

# InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合膜的微观结构和光学性质 \*

丁瑞钦<sup>†</sup> 王 浩

(广东省五邑大学薄膜与纳米材料研究所 江门 529020)

W.F. LAU W.Y. CHEUNG S.P. WONG

(香港中文大学电子工程系暨材料科技研究中心 新界,香港)

王宁娟 于英敏

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所 天津 300071)

(2000 年 12 月 19 日收到, 2001 年 3 月 25 日收到修改稿)

应用射频磁控共溅射方法在石英玻璃和抛光硅片上制备了 InP/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 并在几种条件下对这些薄膜进行退火。X 射线光电子能谱和卢瑟福背散射实验结果表明, 复合薄膜中 InP 和 SiO<sub>2</sub> 的化学组分都大体上符合化学计量配比。X 射线衍射和激光喇曼谱实验结果都证实了复合薄膜中形成了 InP 纳米晶粒。磷气氛保护下的高温 (520℃) 退火可以消除复合薄膜中残存的 In 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并得到了纯 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜。实验观察到了室温下纳米复合薄膜的明显的光学吸收边蓝移现象和光学非线性的极大增强。

关键词: InP, 纳米晶粒, 微观结构, 光学性质

PACC: 7320, 4265J

## 1 引 言

嵌埋于介质中的半导体纳米尺寸晶粒, 可能由于强量子限制和大的表面-体积比而具有既大又超快速响应的光学非线性, 并可能发展成为制造光电和全光器件的新型材料。这种材料的制备方法主要是胶体化学法<sup>[1-9]</sup>、多孔玻璃法<sup>[10-13]</sup>、离子注入法<sup>[14, 15]</sup>、磁控与离子束溅射法<sup>[16-25]</sup>和共蒸发方法<sup>[26]</sup>。III-V 族半导体/介质纳米颗粒镶嵌材料, 可以比 II-VI 族的具有更优越的光学非线性效应, 但由于其制备技术上的困难而使对它们的研究比对 II-VI 族的滞后。胶体化学方法已经用于制备了 InP, GaP, GaAs, GaInP<sub>2</sub> 等 III-V 族半导体纳米晶粒。胶体纳米晶粒本是外面涂了一层胶, 无约束的晶粒, 但当它们被弥散于聚合物薄膜、有机玻璃等介质中时, 就成为镶嵌式纳米晶粒, 并可能成为制造光伏和发光二极管的新材料<sup>[1, 2]</sup>。胶体纳米晶粒的物理性质已经得到了相当广泛的研究, 这些包括了 Fu 和 Zunger 的强

量子限制对纳米晶粒的光谱的影响的研究<sup>[3-4]</sup>, Giessen<sup>[5]</sup>, Kim<sup>[6]</sup> 和 Banin<sup>[7]</sup> 的载流子的弛豫过程的时间分辨谱的研究, Menoni 和 Micic 的压力对能带结构的影响<sup>[8]</sup>等。用金属有机化学气相沉积、微波等离子体化学气相沉积和有机金属气相外延等现代技术在多孔玻璃和多孔石英玻璃中形成的 III-V 族半导体纳米晶粒, 都显示了由于强量子限制而引起线性光学性质的变化和三阶光学非线性的增强。和多孔玻璃方法相比, 射频磁控共溅射方法有更加灵活简便的特点, 所以近年来用这种方法制备嵌埋式 III-V 族半导体纳米晶粒的工作特别频繁<sup>[16-23]</sup>。用磁控共溅射方法制造的 GaAs, InAs 纳米晶粒, 无论是在共振区还是在非共振区, 其三阶光学非线性系数都比块材的大大地增强<sup>[16, 17]</sup>, 如 GaAs 纳米晶粒, 其三阶光学非线性系数比块材的大 7 个量级<sup>[17]</sup>。因此, 嵌埋于介质中的 III-V 族半导体纳米晶粒, 可望成为制造光开关、光限幅器的好材料。嵌埋于 SiO<sub>2</sub> 中的 InP 纳米晶粒, 有可能成为高速光通信光子器件的新材料。但就我们所知, 关于这种镶嵌于 SiO<sub>2</sub>

