

硅基硒纳米颗粒的发光特性研究*

潘书万^{1)†} 陈松岩²⁾ 周笔³⁾ 黄巍²⁾ 李成²⁾ 赖虹凯²⁾ 王加贤¹⁾

1) (华侨大学工学院, 泉州 362021)

2) (厦门大学物理系, 半导体光子学研究中心, 厦门 361005)

3) (闽江学院物理学与电子信息工程系, 福州 350108)

(2013年4月19日收到; 2013年5月28日收到修改稿)

由于尺寸缩小引起的量子效应, 硒 (Se) 材料的低维纳米结构具有更高的光响应和低的阈值激射等特性, 因此成为纳米电子与纳米光电子器件领域一个重要的研究方向. 本文通过对非晶硒薄膜的快速热退火来制备硒纳米颗粒, 退火温度在 100—180 °C 之间时, 结晶后的硒纳米颗粒均为三角晶体结构, 其颗粒尺寸随退火温度的增加而线性增大. 光致发光谱测试发现三个发光峰, 分别位于 1.4 eV, 1.7 eV 和 1.83 eV. 研究发现位于 1.4 eV 处的发光峰来源于非晶硒缺陷发光, 位于 1.83 eV 处的发光峰来源于晶体硒的带带跃迁发光; 而位于 1.7 eV 处的发光峰强度随激发功率增强而指数增大, 且向短波长移动, 该发光峰应该来源于非晶硒与硒纳米颗粒界面处的施主-受主对复合发光.

关键词: 硅基, 硒纳米颗粒, 光致发光, 施主-受主对

PACS: 78.55.-m 78.67.-n, 61.46.Df

DOI: 10.7498/aps.62.177802

1 引言

近年来, 人们对硒 (Se) 这个古老的半导体材料再一次产生了极大的兴趣, 因为他具有两个重要的半导体特性: 单向导电性和杰出的光电导特性^[1], 而且他的低维结构具有更优越的半导体特性. 由于尺寸缩小引起的量子效应, Se 纳米结构的物理和化学特性都发生了重大的改变, Se 的低维纳米结构如 Se 纳米线^[2]、纳米管^[3]、纳米带^[4]、纳米颗粒^[5-7] 等在非线性光学、超高速的光响应、超导和低阈值的激射等领域中获得应用. Se 纳米结构的制备方法也有很多种, 例如热液合成法^[8]、激光消融^[9]、模板法^[10]、热退火^[11] 等等, 这些方法一般都是应用在石英和玻璃衬底上, 而在硅衬底上制备 Se 纳米结构的研究还很少.

结晶形 Se 具有两种同素异形结构, 分别为三角晶体结构和单斜晶体结构; 三角晶体结构的能带属于间接带隙能带结构, 其间接带隙为 1.85 eV, 直接

带隙为 1.95 eV. 而单斜晶体结构的带隙为 2.05 eV. 对于晶体 Se 纳米结构的光学特性早在上世纪就开始被研究, Rajalakshmi 和 Arora^[6] 在聚合物中合成了 Se 纳米颗粒, 通过吸收谱和光致发光谱分析了光谱的蓝移是由于量子限制效应引起的. He 等^[12] 制备的 Se 纳米结构的发光在 1.54 eV 处, 他们认为来之于 Se 链的共享电子对的 σ^* 带跃迁发光. 最近, 国内北京大学和清华大学对 Se 的纳米颗粒和纳米线的光电器件进行了深入的研究, Liao 等^[13] 制备的 Se 纳米线晶体管的空穴浓度在有无光照下分别为 4.1×10^{17} 和 $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 随着触发电压从 20 V 降到 -20 V, 他的光电开关比率从 4 升高到 160. Chen 等^[3] 制备了 Se 纳米管光电导探测器, 采用了 Au/Se/W 的结构, 获得较好的光开关特性. 同时, Yu 等^[2] 发现 Se 纳米结构中存在大量的 trap 态, 使得载流子在其中产生与复合.

