

热退火、激光束和电子束等作用对纳米硅制备及其局域态发光特性的影响

吴学科 黄伟其 董泰阁 王刚 刘世荣 秦朝介

Effects of thermal annealing, laser and electron beam on the fabrication of nanosilicon and the emission properties of its localized states

Wu Xue-Ke Huang Wei-Qi Dong Tai-Ge Wang Gang Liu Shi-Rong Qin Chao-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 104202 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.104202

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.104202>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

周期极化KTiOPO₄晶体和频单块非平面环形腔激光产生连续单频589nm黄光

Continuous-wave single-frequency 589 nm yellow laser generated from sum frequency of single-block non-planar ring cavity laser in periodically poled KTiOPO₄ crystal

物理学报.2016, 65(9): 094203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.094203>

掺Er³⁺氟化物光纤振荡器中红外超短脉冲的产生

Theoretical study on generating mid-infrared ultrashort pulse in mode-locked Er³⁺: ZBLAN fiber laser

物理学报.2016, 65(4): 044206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.044206>

神光-III激光装置时标激光和任意反射面速度干涉仪探针光源产生技术

Research of time fiducial laser and probe laser of velocity interferometer system for any reflector for Shenguang-III laser facility

物理学报.2016, 65(2): 024203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.024203>

基于模糊控制的自适应光学校正技术

Adaptive optics correction technique based on fuzzy control

物理学报.2016, 65(1): 014206 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.014206>

Nd:LuYAG 混晶 1123 nm 被动调Q激光器

A diode pumped passively Q-switched Nd:LuYAG laser emitting at 1123 nm

物理学报.2015, 64(17): 174203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.174203>

热退火、激光束和电子束等作用对纳米硅制备及其局域态发光特性的影响*

吴学科¹⁾²⁾⁴⁾ 黄伟其^{2)†} 董泰阁²⁾ 王刚²⁾ 刘世荣³⁾ 秦朝介³⁾

1)(贵州大学大数据与信息工程学院, 贵阳 550025)

2)(贵州大学纳米光子物理研究所, 贵阳 550025)

3)(中国科学院地球化学矿床化学研究所国家重点实验室, 贵阳 550003)

4)(凯里学院物理与电子工程学院, 凯里 556011)

(2015年8月13日收到; 2016年2月6日收到修改稿)

在纳米晶体硅制备的过程中, 晶化处理是影响和提高纳米硅发光效率的重要制备环节. 热退火、激光退火和电子束辐照是使纳米硅样品晶化的不同方式. 实验表明: 选取适当的晶化方式和参量对制备纳米硅晶体结构至关重要, 特别是在制备硅量子点和量子面的过程中控制好参量, 可以得到较高的发光效率. 有趣的是, 在实验中发现: 当晶化时间较短(如低于 20 min)时, 可以获得较好的纳晶硅结构(如量子点结构), 对应于较好的纳晶硅光致发光(PL)和掺杂局域态发光; 当晶化时间较长(如超过 30 min)时, 纳米晶体硅结构被破坏, 致使 PL 谱逐渐减弱与消失. 结合热退火、激光退火和电子束辐照对纳米硅晶化过程, 本文建立起晶化时间对纳米硅局域态发光影响机理的物理模型, 解释了晶化时间对纳米硅局域态发光的影响.

关键词: 激光退火, 电子束辐照, 晶化, 纳米硅

PACS: 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.65.104202

1 引言

由于硅是发光效率极低的间接带隙材料, 因而开发高效的硅基发光器件成为了极具挑战性的研究. 最近, 人们对纳米硅的光致发光 (photoluminescence, PL) 进行了广泛的研究, 特别是对结构与大小可调控的纳米硅产生了极大的兴趣, 并且应用于诸如太阳能电池、发光二极管等光电子产业中^[1-4]. 制备具有特定性质的硅纳米结构有很多方法, 如化学气相沉积^[5]、磁控溅射^[6]、脉冲激光蚀刻和脉冲激光沉积等^[7-9], 为了提高纳米硅局域态发光效率^[10,11], 重要的是进行晶化处理过程. 常规的晶化处理方式是热退火, 近年也有激光退火和电子束辐照等方式使样品晶化的研究^[12-15], 但结合这几种晶化方式研究纳米硅样品的发光特性还未见

报道. 在热退火、激光退火和电子束辐照的晶化过程中, 温度和控制的时间是影响纳米硅制备及其提高发光效率的重要参量.

