

镶嵌在 SiO₂ 薄膜中 InAs 纳米颗粒的 Raman 散射

朱开贵¹⁾ 石建中²⁾ 邵庆益³⁾

¹⁾中国科学技术大学结构分析开放研究实验室,合肥 230026)

²⁾Data Storage Institute, National University of Singapore, Singapore 119260)

³⁾北京大学电子学系,北京 100871)

(2000 年 3 月 15 日收到 2000 年 6 月 3 日收到修改稿)

对镶嵌在 SiO₂ 薄膜中纳米 InAs 颗粒的 Raman 散射谱进行了研究. 与大块 InAs 晶体相比, InAs 纳米颗粒的 Raman 散射谱具有相似的特征, 即由纵光学声子模和横光学声子模组成, 但是散射峰宽化并红移. 用声子限域效应解释了散射峰的红移现象, 并结合 InAs 纳米颗粒的应力效应解释了红移量与理论值的差异.

关键词: SiO₂ 薄膜, InAs 量子点, Raman 散射

PACC: 7830, 6855, 8120Q, 7865

1 引 言

由于量子效应的作用, 镶嵌在 SiO₂ 介质中的半导体纳米颗粒(通常称为量子点)显示出许多独特的光学特性^[1,2], 它们在诸如光转换、光开关以及波导管等应用领域有着广阔的前景^[3]. 这方面的工作正在得到越来越广泛的重视和研究^[4-7]. 最近, 我们用射频磁控溅射的方法制备了镶嵌在 SiO₂ 薄膜中的 InAs 纳米颗粒, 并对其生长机制和光学特性进行了研究^[8,9]. 本文将研究 InAs-SiO₂ 复合薄膜中 InAs 纳米颗粒的 Raman 散射.

当材料的尺寸达到几个纳米或十几个纳米量级时, 纳米颗粒具有很大的比表面, 晶格的长程有序已被完全打破, 晶格振动行为与块体材料相比发生变化. 对于纳米半导体复合薄膜, 纳米颗粒被周围非晶介质所包裹, 其界面状况, 例如应力、缺陷的存在, 也可能是晶格振动行为改变的另一原因. 因此, 纳米颗粒的声子谱有别于块体材料. 本文在实验结果的基础上分析了镶嵌在 SiO₂ 薄膜中的纳米 InAs 颗粒的 Raman 散射谱, 用声子限域效应和应力效应讨论了 InAs 纳米颗粒的 Raman 谱中散射峰的红移现象.

2 实 验

InAs-SiO₂ 纳米颗粒复合薄膜样品采用射频磁

控溅射的方法制备. 溅射靶由高纯石英(SiO₂)和 InAs 晶片组成, 在共溅射过程中, SiO₂ 和 InAs 共同沉积到加热的基片上, 形成 InAs 纳米颗粒镶嵌在 SiO₂ 介质中的复合薄膜结构. 样品制备的详细过程可参阅文献^[8,9]. 有关样品的透射电子显微镜观察以及 X 射线衍射和 X 射线光电子能谱结果表明, 在 InAs-SiO₂ 复合薄膜样品中, InAs 纳米颗粒均匀地镶嵌在 SiO₂ 介质中. 实验结果还表明^[9], 镶嵌在薄膜中的 InAs 纳米颗粒的尺寸与衬底温度有关, 且温度越高, 颗粒尺寸越大. 本实验所用三个样品(*a*, *b*, *c*)的衬底温度分别为 65℃, 220℃, 260℃, X 射线衍射结果显示, 样品 *a* 为非晶态, 样品 *b* 和 *c* 为晶态. InAs 纳米颗粒镶嵌在非晶 SiO₂ 介质中, 根据计算, 其中的 InAs 颗粒的尺寸分别为 4.2 和 6.5nm.

样品的 Raman 散射是用 SPEX-1403 型激光拉曼光谱仪在室温下测量的, 测量采用常规的直角散射配置, 激发光源为 Ar⁺ 激光器的 514.5nm 谱线.