由上述可知, 对于 Si 衬底上制备的 Se 纳米晶体结构和发光机理还有待进一步研究. 本文采用分子束外延 (MBE) 系统在 Si 衬底上生长非晶 Se

* 华侨大学科研基金 (批准号: 12BS226)、福建省自然科学基金 (批准号: 2012J01277, 2012J01284)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB933503)、国家自然科学基金 (批准号: 61036003, 61176050, 61176092, 60837001) 和福建省教育厅基金项目 (A 类) (批准号: JA12270) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: shuwanpan@hqu.edu.cn

(a-Se) 薄膜^[14]后, 通过快速热退火制备 Se 纳米颗粒, 对结晶后的 Se 纳米颗粒进行了结构和光学特性的研究.

2 实验

n 型 Si (100) 衬底 (电阻率为 $0.1\text{--}1.2\ \Omega\cdot\text{cm}$) 经过标准 RCA 清洗和氢氟酸漂洗一分钟后用氮气吹干. 之后传入分子束外延 (MBE) 系统的生长室 (本底真空为 5×10^{-10} Torr, ($1\text{ Torr} = 1.33 \times 10^2\text{ Pa}$)). 在超高真空条件下, 衬底加热至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 并保持 30 min, 去除衬底表面吸附的 H 和其他杂质, 形成清洁的生长表面. 生长时所采用的 Se 源为纯度 99.999% 的固态源, 生长时的束源炉温度设定为 $280\text{ }^\circ\text{C}$, 而衬底温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 生长时间为 15 min. 样品取出后, 台阶仪测出的硒薄膜的厚度 $\sim 2.8\ \mu\text{m}$.

我们把生长后的样品切割成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 小块, 然后在 N_2 氛围下进行快速热退火, 所选取的退火

温度范围为 $100\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$, 时间均为 5 min. 本实验所用的快速热退火设备使用卤钨灯加热, 升温速度快, 二十几秒时间就能升到要求的恒温温度, 通过水冷自然降温. 我们采用扫描电子显微镜 (SEM), X 射线光电子能谱 (XPS), X' PertPRO 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对退火前后的样品进行形貌和结晶方面的表征. 样品的光致发光测试是采用 Renishaw UV-1000x 型紫外-可见共焦显微拉曼光谱仪, 激发波长为 532 nm , 激发最大功率为 2 mW .

3 结果与讨论

图 1 给出了退火前后的 Se 薄膜的 SEM 图 (图中标尺均为 100 nm , 即放大倍数为 5×10^4). 从图中可以看出, 新制备的 Se 薄膜表面非常平整. 退火后, 在 $100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内进行退火时, 样品表面出现条状裂纹, 说明结晶具有取向性; 在 $140\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ 温

