

人工欧泊填充 InP 后的形貌和反射谱特性*

谭春华¹ 范广涵¹ 许 静² 龙永福² 李述体¹ 周天明¹ 黄 琨¹ 雷 勇¹

(1 华南师范大学光电子材料与技术研究所, 广州 510631)

(2 国防科技大学光子晶体研究中心, 长沙 410073)

摘 要 制备了人工 opal 晶体模板, 运用 MOCVD 方法在 SiO₂ 人工 opal 球体间填充了高折射率的 InP 晶体, 选择了 MOCVD 生长 InP 的有关参数. 样品扫描电子显微镜及反射谱结果检测显示, InP 晶体在二氧化硅间隙中的生长是均匀的, 具有较好的结晶质量; 高介电常数的 InP 的填充使人工欧泊光子晶体的光子禁带效应增强, 反射峰移向长波长区. 光学特性检测结果与理论计算值得到较好的符合.

关键词 光子晶体; 人工欧泊; 光子带隙 MOCVD

中图分类号 O437 **文献标识码** A

0 引言

光子晶体独特的调节光子传播状态的功能使其具有非常广阔的应用前景^[1,2], 世界范围内的光子晶体研究热正不断升温. 其中, 极具应用潜力的带隙在红外和可见光波段的三维光子晶体研究成为热点, 具有优良性能的人工欧泊三维光子带隙材料正引起人们越来越浓厚的兴趣.

人工欧泊是 SiO₂ 球的三维密堆积结构, SiO₂ 球与其中的空气球成面心立方密堆积. 人工欧泊晶体的介电常数呈现周期性的变化, 入射光在 SiO₂ 球与空气球的界面将产生布喇格衍射, 从而在布里渊区的不同方向上产生光子禁带, 改变 SiO₂ 球的直径 (200~550 nm), 光子禁带可在可见光与近红外光区变化^[3,4]. 但由于 SiO₂ 球与空气的介电常数相差不大, 这些不同方向的光子禁带并不重叠, 得到的是不完全光子带隙. 以人工欧泊为模板, 往 SiO₂ 球间隙填充高折射率的物质, 然后将 SiO₂ 球去掉, 可得到反型欧泊结构, 界面的布喇格衍射得到加强, 光子带隙加宽, 不同方向的光子禁带发生重叠, 可得到全带隙三维光子晶体^[5~9].

基于以上考虑, 本文研究了以人工欧泊晶体为模板, 使用 LP-MOCVD 往 SiO₂ 球间隙填充高折射率 (3.4) 的 InP 晶体的技术, SEM 表征了人工欧泊填充 InP 的形貌, 其光学特性检测结果与理论计算值得到较好的符合.

1 实验

制备人工欧泊所用的材料是使用化学方法得到

的单分散 SiO₂ 球颗粒, 颗粒直径在 200~550 nm 之间. 为了 MOCVD 生长的需要, 采用自然沉积法将 SiO₂ 小球在 2 英寸的硅衬底或砷化镓衬底上制备成三维有序结构的人工欧泊晶体. 为使样品变硬, 进一步对样品进行热退火处理, 即在氮气保护的条件下, 700℃退火 2 h. 退火并不会破坏二氧化硅球的形状. 退火使样品的相邻 SiO₂ 球通过“脖子”粘接在一起, 增加模板的机械稳定性, 也有利于去除 SiO₂ 球之后反型结构的形成. 上述方法所制备的人工晶体模板, 在白光的照射下, 用肉眼即可看到强烈的彩色反射光. 改变观察角度, 可看到反射光的颜色发生变化.

往人工欧泊模板中的 SiO₂ 球间隙填充 InP 是采用 LP-MOCVD 方法来实现的, 所用设备为 EMCORE 公司生产的 GS/3200 单温区涡轮 MOCVD 系统. III 族源为三甲基铟 (TMIn), V 族源为 PH₃ (100%). 本文采用低压生长 InP, 低压生长可使 SiO₂ 小球靠近衬底的区域气压较低, 起到了“抽气”的作用, 易于使新注入的源气由表面向下渗透, 有利于 InP 在 SiO₂ 小球间隙中的由表面向下生长, 克服了 InP 因在表面优先生长而影响源气向下渗透的不利影响, 从而得到高填充率的人工蛋白石晶体. 生长前, 将反应室的温度升高到 700℃, 在高纯 H₂ 的保护下, 对模板进行灼烧, 以除去 SiO₂ 小球表面粘附水汽、油脂以及其它污渍. 灼烧之后, 经过一个成核过程, 即在较低温度, 源气流量较低条件下, 使源气在 SiO₂ 球表面分解成核. 这是因为 InP 的生长是先在 SiO₂ 球表面缺陷处成核, 然后晶核不断长大的过程^[10]. 生长时, 采用较常规 MOCVD 生长 InP 半导体材料更低的温度, 这是由于暴露在 TMIn 气氛中的 SiO₂ 球表面具有较高的反应活性, 这种表面驱动反应更有利于在较低温度

