

金属有机化学气相沉积法在欧泊空隙中生长磷化铟的影响因素

谭春华¹, 范广涵², 黄旭光^{1*}

1. 光子信息技术广东省高校重点实验室, 华南师范大学信息光电子科技学院, 广东 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, 广东 广州 510631

摘要 制备磷化铟(InP)反欧泊三维光子晶体的关键是提高 InP 在欧泊空隙中的填充率。使用低压金属有机化学气相沉积(MOCVD)系统在人工欧泊空隙中生长了 InP 晶体, 分析了影响 InP 在欧泊空隙中填充的因素及确定了 InP 的最佳生长条件。实验和理论分析的结果较为符合。磷化铟在人工欧泊空隙中的填充率越高, 二氧化硅球和空隙间的折射率差越大, 人工欧泊光子晶体光学性能的变化就越显著; 周期生长、低压、使用和 InP 失配小的衬底以及异质同构现象有助于 InP 在欧泊空隙中的填充。在优化的生长条件下制备了填充率较高的 SiO₂-InP 光子晶体。研究结果为制备 InP 反欧泊结构积累了有益的经验。

关键词 光子晶体; 人工欧泊; 光子带隙; 金属有机化学气相沉积; 磷化铟

中图分类号: O743.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)12-2763-05

引言

光子晶体^[1, 2]是一种将不同介电常数的介质在空间中按一定周期排列而形成的结构, 光子晶体中存在着可以操控光传输的光子带隙, 光子带隙的存在使光子晶体出现很多崭新的物理性质, 广阔的应用前景^[3-9]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。

目前使用胶体化学方法制备基于人工欧泊(Opal)晶体结构的三维光子晶体受到越来越多的重视。由于人工欧泊只具有不完全光子带隙, 科研工作者又尝试在人工欧泊中填充高折射率的其他材料来制备具备完全带隙的三维光子晶体。

在人工欧泊的填充材料中, 半导体材料的高折射指数使之成为最有希望得到全带隙光子晶体的材料而备受瞩目, 相关研究也最丰富。用于填充欧泊的高折射率半导体材料主要有 CdS^[10, 11], Si^[12], Ge^[13, 14], GaN^[15] 和 InP 等。在这些材料中, InP 作为制作光子晶体的材料具有更加广阔的前景。InP 是优选的高折射率晶体材料(折射率 3.4), InP 的填充大大增加了两种介质的折射率比, 可增强光子带隙, 有望成功制备可见光和近红外波段的三维具完全带隙的光子晶体。而且 InP 是微电子和光电子的基础材料, 在光电子器件和光电集成方面具有独特的优势。因而 InP 光子晶体的制备受到特别青睐。

目前, 在二氧化硅(SiO₂)球空隙中填充 InP 晶体主要使

用 MOCVD 方法, 在 Si, GaAs, InP 等衬底材料上用 MOCVD 方法外延生长 InP 单晶薄膜技术上很成熟, 结晶质量随与衬底晶格失配的减小而变好。但是由于球间空隙(MOCVD 生长时反应物与生成物气体的通道)很细, 在 Opal 的球隙中填充高密度、高折射率的 InP 十分困难, 因而半导体材料的这种填充工艺要求很高。

1997 年, Yates 等^[16]首次开展 MOCVD 方法将 InP 填充进欧泊空隙内的研究。1999 年 Miguez 等^[17]在研究面立方结构的欧泊一半导体复合材料时, 使用金属有机化学气相沉积法将 InP 填充进欧泊内部空隙, 填充率为 4%。反射谱测试表明 SiO₂-InP 复合体衍射峰强度较裸欧泊有所提高, 这是由于介电常数比提高的结果。后来又有填充 InP 的其他相关报道^[18, 19], 但进展不大。要得到 InP 三维光子晶体关键是提高其在欧泊空隙中的填充率, 因而探讨 InP 在 SiO₂ 球空隙中的生长机理以期制备高填充率的 InP-SiO₂ 三维光子晶体, 继而得到 InP 三维反欧泊结构具有深远的意义。

1 InP 在空隙中优先生长机理分析

用扫描电子显微镜可以得到人工欧泊模板填充 InP 后的断面和表面形貌。从图 1 可以发现, 在模板的 SiO₂ 小球间隙较均匀填充了 InP 晶体, 而在模板的表面只稀疏散布着块状的 InP 晶粒(图 1 中白色块状物), 并没有出现表面很快被 InP 覆盖而阻止三甲基铟(TMIn)和磷化氢(PH₃)向空隙中渗