3 结果与讨论

InAs-SiO₂ 薄膜样品的 Raman 散射谱如图 1 所示. 为了便于比较, 用作靶材的 InAs 多晶块体的 Raman 谱也一并示于图 1. 样品 *a* 的 Raman 谱为一宽化的散射峰, 峰形呈对称分布, 峰位位于 190—230cm⁻¹ 之间, 类似于非晶的情况, 这说明样品中的 InAs 大多以非晶团簇的形式存在. 随着衬底温度的

升高, 样品 *b* 中的 InAs 由非晶结构的团簇转变成具有闪锌矿结构的纳米颗粒, 其 Raman 散射谱由纵光学声子(LO)模和横光学声子(TO)模的散射峰组成, 但与块体材料相比, 散射峰发生了明显的红移和宽化, 且峰形呈不对称形式, 这正是纳米颗粒的 Raman 散射的特征. 样品 *b* 的 LO 峰和 TO 峰的红移量分别为 4.5 和 3.6 cm⁻¹. 对于样品 *c*, 随着衬底温度的进一步升高, InAs 颗粒的平均尺寸比样品 *b* 的大, 散射峰的半高宽比样品 *b* 的小, 但比块体的大. 样品 *c* 的 LO 峰和 TO 峰的红移量分别为 3.2 和 2.3 cm⁻¹. 可见, 随着 InAs 颗粒尺寸的减小, 其 Raman 散射峰变宽, 并向低频方向移动, 即发生红移现象. 另外, 随着颗粒尺寸的减小, 散射峰强度减弱, 且峰形不对称性加剧, 在低频端有一翘起的“肩”.

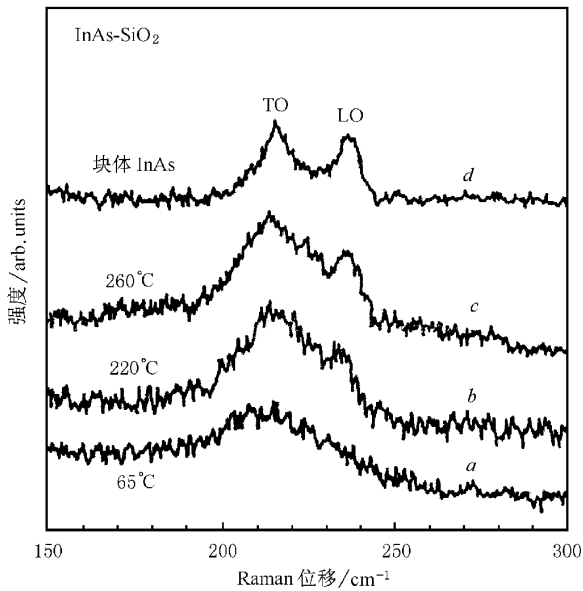


图 1 InAs-SiO₂ 复合薄膜中 InAs 纳米颗粒的 Raman 散射谱

可以用声子限域效应^[10, 11]来解释上述 Raman 散射峰的宽化和红移. 在纳米半导体颗粒中, 由于颗粒尺寸的限制, 晶格振动的模式发生了变化, 声子波函数不再用平面波描述, 而采用局限在颗粒内部的波包来描述, 该波包从颗粒内部到边界逐渐衰减. 颗粒内参加一级 Raman 散射的声子不仅仅是布里渊区中心(即 Γ 点)的晶格振动模, 而是以波矢 q_0 为中心的波包内所有声子. 晶格振动的一级 Raman 散射谱的强度为

$$I(\omega) = \int \frac{|\alpha(q_0, q)|^2}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_0/2)^2} d^2q, \quad (1)$$

式中 $\alpha(q_0, q)$ 为声子限域函数的傅里叶变换系数,

可以根据声子限域权重函数的选取而采用不同的形式; $\omega(q)$ 为块体材料的声子色散关系, 可以用中子散射实验获得; Γ_0 为 Raman 谱的自然宽度, 由(1)式可求出 Raman 散射峰宽与红移之间的关系. 声子限域效应的理论首先由 Nemianich^[10]提出, 随后 Richter^[11]发展了这一理论, 并用它很好地解释了非晶 Si 中 Si 微晶的 Raman 散射. 将上述理论应用于纳米 InAs 颗粒, 理论预期的结果与我们的实验结果趋势是一致的, 但理论计算的红移量偏大. 这里没有考虑到尺寸分布的影响, 如果尺寸对峰位影响较大时, 尺寸分布将导致一个不可忽视的 Raman 散射峰的非均匀展宽. 从上面的实验结果看, 尺寸对峰位的影响不是很大, 与声子限域效应相比, 我们认为非均匀展宽是次要的.

