

文章编号: 0253-2239(2010)07-1891-04

硅纳米晶的椭圆偏振光谱研究

张荣君 陆卫杰 蔡清元 俞翔 周薇溪 郑玉祥 陈良尧

(复旦大学光科学与工程系微纳光子结构教育部实验室, 上海 200433)

摘要 硅纳米晶量子点是硅发光研究领域最有潜力、最重要的一个研究方向。用热蒸发法在硅片上生长了富含硅纳米晶体的 SiO₂ 薄膜, 观测到嵌埋于 SiO₂ 薄膜中硅纳米晶的较强光致发光谱; 室温下在可见光区对该薄膜进行了椭圆偏振光谱测量研究。用有效介质近似(EMA)模型结合洛伦兹色散模型对椭圆偏参数进行了拟合, 得到直径分别约为 3 nm 和 5 nm 大小的硅纳米晶在约 300~830 nm 光谱区的光学常数。这些数据在硅基微纳光子学器件的研究中具有一定的参考价值。

关键词 薄膜光学; 椭圆偏振光谱学; 光学常数; 硅纳米晶; 光致发光; 尺寸效应

中图分类号 O484; O482.31 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103007.1891

Study on Ellipsometric Spectra of Silicon Nanocrystals

Zhang Rongjun Lu Weijie Cai Qingyuan Yu Xiang Zhou Weixi
Zheng Yuxiang Chen Liangyao

(Key Laboratory of Micro and Nano Photonic Structures, Ministry of Education,
Department of Optical Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract Silicon nanocrystals (nc-Si) quantum dots is one of the most promising and important fields in the research and application of Si luminescence nowadays. The nc-Si embedded in SiO₂ thin film is grown on Si substrate by using thermal evaporation method. Strong photoluminescence of nc-Si is observed. The films are investigated by spectroscopic ellipsometer in the visible region at room temperature. Employing the effective-medium approximation (EMA) model combined with the Lorentz oscillator model in the ellipsometric parameters fitting, the optical constants of nc-Si with the sizes of 3 nm and 5 nm are obtained, respectively, in the spectral region from 300 nm to 830 nm. The data obtained will be helpful for the design and manufacture of Si-based micro-nanophotonic devices.

Key words thin-film optics; spectroscopic ellipsometry; optical constants; Si-nanocrystal; photoluminescence (PL); size effect

1 引言

光学及光电子学日益青睐硅材料。成熟的大规模、低成本硅基半导体集成电路生产工艺, 是人们期待用硅材料来制备微纳光电子器件及系统的最主要原因之一。如果能制成硅基微纳放大器和激光器, 与微电子集成类似的微光电子集成就不难实现。然而, 硅是一种间接带隙半导体材料, 单纯的体硅发光效率极低, 硅纳米晶体(nc-Si)将有希望用于实现硅发光光源, 而且具有小尺寸和高密度有序分布的硅

纳米晶量子点是最有希望的有源区材料。因而, 这是硅发光研究领域最具潜力、最重要且最活跃的研究方向之一^[1~3]。

对硅纳米晶的研究, 近年来主要集中在两个方面^[3]: 1) 研究其基本性质, 这是因为纳米尺度的硅晶体粒子显示出与体材料不同的独特物理性质; 2) 基于 nc-Si 的应用研究, 如发光二极管(LED)、存储器以及在硅基光电子学材料中掺稀土元素(如 Er)的 nc-Si 薄膜的研究日益引起人们的广泛兴趣。最近,

收稿日期: 2010-04-21; 收到修改稿日期: 2010-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(60638010, 60938004, 60778028)、教育部留学回国人员科研启动基金和德国政府洪堡基金资助课题。

作者简介: 张荣君(1972—)男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事信息功能材料的光学性质、光学仪器系统与光子学器件等方面的研究。E-mail: rjzhang@fudan.edu.cn