\* 国家自然科学基金(批准号 19806008)、广东省自然科学基金(批准号 970716)和中山大学超快速激光光谱学国家重点实验室开放课题(批准号: 1999)资助的课题。

† 通讯联系人。

中的 InP 纳米晶粒的微观结构和光学性质的研究,至今还未见报道,我们认为制备这种材料的主要难点是如何保持 In:P=1:1 的化学计量配比。为此,我们于近期开展了这种 InP 纳米晶粒的研制工作并成功地制备了符合化学计量配比的复合薄膜。本文将报道制膜工艺,X 射线光电子能谱(XPS)、喇曼光谱、卢瑟福背散射(RBS)实验对这些薄膜材料的表征,以及这种材料由于量子限制效应而引起的线性和非线性光学性质的变化。

## 2 实验

InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜是在频率为 13.6MHz 的 FJL450E 离子束与磁控复合溅射仪中,利用磁控共溅射方法并经适当的退火工艺制成的。复合薄膜中 InP 和 SiO<sub>2</sub> 的比例,主要是由 InP 靶和 SiO<sub>2</sub> 靶的有效面积比和溅射功率决定。在本实验中,InP 和 SiO<sub>2</sub> 的有效面积比是 20%,射频溅射功率为 100W。背底真空和溅射气压分别为  $2 \times 10^{-4}$  Pa 和 0.5Pa。薄膜沉积在温度为 170℃ 的抛光硅片和石英玻璃衬底上,沉积速率为 0.3nm/s。这些沉积好的薄膜,分别在不同的条件下退火。未经退火的和在 170 至 310℃ 温度范围内,在 1000Pa 高纯氢气中退火的复合薄膜的化学组成,由 XPS 实验对薄膜的 P2p, In3d, O1s 和 Si2p 电子能谱的测量和分析来确定。XPS 实验在 KRA-TOS XSAM800 X 射线光电子能谱仪上进行,实验所用辐射源是 MgK $\alpha$  (1253.6eV),分析模式为 FRR,分辨率中等,工作室真空度为  $2 \times 10^{-7}$  Pa。415 至 520℃ 的退火在紧贴于薄膜表面的新鲜 InP 片所提供的局部磷气氛中进行,复合膜的化学组分的深度分布由 RBS 实验来确定。在各种条件下退火的复合薄膜的 InP 相结构由 X 射线衍射(XRD)实验来检测。XRD 实验在 Siemens D5005 X 射线衍射仪上以掠入射的方式进行,辐射源为 CuK $\alpha$ 。室温喇曼光谱在 Raman micro-Raman spectrometer 上进行。激发光源是波长为 514.5nm、输出功率为 20mW 的 Ar 离子激光。线性吸收光谱实验使用了 SHIMADZU UV-2501 PC 分光光度计。薄膜的光学非线性应用单光束激光 Z 扫描方法作了初步的检测。在 Z 扫描实验中,使用了 EMG 201 XeCl Excimer 激光( $\lambda = 308$ nm)抽运的 FL-3002 染料激光,激光波长为 585nm(位于样品的非共振区),脉宽为 8ns。Z 扫描装置探测器前面小孔光阑的线性透光率系数为 0.3,入射激光强度为

9MW/cm<sup>2</sup>。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 XPS, RBS 和 XRD 实验

表 1 XPS 实验数据和文献数据<sup>[27-28]</sup>的对比(表中未注明文献号的为[27-28]两文献的共同数据)