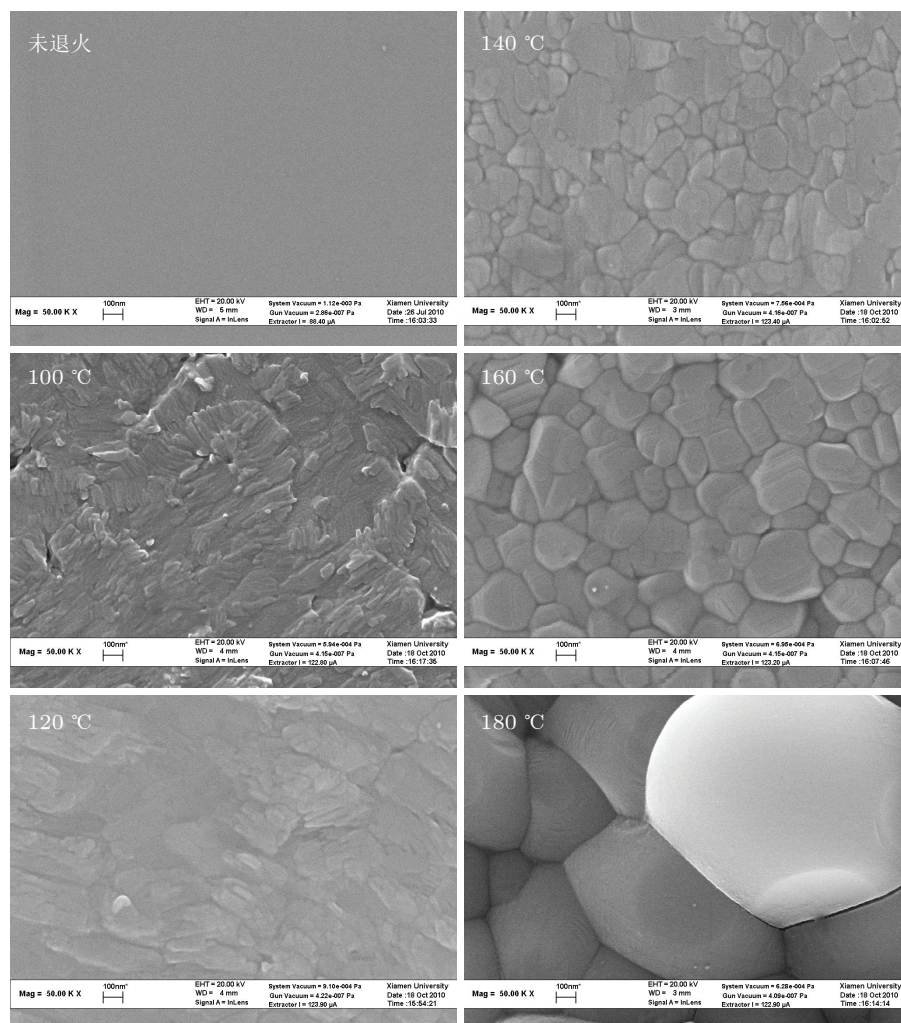


图 1 新制备的和在不同温度下退火的硒薄膜的 SEM 图

度范围内退火后, 表面出现了块状的裂纹, 随着退火温度的升高, 表面裂成孤立的块状, 且块状变得有规则, 同时块状颗粒随着退火温度升高而不断变大, 且块状颗粒的形貌逐渐趋近六边形结构.

180 °C 退火的 Se 纳米颗粒的电子能谱 (EDX) 和 XPS 的 Se 3d 谱如图 2 所示. EDX 谱中除了发现测试过程中引入的少量碳和氧外, 只观测到铜网的铜谱峰和样品中的 Se 谱峰, 说明样品在制备和退火的整个过程中并未引入的其他杂质成分和污染. 退火后的样品的 XPS 谱图中只出现了 Se 单质的 Se 3d_{5/2} (55.6 eV) 和 3d_{3/2} (54.8 eV) 两个结合能组态, 进一步说明退火后所获得的样品中只含有单质态的 Se.

图 3 给出了不同退火温度下样品的 XRD 衍射图, 我们采用 X' PertPRO 型 X 射线衍射仪 (XRD)

的 normal 模式对不同退火温度下 Se 薄膜的结晶程度进行测试. 图 3(a) 给出了新制备的和退火后的 Se 薄膜的 XRD 衍射曲线. 新制备的 Se 薄膜中没有发现衍射峰, 这说明新制备的 Se 薄膜是非晶结构; 退火后, 样品出现了尖锐的衍射峰, 其峰值分别为 23.622°, 29.811°, 41.540° 和 45.550°, 这些峰值分别对应于三角晶体 Se 结构的 (100), (101), (110) 和 (111) 衍射峰 (JCPDS 06-362)^[15,16]. 退火温度从 100 °C 增加到 180 °C 过程中, 样品的衍射峰的峰位并没有明显移动, 只是峰强度不断增强, 半高宽逐渐的减小; 且其中的 (100) 衍射峰的强度都是最强的, 这可以说明在这一退火范围内 Se 纳米颗粒择优 (100) 晶向结晶. 结果表明退火温度在 100—180 °C 范围内形成的 Se 纳米颗粒都是属于三角晶体 Se 结构, 且并没有形成 Se 的其他晶体结构.