多种硅基微纳光子学器件如高增益环形器、光学微盘共振器以及基于 nc-Si 的光学增益和受激辐射、提高多晶硅太阳能电池效率的进展、微米尺度的硅光电调制器都相继报道,还有基于 nc-Si 的全硅激光器研制计划也已在酝酿之中^[1, 4~10]。

嵌埋于 SiO₂ 中的 nc-Si 具有结构稳定、发光性质可控和制备简便等特点,受到广泛关注和研究。在设计及研制基于 nc-Si 的发光器件、光波导器件时,常常需要知道这些结构与材料的光学常数等物理性质,因为它们会决定器件结构的许多光学和电学性能^[1],而光学常数可以应用椭圆偏振光谱学方法获得^[11]。近年来,美国、新加坡等研究小组用椭圆偏振光谱学对 nc-Si 体系进行了研究,并在国际主流期刊相继报道了一些结果^[11~14]。nc-Si 的这些光学性质在硅基波导等器件研究中有重要意义,本文报道了用椭圆偏振光谱学方法对嵌埋于 SiO₂ 薄膜中硅纳米晶的一些研究结果。

2 实 验

目前,nc-Si 的制备方法主要有电化学法腐蚀硅单晶而制备多孔硅、硅离子注入、溅射法、化学气相沉积以及热蒸发等。本文采用热蒸发法生长 SiO_x/SiO₂ (1 < x < 2) 多层膜超晶格结构,并高温退火处理,来制备纳米硅晶粒薄膜,可得到在 SiO₂ 基体中尺寸大小可控、且分布有序的 nc-Si,其中 nc-Si 的大小由 SiO_x 层的厚度来决定^[15]。实验在 Si(100) 晶片上分别生长两个周期数为 40 的 SiO_x/SiO₂ 超晶格,其中 SiO₂ 层的厚度均被固定为约 4 nm,而 SiO_x 层的厚度均分别为 3 nm (样品 1) 和 5 nm (样品 2),最后均再生长一层约 20 nm 厚的 SiO₂ 保护层。整个薄膜的厚度分别约为 300 nm 和 380 nm。薄膜生长完毕后,被置于 1100 °C 温度下 N₂ 的环境中退火 1 h。样品制备完成后,用 JEM-4010 型透射电子显微镜对 nc-Si 进行了分析表征。测量了样品在室温下的光致发光(PL)谱,测量中采用 Ar 离子激光器的 488 nm 线状谱作为激发光源,照射到样品上的激光光斑直径约为 2 mm,探测器采用液氮冷却的 CCD 探测器。室温下采用 RAP 型光度式椭圆偏振光谱仪对样品进行了椭圆偏振光谱测量^[16]。测量的光子能量范围为 1.5 ~ 4.5 eV,步长为 0.05 eV,为保证后面数据拟合的准确度,每个样品分别取入射角为 65°,70°和 75°分 3 次进行椭圆偏振光谱测量。

3 结果与分析

样品 1 的透射电子显微镜(TEM)照片如图 1 所示。从图中可以看出,样品的周期性结构完整,nc-Si 分布均匀。实验测量的光致发光 PL 谱结果如图 2 所示。所研究样品的 PL 谱有非常相似的发光轮廓,但其峰位分别约在 800 nm 和 900 nm 附近,这是尺寸分别约为 3 nm 和 5 nm 的 nc-Si 的典型 PL 特性,结果表明,制备得到的样品与预期相一致^[15]。

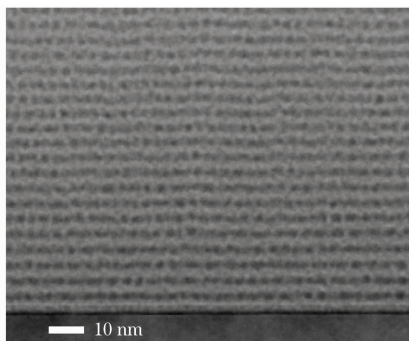


图 1 样品 1 的 TEM 照片,图中深色圆点即为 nc-Si
Fig. 1 TEM image of sample 1, the nc-Si appears darker in the image