电子态	结合能 $E_{b, exp}$ /eV	结合能 $E_{b, ref}$ /eV
SiO <sub>2</sub> 中的 O1s	532.5	532.5—534.3
SiO <sub>2</sub> 中的 Si2p	103.3	103.3—103.7
InP 中的 P2p	129.0	128.3—129.4
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> 中的 P2p	134.0—134.4	135.0—135.3 <sup>[27]</sup>
In3d <sub>5/2</sub>	444.7 ( $T_a = 310^\circ\text{C}$ ) 445.0 ( 未退火 )	
InP 中的 In3d <sub>5/2</sub>		444.6 <sup>[27]</sup> 444.0 <sup>[28]</sup>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 中的 In3d <sub>5/2</sub>		444.3—444.9
In <sub>2</sub> O 中的 In3d <sub>5/2</sub>		444.0—444.3 <sup>[28]</sup>
纯 In 的 3d <sub>5/2</sub>		443.8—443.9 <sup>[27]</sup> , 443.4—444.3 <sup>[28]</sup>

XPS 实验数据和目前普遍作为文献的数据(标准)的比较如表 1 所示。这些数据,都表示能谱峰值位置的结合能。由表 1 可知,SiO<sub>2</sub> 中的 O1s 和 Si2p 电子的结合能的实验数据,都落在文献数据的范围之内。这表明了复合薄膜中的 SiO<sub>2</sub> 的化学计量配比是正确的,不存在着氧缺位。图 1 是未经退火的复合薄膜的 Si2p 和 O1s 电子的能谱图。这些曲线的信噪比都很高,且都以谱峰的结合能为中心对称分布,这也是不存在着氧缺位的象征。值得提到的是,复合薄膜经退火之后,谱峰的形状保持不变,谱峰处的结合能仍然落在文献的结合能范围之内。复合薄膜中 InP 的 P2p 电子的峰位为 129.0eV,位于文献的结合能的范围之中。经 240℃ 温度下退火 2h 后的薄膜中的 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> 成分消失。复合薄膜中的 In 的化学状态是比较复杂的。分析表 1 有关 In3d 电子的结合能数据可知,文献中 InP 和 In 的氧化物中的 In3d 电子的结合能的范围发生交叠,而经 310℃ 温度下退火 2h 的薄膜的结合能从 445.0 减小到 444.7eV,说明薄膜中 In 的氧化物比未退火的减少了,但还是存在着部分 In 的氧化物。而因为纯 In 的 In3d 电子的结合能比实验值要低 0.4eV,所以似乎薄膜中不应含纯 In,但根据 XRD 实验结果和 RBS 实验结果的分析和推论(见下面),经 310℃ 温度下退火 2h 的薄膜实际上含有少量

纯 In. 我们认为, 这是因为退火过程中 P 的逸出所致. 由此可见, 尽量减少制膜过程中 P 的逸出, 消除复合膜中的  $In_2O_3$  和纯 In 成为研制纯  $InP/SiO_2$  纳米复合薄膜的主要问题. 在磷气氛保护下的高温退火可以较好地解决这些问题. 另外, 为了避免  $InP$  靶材(薄片)在溅射过程中因过热而发生化学成分的改变, 使  $InP$  薄片直接与磁控靶紧接触并加强磁控靶的冷却也是十分必要的.

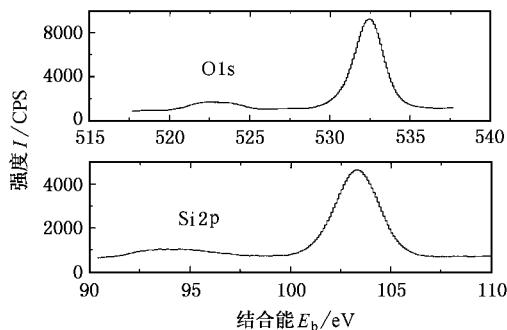


图 1 未经退火的  $InP/SiO_2$  复合薄膜的  $O_{1s}$  和  $Si_{2p}$  电子的能谱图

在磷气氛保护下经  $480^{\circ}\text{C}$  温度下退火 1h 的复合膜的化学组分深度分布可由图 2 的 RBS 谱表示. 薄膜可按化学组分分为 A, B, C 和 D 四层, 每层的厚度和组分如图标注所示. 由此可知, 薄膜中磷和铟的比例基本上符合化学计量配比, 因为薄膜的主体(B 层和 C 层)的  $In:P = 1$ , 符合化学计量配比, 只有很薄的表面层(A 层), 存在着  $In_2O_3$  和纯 In(由于部分 P 的逸出). 在磷气氛保护下经  $520^{\circ}\text{C}$  温度下退火 1h 的复合膜, 其组分的深度分布是均匀的, 且  $InP$  和  $SiO_2$