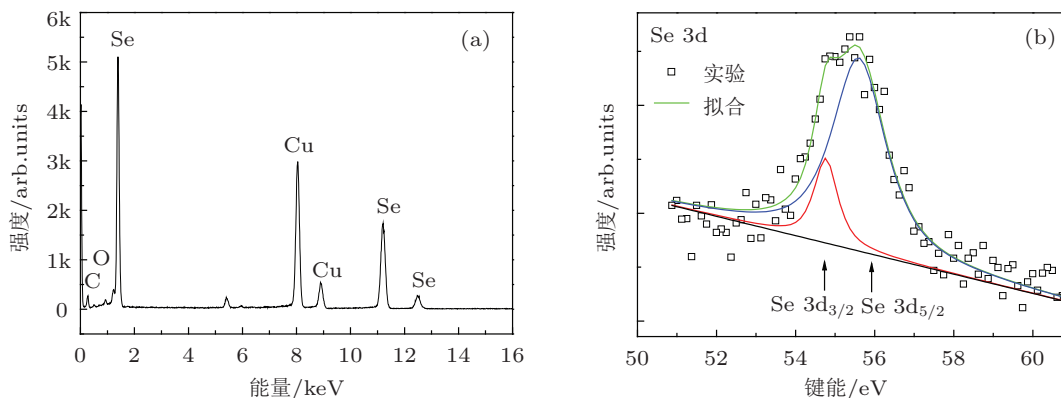


图 2 在 180 °C 退火后获得的 Se 纳米颗粒的电子能谱 (a) 和 XPS 谱 (b) 图

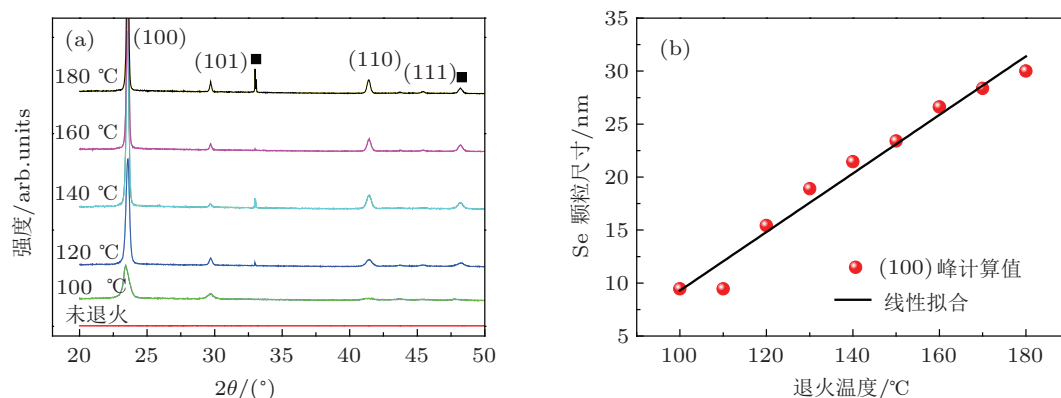


图 3 (a) 不同退火温度下 Se 纳米颗粒的 XRD 图; (b) Se 纳米颗粒尺寸与退火温度的关系

根据 Debye-Scherrer 公式^[8,17]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

还可以由半高宽来粗略估算晶体颗粒大小. 其中 K 取 0.9, β 为衍射峰的半高宽, 计算结果如图 3(b) 所

示, 随着退火温度从 100 °C 升高到 180 °C, Se 纳米颗粒的尺寸不断增大, 从 10 nm 增大到 30 nm (根据 (100) 衍射峰计算得出); 且可以发现纳米颗粒尺寸与退火温度呈线性的关系.