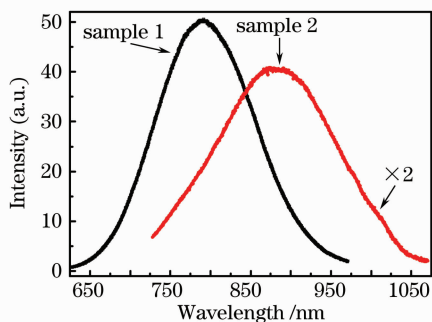


图 2 各样品的光致发光光谱

Fig. 2 PL spectra of the samples

椭圆偏振光谱测量以光的偏振态为测量手段,可快速准确地获得材料的光学常数与复介电函数,并且能方便快捷地应用于薄膜材料的测量,是研究薄膜材料光学性质的理想手段^[11,16~21]。只要得到材料的光学常数(折射率 n 和消光系数 k ,即复折射率 $\bar{n} = n + jk$),即可换算出其复介电函数 $\bar{\epsilon}$ ($\bar{\epsilon} = \epsilon_1 + j\epsilon_2$);或者知道复介电函数即可求出材料的光学常数。它们之间的关系为^[17]

$$\begin{cases} n = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1]^{1/2} \\ k = \frac{1}{\sqrt{2}} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1]^{1/2} \end{cases} \quad (1)$$

然而,经由椭圆偏振光谱仪测量获得的椭圆参

数需要进行拟合计算才能得到材料的光学常数,在椭偏参数的拟合过程中,膜系结构模型的建立与光学色散模型的选取起着非常重要的作用^[11,18]。根据样品生长过程,在数据拟合中选取样品的膜系结构模型为 SiO₂ 保护层/nc-Si:SiO₂ 层/Si 衬底,其中 Si 衬底的厚度设为无穷大, SiO₂ 保护层与 nc-Si:SiO₂ 复合层的厚度按照样品生长参数设置初始值,在拟合过程中可变。考虑到 nc-Si 在 SiO₂ 基质中的形态与结构,样品的等效介电函数采用有效介质近似中 Maxwell-Garnett 模型描述^[17]。硅纳米晶体是低维限制材料,其介电函数有别于体材料,在椭偏数据拟合中选取洛伦兹光学色散模型来描述硅纳米晶体的复介电函数^[14,17]:

$$\epsilon(E) = \epsilon(\infty) + \sum_{i=1}^4 \frac{A_i}{E_i^2 - E^2 - i\nu_i E}, \quad (2)$$

式中 $\epsilon(\infty)$ 为探测光能量趋于无穷大时的介电函数, A_i 为第 i 个振子的振幅, ν_i 为第 i 个振子的衰减因子, E_i 是第 i 个振子的共振能量, E 为探测光的能量大小,振子的数量视具体研究对象而定。本文的工作中振子数量选择为 4,此时能获得较好的拟合效果,计算中洛伦兹模型各参数的初始值选取参考文献^[14]。

通过椭偏参数拟合计算,获得嵌埋于 SiO₂ 中 nc-Si 的折射率、消光系数分别如图 3 和图 4 所示。作为对比,图中还给出了应用 RAP 型椭偏仪所测量得到的体材料晶体硅的折射率、消光系数数值。

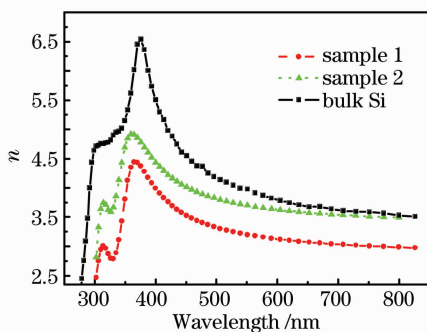


图 3 各样品的折射率

Fig. 3 Refractive index n of the samples

从图 3 和图 4 可看出,样品 1 和 2 的折射率 n 和消光系数 k 均分别具有与体材料晶体硅相似的曲线形状。在所研究的光谱范围内,折射率 n 的变化范围基本为 2.5~5.0,但其数值均小于熟知的晶体硅体材料的相应数值^[12],并且幅值的下降随 nc-Si 尺寸的减少而增大。另外,在可见光范围内消光系数 k 很小,在大约 400 nm 波长处开始明显变化,且