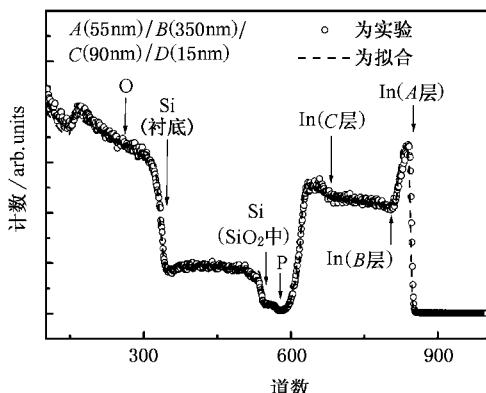


图 2 在磷气氛中  $480^{\circ}\text{C}$  温度下退火 1h 的复合膜的卢瑟福背散射谱 各层的化学组分为: A 为  $[In_{61}P_{39}]_{0.5}$   $[SiO_2]_{9.5}$ , B 为  $[InP]_5[SiO_2]_5$ , C 为  $[InP]_7[SiO_2]_3$ , D 为  $SiO_2$

的化学组分都符合化学计量配比, 如图 3 所示.

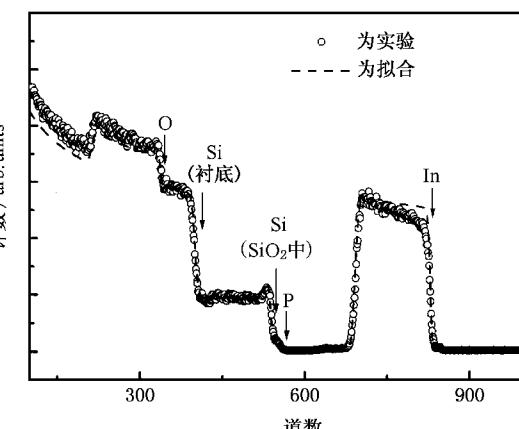


图 3 在磷气氛中和  $520^{\circ}\text{C}$  温度下退火 1h 的  $InP/SiO_2$  纳米复合膜的卢瑟福背散射谱  $InP$  和  $SiO_2$  的化学组分都符合化学计量配比关系, 复合膜中  $InP$  和  $SiO_2$  都是均匀分布的(不分层)