我们对制备的样品进行了室温下的光致发光

和变激发功率的光致发光测试, 来研究 Se 纳米晶体的光学特性. 图 4 给出了不同退火温度下获得的 Se 纳米颗粒的室温光致发光谱 (PL), 从图中可以看到, 未退火的样品在 853 nm (1.46 eV) 处有一个微弱的光峰, 因为在非晶硒中存在缺陷态, 大量研究表明缺陷能级在低于导带 0.35 eV 和高于价带 0.25 eV 处, 其能级值约 1.5 eV, 与我们测得的结果接近, 所以我们认为 856 nm 处得发光峰来自于非晶硒的缺陷能级发光. 当进行快速热退火后, 在 600—800 nm 的波长范围内出现了一个宽的光峰, 而且随着退火温度的升高发光峰的强度不断增大, 峰的位置向长波长移动. 从这一结果可以说明两点: 1) 在 600—800 nm 处的宽发光峰与退火后形成的 Se 纳米颗粒有关, 2) 随着纳米颗粒尺寸的增大 (退火温度升高纳米颗粒尺寸增大), 发光峰出现红移.

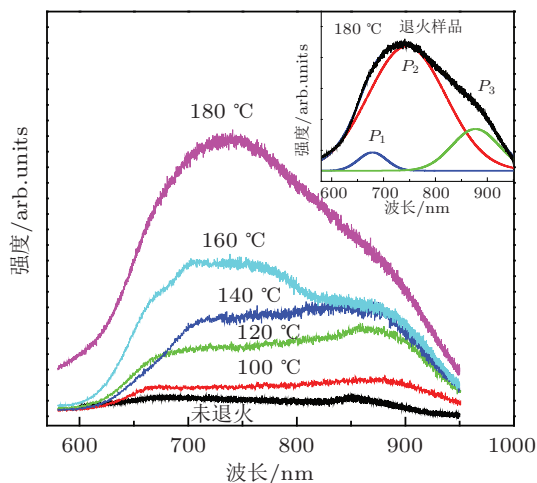


图 4 不同退火温度下 Se 纳米颗粒的 PL 谱, 插入图为 180 °C 退火样品 PL 谱的高斯分峰拟合图

我们对 180 °C 退火样品的 PL 谱进行了高斯分峰拟合, 如图 4 中插入图, 根据变激发功率的光致发光中谱形的变化趋势 (图 5), 我们将发光峰分成三个峰值, 分别位于 678 nm (1.83 eV), 735 nm (1.7 eV) 和 874 nm (1.42 eV), 分别标记为 P₁, P₂ 和 P₃. 接下来我们具体讨论一下三个发光峰的来源.

三角晶体 Se 属于间接带隙结构, 其间接带隙为 1.85 eV, 直接带隙为 1.95 eV^[18]. P₁ 发光峰的位置随着退火温度的升高从 1.86 eV 移动到 1.83 eV 处, 该发光峰应属于晶体 Se 带带之间的跃迁发光; 随着退火温度从 100 °C 增加到 180 °C, Se 纳米颗粒尺寸也从 10 nm 增加到 30 nm (XRD 计算结果), 当 Se 纳米颗粒比较小时, 由于量子限制效应, 使得