目前对纳米硅的发光机理仍众说纷纭^[16,17], 本文建立起在适当温度下的晶化时间影响纳米硅局域态发光机理的物理模型, 解释了晶化时间对纳米硅局域态发光的影响机理. 结合建立的物理模型, 适当控制参数, 可提高纳米结构在带隙间的局域态发光效率.

2 实验

首先, 将 P 型 (100) 取向的硅样品 (电阻率为 10—20 $\Omega\cdot\text{cm}$) 在室温下用 Summa 水溶液浸泡处理 20 min. 然后用波长为 1064 nm, 脉宽为 20 ns, 重

* 国家自然科学基金 (批准号: 61465003, 11264007) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sci.wqhuang@gzu.edu.cn

复率为1—4 kHz, 功率密度为 $5 \times 10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的Nd:YAG脉冲激光作为烧蚀源, 采用脉冲激光沉积法, 分别在氧气、氮气、空气或六氟化硫等环境中制备纳米硅, 以及在镜掺杂下制备硅纳米结构. 随后将在氧气氛围中制备的纳米硅样品置于1050 °C的退火炉中分为连续退火5, 10, 15, 20 min和断续退火10 min + 10 min, 10 min + 10 min + 10 min; 将氧气、空气和六氟化硫氛围中制备的纳米硅样品分别进行不同时间的激光快速退火; 将氧气、氮气等氛围及镜掺杂下制备的纳米硅样品进行电子束辐照. 最后用透射电子显微镜对纳米硅结构进行表征, 用拉曼光谱仪对纳米硅PL发光进行检测与分析.

3 结果与分析

在氧气氛围下用纳秒脉冲激光制备的纳米硅在1050 °C下退火后, 其样品上的PL光谱如图1所示, 可以看出纳米硅退火时间和退火方式对局域态发光的明显影响. 图1(a)显示在100 Pa氧气氛下制备的纳米硅在1050 °C进行间断性退火后的结果, 可以看出退火10 min后的PL光谱带宽较宽, 退火10 min + 10 min后可观察到在693 nm处获得与Si=O键局域态发光相关的尖锐PL峰, 在此可获得发光的光学增益^[18,19]; 但退火10 min + 10 min + 10 min后的光致发光已经很微弱了. 而图1(b)显示纳秒脉冲激光在1 Pa氧气氛下制备的纳米硅在1050 °C下的连续退火时间对PL光谱的影响, 可以看出随着退火时间增加, PL发光逐渐消失, 我们注意到在604 nm处获得的与Si—O—Si键相关的较强的局域态发光PL峰. 因此可以说, 采用适当的退火方式和退火时间是可以获得尖锐发光峰和光学增益的.

纳米硅样品的激光退火实物如图2所示, 左图为大光斑激光束照射到样品顶部, 使样品顶部保持1000 °C以上的白炽颜色, 右图为激光退火后样品顶部结构及晶畴变化. 纳米硅样品的激光退火PL光谱图如图3所示, 图3(a)、图3(b)和图3(c)分别显示在氧气、六氟化硫、空气氛围中制备的纳米硅样品, 在不同的激光退火时间下的PL光谱. 可以看出, 激光退火时间对纳米硅样品PL光谱峰形状产生很大影响. 当退火时间低于10 min时, 显现出较宽的谱带宽; 当退火时间超过10 min时, PL光谱带宽逐渐消失, 并在近600和700 nm处出现与局

域态发光相关的特征峰; 当退火时间继续增大, PL谱线逐渐降低, 发光强度减弱.

