

不同气体氛围下硅量子点的结构及其发光机理*

黄伟其 吕 泉[†] 王晓允 张荣涛 于示强

(贵州大学纳米光子物理研究所, 光电子技术与应用省重点实验室, 贵阳 550025)

(2009年11月13日收到; 2010年3月5日收到修改稿)

纳秒脉冲激光在氮气、氧气和空气等不同氛围中加工出的硅量子点都有光致荧光(PL)的发光增强效应, 并且在700 nm波长附近观察到了受激辐射. 在不同氛围下生成的样品有几乎相同的PL光谱分布, 其原因是不同氛围下加工出的样品带隙中有相同的电子态分布. 计算结果显示: 当硅量子点表面被氮或氧钝化后, 在带隙中能够形成几乎相同的局域电子态, 这种局域电子态可以俘获来自导带的电子, 从而形成亚稳态, 这是PL发光增强乃至产生受激辐射的关键因素.

关键词: 硅量子点, PL光谱, 发光增强, 电子局域态

PACS: 78.67.Hc, 78.68.+m, 78.67.-n

1. 引言

硅量子点与块晶硅相比有着很多不同的性质. 已经证明, 嵌入氧化硅中的纳晶硅有显著的光学增益^[1-4], 国际上的一些课题组采用新的方法来探讨这些介观物质的基本物理性质及其发光机理^[5,6], 这将有力地促进硅材料在光电子技术方面的应用. 目前, 已经提出了许多模型来解释硅量子点的光致荧光(PL)现象, 但是更普遍的机理仍然处在争论之中^[7,8]. 其中, 除了量子受限效应外, 我们曾指出: 在量子点表面的氧钝化键决定了在带隙中局域电子态的能级^[9-11], 这就如同原子结构中价电子的作用一样. 带隙中局域态的引入可以解释为什么硅量子点表面在特定氛围钝化后PL发光显著增强, 而在干净的硅量子点上几乎观察不到PL发光. 我们通过更深入的探讨, 提出以下一些有启发性的问题待解决: 1) 分别在氧气、氮气和空气中制备量子点, 其PL发光峰的中心位置为什么几乎相同; 2) 在不同的氛围中变化气体密度, 制备的量子点的PL发光变化为什么有不同的趋势; 3) 在哪种环境下(氧气、氮气或空气)制备的样品有更好的PL发光增强?

在本文中, 我们使用纳秒脉冲激光分别在氮气、氧气和空气中制备出硅量子点结构. 用这种方法可以容易地控制制备条件, 尤其是用激光产生的

等离子体更容易制备量子点表面的硅氮键. 研究发现, 不同样品上PL峰的中心位置几乎相同, 即发光峰中心都在700 nm附近, 这很可能是因为不同气氛下加工的样品在带隙中产生的电子局域态的能级位置相同. 第一性原理计算结果显示, 当量子点表面无论由氮还是氧钝化, 带隙中的电子局域态都有着近似相同的结构. 实验和计算结果揭示了在量子点表面的成键密度对电子局域态的影响, 这能够解释为什么在不同的气体密度下有着不同的PL发光增强趋势. 对于发光增强和受激辐射现象来说, 量子点表面钝化键的种类和密度看来是更加重要的, 它在带隙中产生的局域电子态能与价带形成粒子数反转.

2. 实验

我们使用脉冲YAG激光(波长1064 nm, 脉宽8 ns, 重复率800 s⁻¹)作为刻蚀样品光源, 分别在氧气、氮气和空气环境下对硅样品进行加工. 当激光的功率密度约为5 × 10⁸ W·cm⁻²、聚焦在样品上光斑直径为30 μm时, 能在样品表面产生激光等离子体. 开始时, 将p型(100)取向的硅样品在室温下(电阻率为10—20 Ω·cm)用Summa水溶液中处理20 min. 在加工与检测的整个过程中保持样品分别

* 国家自然科学基金(10764002, 60966002)资助课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ludwiglue@yahoo.com

在氧气、氮气和空气的环境中. 激光辐照样后, 再将样品置于 1000℃ 氧化炉中 10—30 min.