图 4 是在四种条件下退火的复合膜的 X 射线衍射谱图. 由图 4 可见, 每一个谱图上都在  $2\theta = 26.3^{\circ}$ ,  $43.6^{\circ}$  和  $51.6^{\circ}$  处出现衍射峰, 这些峰分别表征为面心立方  $InP$  的  $(111)$ ,  $(220)$  和  $(311)$  面的衍射. 在退火温度为  $310^{\circ}\text{C}$ ,  $410^{\circ}\text{C}$  和  $480^{\circ}\text{C}$  的三个谱图上, 都分别在  $33.00^{\circ}$  处有一个相当明显的衍射峰, 我们认为这是 In 的  $(101)$  面衍射峰, 而从  $36.86^{\circ}$  至  $38.90^{\circ}$  的范围里都有一个宽峰, 我们认为这是 In 的  $(002)$  面和  $(110)$  面的衍射峰的叠加. 在退火温度为  $480^{\circ}\text{C}$  的谱图上, 还分别在  $2\theta = 30.63^{\circ}$ ,  $35.52^{\circ}$  和  $51.09^{\circ}$  处出现了相当尖锐的衍射峰, 我们认为这些分别是  $In_2O_3$  晶体的  $(222)$ ,  $(400)$  和  $(440)$  面的衍射峰. 很明显, 退火温度为  $520^{\circ}\text{C}$  的薄膜的衍射谱图上不存在纯 In 和  $In_2O_3$  晶体的衍射峰, 这可能意味着在  $520^{\circ}\text{C}$  高温下  $In_2O_3$  晶体分解成为 In 和 O 以及 In 和来自新鲜  $InP$  片的 P 的化合(成为  $InP$ ). 退火温度为  $520^{\circ}\text{C}$  的复合膜的  $InP$  衍射峰比退火温度为  $480^{\circ}\text{C}$  和  $410^{\circ}\text{C}$  的弱, 可能是由于在  $In_2O_3$  晶体的分解和  $InP$  的合成的动态过程中, 膜中  $InP$  的逸出所致. 这些在磷气氛保护下高温退火的薄膜的 XRD 实验结论, 与 RBS 实验的结论是相一致的. 至于  $480^{\circ}\text{C}$  以下退火的薄膜, 其 In 和  $In_2O_3$  晶体的衍射峰相当强的原因, 并不是它们的含量高, 而是它们的颗粒大(峰宽窄)因而衍射效率高. 根据对图 2 的数据的分析, 在磷气氛保护和  $480^{\circ}\text{C}$  温度下退火 1h 的复合膜中多余的 In 只占膜材整体的 0.5%. 由谢乐公式<sup>[18]</sup>, 可从  $(111)$  衍射峰的半高峰宽估算出  $310^{\circ}\text{C}$  下退火的薄膜中  $InP$  纳

米晶的平均尺寸约为 3.8nm, 而其他温度下退火的复合膜中的 InP 纳米晶的平均尺寸约为 4.8nm.

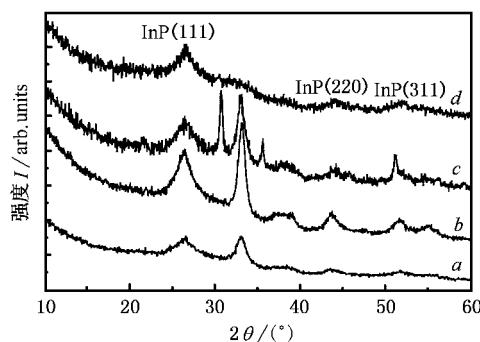


图 4 在各种条件下退火的 InP/SiO<sub>2</sub> 复合膜的 X 射线衍射谱 退火条件 :a 为 310°C, 2h; b 为 410°C, 1h; c 为 480°C, 1h; d 为 520°C, 1h. 其中 310°C 温度下的退火是在 1000Pa 高纯氢气中进行的, 而其他温度下的退火都是在磷气氛中进行的

### 3.2 喇曼光谱实验

图 5 是 310, 410°C 温度下退火的 InP/SiO<sub>2</sub> 复合膜和 InP 薄片的喇曼光谱图. 由图 5 可见, 在每一光谱上都有两个峰. 根据他们的位置, 可推断出其中一个是 InP 纳米晶的光学纵模 (LO), 另一个是 InP 纳米晶的横光学模 (TO). 还有, 两个复合膜的 LO 模的峰位都相对于 InP 薄片的红移约为 6.2 cm<sup>-1</sup>. 根据公式  $D = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}$ , 其中  $D$  是半导体颗粒的平均直径,  $B$  是约为  $2.0 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^2$  的常量 (对 InP),  $\Delta\omega$  是喇曼红移量, 可估算出 InP 颗粒的平均直径约为 3.6nm. 这与 XRD 方法所估计基本相符.