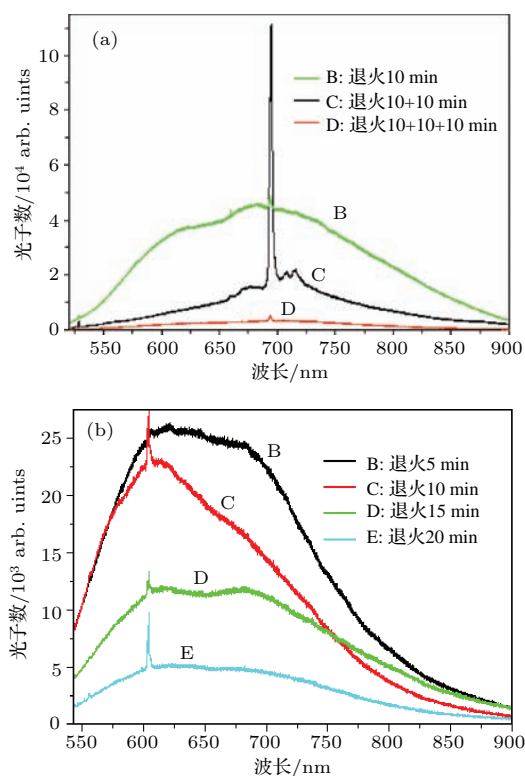


图1 (网刊彩色) 纳秒脉冲激光在氧气氛围制备的纳米硅在1050 °C下退火的PL光谱与退火时间变化关系 (a) 100 Pa制备的纳米硅断续退火的PL光谱图; (b) 1 Pa制备的纳米硅连续退火的PL光谱图

Fig. 1. (color online) The relationship between the PL spectra and the annealing time of the nanosilicon prepared by nanosecond pulsed laser annealing at 1050 °C: (a) PL spectra of nanosilicon prepared by 100 Pa intermittent annealing; (b) PL spectra of nanosilicon prepared by 1 Pa continuous annealing.

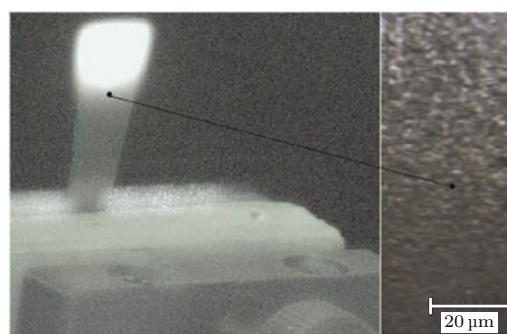


图2 激光退火实物图左图为大光斑激光束照射到样品顶部, 使样品顶部保持1000 °C以上的白炽颜色, 右图为激光退火后样品顶部的晶畴变化

Fig. 2. The real object of laser annealing, the left picture shows the large spot laser beam irradiates the sample top, and the sample top keep above 1000 °C incandescent color. The right picture shows the changes of crystal domain at the top of the sample after laser annealing.

无论是热退火还是激光退火使纳米硅样品晶化, 随着晶化时间的增加, 纳米硅PL光谱带宽都逐渐减小, 晶化一定时间后, 局域态PL光谱峰开始凸

显, 当晶化时间继续增加时, PL发光逐渐减弱. 整个过程的晶化情况, 我们可以通过电子束辐照在纳米硅样品上来时时观察.