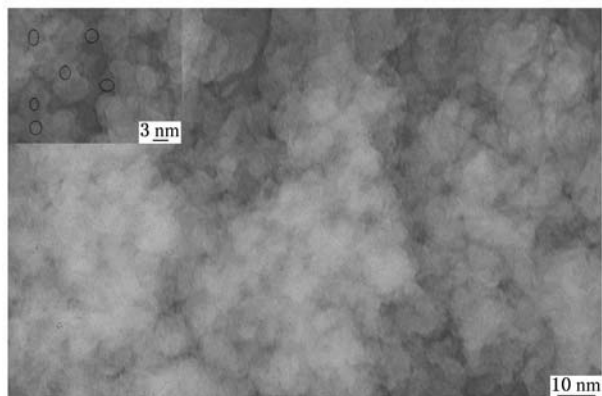


图1 在氧气中由脉冲激光在硅基上形成量子点的 TEM 图像

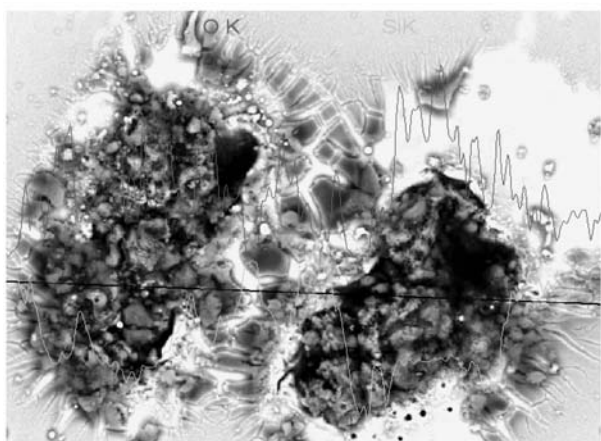


图2 X 射线能谱分析线扫描样品的成份分布(上线: 氧的强度分布; 下线: 硅的强度分布)

如图 1 所示, 透射电子显微镜 (TEM) 显示出量子点嵌在氧化硅中的结构, 这是脉冲激光在氧气环境中加工的结果. 图 2 显示了使用 X 射线能谱线扫描样品后得出的元素分布情况 (上面的线代表了氧成分的相对强度, 下面的线代表了硅成分的相对强度). 在图 3 中, 实验结果说明: 在氧气环境下控制激光辐照时间对于增强 PL 发光是一个关键因素, 以此可以推断: 在硅量子点加工过程中, 由于激光等离子体作用的时间不同而导致硅氧成键的密度和种类的变化, 直接影响发光的机理.

图 4 比较了在不同的气氛环境下制备的样品的 PL 光谱. 我们看到, 要分辨出不同样品的 PL 峰是很困难的. 图 4(b) 对应于激光加工后退火处理 20 min 的样品, 其中可以观察到随机的受激发光. 图 4(a)

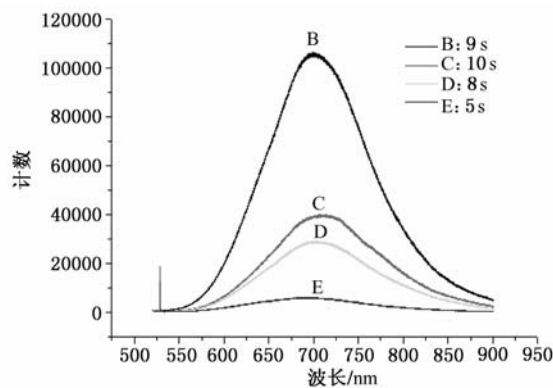


图3 PL 强度随样品在氧气中激光辐照加工时间的变化

表示了氧气氛围下所加工样品的光谱. 图 4(c) 和 (d) 分别表示了氮气 and 空气氛围下所加工样品的光谱. 由此我们能够推测, 在不同的氛围下硅量子点中不同的表面成键很可能产生相似的电子态结构.