收稿日期: 2007-07-06, 修订日期: 2007-10-16

基金项目: 广东省自然科学基金重点项目(05100534)资助

作者简介: 谭春华, 1969 年生, 华南师范大学信息光电子科技学院讲师

* 通讯联系人

e-mail: huangxg@senu.edu.cn

透,从而阻止 InP 在空隙中填充的现象。上述事实表明,若选择合适的条件,便能使 InP 在二氧化硅球空隙中优先生长,从而得到 InP 在空隙中的填充率较高的 InP-SiO₂ 三维光子晶体。那么哪些因素能促进 InP 在空隙内的优先生长呢?以下结合实验结果对 InP 在 SiO₂ 球空隙中的优先生长机理进行分析。

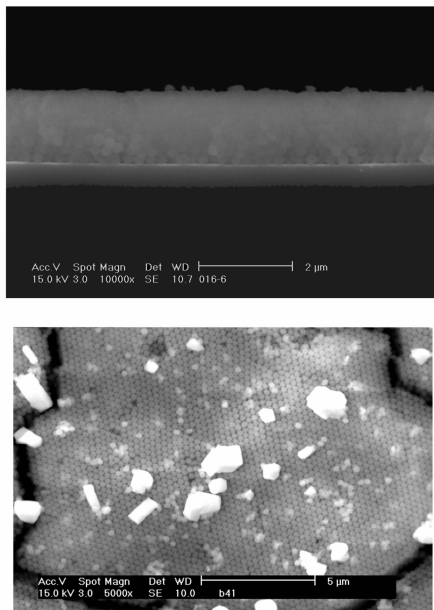


Fig. 1 Atomic force microscopy image of a detail of the surface and cleft of opal infiltrated InP, where InP crystallites can be clearly distinguished

1.1 InP 在模板空隙中优先生长因素分析

1.1.1 生长周期的影响

本文采用的周期生长方式能有效提高 InP 在空隙中的填充率。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,在每个周期 TMIn 切断的时间内,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、合并更充分,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。在生长成核层后,在 InP 的生长阶段,周期性开关 TMIn 源,以实现 InP 生长-熟化-生长-熟化的过程。

本文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),而改变生长周期数的方法来观察反射谱特征的变化。

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 * (1×1):生长 15 个周期,一个周期 2 min, TMIn 通断各 1 min。

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

min。

图 2 为由 254 nm 的 SiO₂ 球所组成的人工欧泊晶体(a, b, c 样品)在生长 InP 前后的反射谱测试结果。从图 3 中可看出与填充 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, 37, 43 nm。

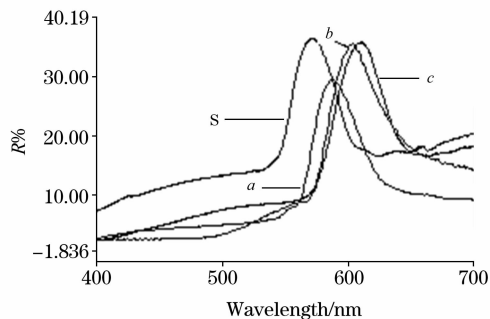


Fig. 2 Reflectance spectra of the bare opal and the opal infiltrated InP

根据布拉格公式^[8],人工欧泊晶体填充 InP 后

$$\lambda c = 2d_{(111)} \sqrt{\epsilon_w - \cos^2 \theta} \quad (1)$$

平均介电常数由下式表示

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

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_w 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。

从图 2 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。

1.1.2 低压生长特征

根据 Theodoropoulos^[20] 的 MOCVD 生长 InP 的生长速率模型;InP 的生长速率正比于衬底表面化学吸附反应的反应速率 R_i^s , 而等于气相物种与表面的碰撞速率和相应吸附系数的乘积。

$$R_i^s = \left[\frac{p}{(2\pi M_i RT)^{1/2}} \right] x_i s_i(\theta) \quad (3)$$

而

$$s_i(\theta) = (1 - \theta) \exp(-E_c/RT) \quad (4)$$

其中 R_i^s 为气相物种 i 的化学吸附反应速率, p 为总压, M_i 为物种 i 的摩尔质量, R 为理想气体常数, T 为反应温度, x_i 为气相物种 i 在衬底表面气相中的摩尔份数, $s_i(\theta)$ 为物种在衬底表面的吸附系数(与衬底的覆盖率有关), E_c 为化学吸附反应的活化能, θ 为衬底表面未被覆盖部分百分比。

Theodoropoulos 通过模拟计算与实际生长速率进行比较发现二者结果较吻合。在一般情况下,反应室总压在 2.02×10^4 Pa 以上时, InP 的生长速率受压力的影响不大,而在以下时,较低的压力影响反应物与衬底表面的碰撞频率,从而使反应速率降低。