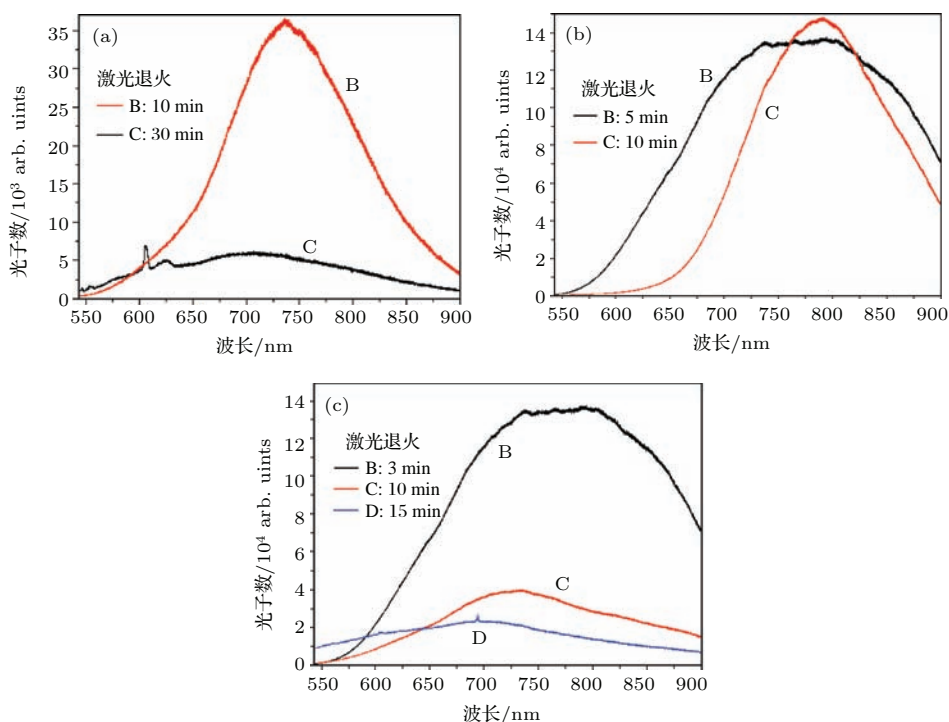


图3 (网刊彩色) 在(a) 氧气, (b) SF₆, (c) 空气中制备的纳米硅样品的激光退火后的PL光谱

Fig. 3. (color online) PL spectra of laser annealing of nanosilicon samples prepared in: (a) Oxygen; (b) SF₆; (c) air.

图4显示电子束辐照在纳米硅样品上的晶化结果的TEM图, 可以观察到纳米硅样品的晶化过程. 图4(a)和图4(b)分别显示电子束辐照在氧气和氩气氛围中制备的纳米硅样品上5 min, 几乎都看不到量子点出现, 说明电子开始辐照时段, 纳米硅样品晶化程度小, 大部分仍为非晶硅; 图4(c)显示电子束辐照在氮气氛围中制备的纳米硅样品上15 min时可观察到量子点已经出现; 图4(d)显示电子束辐照在镱掺杂纳米硅样品上20 min, 可看到量子点颗粒大小比较均匀; 图4(e)、图4(f)、图4(g)分别显示电子束辐照在氩气、氮气氛围和镱掺杂的纳米硅样品上30 min, 可以看到球形量子点已遭到破坏, 并相互聚集成为凝聚体的结构.

结合热退火、激光退火使样品晶化的PL光谱图和电子束辐照使样品晶化的过程, 可建立晶化过程影响纳米硅PL发光的物理模型, 如图5所示. 图5(a)显示纳米硅样品受作用较短时间(如5 min)的电子能态分布, 此时, 纳米硅样品晶化程

度小, 颗粒尺寸分布的范围较广, 因量子受限效应, 电子能态范围被展宽, 导带里的部分电子可以移动到Γ区局域态而形成准直接带隙, 因此PL光谱为量子受限效应引起的能态展宽的导带底电子和被俘获进入局域态的电子形成的竞争增强发光, 此时能进入局域态形成准直接带隙发光的电子还较少, 留在导带底的间接带隙发光的电子仍然很多, 因此没有哪一方发光占优; 晶化一定时间(如20 min)后的能态分布如图5(b), 纳米粒子尺寸范围减小, 同样因量子受限效应, 导带底的电子能被提高且分布范围变窄, 所以光谱带宽减小, 此时被俘获进入局域态的电子增多, 结果导致局域态发光在竞争中占优, 量子受限发光减弱; 当晶化更长时间(如大于30 min)时, 硅纳米颗粒聚集为凝聚体, 使尺寸变大, 导带底电子能降低, 量子受限效应与局域态效应均逐渐降低, 电子的跃迁为间接带隙跃迁, 发光效率降低, 如图4(c)所示.

