

硅量子点发光的激活及其物理模型研究*

黄伟其^{1)†} 黄忠梅¹⁾ 苗信建¹⁾ 刘世荣^{2)‡} 秦朝建²⁾

1) (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)

2) (中国科学院地球化学研究所, 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550003)

(2012年3月4日收到; 2012年4月10日收到修改稿)

在真空或惰性气体中制备的硅量子点发光很弱, 硅量子点表面被氢较好钝化后的发光也不强. 硅量子点表面的硅氧键或硅氮键能破坏这种钝化并在带隙中形成局域电子态, 在局域电子态对应的激活中心有很强的发光. 可以用这种方式构建发光物质, 控制硅量子点表面的键合可获得不同波长的发光. 在硅量子点的发光激活处理过程中, 退火是很重要的环节. 对于硅量子点发光激活的机理, 本文给出了相应的物理模型. 实验证明, 在 600 和 700 nm 波长附近观察到了激活硅量子点的受激发光, 在 1500 nm 到 1600 nm 波长范围观察到了激活硅量子点的较强发光.

关键词: 发光的激活, 硅量子点, 局域态

PACS: 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 78.55Mb

1 引言

由于块硅晶体是间接跃迁能带结构, 带间电子空穴对复合发光效率很低, 因此硅功能材料的运用主要集中于硅光电探头等. 用各种方法获取硅的低维纳米结构可得展宽的准直接跃迁能带结构^[1-4]. 近来, 大量实验证明硅量子点有高强度发光, 这使人们产生了广泛的兴趣^[3-7]. 在室温下不同的氛围中, 许多实验证实硅量子点有以下行为: 1) 在纯净氢气或真空中制备样品, 从近红外到紫外的波长范围有较宽的光致荧光谱, 其发光较弱, 且随着纳米硅尺寸的减小有蓝移现象; 2) 在氧气、氮气或空气中制备样品, 硅量子点表面的硅氧键或硅氮键使发光峰变窄与变强; 3) 在氧气氛围中加工样品并适当地退火后, 可以得到 605 和 693 nm 的受激发光峰.

实验和计算表明较强的发光是由于硅量子点的激活, 其物理过程为 Si = O 双键、Si—O—Si 桥键、Si—NO 键或 Si—N 键可以破坏硅量子点的表面钝化而产生发光中心^[8,9]. 本文的研究工作表明:

随着形状和尺寸的变化, 硅量子点表面不同的键合会影响硅量子点的钝化和激活, 这能够解释为什么不同气体压强氛围下检测到不同的发光行为^[5,6]. 我们提出相应的物理模型来解释硅量子点的发光激活机理.

重要的是, 当量子点尺寸不足 3 nm 时, 由于在硅量子点表面上 Si = O 双键形成的局域态从导带进入带隙中而形成发光中心, 这解释了为何较小的量子点上发生受激辐射. 当量子点尺寸更小 (约为 2 nm) 时, 硅量子点表面 Si—NO 键或 Si—N 键形成的局域态才能进入带隙中形成发光中心. 同时, 我们在计算中还发现: 较小的硅量子点 (不足 1 nm) 表面氢键钝化的效果也不好.

2 实验

我们采用脉冲激光制备硅量子点, 硅量子点是由硅与脉冲激光之间相互作用产生的等离子体加工制备的^[3,7]. 在制备样品过程中, 使用 Nd:YAG 脉冲激光 (波长 1064 nm, 脉宽 (FWHM) 60 ns,

* 国家自然科学基金 (批准号: 60966002, 11264007) 资助的课题.

† E-mail: WQHuang2001@yahoo.com

‡ E-mail: Liusr@yahoo.com

重复率 1000/s), 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 $5 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 可在硅样品表面产生等离子体溶蚀波. 激光作用后, 通过等离子体制备的大量硅量子点分布在由激光束轰击形成的腔壁上. 在等离子体中, 硅量子点表面形成悬挂键, 在不同的氛围中不同的气体原子可对样品表面悬挂键进行有效的钝化. 对于较小的量子点来说, 某些表面键合的钝化效果不好以致存在一些缺陷态. 退火前, 硅量子点表面有较多的悬挂键和缺陷态. 然后将样品置于 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 退火炉中, 分别在氧气、氮气或空气氛围下退火 20 min. 退火后, 量子点的尺寸范围变窄, 缺陷态减少. 因此, 在不同氛围中, 适当的退火与脉冲激光辐照相结合是使硅量子点发光激活的一种好方法.

