

多孔硅量子点中的电子局域态^{*}

黄伟其^{1)†} 王晓允¹⁾ 张荣涛¹⁾ 于示强¹⁾ 秦朝建^{2)‡}

1) 贵州省光电子技术与应用重点实验室, 贵州大学, 贵州 550025

2) 中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550003

(2008 年 11 月 2 日收到, 2008 年 12 月 4 日收到修改稿)

经过激光辐照和高温退火加工能够生成多孔硅样品, 在 650—780 nm 处检测到很强的光致荧光(PL)峰, 并且有明显的钉扎和增强效应. 实验表明, 这种 PL 发光的强度与样品受辐照和退火的时间长短密切相关. 通过第一性原理模拟计算发现, 样品表面用 Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键钝化, 能隙中会出现电子局域态. 激光辐照和高温退火的时间长短决定了样品表面 Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键的密度, 而该密度正是影响多孔硅量子点中电子局域态生成的关键.

关键词: 多孔硅量子点, 硅氧钝化键, 电子局域态

PACC: 4255R, 4270Q

1. 引 言

最近, 很多新的实验数据显示, 表面态对纳晶硅量子点的光学特性有明显的影 响. 由于多孔纳晶硅样品上发现可见光区较强的光致荧光(PL), 迄今各式各样的多孔硅量子点结构已经引起人们广泛的注意^[1-3]. 虽然至今提出的很多模型对于这种 PL 发光的解释还不够满意, 但大家普遍认同量子受限引起的能隙展宽是产生可见光区 PL 发光的关键^[2]. 表面用 Si—H 键钝化的多孔纳晶硅样品, 随着量子点尺寸的变小, PL 发光峰从近红外蓝移到紫外区域. 样品氧化后, PL 发光中心波长很明显地被钉扎在 650—780 nm 区域. Wolkin 等人发现并解释了 PL 的钉扎效应, 认为由于纳晶表面用 Si=O 双键钝化, 在能隙中产生的电子局域态是形成 PL 发光中心波长钉扎效应的关键^[4]. 通过第一性原理计算, 我们注意到, 硅纳晶表面的 Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键都能在能隙中产生电子局域态. 本文采用激光辐照和高温退火的方法加工生成多孔硅样品. 我们发现, 控制辐照和退火时间对多孔硅 PL 发光的强度有很大影响. 模拟计算的结果显示, Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键的密度决定了多孔硅量子点能隙中电子局域态的形

成状况, 而这对应了加工样品时激光辐照和高温退火的时间. 理论计算结合实验结果解释了通过控制辐照和退火时间来增强 PL 发光的机理^[5].

2. 实 验

实验采用 p 型 Si(100)取向、电阻率为 10—20 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的硅片作为样品. 首先对样品进行清洗, 然后用波长为 1064 nm 的 YAG 脉冲激光在空气中辐照样品(激光脉冲宽度 8 ns FWHM, 脉冲重复频率 800), 激光束的辐照直径为 30 μm , 能流密度为 $5 \times 10^8 \text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. 辐照使单晶硅样品在空气中形成等离子体. 最后, 把样品放在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的高温炉里作氧化退火处理.

用 SEM(EPMA-1600)观察氧化后的多孔硅样品的结构; 用 514 nm 激光微区拉曼光谱仪(RENISHAW Micro-Raman Systems)测样品的 PL 光谱. 图 1(a)和(b)分别是辐照 9 s、退火 2 min 生成的样品在 SEM 下的形貌和对应的 PL 光谱; 图 1(c)和(d)分别是辐照 9 s、退火 10 min 生成的样品在 SEM 下的形貌和对应的 PL 光谱. 很明显, 通过控制辐照和退火时间可以增强光致荧光强度.

从图 2(a)中可以看出, 在空气(B)中加工的样

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10547006, 10764002)资助的课题.