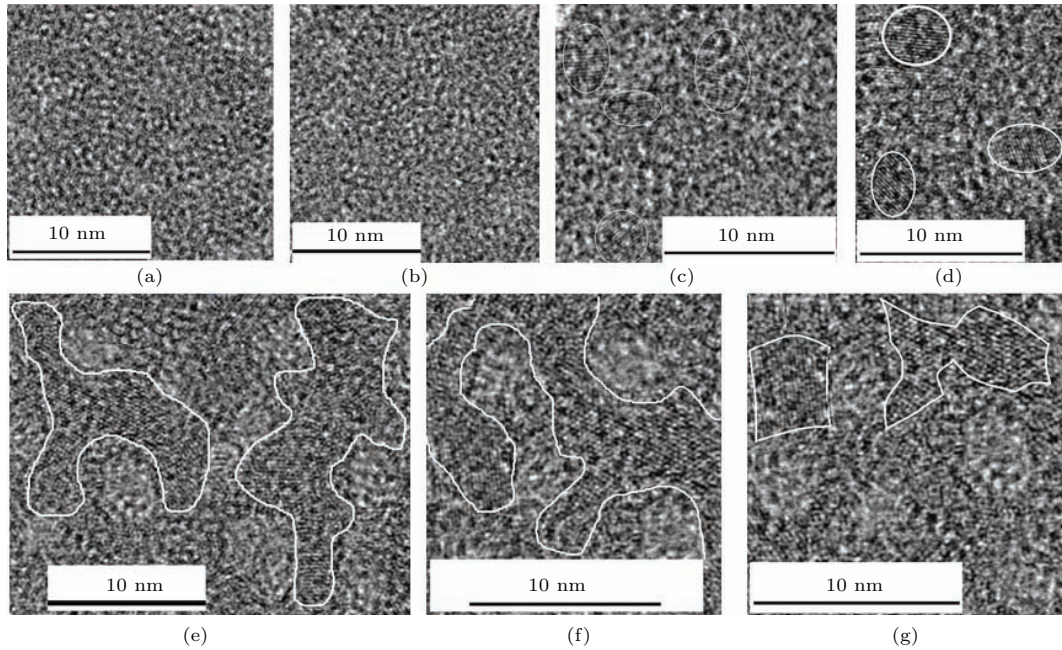


图4 电子束辐照下纳米硅样品随辐照时间变化的TEM图像 (a) 电子束辐照在氧气氛围中制备的纳米硅样品上5 min; (b) 电子束辐照在氩气氛围中制备的纳米硅样品上5 min; (c) 电子束辐照在氮气氛围中制备的纳米硅样品15 min; (d) 电子束辐照在镱掺杂纳米硅样品20 min; (e) 电子束辐照在氩气氛围中制备的纳米硅样品上30 min; (f) 电子束辐照在氮气氛围中制备的纳米硅样品30 min; (g) 电子束辐照在镱掺杂纳米硅样品30 min.

Fig. 4. TEM image of nanosilicon with electron beam irradiation time variation: (a) Electron beam irradiation of 5 min on the nanosilicon samples prepared in oxygen atmosphere; (b) electron beam irradiation of 5 min on the nanosilicon samples prepared in argon atmosphere; (c) electron beam irradiation of 15 min on the nanosilicon samples prepared in nitrogen atmosphere; (d) electron beam irradiation of 20 min on the nanosilicon samples doped with ytterbium; (e) electron beam irradiation of 30 min on the nanosilicon samples prepared in argon atmosphere; (f) electron beam irradiation of 30 min on the nanosilicon samples prepared in nitrogen atmosphere; (g) electron beam irradiation of 30 min on the nanosilicon samples doped with ytterbium.