* 国家 973 项目预演课题 (No. 5130702)

Tel: 020-85211435 Email: tch2000@163.com

收稿日期: 2004-04-23

下进行. 而且, 低温有利于 InP 在 SiO_2 球表面的原子层外延生长, 从而得到均匀的 InP 生长层. InP 的生长采用循环生长方式. 生长步骤之后, 将反应室温度提高 100°C 并继续通 PH_3 , 保持 20 min, 目的是为了改善 InP 的结晶和促使其向内部的空隙扩散. 使用不同直径的 SiO_2 球作为模板, 通过一系列实验试验了温度、压强、源气流量对 InP 生长的影响, 结合其它方面的考虑, 本文选择 InP 的生长条件为: 温度 590°C , 三甲基钢流量 180 ccm , 磷烷流量 450 ccm , 载气氢流量 20 Lmin^{-1} , 生长时间 1 h.

2 结果与讨论

本文使用 Philips 公司的 XL-30FEG 扫描电子显微镜对 MOCVD 生长 InP 后的人工欧泊形貌进行了表征, 并与生长 InP 前的样品形貌进行了对比. 图 1 为填充 InP 前的人工欧泊上表面(111)的 SEM 像(垂直于表面的方向观察), 图 3 为填充 InP 后的人工欧泊上表面(111)的 SEM 像, 为更好的研究 InP 在人工欧泊中的生长和结晶情况, 选取了约 4 个球的面积放大十万倍观察, 图中 SiO_2 球直径为 225 nm , SiO_2 球表面及间隙内的 InP 晶体可清楚地分辨出. 对比图 1 和图 3 可看出人工欧泊在生长 InP 后表面形貌的变化: 生长 InP 前 SiO_2 球表面粗糙不平, 生长 InP 后表面较平整、光滑, 这一点在放大的照片中看得更加清楚. 另外还可看出 InP 晶体在 SiO_2 球表面并不形成层状堆积, 说明 InP 晶体在基体内的生长是均匀的, 不受模板特性的影响, 这是由低温下 InP 在 SiO_2 球表面的原子层外延决定的. 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 4. 与同一样品生长 InP 之前的断面图(图 2)比较清楚地显示出人工欧泊晶体生长 InP 后断面形貌的变化, 生长前二氧化硅球的形状及之间的空隙清晰可辨; 生长后, 空隙及二氧化硅球表面被 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



图 1 人工 opal 晶体的上表面 SEM 照片
Fig. 1 SEM image of the top surface of a bare opal

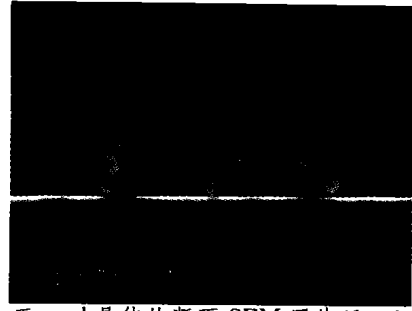


图 2 人工 opal 晶体的断面 SEM 照片($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$)
Fig. 2 SEM image of a cleft edge of the artificial opal

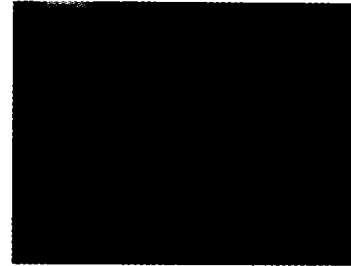


图 3 样品上表面(111)的 SEM 像($2\mu\text{m}\times 1.5\mu\text{m}$)
Fig. 3 SEM image of the top surface of a InP-infiltrated opal; Below: enlarged SEM image of the same sample



图 4 样品断面的 SEM 像
Fig. 4 SEM image of the cleft edge of the same InP-infiltrated opal

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证明了这一点. 样品的表面及断面 SEM 像表明了人工欧泊模板能被 InP 较好的填充, 且生长的 InP 具有较好的结晶质量, 反射谱的测试结果也证实了这一点.