通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR) 分析, 我们发现在氧气中加工的硅量子点表面含有 $\text{Si}=\text{O}$ 和 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 化学键. 同样, 分析氮气中加工的样品后, 我们发现了 $\text{N}-\text{Si}$ 键. 在空气中加工的样品, 以上提到的化学键都存在. 这些化学键对于局域电子态在带隙中的形成是非常重要的.

3. 计算

为了模拟在不同的气体氛围下制备的量子点的结构, 我们可以选择建立一些模型. 图 5 中量子点的表面结构由 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{Si}=\text{O}$ 键钝化, 这对应了样品是在氧气氛围中加工的. 在模型中, 表面的悬挂键用氢原子 (白球) 和氧原子 (黑球) 饱和, 用来模拟样品的氧化过程. 在图 6 中, 表面的悬挂键用氢原子 (白球) 和氮原子 (暗黑球) 饱和, 用来模拟在氮气中量子点的加工过程. 图 7 显示了空气中形成的量子点表面由氢原子 (白球)、氮原子 (暗黑球) 和氧原子 (黑球) 钝化的模型.

基于超晶胞结构的纳米团簇模型拥有简洁、突出量子受限效应和结构形变等优点. 电子的行为可以用非相对论量子力学的从头计算方法来分析. 在第一性原理计算中, 使用局域密度近似 (LDA) 和非局域梯度修正交换相互作用近似 (GGA) 来进行计算. 值得注意的是, LDA 和 GGA 对于半导体和绝缘体带隙的估值都比实际值偏小.

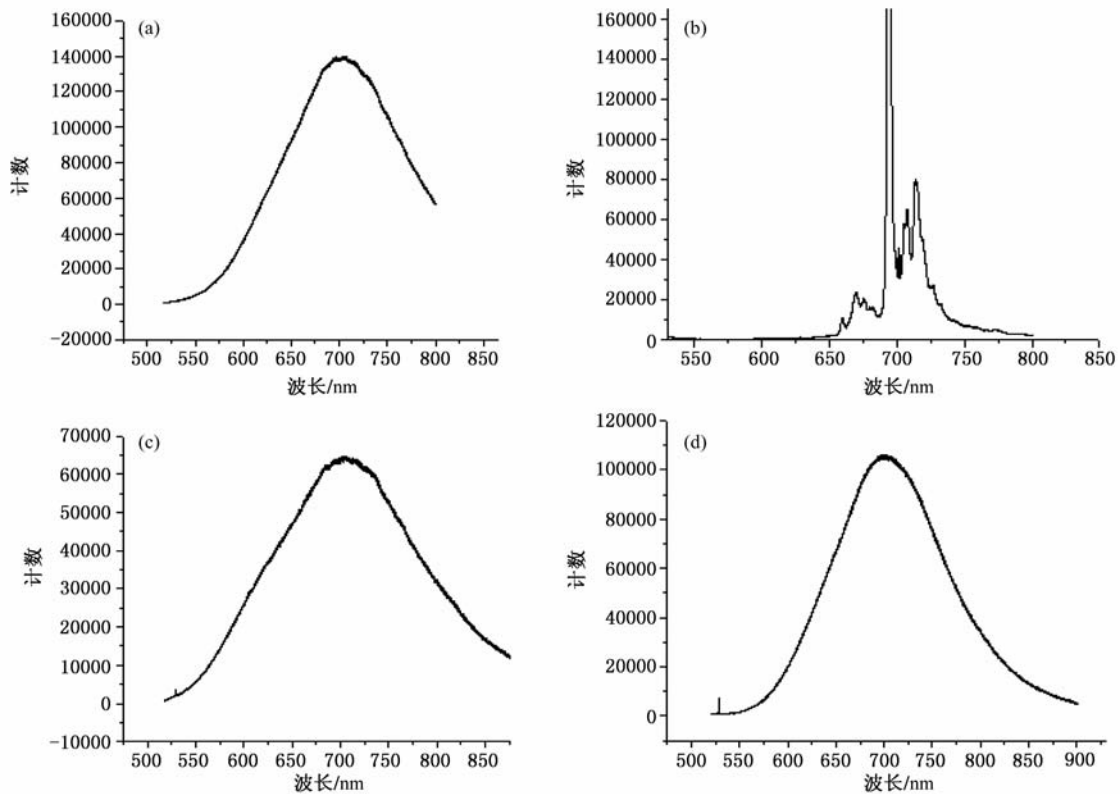


图4 在不同的气体氛围中由脉冲激光加工形成的硅量子点的 PL 谱 (a) 氧气中; (b) 在氧气中辐照 20 min 后退火处理; (c) 氮气中; (d) 空气中