Se 纳米颗粒的能带发生一定的展宽. 当退火温度的升高, Se 纳米颗粒尺寸不断增大, 量子限制效应不断减弱, 这样观测到发光峰的红移. 同时, 退火温度的升高, 浅缺陷能级得到修复, 留下深缺陷能级, 使得高温退火后的发光峰能量小于晶体 Se 的带隙. 而 P₂ 发光峰位于 1.7 eV, 在不考虑量子尺寸效应时, 其值仍小于三角晶体 Se 的间接带隙值, 所以排除了 P₂ 来源于带带之间跃迁发光的可能. Umehara 等^[19] 通过热退火制备的 Se 纳米颗粒的发光峰位于 1.63 eV, 他们认为该发光峰来源于纳米晶体 Se 被氧化导致的与氧有关的界面态的辐射复合发光. 而我们的样品中除了表面吸附的单质氧之外内部的纳米 Se 中并没有氧的存在. 还有三角晶体 Se 结构中的 Se 链中的共享电子对的 σ^* 带带隙约为 1.54 eV^[20], 这一发光来源也被排除在外. 所以我们样品中观测的 P₂ 发光峰应该来源于其他原因.

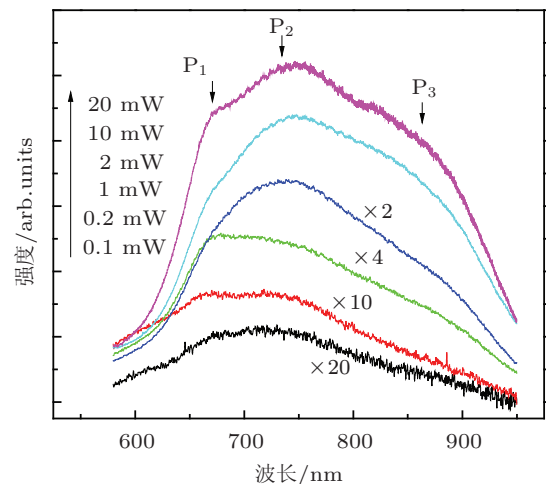


图 5 180 °C 退火样品的变功率激发的室温 PL 谱

为了确认 P₂ 发光峰的来源. 我们对 180 °C 退火的样品进行了变激发功率的 PL 测试, 如图 5 所示. 随着激发功率的增强, 发光峰的强度也不断成倍增大. P₃ 的峰位基本保持不变, 这进一步证实了 P₃ 发光峰是来源于非晶 Se 的缺陷发光. 而 P₂ 发光峰有一点蓝移, 其发光峰的积分强度和峰位随激发功率的变化关系在图 6 中给出. 而发光峰的积分强度 (I_{PL}) 与激发功率 (I_L) 有如下的关系^[21–23]:

$$I_{PL} = \eta I_L^K, \quad (1)$$

其中系数 η 为发射效率, 指数 K 对应着辐射复合的机理: 当 $1 < K < 2$ 时, 其发光为激子的复合发光; 当 $K \approx 2$ 时, 其发光为带带跃迁或者是双分子的电子空穴对复合; 当 $K < 1$ 时, 其发光来源于不纯杂质

引起的施主-受主对 (DAP) 的辐射复合发光. 图 6(a) 给出了 P_2 发光峰的积分强度与激发功率的对数坐标图, 其拟合的 K 值为 0.71, 其值小于 1, 则认为样品中位于 1.7 eV 的 P_2 发光峰来源于 Se 纳米颗粒的 DAP 复合发光. 图 6(b) 给出了 P_2 发光峰的峰位与激发功率的关系, 发现随着激发功率的增强, P_2 发光峰向高能移动.