[†] E-mail: WQHuang2001@yahoo.com

[‡] E-mail: CJQin@yahoo.com

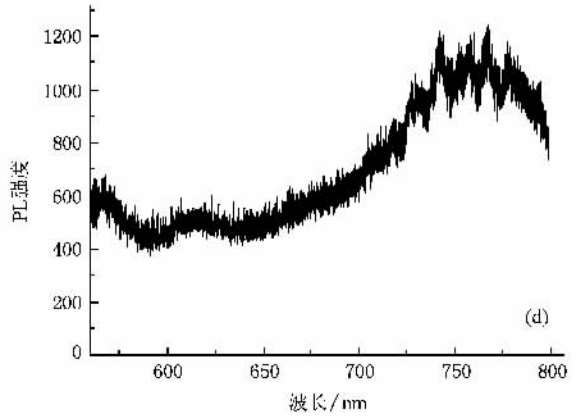
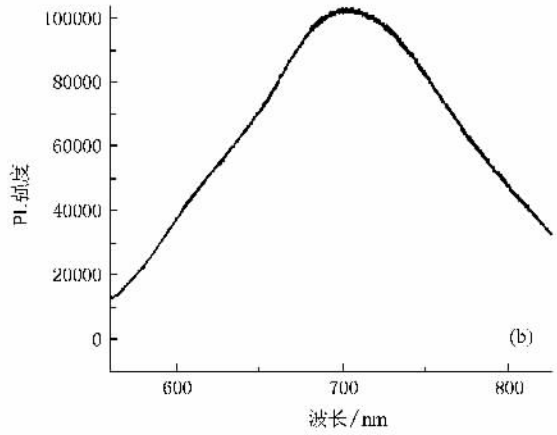
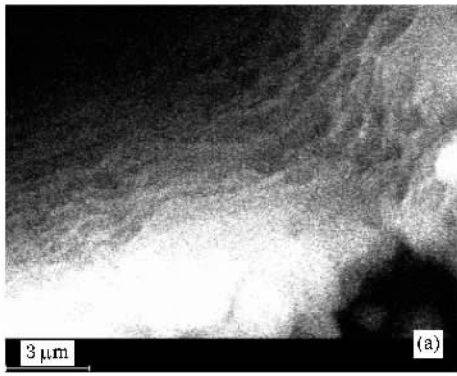


图 1 样品的 SEM 形貌图及其 PL 光谱 (a)和(b)辐照 9 s 退火 2 min (c)和(d)辐照 9 s 退火 10 min

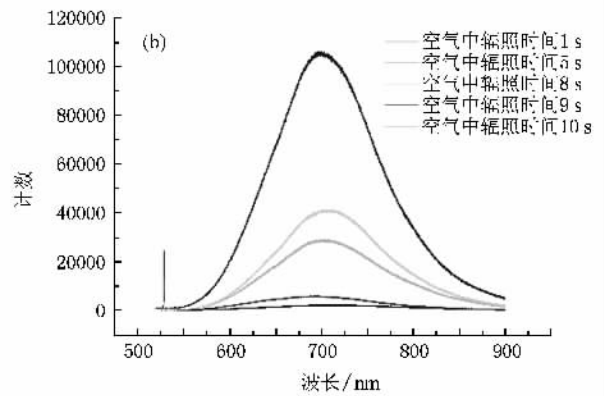
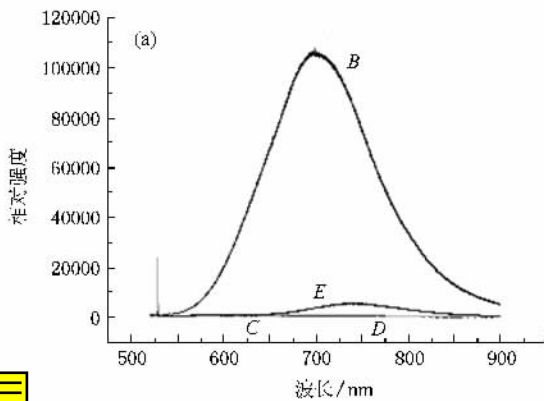