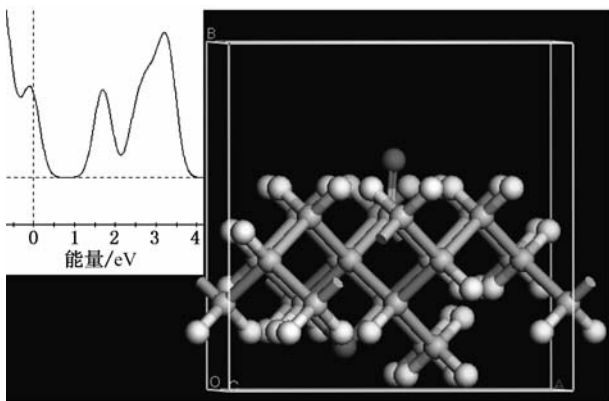


图5 在氧气中加工后量子点的结构及其态密度分布

4. 讨 论

首先, 纳米团簇表面由氢原子钝化, 钝化后带隙出现展宽效应. 当硅量子点被氧化后, Si—Si 键断裂, Si—O—Si 键的形成导致了带隙中态密度的振动, 局域态开始形成. 然而, Si=O 键更可能在表面形成并且更加稳定, 因为它的形成既不需要应变能量也不需要更多原子的参与, 因此双键结构的形成能够使界面变得更加稳定, 同时在带隙中形成局域

态, 如图 5 所示. 需要指出的是, 量子点上的 Si—OH 键不能在带隙中产生任何局域态.

当量子点表面的悬挂键用氢原子和氮原子饱和后, 在展宽的带隙中局域态也能够出现, 如图 6 所示, 其模型模拟了样品在氮气中的制备过程.

图 7 显示了当氢原子、氧原子和氮原子钝化量子点表面的悬挂键后, 在展宽的带隙中能够形成局域态, 这相应于模拟样品在空气中的制备过程. 我们注意到, 这里的氧原子和氮原子先结合后、再与量子点表面钝化, 这与纯氧和纯氮环境中的情况是不一样的.

通过分析以上的结果, 我们提出一个广泛的理论模型, 如果硅的纳米团簇由氧原子或氮原子来钝化, 电子的局域陷阱态能够在展宽的带隙中形成. 如图 8 所示, 模型包括两个系统: 右边是一个在硅纳米晶中的光抽运系统, 导带底部能级依赖于纳晶尺寸的大小, 这是由量子受限效应决定的. 左边是一个在量子点表面的局域陷阱态系统, 其中氧键或者氮键决定了局域电子态的能级, 这个效应是与纳晶尺寸无关的. 考虑到由 LDA 和 GGA 计算时, 对于带隙的估值比实际值偏小, 局域陷阱态应该分布在

1.5—1.8 eV 的范围.