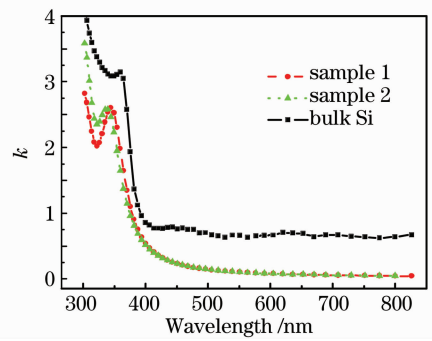


图 4 各样品的消光系数

Fig. 4 Extinction coefficient k of the samples

随着波长的减小而迅速增加。上述结果与 L. Ding 等^[12~14]用椭圆偏振光谱技术研究离子注入法制备的 SiO₂ 基体中 nc-Si 的光学常数结果相近。

与体材料相比,在纳米尺度下,量子限制效应使得带隙增大,从而使极化率降低,导致纳米材料光学常数幅值的下降,这是目前普遍较为认同的解释。但也有不同的解释被提出,如有人认为光学常数幅值的下降是由于纳米颗粒表面极化键的断裂。Cartoixa 等采用第一性原理对量子点的光学常数进行建模与计算,发现幅值下降并不是量子点整体的性质,光学常数的幅值仅在量子点表层出现降低,在量子点内部其幅值又恢复到体材料的数值^[22]。有关纳米尺度下半导体光学常数幅值的变化机理目前尚无统一的结论^[23],仍需要在实验与理论上作进一步研究。而准确获得硅纳米晶体与尺寸相关的光学常数性质,在硅基微纳光子学材料与器件研究中有重要的实用意义。

4 结 论

嵌埋于 SiO₂ 中的硅纳米晶体具有结构稳定、发光性质可控和制备简便等特点,受到广泛关注和研究。本文用热蒸发法在硅片上生长了富含硅纳米晶体的 SiO₂ 薄膜,观测到嵌埋于 SiO₂ 薄膜中硅纳米晶的较强光致发光谱;室温下在可见光区对该薄膜进行了椭圆偏振光谱测量研究。用有效介质模型结合洛伦兹色散模型对椭偏参数 ψ, Δ 进行了拟合,得到直径分别约为 3 nm 和 5 nm 大小的硅纳米晶在 300~830 nm 光谱区的折射率和消光系数。这些数据在硅基微纳光子学器件的研究中有参考价值;另外,本文的研究也表明椭圆偏振光谱学在新型纳米材料的光学性质研究方面仍然具有旺盛的生命力。