图 2 (a)脱氧与氧化的加工条件及其 PL 光谱 (b)变化样品的辐照时间及其 PL 光谱

品 PL 光很强,而分别在水 (E)、酒精 (C)和氢氟酸 (D)中加工的样品几乎没有 PL 光;图 2(b)显示,空气中用激光辐照 9 s 生成的样品 PL 发光最强。

纳晶硅的尺寸由公式 $D^2 = 88.34 \times 10^{-7} (\lambda^2 / \Delta\lambda) \times \lambda$ 为 TO 声子的拉曼峰波长; $\Delta\lambda$ 为纳晶硅的拉曼光谱峰对硅的拉曼峰的偏离)计算得出,大约为几纳米。

3. 计 算

如图 3 至图 5 所示,建立了不同结构的模型,量子点表面用氢和氧钝化,对应了激光辐照和高温退火生成的纳米团簇表面结构。首先,我们建立硅原子的超晶胞结构,然后根据样品的形貌建立起不同的

纳米团簇模型进行模拟计算^[7]. 表面悬挂键用不同数目的氢和氧饱和, 模拟样品不同的氧化程度. 这样建立起来的纳米团簇能符合量子受限效应及样品表面结构的形成^[8,9]. 用量子从头算法计算样品的电子态分布, 运用局域密度近似(LDA)和非局域梯度修正

算法(GGA)来计算能量. 同时要考虑 LDA 和 GGA 计算半导体和绝缘体能隙时与实验值的偏小误差.

在图 3 至图 5 中, 纳米团簇表面首先用氢原子饱和(白色小球), 随氧化程度的不断加深, 氢原子逐渐被氧原子(深色小球)替代.