用微区拉曼光谱仪 (RENISHAW Micro-Raman System) 检测样品的光致发光 (PL) 光谱. 图 1 显示分别在氩气、氮气或氧气氛围中加工制备的硅量子点样品 PL 谱 (用美国海洋光谱公司的 CCD 微型谱仪检测). 相比之下, 在氮气或氧气氛围

下制备的硅量子点有较强的光致荧光. 图 2 显示在空气氛围下制备并经退火处理后的样品在可见光波段 (图 2(a)) (有明显的红移) 和红外波段 (图 2(b)) 的 PL 谱. 在空气氛围中制备的硅量子点经退火 20 min 后可观察到可见光波段的受激发光, 并且在光纤通信的第三波段窗口附近观察到很强的发光峰.

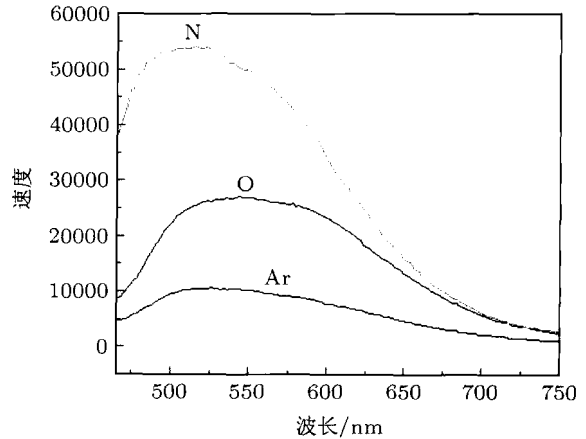


图 1 在不同氛围制备硅量子点的 PL 发光谱 (图中曲线分别为在氮气、氧气、氩气中制备的样品)

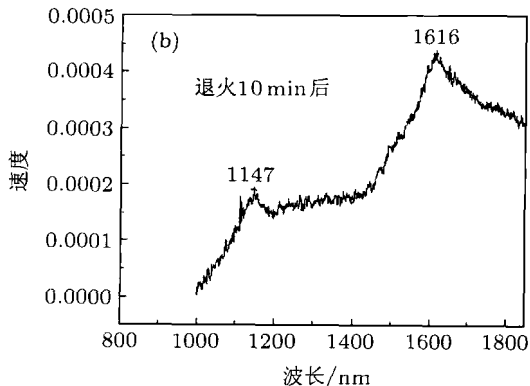
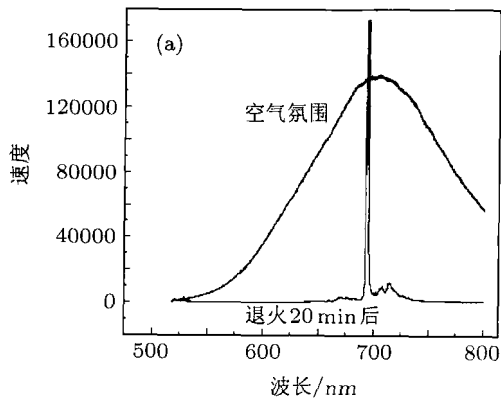


图 2 在空气氛围制备并经退火处理后的样品的 PL 发光谱 (a) 在可见光波段退火前和退火后的 PL 发光; (b) 在红外波段, 退火后的 PL 发光

3 模拟计算

为了模拟在不同气体氛围下制备硅量子点的物理过程, 我们选择建立一些模型. 基于超晶胞结构的硅纳米团簇模型具有简洁清晰、突出量子受限效应和反映表面结构形变等优点, 其电子分布与行为可以用非相对论量子力学的从头计算方法来分析. 使用局域密度近似 (LDA) 和非局域梯度修正交换作用近似 (GGA) 算法计算能带结构和电子的

态密度分布. 值得注意的是, LDA 和 GGA 算法给出的硅纳米团簇带隙的计算值比实际值小, 应做相应的修正.