检测样品具有光子禁带特征的最直接方式是进行反射谱测试. 本文使用 UV-2550 型紫外-可见光谱仪对人工欧泊晶体及其填充 InP 后的 opal 样品进行了反射谱测试. 仪器的波长分辨率为 0.1 nm , 光源为钨灯, 光电倍增管检测反射光信号. 实验时, 将入射光调整至垂直于样品的表面, 即入射光从(111)面入射. 图 5 为由 225 nm 的 SiO_2 球所组成的人工 opal 晶体在生长 InP 前后的反射谱测试结

果. 从图 5 中可看到人工欧泊光子晶体在 502 nm 处出现一极大值峰. 填充 InP 后的同一样品, 其布拉格衍射峰向长波长方向移动, 反射峰极大值出现在 540 nm 处. 上述实验结果可由如下理论分析得到合理的解释:

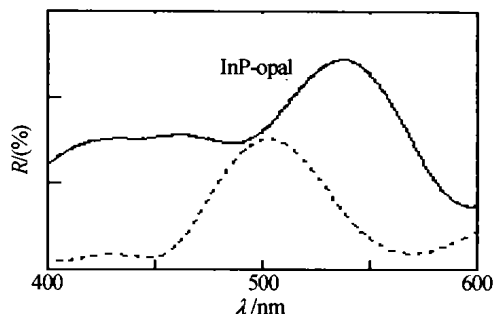


图 5 人工 opal 晶体生长 InP 前后的反射谱 ($D=250 \text{ nm}$)
Fig. 5 Reflectance spectrum of the bare opal with $D=225 \text{ nm}$ and the same opal infiltrated InP

人工欧泊中的 SiO_2 球和空气球周期性排列成面心立方堆积, 入射光在 SiO_2 球和空气的界面发生布拉格衍射. 由于 SiO_2 球和空气的介电常数不同, 因而人工欧泊存在介电常数在空间上的周期性调制, 它对光的折射率同样有周期性分布, 在其中传播的色散曲线也会形成带状周期性结构, 其带与带之间会出现“光子带隙”, 能量落在带隙中的光在某些方向上将不能传播. 周期和入射光波长在同一个数量级的人工欧泊, 其光子带隙出现在可见光或近红外区. (111) 面的反射峰的出现表明样品呈现出初步的光子晶体方向带隙的特性, 该反射峰的出现意味着该波长的光在此方向不易透过样品, 也就是该晶体在 (111) 方向存在光子带隙.

往 SiO_2 球间隙填充高折射率的 InP 增大了人工欧泊中两种介电材料的折射率比, 增强了界面的布拉格衍射, 带隙宽度增大, 所制备的光子晶体光子禁带效应增强, 反射峰增强 (见图), 反射峰波长红移到 540 nm 处, 即波长为 540 nm 的光在 (111) 方向不能透过样品.

类似于普通晶体的布拉格衍射, 入射光受到人工欧泊 (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^[10]

在空气中

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

但在介质中上述公式应修正为

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

其中 d 为 (111) 面晶面间距, 对 fcc 结构, $d = 0.1816 a$, a 为球直径, 本实验中 $a = 225 \text{ nm}$, θ 为入射光与样品表面的夹角 (在空气中), 本实验中 θ 为 90° . ϵ_e 为样品有效电介质常数, 对于该紧密堆积 fcc 结构的样品, 有效电介质常数为

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

其中 f 为 SiO_2 小球的占据比, ϵ_{SiO_2} 和 ϵ_{air} 分别为 SiO_2 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 $\lambda \approx 499 \text{ nm}$. 实验值 502 nm 与计算值较好地吻合.

人工欧泊晶体填充 InP 后

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

平均介电常数由下式表示^[11]

$$\epsilon_{\text{av}} = f \epsilon_{\text{SiO}_2} + f_1 \epsilon_{\text{InP}} + f_2 \epsilon_{\text{air}} \tag{2}$$

f, f_1, f_2 分别为 SiO_2 、InP 和空气的占空比 ($f = 0.74, f_1 + f_2 = 0.26$). 由式 (1) 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 的填充使欧泊晶体的平均介电常数增大. 因而, 可以得到结论, 填充了 InP 的人工欧泊晶体反射峰向长波长方向移动, 这和实验值较好地符合.

由于 InP 在 SiO_2 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.

样品的反射谱特征反映了晶体所有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.