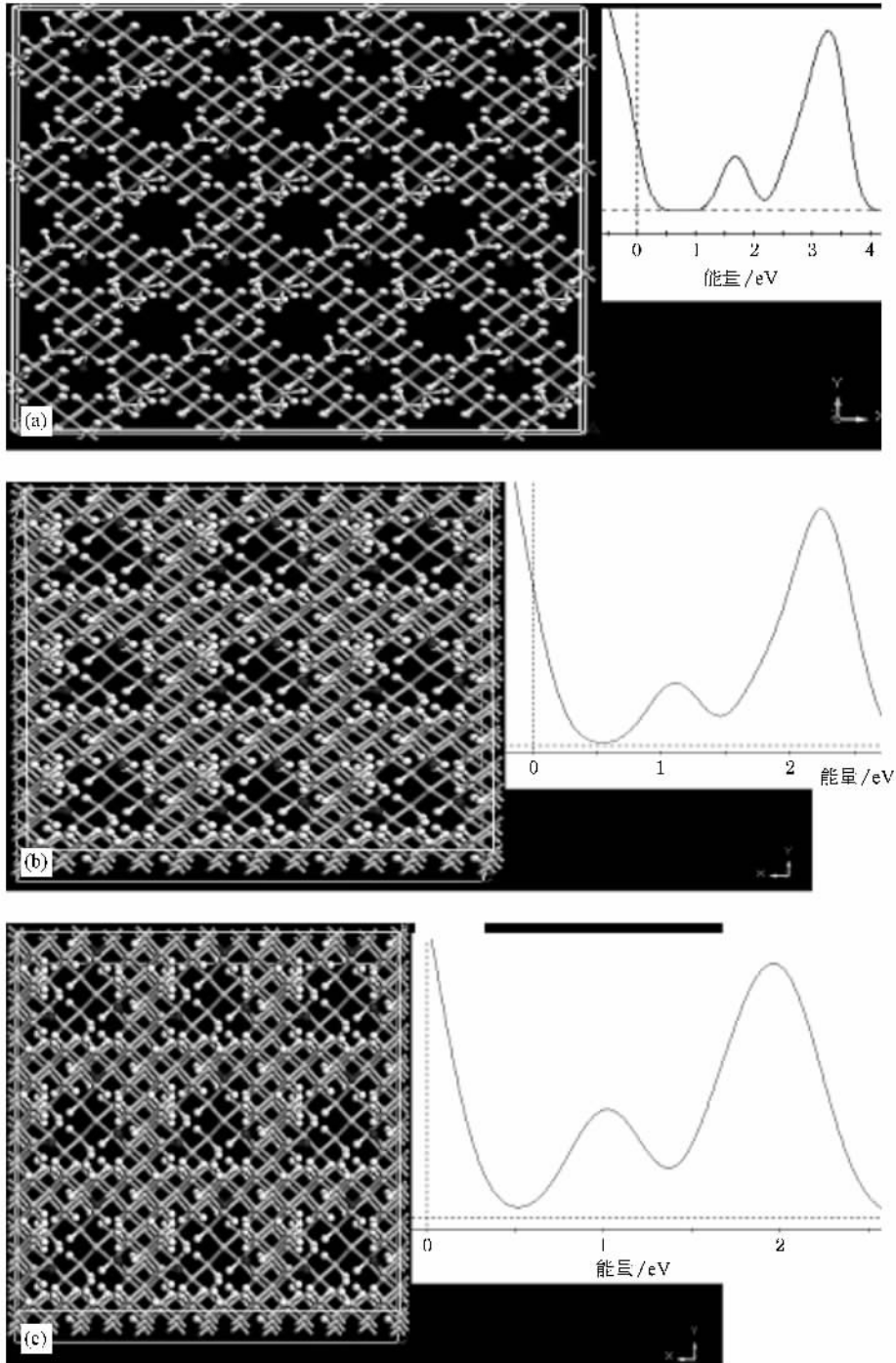


图 3 化学键与态密度分布 (a) 每个单元 1 个 Si=O 双键结构模型及其态密度分布 (b) 每个单元 3 个 Si=O 双键结构模型及其态密度分布 (c) 每个单元 2 个 Si=O 双键和 1 个 Si—O—Si 桥键结构模型及其态密度分布