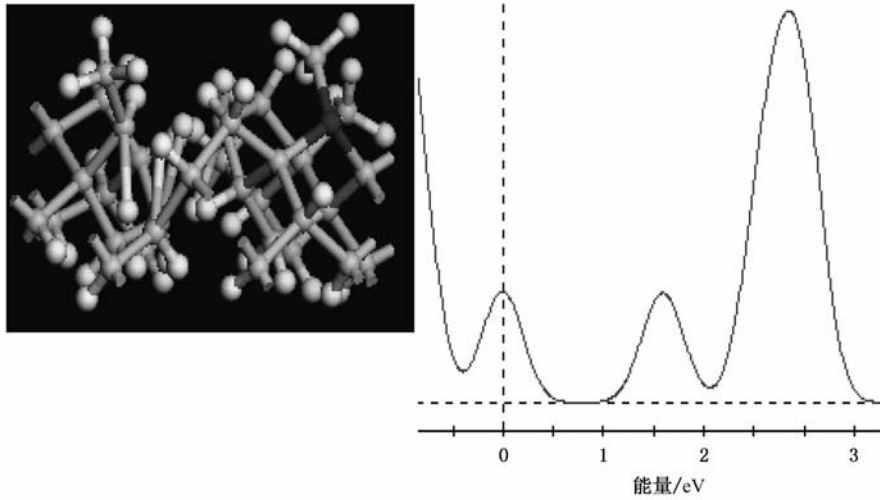


图6 在氮气中加工后量子点的结构及其态密度分布

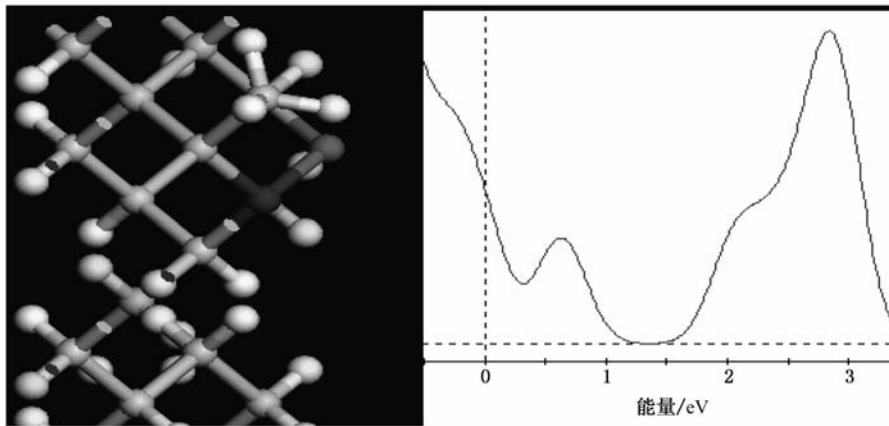


图7 在空气中氮与氧结合后钝化量子点表面的结构及其态密度分布

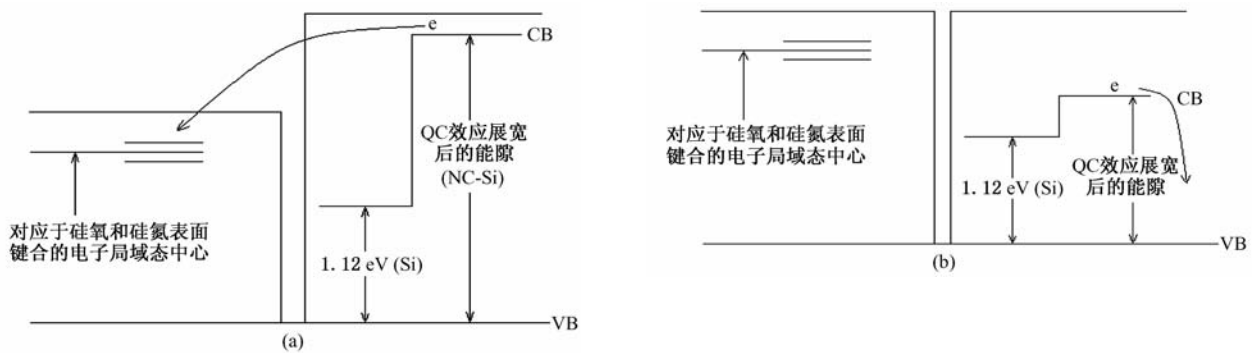


图8 在不同的气体氛围中由纳秒脉冲激光在硅基上形成的量子点的受激发光机理模型 (a) 此能级结构有着明显的 PL 钉扎和增强效应;(b) 此能级结构下无 PL 钉扎和增强效应

在图 8 的模型中,当氧原子或氮原子钝化形成的局域电子态的能级低于光激发导带底能级的位置时,在 700 nm 附近能产生 PL 增强和钉扎效应,图 8(a) 显示了该能级结构,来自于导带的电子迅速被

带隙中的陷阱态俘获,因为陷阱态电子有着较长的寿命,故可在价带顶和陷阱态之间形成粒子数反转. 在图 8(b) 结构中,当局域态能级高于硅纳晶中电子态光激发能级时,PL 的增强和钉扎效应消失.