本文采用低压($4 \sim 8 \times 10^3$ Pa)生长 InP,一方面低压生

长可使 SiO_2 小球靠近衬底的区域气压较低, 导致由上往下形成一个浓度梯度, 因而衬底表面起到了“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 SiO_2 小球间隙中的由表面向下生长, 克服了 InP 因在表面生长而影响源气向下渗透的不利影响。从另外一个角度理解, 在低压状态下, 反应速率受生长物质到达固-汽界面的速率所控制。这一生长速率又受被引入 LP-MOCVD 反应室的各种物质流速(可通过质量流量控制器精确计算)所控制。高温下气体分子穿过边界层扩散到衬底表面是低压 MOCVD 生长速率的限制步骤。反应室压强减小, 各个反应物分压随之减小, 衬底上方边界层的浓度梯度增加, 因而靠近衬底处反应物的扩散速率加快, 这也导致靠近衬底处的源气消耗能及时得到补充。另一方面, 低压生长降低了 InP 在 SiO_2 球表面的生长速率, 延长了表面空隙被堵塞前 InP 在空隙内的生长时间, 使影响 InP 在空隙内优先生长的因素更能发挥作用, 相应增加了 InP 在空隙内的填充率。

为验证上述观点, 本文实验了生长室不同压强对 InP 填充的影响。

实验参数为: 成核温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 成核时间 4 min, 托盘转速 $1\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。TMIn 流量 $0.09\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ (TMIn press: $5 \times 10^4\ \text{Pa}$), PH_3 流量 $0.45\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用周期生长法进行 InP 高温生长。

实验所制备得到的样品为 a(生长室压力为 $4 \times 10^4\ \text{Pa}$)、b(生长室压力为 $1.33 \times 10^4\ \text{Pa}$) 和 c(生长室压力为 $4 \times 10^3\ \text{Pa}$), s 为填充前样品。图 3 为 a, b, c 样品在生长 InP 前后的反射谱测试结果。

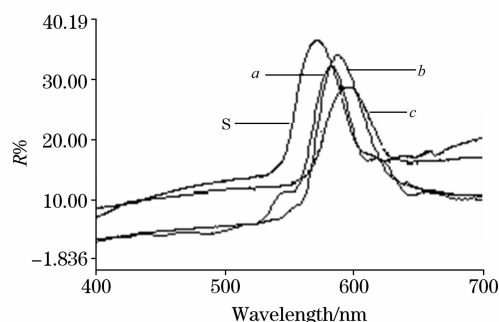


Fig. 3 Reflectance spectra of the bare opal and the opal infiltrated InP

从图 3 可以看出, 随着生长室压力的降低, 反射峰向长波长方向移动的距离增加。由反射谱的分析可知, 低压生长有利于 InP 在欧泊空隙中的填充。

1.1.3 GaAs 衬底对 InP 成核的催化作用

本文所用 GaAs 衬底与 InP 晶体的晶格结构相似, 晶格常数相差不大, 失配度小。InP 易于在这种衬底上成核, 即 GaAs 衬底对 InP 的成核具有催化作用, InP 在 GaAs 衬底表面的成核速率增加, GaAs 表面源气消耗速率快, 导致从上往下产生一个浓度梯度, 导致 SiO_2 球表面相对于衬底表面源气浓度过剩, 过剩的源气向 InP 衬底表面转移, 使 InP 衬底表面的生长速度更加增大。也就是 InP 在衬底上的生长速

度远远快于 InP 在空隙内 SiO_2 球表面的生长。

同样的道理, 如果用 InP 做衬底在 SiO_2 球空隙中生长 InP, 同样条件下 InP 在空隙中的填充率和结晶质量应该优于 GaAs 衬底。因为在 InP 衬底上生长 InP 不存在晶格失配问题。实验验证了以上分析。图 4 是在同样条件下, 以 InP 为衬底和 GaAs 为衬底填充 InP 后得到的 InP- SiO_2 光子晶体表面 SEM 形貌。

对比两样品填充 InP 后的表面和断面形貌, 可以发现, 以 InP 做衬底的样品的表面形貌较好, InP 在空隙内具有较好的结晶质量, InP 在样品空隙内的填充率也较高。