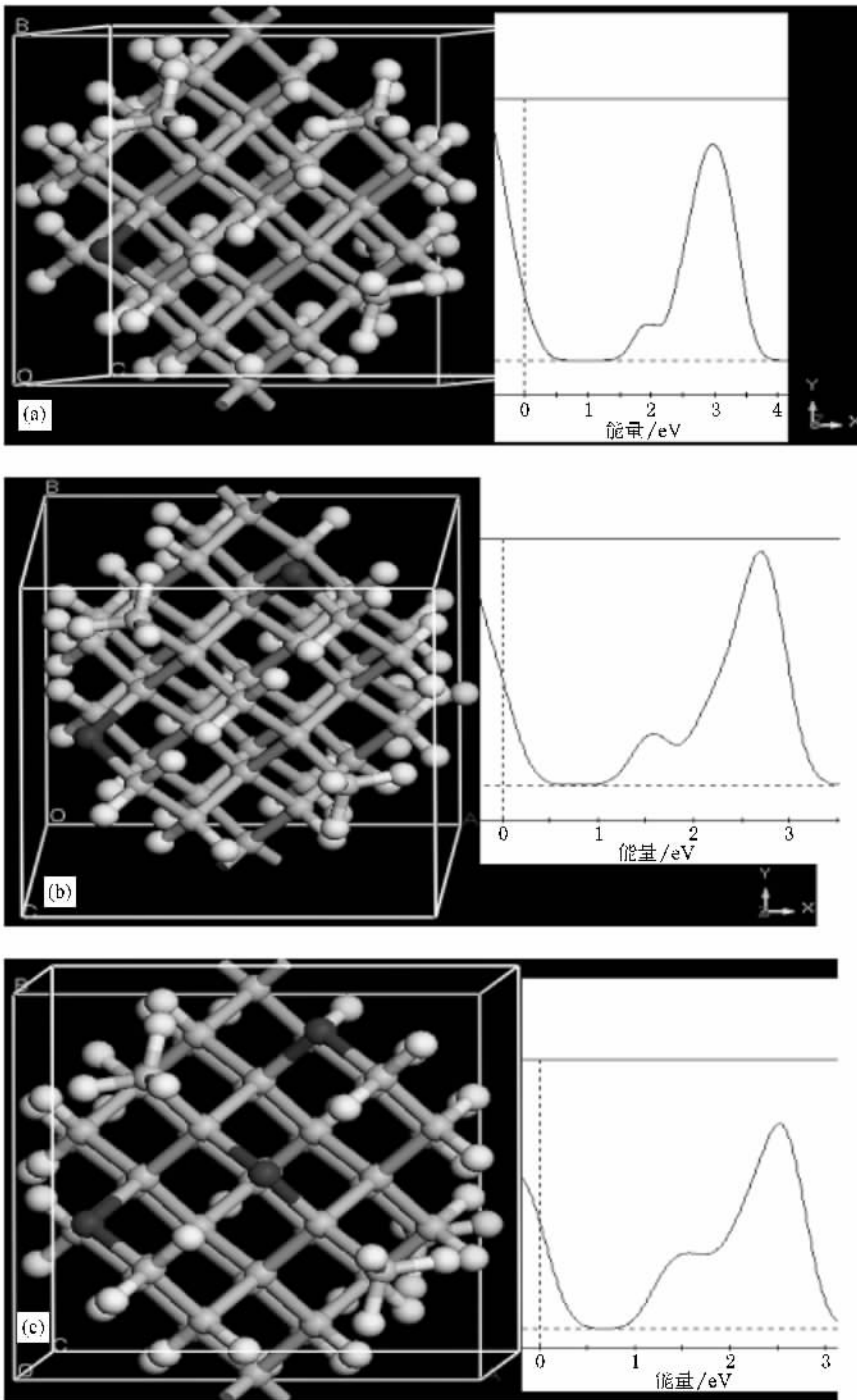


图4 Si—O—Si 桥键数目与态密度分布 (a)每个单元1个 Si—O—Si 桥键结构模型及其态密度分布 (b)每个单元2个 Si—O—Si 桥键结构模型及其态密度分布 (c)每个单元3个 Si—O—Si 桥键结构模型及其态密度分布

4. 讨 论

用氢键钝化表面纳米团簇结构使能隙展宽。从图3(c)负量子点和图4(实量子点)可以看出,纳

晶硅氧化时由于表面扭曲产生的应力使Si—Si键逐渐断开,形成Si—O—Si桥键并形成能隙中的电子态分布。另一方面,既不需要很大的表面扭曲应力能,又不需要多的元素参与便能形成的Si=O双键,在量子点表面构成了样品的稳定结构,同时在能隙中