图 3(a) 显示钝化很好的硅量子点形成展宽的准直接带隙能带结构; 图 3(b) 显示硅量子点表面 Si—H 键较好的钝化效果 (曾注意到 Si—OH 键在硅量子点表面也有很好的钝化效果), 形成很干净的、展宽的准直接带隙的态密度结构, 对应显著的量子受限效应; 图 3(c) 显示硅量子点表面 Si = O

破坏表面钝化在带隙中形成电子的局域态. 与此类似, 在尺寸较小的硅量子点表面的 Si—O—Si 桥键、Si—N 键和 Si—ON 键也在带隙中形成电子的局域态 (如图 4(a), (b) 和 (c) 所示), 这些局域态形成的发光可对应图 1 中的光谱. 特别是对应于空气中的 Si—ON 键在带隙中形成的局域态与价带顶的距

离很近, 这可以解释其发光的红移 (图 4(c)), 可对应图 2 中的光谱. 模拟计算结果表明, 某些键合能够破坏硅量子点表面的钝化在带隙中形成局域态, 以此生成发光中心, 这可以解释在氮气或氧气氛围中硅量子点激活的物理机理. 有趣的是, 不同的表面键合在不同的尺寸上影响硅量子点的钝化.

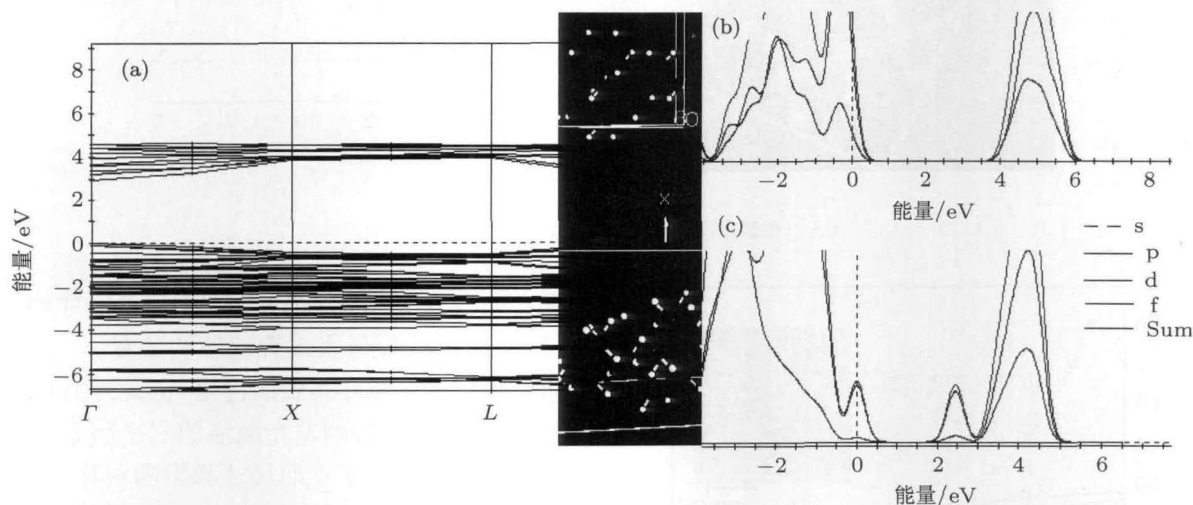


图 3 (a) 硅量子点表面 Si—H 键钝化形成的能带结构; (b) 硅量子点表面 Si—H 键钝化结构及其态密度分布; (c) 硅量子点表面 Si = O 双键结构及其态密度分布