但因为 InP 衬底价格昂贵, 因此一般情况下我们选择价格较便宜的 GaAs 衬底进行实验。

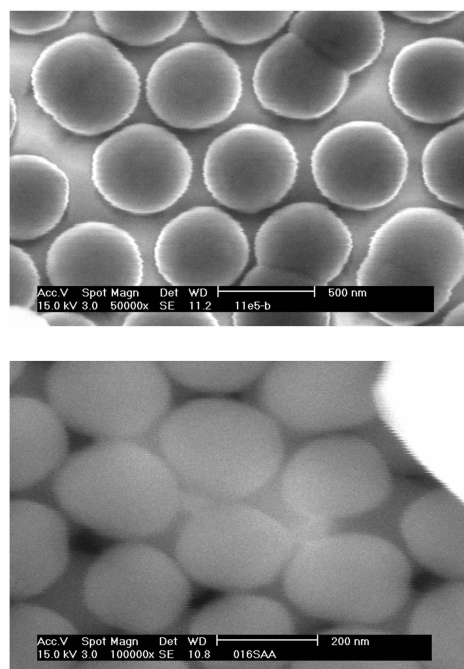


Fig. 4 Atomic force microscopy image of a detail of the surface of opal infiltrated InP

(a): InP substrate; (b): right: GaAs substrate

2 优化条件生长 InP- SiO_2 光子晶体

通过初步实验分析了促进 InP 在欧泊空隙中填充的因素, 在此基础上, 本文以优化实验条件制备了 InP 填充率较高的 SiO_2 -InP 三维光子晶体。

实验参数为: 成核温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 成核时间 4 min, 生长室压力为 $4 \times 10^3\ \text{Pa}$, 托盘转速 $1\ 000\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。TMIn 流量 $0.09\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ (TMIn 压力 $5 \times 10^4\ \text{Pa}$), PH_3 流量 $0.45\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$, 采用周期生长法进行 InP 高温生长(每个周期 1.5min, TMIn 通 0.5 min, 断开 1 min, 共 50 个周期)。

填充 InP 后, 反射峰位出现在 $626.8\ \text{nm}$ 处, 较之填充 InP 前向长波长方向移动了 $57.8\ \text{nm}$, 说明在优化生长条件下, InP 在空隙内的具有较高的填充率。

根据(1)和(2)式,由模板填充 InP 后的反射峰位 626.8 nm 可计算出 InP 在空隙内的填充率,将已知参数带入计算

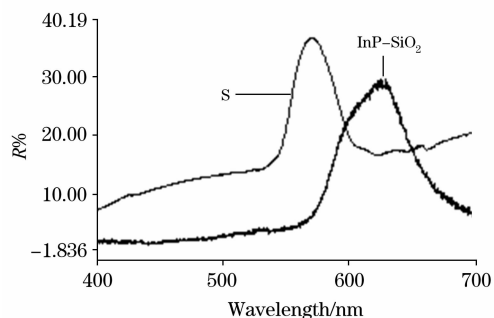


Fig. 5 SR spectra at $\theta=0^\circ$ for a 254 nm sphere diameter bare opal and sample infiltrated with InP

得到 InP 在空隙内的填充率为 19.5%,迄今为止,国际上报道的 InP 在 SiO_2 光子晶体空隙内的填充率最高的只有 6.4%,由此可见,由于本文设计了独特的生长工艺,经过生长条件的优化,所得到的 InP 在模板中的填充率大大高于国际上所报道水平。

3 结 论

本文在分析了 InP 晶体在 SiO_2 球空隙中的生长机理及影响因素的基础上,以优化生长条件制备了填充率较高的 InP- SiO_2 三维光子晶体。实验结果为制备三维 InP 反欧泊光子晶体,继而制备 InP 光子晶体器件积累了重要的经验。