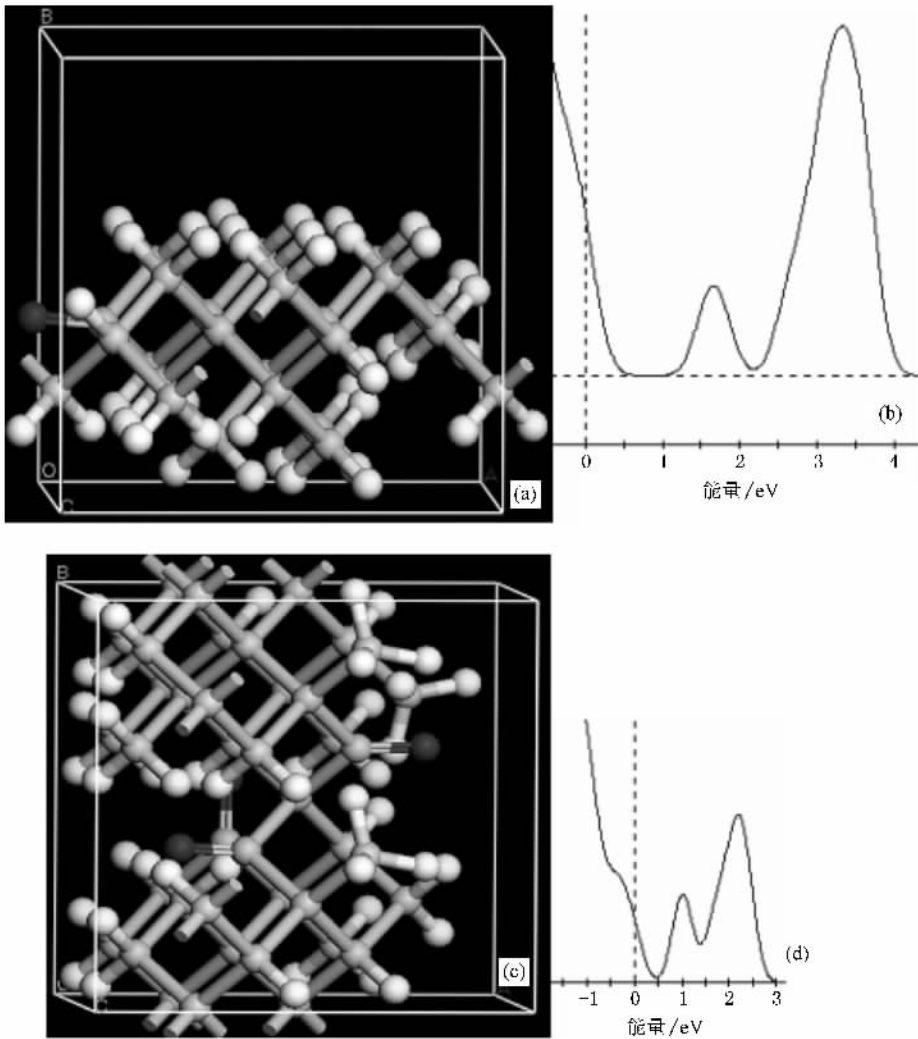


图 5 Si=O 双键数目与态密度分布 (a)(b) 每个单元 1 个 Si=O 双键结构模型及其态密度分布 (c), (d) 每个单元 3 个 Si=O 双键结构模型及其态密度分布

产生电子局域态. 图 3 (负量子点) 和图 5 (实量子点) 显示了用 Si=O 键钝化的结构和电子态密度分布, 在能隙中有局域电子态出现. 很明显, 纳米团簇表面 Si—O—Si 桥键和 Si=O 双键的数目是影响能隙中电子局域态变化的关键. 从图 3 至图 5 中可以看出, 当 Si—O—Si 桥键或 Si=O 双键在表面的密度大于 6% 时, 能隙中的电子局域态分布被破坏.

通过傅里叶红外光谱分析, 纳晶硅的氧化层里同时存在 Si—O—Si 桥键和 Si=O 双键^[4]. 适当控制辐照和退火的时间使得纳晶硅适当氧化, Si—O—Si 桥键和 Si=O 双键达到表面钝化密度 2%—5% 时, 能隙中就会有电子局域态出现. 图 6 显示了两体能级模型: 左边是纳晶硅氧化层电子局域态系统, Si—O—Si 桥键和 Si=O 双键的密度决定氧化局域态的能级位置, 右边是光抽运系统, 由于量子受限效

应, 团簇尺寸的大小决定抽运能级的位置. 考虑 LDA 和 GGA 计算半导体时的能隙偏差, 电子局域态的位

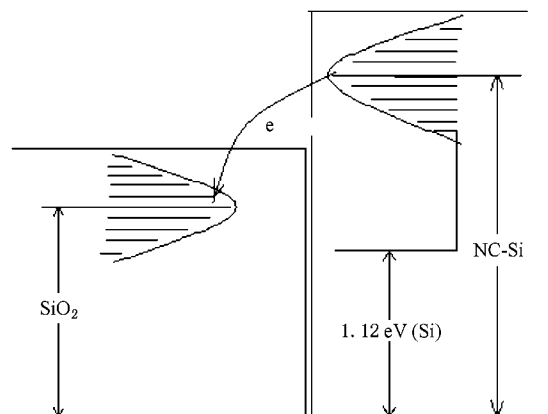


图 6 电子局域态对应的三能级模型

置分布在 1.5—2.1 eV 区域.

