthetic Metals*, 2001, **116**: 453~456
- 10 D. Comoretto, F. Marabelli, C. Soci *et al.*. Morphology and optical properties of bare and polydiacetylenes-infiltrated opals [J]. *Synthetic Metals*, 2003, **139**(3): 633~636
- 11 D. Comoretto, R. Grassi, F. Marabelli *et al.*. Growth and optical studies of opal films as three-dimensional photonic crystals [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003, **23**: 61~65
- 12 H. Miguez, C. Lopez, F. Meseguer *et al.*. Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(9): 1148~1150

中国科学院上海光学精密机械研究所光学设计高级讲习班教材征订

中国科学院上海光学精密机械研究所光学设计高级讲习班于 2006 年 10 月 27 日胜利闭幕。现有少量讲习班辅导教材征订,数量有限,欲购从速。四本教材主要内容包括:

1) 王之江院士、徐文东研究员主讲光学系统设计

光学设计中的基本概念和问题: 光学系统的基本要求及指标、高斯光学、像差理论、成像质量和发展各种不同结构的光学系统的意义等的阐述,结合现在流行的光学软件设计的基本功能进行介绍,立足于当前具有代表性的产品设计进行实例的分析和讲解。

2) 朱健强研究员主讲光机系统设计和光学加工

本课程的内容涵盖了光机设计的原理、设计方法及常规内容。介绍各类光学元件加工的各个环节及其相关测控技术,培养光学工程师所需掌握的必要光学加工工艺知识。平面、球面、透镜、棱镜等光学加工技术、非球面加工技术,特种光学元件加工技术,光学检测技术。

3) 范正修研究员主讲光学薄膜

从光学薄膜的一般性质出发,讲述光学薄膜在激光系统,光通信系统,显示系统中的应用,介绍极紫外和软 X 射线薄膜,功能性光学薄膜。分析激光对光学薄膜的破坏过程。

教材目录:

《光学加工与检测技术》、《光学机械设计》、《光学设计》、《光学薄膜及其应用》。

征订形式:

- 1) 全套教材或电子版: 400 元
- 2) 全套教材+电子版: 500 元
- 3) 单本教材+电子版: 150 元

优惠办法:

中国光学期刊网会员购买全套教材赠送价值 100 元的期刊阅读卡一张。

征订办法:

联系人: 高老师 电话: 021-69918253 邮箱: gfhai@siom.ac.cn

邮购方法:

请直接汇款到以下地址:

邮编: 201800 地址: 上海市嘉定区清河路 390 号 收款人: 光学期刊联合编辑部