实验观测到的红移量比声子限域效应的理论值小, 可以用压应力效应来解释这一点. 可以认为镶嵌在 SiO₂ 介质中的 InAs 纳米颗粒受到一个压应力的作用, 而压应力的作用使得 Raman 散射峰蓝移, 声子限域效应的红移被部分地抵消, 从而使实验观测到的 Raman 散射峰的红移量比声子限域效应的红移量小. 在 InAs-SiO₂ 复合薄膜中, 有两方面的因素导致 InAs 和周围介质之间的应力. 其一, SiO₂ 中最近邻原子之间的距离(0.16 nm)比 InAs 中最近邻原子之间的距离(0.26 nm)小, 这种原子间距的不匹配使得 InAs 颗粒受到一个压应力, 这实际上与在单晶衬底上外延生长超晶格时存在的应力情况相似; 其二, 由于 InAs 的热膨胀系数($5.19 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)比 SiO₂ 的($0.55 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)大^[12], 在样品原位制备后的降温过程中, InAs 颗粒的收缩比 SiO₂ 更加显著, 从而产生一个作用于 InAs 颗粒的张应力. 上面两方面的作用及降温过程中的界面原子弛豫, 结果使 InAs 薄膜中的纳米颗粒感受到一个压应力. 实验中得到的 Raman 散射峰的红移是声子限域效应和压应力效应共同作用的结果.

有关压应力使得 Raman 散射峰蓝移的机制, Hayash^[13, 14]和 Fujii^[15]等人的实验结果给出了有力的佐证. 他们分别对采用电阻蒸发和射频共溅制备的纳米 Ge 微晶进行了 Raman 散射研究, 发现电阻蒸发制备的 Ge 微晶的 Raman 谱呈现非晶的 Raman 散射特征. 这是因为这种方法制备的 Ge 微晶松散地堆积在一起, 满足“自由”边界条件. 这种无序的自由边界的 Raman 散射使得微晶内部的晶状部分的 Raman 信号消失. 而用射频共溅的方法制备的

纳米 Ge 微晶的表面(界面)原子由于受到 SiO₂ 介质的压应力作用,晶粒表面的边界不是自由边界,表面的 Raman 效应较弱,因此其 Raman 谱主要表现出颗粒内部晶态 Ge 的声子散射特征.但是实验观测到的红移量比用声子限域理论计算的值小,说明压应力效应的结果是使 Raman 散射峰蓝移.

4 结 论

1. InAs-SiO₂ 纳米颗粒复合薄膜中 InAs 纳米晶粒的 Raman 散射谱与大块 InAs 晶体具有相似的特征,由 LO 模和 TO 模组成,但散射峰宽化并红移.

2. Raman 谱中散射峰的红移来源于 InAs 纳米颗粒的声子限域效应,但它部分地被 InAs 纳米颗粒表面的压应力效应所抵消,因此实验观察到的红移量小于声子限域效应所预期的理论值.

- [1] A. I. Ekimov *et al.*, *Solid State Commun.*, **56**(1985) 921.
 [2] L. E. Brus, *IEEE J. Quantum Electron.*, **22**(1986) 1909.
 [3] J. Yumoto, S. Fukushima, K. Kubodera, *Opt. Lett.*, **12**(1987) 832.

- [4] Y. L. Li, M. Takata, A. Nakamura, *Phys. Rev.*, **B57**(1998), 9193.
 [5] R. Heitz, N. N. Ledentsov, D. Bimberg *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999) 1701.
 [6] J. Y. Zhang, Y. H. Ye, X. L. Tan, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999) 2459.
 [7] M. L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **74**(1999) 3147.
 [8] J. Z. Shi, K. G. Zhu, Q. Q. Zheng *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997) 2586.
 [9] J. Shi, K. Zhu, W. Yao, L. Zhang, *J. Crystal Growth*, **186**(1998) 480.
 [10] R. J. Nemianich, S. A. Solin, R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B23**(1981) 6348.
 [11] H. Richter, Z. Pwang, L. Ley, *Solid State Commun.*, **39**(1981) 625.
 [12] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Raton, Florida, 1988).
 [13] S. Hayashi, K. Yamamoto, *Superlatt. Microstruct.*, **2**(1986), 581.
 [14] S. Hayashi, H. Wakayama, T. Okada *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **56**(1987) 243.
 [15] M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990) 2692.

RAMAN SCATTERING FROM InAs NANOCRYSTALS EMBEDDED IN SiO₂ THIN FILMS

ZHU KAI-GUI¹⁾ SHI JIAN-ZHONG²⁾ SHAO QING-YI³⁾

¹⁾ *Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*

²⁾ *Data Storage Institute, National University of Singapore, Singapore 119260*

³⁾ *Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 15 March 2000; revised manuscript received 3 June 2000)

ABSTRACT

Raman scattering from InAs nanocrystals embedded in SiO₂ thin films has been measured and studied. Raman spectra of InAs nanocrystals have a similar feature with that of bulk InAs crystal. Broadened and red-shifted Raman scattering peaks were observed from the nanocrystals; this has been attributed to the phonon confinement effect. A compressive stress in the interface between InAs nanocrystals and the SiO₂ matrix was also taken into account to interpret the red shift.

Keywords: SiO₂ thin films, InAs quantum dots, Raman scattering

PACC: 7830, 6855, 8120Q, 7865