以上的模型解释了如何通过控制激光辐照和高

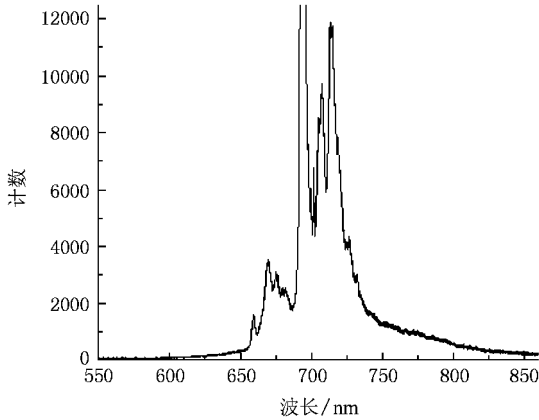


图7 多孔硅量子点受激发光

温退火时间获得较强的 PL 发光,乃至获取多孔硅的受激发光(如图7).

5. 结 论

通过实验研究和模拟计算,我们得出以下结论:

1)当纳晶硅被适当的氧化,表面的Si—O—Si桥键和Si=O双键可以在能隙中生成电子局域态;2)决定电子局域态位置的是Si—O—Si桥键和Si=O双键的密度,而不是纳晶团簇的尺寸;3)纳晶硅能隙展宽后,当导带底高于电子局域态能级位置时,能隙中局域态俘获的电子和价带中的空穴可实现粒子数反转,从而获得较强的PL发光,乃至获取多孔硅的受激发光.

- [1] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 909
- [2] Fauchet P M 1996 *J. Lumin* **70** 294
- [3] Collins R T, Fauchet P M, Tischler M A 1997 *Phys. Today* **50**(1) 24
- [4] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, Allan G, Delerue C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
- [5] 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

- [6] Huang W Q, Xu L, Wu K Y, Liu S R 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 053517
- [7] Cruz M, Wang C, Beltran M R, Martinez J T 1996 *Phys. Rev. B* **53** 3827
- [8] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [9] Bonder Y, Wang C 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 044319

Localized electron state on porous silicon quantum dots^{*}

Huang Wei-Qi^{1‡} Wang Xiao-Yun¹⁾ Zhang Rong-Tao¹⁾ Yu Shi-Qiang¹⁾ Qin Chao-Jian^{2‡}

¹ *Key Laboratory of Photoelectron technology and application, Guizhou University, Guiyang 550026, China*

² *Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550003, China*

(Received 2 November 2008 ; revised manuscript received 4 December 2008)

Abstract

Porous silicon can be fabricated by laser irradiation and annealing. The center wavelength of photoluminescence (PL) band is pinned in the region of 700—780 nm and its intensity increases obviously after oxidation of the sample. It was found that the PL intensity changes with time of laser irradiation and annealing. Calculation shows that some localized states appear in the band gap of the smaller nanocrystal when Si=O bonds or Si—O—Si bonds are passivated on the surface. It was discovered that the number of Si=O bonds or Si—O—Si bonds, which are related to irradiation and annealing time, obviously affects the generation of localized gap states.

Keywords : porous silicon quantum dot, passivated bond, localized gap state

PACC : 4255R, 4270Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10547006, 10764002).

[†] E-mail : WQHuang2001@yahoo.com

[‡] E-mail : CJQin@yahoo.com