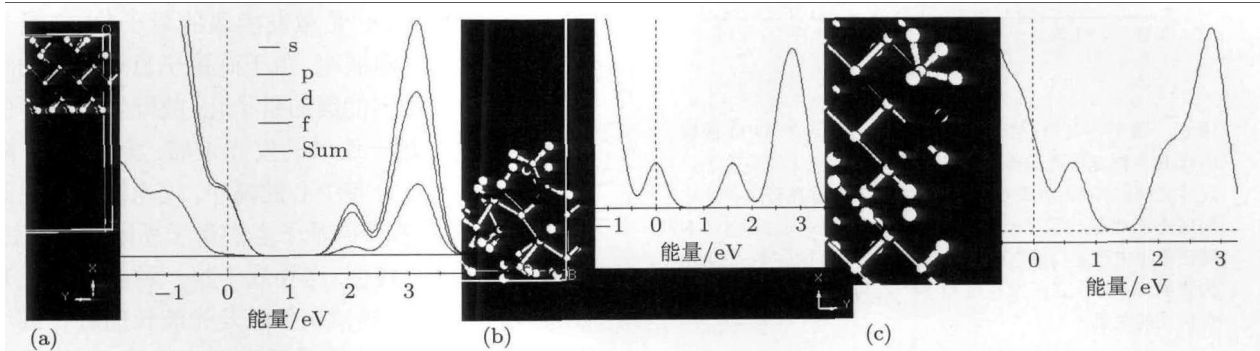


图 4 (a) 硅量子点表面的 Si—O—Si 桥键结构及其态密度分布; (b) 硅量子点表面的 Si—N 键结构及其态密度分布; (c) 硅量子点表面的 Si—ON 键结构及其态密度分布

另一方面, 硅量子点形状的变化会影响硅量子点表面的钝化. 计算结果表明: Si—H 键在较小的单层硅管表面没有很好的钝化效果, 如图 5 所示.

4 讨论

在透射电子显微镜 (TEM) 下, 如图 6 中的小窗口所示, 可以观察到镶嵌在氧化硅里面的量子点 (量子点数密度约为 $10^{12}/\text{cm}^2$). 这些量子点是用纳秒脉冲激光首先在氧气氛围中制备样品然后在温度为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下退火 20 min 得到的. 图 6

中的曲线 B 描绘硅量子点的量子受限效应, 即随量子点尺寸减小引起能带的带隙展宽; 曲线 C 描绘当硅量子点尺寸约为 3 nm 时, Si = O 双键形成的局域态进入带隙中, 该局域态的能级位置随量子点尺寸减小的变化不大, 造成能级与发光峰的钉扎; 曲线 D 描绘当硅量子点尺寸减小到约 2 nm 时, 表面 Si—N 键形成局域态进入带隙中, 并基本定位于某个能级位置; 曲线 E 描绘当硅量子点尺寸约为 2.5 nm 时, Si—O—Si 桥键破坏硅量子点表面钝化而形成局域态进入带隙中, 并随量子点尺寸减小而缓慢地变化.