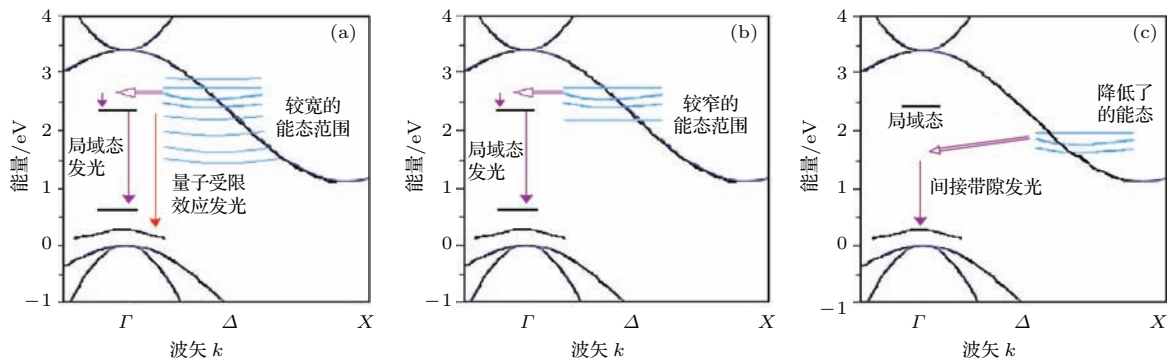


图5 (网刊彩色) 热退火、激光退火或电子束辐照后纳米硅样品的能态分布及发光的物理模型 (a) 较短时间; (b) 适当时间; (c) 较长时间

Fig. 5. (color online) The physical models of energy state distribution and luminescence of the nanosilicon samples after thermal annealing, laser annealing or electron beam irradiation: (a) Shorter time; (b) appropriate time; (c) for a long time.

该理论模型与纳米硅样品PL发光谱峰的退卷积拟合结果相符合. 由纳秒脉冲激光在氧气氛围1 Pa气压下制备的纳米硅样品, 在1050 °C退火10 min获得PL发光谱峰的退卷积拟合如图6所示, 可以看出拟合峰1和拟合峰2分别与纳米硅样品量

子点表面的Si—O—Si键和Si=O键的局域态发光对应, 拟合峰3与量子受限效应发光对应, 三者形成发光的竞争机理, 拟合峰1对应的局域态发光增强, 在竞争中占优, 拟合峰2和拟合峰3对应的发光减弱.

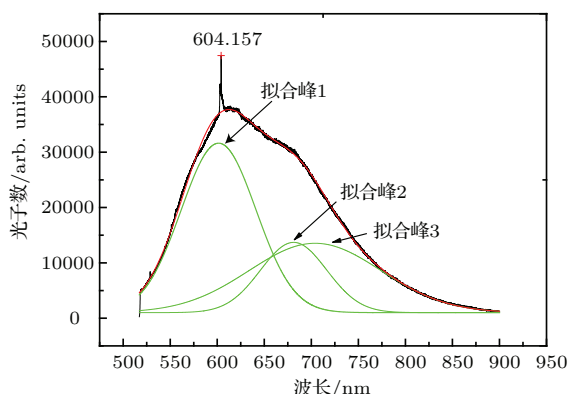


图6 (网刊彩色) 脉冲激光在1 Pa 氧气氛围制备的纳米硅于1050 °C 退火10 min 后的PL 光谱及拟合峰

Fig. 6. (color online) PL spectra and fitting peaks of nanosilicon prepared by pulsed laser in 1 Pa oxygen atmosphere at 1050 °C after annealing 10 min.

当然, 纳秒脉冲激光在不同氛围不同掺杂下制备的纳米硅样品, 在不同的温度下晶化的时间一般稍有差异.

4 结 论

建立起晶化后纳米硅电子能态分布的物理模型, 很好地解释了: 1) 量子受限效应的展宽电子跃迁带隙和被俘获进入局域态电子的竞争增强发光; 2) 纳米硅PL 光谱随热退火、激光退火或电子束辐照的时间增长而变化; 3) 控制好热退火、激光退火或电子束辐照的时间, 可获得较高的PL 发光效率. 总之, 热退火、激光退火和电子束辐照等晶化处理是制备纳米硅结构及其提高局域态发光效率的非常重要的过程, 其中在适当温度下的晶化时间是提高发光效率的一个重要参数. 适当选择晶化的方式和条件, 有助于提高硅基发光器件的发光效率.