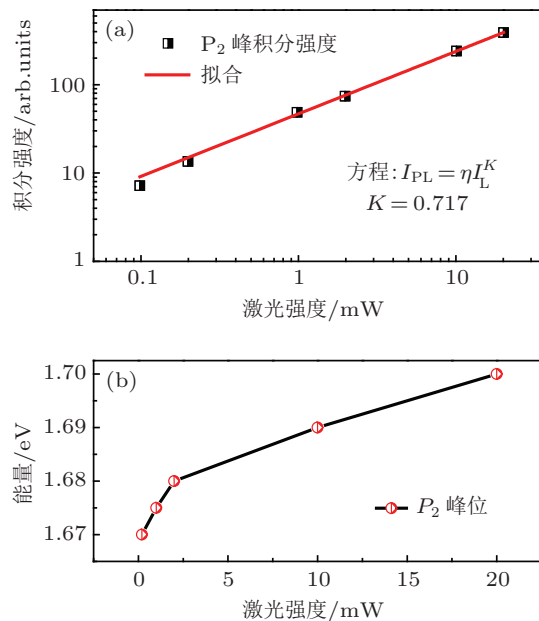


图 6 P_2 峰的积分强度 (a) 和峰位; (b) 与激发功率的关系

当非晶硒薄膜中形成 Se 纳米颗粒时, Se 纳米颗粒与非晶硒界面处会出现悬挂键和 Se 空位, 这些都会导致生成施主能级和受主能级, 在这里会束缚住电子和空穴, 这样就可以构成施主-受主对的复合 (DAP), 类似于束缚在中性杂质上的束缚激子. 施主-受主对可以经过辐射复合跃迁而发射光子, 并留下电离的 (D^+A^-) 对. 光学跃迁的能量条件为^[24]

$$h\nu = E_g - E_D - E_A + e^2/4\pi\epsilon r,$$

其中, E_D 和 E_A 分别为施主和受主的电离能 (或称束缚能), r 为施主-受主对间的距离. 对于近距离的 DAP, r 不连续变化, 不同 r 决定的晶格壳层的库仑势也不连续变化, 因此不同 r 的 DAP 出现分立能级, 从而 DAP 的发光谱出现锐线系. 对于远距离的 DAP, r 的变化对能量变化的影响已不明显, 不同的 r 将导致 DAP 能带的出现, 从而 DAP 的发光谱出现连续的带谱. 提高激发密度, DAP 的发光谱会向高能方向移动. 这是由于 r 大的 DAP 波函数交叠少, 随着激发密度的提高容易达到饱和; 而 r 小的 DAP 波函数交叠多, 随着激发密度的提高不容易达到饱和, 所以提高激发密度, 近距离的 DAP 的发光会随着激发密度的提高而增强, 从而导致 DAP 的发光谱会向高能方向移动^[24]. 这也与我们的结果一致, 随着激发功率的增强, P_2 发光峰向高能移动, 如图 6(b) 所示. 最近 Yu 等^[2] 采用不同光功率照射 Se 纳米线, 观察光生电流改变时发现, Se 纳米线中存在着 trap 态, 载流子在此 trap 态中产生和复合. 综合以上分析, 我们认为样品中发现的位于 1.7 eV 的发光峰来源于 Se 纳米颗粒与非晶 Se 界面处的 DAP 复合发光.

4 结 论

通过对 a-Se 薄膜的快速热退火制备了具有三角晶体结构的 Se 纳米颗粒, Se 纳米颗粒尺寸随退火温度的升高而线性增大. 通过光致发光谱的测试, 我们发现了三个发光峰: 位于 1.4 eV 处的发光峰来自非晶硒的缺陷发光, 位于 1.83 eV 的发光峰来源于晶体硒的带带跃迁发光, 而在 1.7 eV 处的发光峰则来自于非晶 Se 与纳米 Se 界面处的 DAP 复合发光.

- [1] Zingaro R A, Cooper W C 1974 *Selenium* (New York: Van Nostrand Reinhold Co.)
- [2] Liao Z M, Hou C, Liu L P, Yu D P 2010 *Nanoscale Res. Lett.* **5** 926
- [3] Liu P, Ma Y R, Cai W W, Wang Z Z, Wang J, Qi L M, Chen D M 2007 *Nanotechnology* **18** 205704
- [4] Song J M, Zhan Y J, Xu A W, Yu S H 2007 *Langmuir* **23** 7321
- [5] Zhang H Y, Lu K, Hu Q 1995 *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 5327
- [6] Rajalakshmi M, Arora A K 1999 *Solid State Commun.* **110** 75
- [7] Pan S W, Chen S Y, Li C, Huang W, Lai H K 2011 *Thin Solid Films* **519** 6102
- [8] Shah C P, Kumar M, Bajaj P N 2007 *Nanotechnology* **18** 385607