致谢 感谢冯守志、陈一鸣对本文数据拟合所做的

贡献。本文的部分实验在德国马普微结构物理研究所完成,特此说明和致谢。

参 考 文 献

- 1 N. Dalbosso, L. Pavesi. Nanosilicon photonics[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2009, **3**(6): 508~534
- 2 Zhou Zhiping, Wang Xingjun, Feng Junbo *et al.*. Research progress and development trends of light source for silicon based micro-nano optoelectronic systems[J]. *Laser and Optoelectronics Progress*, 2009, **46**(10): 28~35
周治平, 王兴军, 冯俊波等. 硅基微纳光电子系统中光源的研究现状及发展趋势[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, **46**(10): 28~35
- 3 Zhang Rongjun, Chen Yiming, Zheng Yuxiang *et al.*. Research and progress of silicon luminescence[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(2): 269~275
张荣君, 陈一鸣, 郑玉祥等. 硅发光研究与进展[J]. *中国激光*, 2009, **36**(2): 269~275
- 4 R. Walters, G. Bourianoff, H. Atwater. Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals[J]. *Nature Materials*, 2005, **4**(2): 143~146
- 5 G. Franzo, A. Irrera, E. Moreira *et al.*. Electroluminescence of silicon nanocrystals in MOS structures[J]. *Appl. Phys. A*, 2002, **74**(1): 1~5
- 6 S. Ossicini, L. Pavesi, F. Priolo. Light Emitting Silicon for Microphotonics [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2003
- 7 K. J. Vahala. Optical microcavities [J]. *Nature*, 2003, **424**(6950): 839~846
- 8 R. J. Zhang, S. Y. Seo, A. P. Milenin *et al.*. Visible range whispering-gallery mode in microdisk array based on size-controlled Si nanocrystals [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(15): 153120
- 9 Q. Xu, B. Schmidt, S. Pradhan *et al.*. Micrometre-scale silicon electro-optic modulator[J]. *Nature*, 2005, **435**(7040): 325~327
- 10 H. Rong, A. Liu, R. Jones *et al.*. An all-silicon Raman laser [J]. *Nature*, 2005, **433**(7023): 292~294
- 11 H. G. Yoo, P. M. Fauchet. Dielectric constant reduction in silicon nanostructures[J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(11): 115355
- 12 L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu *et al.*. Influence of nanocrystal size on optical properties of Si nanocrystals embedded in SiO₂ synthesized by Si ion implantation[J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**(10): 103525
- 13 L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu *et al.*. Thermal annealing effect on the band gap and dielectric functions of silicon nanocrystals embedded in SiO₂ matrix[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87**(12): 121903
- 14 L. Ding, T. P. Chen, Y. Liu *et al.*. Optical properties of silicon nanocrystals embedded in a SiO₂ matrix [J]. *Phys. Rev. B*, 2005, **72**(12): 125419
- 15 M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz *et al.*. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: a SiO/SiO₂ superlattice approach[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(4): 661~663
- 16 Feng Xingwei, Su Yi, Ma Hongzhou *et al.*. New design of angle-variable spectroscopic ellipsometer (RPA type) [J]. *Acta Optica Sinica*, 1995, **15**(4): 492~498
冯星伟, 苏毅, 马宏舟等. 可変入射角波长扫描 RPA 型椭圆偏仪的研制[J]. *光学学报*, 1995, **15**(4): 492~498
- 17 H. G. Tompkins, E. A. Irene. Handbook of Ellipsometry [M]. Norwich NY: William Andrew, Inc., 2005
- 18 Sun Zhaoqi, Cao Chunbin, Song Xueping *et al.*. Study on ellipsometric spectra of ITO film [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(2): 403~408
孙兆奇, 曹春斌, 宋学萍等. 氧化铟锡薄膜的椭圆偏光谱研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(2): 403~408
- 19 Hu Zhigao, Wang Gengshui, Huang Zhiming *et al.*. Investigations on optical properties of very thin Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ ferroelectric thin films [J]. *J. Infrared and Millimeter Waves*, 2003, **22**(4): 256~260
胡志高, 王根水, 黄志明等. Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂超薄铁电薄膜的光学性质研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2003, **22**(4): 256~260
- 20 Chen Yueli, Zhang Rongjun, Xia Guoqiang *et al.*. Design of an infrared spectroscopic ellipsometer using double-Fourier-transform method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(6): 729~733
陈岳立, 张荣君, 夏国强等. 双重傅里叶变换红外椭圆偏光谱系统的研制[J]. *光学学报*, 2001, **21**(6): 729~733
- 21 Ma Ying, Du Fengjuan, Yang Shenghong *et al.*. Optical properties of lanthanum-substituted bismuth titanate thin films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(s1): 161~164
马颖, 杜凤娟, 阳生红等. 掺镧钛酸铋薄膜光学特性的研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(s1): 161~164
- 22 X. Cartoixa, L. W. Wang. Microscopic dielectric response functions in semiconductor quantum dots [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**(23): 236804
- 23 R. J. Zhang, Y. M. Chen, W. J. Lu *et al.*. Influence of nanocrystal size on dielectric functions of Si nanocrystals embedded in SiO₂ matrix [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(16): 161109