参考文献

[1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
 [2] Stupca M, Alsalihi M, Alsaud T, Almuhanna A, Nayfeh M H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 063107

[3] Presti C D, Irrera A, Franz G, Crupi I, Priolo F, Iacona F, Stefano G D, Piana A, Sanfilippo D, Fallica P G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 033501
 [4] Kim B H, Davis R F, Cho C H, Park S J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 073113
 [5] Dal N L, Cazzanelli M, Pavese L, Ossicini S, Pacifici D, Franzo G, Priolo F, Iacona F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4636
 [6] Ruan J, Fauchet P M, Dal N L, Cazzanelli M, Pavese L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5479
 [7] Rani J R, Mahadevan P V P, Ajimsha R S, Jayaraj M K, Jayasree R S 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 014302
 [8] Huang W Q, Huang Z M, Cheng H Q, Miao X J, Shu Q, Liu S R, Qin C J 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 171601
 [9] Huang W Q, Xu L, Wu K Y 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 053517
 [10] Bao J, Tabbal M, Kim T, Charnvanichborikarn S, Williams J S, Aziz M J, Capasso F 2007 *Opt. Express* **15** 6727
 [11] Huang W Q, Huang Z M, Miao X J, Yin J, Zhou N J, Liu S R, Qin C J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 034201 (in Chinese) [黄伟其, 黄忠梅, 苗信建, 尹君, 周年杰, 刘世荣, 秦朝建 2014 物理学报 **63** 034201]
 [12] Qin J J, Shao J Z, Liu F J, Fang X D 2015 *Infrared and Laser Engineering* **44** 959 (in Chinese) [秦娟娟, 邵景珍, 刘凤娟, 方晓东 2015 红外与激光工程 **44** 959]
 [13] Nie M 2014 *M. S. Dissertation* (Beijing: Peking University) (in Chinese) [聂朦 2014 硕士学位论文 (北京: 北京大学)]
 [14] Xu Z 2014 *M. S. Dissertation* (Lanzhou: Lanzhou University) (in Chinese) [许壮 2014 硕士学位论文 (兰州: 兰州大学)]
 [15] Huang L, Jin J, Shi W M, Yuan Z J, Yang W G, Cao Z C, Wang L J, Zhou J, Lou Q H 2014 *Chin. Phys. B* **23** 034208
 [16] Qin G G, Liu X S, Ma S Y, Lin J, Yao G Q, Lin X Y, Lin K X 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12876
 [17] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
 [18] 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
 [19] Huang W Q, Huang Z M, Miao X J, Liu S R, Qin C J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 214205 (in Chinese) [黄伟其, 黄忠梅, 苗信建, 刘世荣, 秦朝建 2012 物理学报 **61** 214205]

Effects of thermal annealing, laser and electron beam on the fabrication of nanosilicon and the emission properties of its localized states*

Wu Xue-Ke¹⁾²⁾⁴⁾ Huang Wei-Qi^{2)†} Dong Tai-Ge²⁾ Wang Gang²⁾
Liu Shi-Rong³⁾ Qin Chao-Jie³⁾

1) (College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

2) (Institute of Nanophotonic Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

3) (State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550003, China)

4) (College of Physics and Electronic Engineering, Kaili University, Kaili 556011, China)

(Received 13 August 2015; revised manuscript received 6 February 2016)

Abstract

In the process of preparing nanosilicon, the crystallization process is an important part to influence and improve the efficiency of nanosilicon luminescence. Thermal annealing, laser annealing, and electron beam irradiation are different ways of crystallizing the nanosilicon. Different photoluminescence (PL) spectra and structures of nanocrystalline silicon are observed for different treatment time of crystallization. The experimental results show that choosing an appropriate crystallization method and parameters is very important for preparing the nanosilicon crystalline structures. High luminous efficiency can be obtained by controlling the parameters properly in the processes of preparing silicon quantum dots (QDs) and quantum surface, especially. It is discovered experimentally that better nanosilicon crystalline structure such as nanosilicon QD structure, better PL luminescence, and the doped localized state luminescence of nanocrystalline silicon can be obtained when the crystallization time is about 20 min. According to the nanosilicon crystallization process under thermal annealing, laser annealing and electron beam irradiation, a physical model of the effect of crystallization time on the nanosilicon localized state luminescence is established in this paper, which can explain the effect of crystallization time on the localized state luminescence of the nanosilicon.

Keywords: laser annealing, electron beam irradiation, crystallization, nanosilicon

PACS: 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 81.40.Ef

DOI: [10.7498/aps.65.104202](https://doi.org/10.7498/aps.65.104202)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61465003, 11264007).

† Corresponding author. E-mail: sci.wqhuang@gzu.edu.cn