参 考 文 献

- [1] Yablonovitch E. Phys. Rev. Lett., 1987, 58(20): 2059.
- [2] Sajeev John. Phys. Rev. Lett., 1987, 58(23): 2486.
- [3] Boris T Kuhlmeiy, Ross C McPhedran. Physica B; Condensed Matter, 2007, 394(2): 155.
- [4] Marian Florescu, Hwang Lee, Irina Puscasu, et al. Solar Energy Materials and Solar Cells., 2007, 91(15): 1599.
- [5] Temelkuran B, Ozbay E. Appl. Phys. Lett., 1999, 74(4): 486.
- [6] Reese C E, Mikhonin A V, Kamenjicki M, et al. J. Am. Chem. Soc., 2004, 126(5): 1493.
- [7] Lee Y J, Braun P V. Adv. Mater., 2003, 15(7-8): 563.
- [8] Xu Zhen-feng, Cao Liang-cai, Tan Qiao-feng, et al. Optics Communications., 2007, 278(1): 211.
- [9] GAO Hai-chao, DAI Song-tao(高海潮, 戴松涛). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 671.
- [10] Blanco A, Lopez C, Mayoral R, et al. Applied Physics Letters, 1998, 73(13): 1781.
- [11] Torrecillas R, Blanco A, Brito M E, et al. Acta Materialia, 2000, 48(8-19): 4653.
- [12] Blanco Alvaro, Chomski Emmanuel, Grabtchak Serguei. Nature., 2000, 405: 437.
- [13] Miguez H, Meseguer F, Lopez C, et al. Langmuir., 2000, 16(10): 4405.
- [14] Miguez H, Chomski E. Advanced Materials., 2001, 13(21): 1634.
- [15] Michail I Samoilovich, Svetlana M Samoilovich, Andrey V Guryanov, et al. Microelectronic Engineering., 2003, 69(2-4): 237.
- [16] Yates H M, Flavell W R, Pemble M E, et al. Journal of Crystal Growth, 1997, 170(1-4): 611.
- [17] Miguez H, Blanco A, Meseguer F, et al. Physical Review B., 1999, 59(3): 1563.
- [18] Romanov S G, Johnson N P, Fokin A V, et al. Applied Physics Letters, 1997, 70(16): 2091.
- [19] Yates H M, Pemble M E, Miguez H, et al. Journal of Crystal Growth, 1998, 193(1-2): 9.
- [20] Theodoropoulos C, Ingle N K, Mountziaris T J. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(6): 2086

The Influential Factors of MOCVD Growth of InP in Opals

TAN Chun-hua¹, FAN Guang-han², HUANG Xu-guang^{1*}

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

Abstract The key problem of fabricating the 3-D InP inverse opal photonic crystal is to increase the loading of InP in opals. In the present paper, low-pressure metal-organic chemical-vapour deposition (MOCVD) was used to infill the voids within synthetic opals with InP. The morphologies and optical properties of SiO_2 -InP photonic crystal were characterized by scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). Several series of experiments were carried out in order to ana-

lyze the factors that influence the loading of InP in opals and determine the optimal InP growth conditions. The results of optical experiments are in good agreement with those derived from the theoretical considerations: By increasing the extent of InP infilling within the voids, the extent of refractive index contrast between the silica spheres and the void as well as the extent of natural optical properties change of the photonic crystal were increased. Cycle growth, low-pressure growth, and using the match substrate and the same configuration character between SiO₂ and InP are beneficial to increasing the extent of InP infilling within the opal voids. The process has been optimized to achieve SiO₂-InP photonic crystal with higher loading of InP. The study provides a scientific basis for manufacturing three-dimensional InP inverse opal photonic crystals.

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

* Corresponding author

(Received Jul. 6, 2007; accepted Oct. 16, 2007)

(上接 2753 页)

8-13 PITTCON 2009,

Chicago, IL;

Contact: The Pittsburgh Conference, 300 Penn Center Boulevard, Suite 332, Pittsburgh, PA 15235; Tel. (412) 825-3220 or

(800) 825-3221, Fax: (412) 825-3224;

E-mail: info@pittcon.org

Web site: <http://www.pittcon.org/>

22-26 ACS Spring 2009 National Meeting & Exposition,

Salt Lake City, UT;

Contact: ACS Meetings, 1155 16th St., NW, Washington, DC 20036; Tel. (202) 872-4396, Fax: (202) 872-6128;

E-mail: natlmtgs@acs.org

Web site: <http://www.chemistry.org/>

April 2009

9-11 7th China International Scientific Instrument and Laboratory Equipment Exhibition (CISILE 2009),

Beijing, China;

Contact: CISILE Exhibition Office, B2-804 Room No. 1 Building Wudongdalou No. 9, Yard Chegongzhuang Street, Beijing

100044, China; Tel. 86 10 88395128, Fax: 86 10 88395130;

E-mail: chenwei@cisile.com.cn

Web site: <http://www.cisile.com.cn/>

13-17 2009 Materials Research Society Spring Meeting,

San Francisco, CA;

Contact: Materials Research Society, 506 Keystone Drive, Warrendale, PA 15086-7573; Tel. (724) 779-3003, Fax: (724) 779-

8313;

E-mail: info@mrs.org

Web site: http://www.mrs.org/s_mrs/index.asp

13-17 SPIE Defense, Security, and Sensing 2009,

Orlando, FL;

Contact: SPIE, P. O. Box 10, Bellingham, WA 98227-0010; Tel. (360) 676-3290, or (888) 504-8171, Fax: (360) 647-1445;

E-mail: meetinginfo@SPIE.org

Web site: <http://spie.org/defense-security-sensing.xml>

(下转 2771 页)