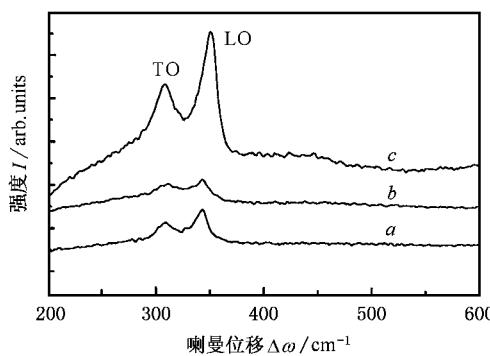


图 5 不同条件下退火的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合膜和 InP 薄片的激光喇曼谱 a 为 410°C, 1h; b 为 310°C, 2h; c 为 InP (100) 薄片

### 3.3 吸收光谱和激光 Z 扫描实验

图 6 是分别在 520°C 温度下退火 1h 和 410°C 温度

下退火 1h 和 310°C 温度下退火 2h 的复合膜的吸收光谱. 与块材 InP 在 918nm 附近的相当陡峭的吸收边相比, 这些嵌埋于 SiO<sub>2</sub> 中的 InP 纳米晶的吸收“边”显示出比较宽平的特征. 这可能是由于存在着较宽范围的晶粒尺寸分布. 吸收“边”随退火温度的降低而蓝移的现象十分明显. 这种蓝移是由于量子限制效应引起的. 较低的退火温度将形成较小尺寸的纳米晶粒, 因而产生了较大的附加能量和较大的吸收“边”的蓝移. 除此之外, 每一吸收谱都在长波段的范围里拖着一条长尾巴, 这可能是纳米晶粒内部或表面存在的缺陷引起的. 缺陷态位于能隙之下, 因而也存在着长波范围的允许的跃迁.

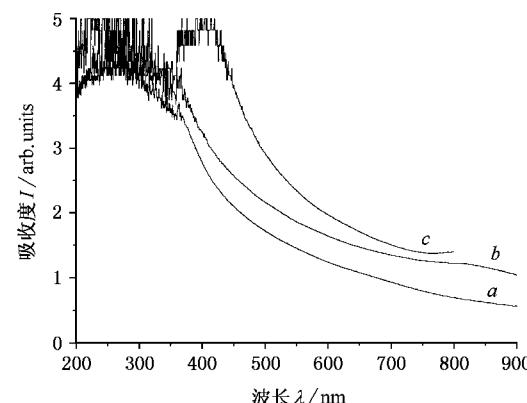


图 6 各种温度下退火的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合膜的吸收光谱 退火条件 :a 为 310°C, 2h; b 为 410°C, 1h; c 为 520°C, 1h

在 520°C 温度下退火 1h 的复合膜的初步的激光 Z 扫描测量结果如图 7 所示. 复合膜的厚度为 360nm 线性吸收系数  $\alpha = 1.12 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ . 由图 7 可见, 透射曲线的峰比谷先出现, 这说明复合膜的非线

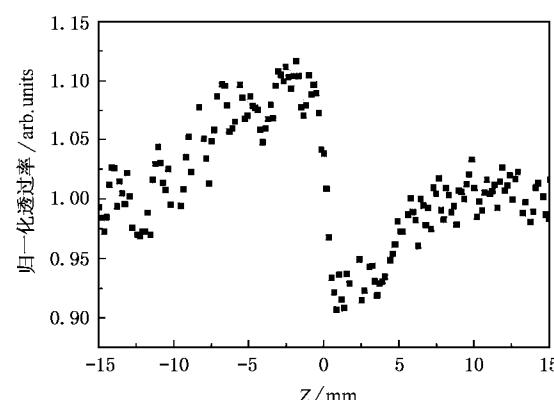


图 7 在磷气氛中和 520°C 温度下退火的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合膜的 Z 扫描实验曲线 激光的波长为 585nm, 入射功率为 9MW/cm²; 小孔光栏的线性透光率系数为 0.3

性折射率系数  $\gamma$  是负的. 根据有关非线性折射率的计算方法和公式<sup>[29]</sup>, 在忽略非线性吸收的条件下,  $\gamma \approx -4.6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$ , 这比块材 InP 晶体的  $\gamma$  值要大 4 个量级<sup>[13]</sup>, 表明了复合薄膜的纳米 InP 晶体中存在着相当强的量子限制效应, 也从另一个方面说明了复合膜中 InP 纳米晶粒的存在. 更详细和全面的  $Z$  扫描测量工作正在进行之中.