- [9] Jiang Z Y, Xie Z X, Xie S Y, Zhang X H, Huang R B, Zheng L S 2003 *Chem. Phys. Lett.* **36** 25
- [10] Kumar S 2009 *J. Exp. Nanosci* **4** 341
- [11] Golosovsky I V, Smirnov O P, Delaplane R G, Wannberg A, Kibalin Y A, Naberezhnov A A, Vakhrushev S B 2006 *Phys. J. B* **54** 211
- [12] He L, Shen Z X, Gu G, Qin L, Tang S H 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 504
- [13] Liao Z M, Hou C, Zhao Q, Liu L P, Yu D P 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 093104
- [14] Pan S W, Qi D F, Chen S Y, Li C, Huang W, Lai H K 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 098108 (in Chinese) [潘书万, 元东峰, 陈松岩, 李成, 黄巍, 赖

- 虹凯 2011 物理学报 **60** 098108]
- [15] Gates B, Mayers B, Cattle B, Xia Y 2002 *Adv. Funct. Mater.* **12** 219
- [16] Mayers B T, Liu K, Sunderland D, Xia Y 2003 *Chem. Mater.* **15** 3852
- [17] Warren B E 1969 *X-ray Diffraction* (New York: Addison-Wesley, chapter 13)
- [18] Sun H D, Tang Z K, Zhao W M, Wong G K L 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2457
- [19] Umehara A, Nitta S, Furukawa H, Nonomura S 1997 *Appl. Surf. Sci.* **119** 176
- [20] He L, Shen Z X, Gu G, Qin L, Tang S H 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 504
- [21] Bergman L, Chen X B, Morrison J L, Huso J 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 675
- [22] Adnane B, Lai Y F, Shieh J M, Holtz P O, Ni W X 2009 *Solid-State Electronics* **53** 862
- [23] Boyle D S, Brien P O, Otway D J, Robbe O 1999 *J. Mater. Chem.* **9** 725
- [24] Liu B, Cheng C W, Chen R, Shen Z X, Fan H J, Sun H D 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3407

Photoluminescence properties of selenium nanocrystals on Si(100) substrate formed by rapid thermal annealing*

Pan Shu-Wan^{1)†} Chen Song-Yan²⁾ Zhou Bi³⁾ Huang Wei²⁾
Li Cheng²⁾ Lai Hong-Kai²⁾ Wang Jia-Xian¹⁾

1) (College of Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

2) (Department of Physics, Semiconductor photonics research center, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

3) (Department of Physics and Electronic Information Engineering, Minjiang University, Fuzhou 350108, China)

(Received 19 April 2013; revised manuscript received 28 May 2013)

Abstract

We have investigated the structure and photoluminescence (PL) properties of Se nanocrystals (NCs) obtained by rapid thermal annealing of a-Se films on Si substrate. The size of Se NCs in a trigonal phase increases linearly with increasing temperature. Moreover, three PL peaks located at 1.4, 1.7 and 1.83 eV are observed, which are attributed to the emission of defects in amorphous Se, donor-accepter pair (DAP) recombination at the interface of amorphous Se and Se NCs, and interband transition of Se crystals, respectively.

Keywords: Si based, Se nanocrystals, photoluminescence, DAP

PACS: 78.55.-m 78.67.-n, 61.46.Df

DOI: 10.7498/aps.62.177802

* Project supported by the Startup Package Funding of Huaqiao University (Grant No. 12BS226), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant Nos: 2012J01277, 2012J01284), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB933503), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61036003, 61176050, 61176092, 60837001), and the Foundation of Fujian Provincial Education Department of China (Grant No. JA12270).

† Corresponding author. E-mail: shuwanpan@hqu.edu.cn