要指出的是,计算时带隙中局域态的数目随着量子点表面氧键的数目而迅速增加,然后当氧键数目达到某一值时,态结构将会被破坏,这个现象可以解释在氧气氛围中 PL 发光的时间效应.但是,伴随着量子点表面氮原子的增加,局域态的增加要缓慢的多.当量子点表面氧原子达到 2%—5% 时,电子的局域态保持结构完好.这些计算结果显示了,随着氧键或氮键的增加,体现出不同的行为趋势.这是与实验结果相符的.

5. 结 论

综上所述,计算和实验结果指出:1)除了量子

受限效应外,在硅量子点表面氧原子或氮原子特定的成键可以在展宽的带隙中形成局域陷阱态,这是 PL 发光增强的一个关键因素.可以把这种机制称作量子点表面的局域态效应.2)在硅量子点表面的 Si=O, Si—N 和 Si—NO 键能够在带隙中形成局域陷阱态.3)能隙中局域陷阱态的能级与价带的能级间距决定了 PL 发光的波长.当导带底部能级展宽后高于能隙中的陷阱态能级时,在陷阱态与价带能级间能够形成粒子数反转.这是形成硅基激光的一种新的途径.

感谢复旦大学表面物理国家重点实验室对该课题的支持.

-
- [1] Ashoori R C 1996 *Nature* **379** 413
 [2] Alivisatos A P 1996 *Science* **271** 933
 [3] Stephanie M R, Matti M 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 1283
 [4] Pavesi L, Negro L D, Mazzoleni C, Franzo G, Priolo F 2000 *Nature* **408** 440
 [5] Serpengüzel A, Kurt A, Inanç I, Cary J E, Mazur E 2008 *J. Nanophotonics* **2** 021770
 [6] Huang W Q, Jin F, Wang H X, Xu L, Wu K Y, Liu S R, Qin C J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 221910
 [7] Wolkin M V, Jome J, Fauchet P M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
 [8] Qin G G, Li Y J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 085309
 [9] Huang W Q, Liu S R, Xu L 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 053517
 [10] Huang W Q, Wang X Y, Zhang R T, Yu S Q, Qin C J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7 (in Chinese) [黄伟其、王晓允、张荣涛、于示强、秦朝建 2009 物理学报 **58** 7]
 [11] Huang W Q, Wang H X, Jin F, Qin C J 2008 *Chin. Phys. B* **17** 10

The structure of silicon quantum dots and key factors for emission in different environment*

Huang Wei-Qi Lü Quan[†] Wang Xiao-Yun Zhang Rong-Tao Yu Shi-Qiang

(Key Laboratory of Photoelectron Technology and Application of Guizhou Province, Institute of Nanophotonic Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

(Received 13 November 2009; revised manuscript received 5 March 2010)

Abstract

Silicon quantum dots fabricated by nanosecond pulse laser in nitrogen, oxygen or air environment have enhancement in photoluminescence emission. The stimulated emission was observed at about 700 nm. It is difficult to recognize the difference between the photoluminescence peaks from samples in different environments, which is because of the same structure of the electron states in the band gap for different samples. The calculation results show that the same structure of the localized states forms in the band gap when silicon dangling bonds on surface of quantum dots are passivated by nitrogen or oxygen. It is the localized states that could catch the electrons from the conduction band to form metastable states, which is the key factor to enhance photoluminescence emission.

Keywords: silicon quantum dots, photoluminescence spectra, enhanced emission, electron localized states

PACS: 78.67.Hc, 78.68.+m, 78.67.-n

* Project supported by the National Natural Science Foundation of Chinese (Grant Nos. 10764002, 60966002).

[†] Corresponding author. E-mail: ludwiglue@yahoo.com