## 4 结 论

综上, 通过射频磁控共溅射和退火的方法制备

了 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜. XPS 和 RBS 实验结果证明了多种退火条件下制成的复合膜中的 InP 和 SiO<sub>2</sub> 的组分都基本上符合化学计量配比. 在磷气氛保护下, 在 520°C 温度下退火 1h 形成的薄膜的 XRD 和 RBS 谱都证明了薄膜为符合化学计量配比的 InP/SiO<sub>2</sub> 纳米复合薄膜. 吸收光谱的明显的蓝移现象和初步  $Z$  扫描测量所显示的非线性折射率系数的相当大的增强, 既进一步说明了复合膜中 InP 纳米晶的存在, 也说明了这些 InP 纳米晶中存在着相当强的量子限制效应.

- [1] A. Zunger, *MRS Bulletin*, **23**(1998), 15.
- [2] A. P. Alivisatos, *MRS Bulletin* **23**(1998), 18.
- [3] H. Fu, A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B56**(1997), 1496.
- [4] A. Zunger, *MRS Bulletin*, **23**(1998), 35.
- [5] H. Giessen, B. Fluegel, G. Mohs, N. Peyghambarian, J. R. Sprague, O. I. Micic, J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 304.
- [6] S. H. Kim, R. H. Wolters, J. R. Heath, *Chem. Phys.*, **105**(1996), 7957.
- [7] U. Banin, G. Cerullo, A. A. Guzelian, C. J. Bardeen, A. P. Alivisatos, C. V. Shank, *Phys. Rev.*, **B55**(1997), 7059.
- [8] C. S. Menoni, L. Miao, D. Dapel, O. I. Micic, A. J. Nozik, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(2000), 4168.
- [9] B. L. Yu, Y. Z. Gu, C. S. Zhu, F. X. Gan *et al.*, *Acta Phys. Sin.* **A9**(2000), 324 (in Chinese) [余保龙、顾玉宗、朱从善、干福熹等, *物理学报* **A9**(2000), 324].
- [10] B. L. Justus, R. J. Tonucci, A. D. Berry, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 3151.
- [11] B. L. Justus, A. J. Campillo, D. G. Hendershot, D. K. Gaskill, *Opt. Commun.*, **103**(1993), 405.
- [12] D. G. Hendershot, D. K. Gaskill, B. L. Justus, M. Fatemi, A. D. Berry, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 3324.
- [13] M. D. Dvorak, B. L. Justus, D. K. Gaskill, D. G. Hendershot, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 804.
- [14] C. W. White, J. D. Budai, J. G. Zhu, S. P. Withrow, R. A. Zehr, D. M. Hembree, Jr., D. O. Henderson, A. Ueda, Y. S. Tung, R. Mu, R. H. Magruder, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 1876.
- [15] R. Mu, D. O. Henderson, Y. S. Tung, A. Ueda, C. Hall, W. E. Collins, C. W. White, R. A. Zehr, J. G. Zhu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A14**(1996), 1482.
- [16] J. Shi, K. Zhu, L. Zhang, *Solid State Commun.*, **110**(1999), 645.
- [17] W. G. Yao, W. Z. Shi, Z. Z. Qi *et al.*, *Science in China*, **26**(1996), 7636 (in Chinese) [姚伟国、石旺舟、戚震中等, *中国科学* **26**(1996), 7636].
- [18] K. Tsunetomo, H. Nasu, H. Kitayama, A. Kawabuchi, Y. Otsuka, K. Takiyama, *Japan. J. Appl. Phys.*, **28**(1989), 1928.
- [19] F. M. Liu, L. D. Zhang, G. H. Li, *Thin Solid Films*, **375**(2000), 284.
- [20] J. Shi, K. Zhu, L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 3341.
- [21] J. Z. Shi, K. G. Zhu, W. G. Yao *et al.*, *Science Bulletin*, **43**(1998), 1273 (in Chinese) [石建中、朱开贵、姚伟国等, *科学通报* **A3**(1998), 1273].
- [22] J. K. Gui, J. Z. Shi, Y. F. Wei, L. D. Zhang, *Science Bulletin*, **43**(1998), 1389 (in Chinese) [朱开贵、石建中、魏延峰、张立德, *科学通报* **A3**(1998), 1389].
- [23] F. M. Liu, L. D. Zhang, J. H. Jia, Z. Jiang, *Science in China*, **30**(2000), 92 (in Chinese) [刘发民、张立德、贾俊辉、姜治, *中国科学* **30**(2000), 92].
- [24] M. F. Zhu, K. Xei, Y. Tang *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **46**(1997), 1645 (in Chinese) [朱美芳、谢侃、唐勇等, *物理学报* **A6**(1997), 1645].
- [25] L. P. Yue, Y. Z. He, *Acta Phys. Sin.*, **46**(1997), 1212 (in Chinese) [岳蓝平、何怡贞, *物理学报* **A6**(1997), 1212].
- [26] Z. Q. Zao, C. L. Wei, X. T. Lu, *Acta Phys. Sin.*, **47**(1998), 214 (in Chinese) [赵子强、韦伦存、卢希庭, *物理学报* **A7**(1998), 214].
- [27] John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Edited by Jill Chastain, Published by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 6509 Flying Cloud Drive, Eden Prairie, Minnesota 55344, United State of America (1992).
- [28] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (John Wiley & Sons. Ltd., 1983).
- [29] B. L. Yu, H. J. Bu, X. C. Wu, C. S. Zhu *et al.*, *Acta Phys. Sin.*, **48**(1999), 320 (in Chinese) [余保龙、卜宏建、吴晓春、朱从善等, *物理学报* **A8**(1999), 320].