由于样品的限制, 目前还未进行透射谱及不同晶面反射谱的测试, 要得到完全光子禁带效应还需进一步实验.

本实验所用的 opal 模板的质量尚待提高. 如果 SiO_2 小球排列的有序度高, 缺陷少的话, 相信其光子禁带的反射峰会更强更锐得多.

3 结论

本实验通过自然沉积法制备了人工欧泊模板, 运用 MOCVD 技术往模板中 SiO_2 球之间的空隙生长了 InP 晶体. 运用扫描电子显微镜及紫外-可见光度计对样品的进行了显微形貌表征和反射谱测试, 结果表明 InP 具有较好的填充效果及结晶质量. 样品反射谱测试结果与理论分析是一致的. 本研究为得到红外与可见光波段的 InP 三维全带隙光子晶体打下了基础.

参考文献

- 阮双琛, 杨冰, 朱春艳, 等. 2W 光子晶体光纤激光器研究新进展. 光子学报, 2003, 32(8): 1021
Ruan S S, Yang B, Zhu C Y, et al. Acta Photonica Sinica, 2003, 32(8): 1021
- 欧阳征标, 刘海山, 李景镇. 光子晶体超窄带滤波器. 光子学报, 2002, 31(3): 281~284

- Ouyang Z B, Liu H S, Li J Z. *et al.* *Acta Photonica Sinica*, 2002, **31**(3): 281~284
- 3 Lopez C, Vazquez L, Meseguer F, *et al.* Photonic crystal made by close packing SiO₂ submicron spheres. *Superlattices and Microstructures*, 1997, **22**(3): 399~404
- 4 Baryshev A V, Kaplyanskii A A, Kosobukin V A, *et al.* Bragg diffraction of light in high-quality synthetic opals. *Physica E*, 2003, **17**: 426~428
- 5 Subramania G, Constant K, Biswas R, *et al.* Synthesis of thin film photonic crystals. *Synthetic Metals*, 2001, **116**(1-3): 445~448
- 6 Meseguer F, Blanco A, Miguez H, *et al.* Synthesis of inverse opals. *Colloids and Surfaces A*, 2002, **202**(2-3): 281~290
- 7 Reynolds A L, Cassagne D, Jouanin C, *et al.* Optical properties of bare, sintered and coated opal-based photonic crystals. *Synthetic Metals*, 2001, **116**(1-3): 453~456
- 8 Comoretto D, Marabelli F, Soci C, *et al.* Morphology and optical properties of bare and polydiacetylenes-infiltrated opals. *Synthetic Metals*, 2003, **139**(3): 633~636
- 9 Comoretto D, Grassi R, Marabelli F, *et al.* Growth and optical studies of opal films as three-dimensional photonic crystals. *Materials Science and Engineering*, 2003, **23**(1-2): 61~65
- 10 Miguez H, Lopez C, Meseguer F, *et al.* Photonic crystal properties of packed submicrometric SiO₂ spheres. *Applied Physics Letters*, 1997, **71**(9): 1148~1150
- 11 Miguez H, Blanco A, Meseguer F, *et al.* Bragg diffraction from indium phosphide infilled fcc silica colloidal crystals. *Physical Review B*, 1999, **59**(3): 1563~1566

Morphology and Reflectivity Spectrum Properties of InP-infiltrated Opals

Tan Chunhua¹, Fan Guanghan¹, Xu Jing², Long Yongfu², Li Shutu¹, Zhou Tianming¹,
Huang Kun¹, Lei Yong¹

¹ Institute of Optoelectronic Materials and Technology, South China Normal University, Guangzhou 510631

² PBG Research Center, National University of Defence Technology, Changsha 410073

Received date: 2004-04-23

Abstract Fabricated artificial opal templates, Low pressure metal-organic chemical-vapour deposition has been used to infill the voids within opals and optimized the growth parameters. Scanning electron microscopy images and reflection spectra results show that the InP is very homogeneously distributed inside the opals, with high crystalline quality; the photonic band gap is shifted to higher wavelength as a result of the high contrast of dielectric constants when InP is introduced, which is in agreement with theoretical calculations.

Keywords Photonic crystal; Artificial opal crystal; Photonic band gap; MOCVD



Tan Chunhua was born in 1969, Zhuzhou Hunan, China. He graduated from Chemistry Department of Hunan Institute of Education in 1995, and got his master degree from China University of Geosciences, in June 2000. Now he is engaged in his doctoral degree in South China Normal University. His interest is focused in fabricating of silica 3D photonic crystals and its modification.