# THE MICROSTRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF THE NANOCOMPOSITE FILMS OF InP/SiO<sub>2</sub><sup>\*</sup>

DING RUI-QIN WANG HAO

( *Institute of Thin Films and Nanomaterials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China* )

W.F. LAU W.Y. CHEUNG S.P. WONG

( *Department of Electronic Engineering and Materials Science and Technology Research Center, the Chinese University of Hong Kong, Shatin, N.T., Hong Kong, China* )

WANG NING-JUAN YU YING-MIN

( *Institute of Optoelectronic Thin Film Devices and Technologies, Nankai University, Tianjin 300071, China* )

( Received 19 December 2000; revised manuscript received 25 March 2001 )

## ABSTRACT

InP/SiO<sub>2</sub> composite thin films have been deposited on hot substrates of slice of silica glass and polished silicon by a radio frequency magnetron co-sputtering technique, and annealing under several conditions. Detailed analysis of the composition of the films by X-ray photoelectron spectroscopy and Rutherford backscattering spectroscopy shows that the InP and SiO<sub>2</sub> exist in normal stoichiometry as a whole. X-ray diffraction patterns and Raman spectra of the films conform the presence of InP nanocrystals in the composite films. Very small amounts of extra indium and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> have been removed and pure InP/SiO<sub>2</sub> nanocomposite films have been obtained by annealing at high temperature (520°C) in over-pressure of phosphorous vapor. Blue shifts of optical absorption spectra and great enhancement of optical nonlinearity of the films at room temperature have been observed.

**Keywords** : InP, nanocrystals, microstructure, optical property

**PACC** : 7320, 4265J

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69806008) and by the Nature Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 970716) and in part by the Open Program of the State Key Laboratory of Ultrafast Laser Spectroscopy in Zhongshan University, China (Grant No. 1999).