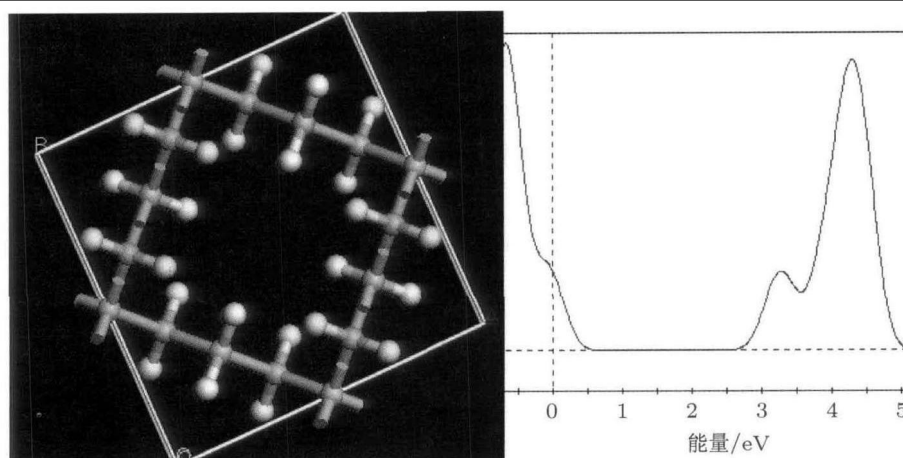


图5 单层硅管表面的 Si—H 键结构及其态密度分布

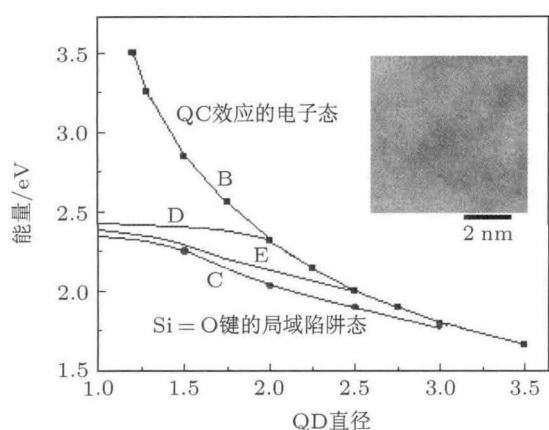


图6 图中小窗口: 镶嵌于氧化硅中量子点的 TEM 图像
 曲线 B 为展宽带隙的能量与表面 Si—H 键钝化的硅量子点尺寸之间的关系; 曲线 C 为表面 Si = O 双键在带隙中产生局域态能级随硅量子点尺寸的关系; 曲线 D 为表面 Si—N 键在带隙中产生局域态能级随硅量子点尺寸的关系; 曲线 E 为表面 Si—O—Si 桥键在带隙中产生局域态能级随硅量子点尺寸的关系

实验和计算结果表明 Si = O 双键和 Si—O—Si 桥键的发光激活效应是很灵敏的, 但随着表面键合数的增加会发生激活饱和而引起发光的减弱, 这对应了氧气环境下制备的硅量子点样品的发光随氧气压强增加的变化趋势: 先增强, 然后减弱. 而 Si—N 键的激活效应较慢, 其激活饱和通常不会发生, 表现为氮气环境下制备的硅量子点样品的发光随氮气压强增加而单调性地增强. 我们注意到, 在空气中制备样品而形成的 Si—ON 键在带隙中形成的局域态与价带顶的距离很近, 其态密度变化趋势与纯氧或纯氮的情形无关, 这可以解释其发光的红移.

我们发现, 硅量子点的形状也会影响其表面

键合的发光激活. 例如, 当硅量子点尺寸约 1 nm 时, 纳晶硅薄片形状或管状结构的量子点表面上的 Si—H 键会破坏其表面钝化. 因此, 通过实验和计算, 可以得出影响发光激活的三个因素: 表面键合的钝化、硅量子点的尺寸和影响对称性的形状因子.

对应硅量子点发光激活的物理过程给出其物理模型如图 7 所示. 硅量子点对电子的约束有两个显著的量子效应: 一是激发能级的量子化, 二是量子受限引起的带隙展宽. 由于硅量子点有连续的尺寸分布掩盖了激发能级的量子化, 故硅量子点中的电子跃迁发光是一连续的发光波带. 实验证明, 随着硅量子点尺寸分布中心的减小, 发光波长出现蓝移, 其函数关系符合硅量子点的量子受限效应规律. 大量的实验结果说明, 这种属于第一种类型的发光较弱. 而发光较强的情况伴随发光波长的钉扎或红移, 不符合量子点的量子受限效应规律. 我们提出的物理模型能够解释发光增强机理: 首先电子被抽运到由于量子受限效应引起的展宽的导带上, 然后隧穿到某些表面键合形成的激活中心 (电子局域能态), 在价带和局域态之间可形成粒子数反转, 产生放大的自发辐射乃至受激发光; 适当的退火能够减少硅量子点的尺寸范围和减少无辐射缺陷, 从而改进这种第二类型的发光. 实验结果证明, 硅量子点的尺寸必须小于某个值 (视硅量子点表面的键合类型而定), 这种钉扎在某个波长的增强的二型发光才会出现, 这个效应对应了充当抽运能级的硅量子点导带底能态必须高于局域态, 才能形成类似三能级系统的发光中心结构. 例如, 硅量子点表面的硅氢键在带隙中形成的局域态能级是 2.03 eV, 2 nm 尺

寸的硅量子点的导带底能级是 2.33 eV, 可对其抽运; 表面的硅氧键在带隙中形成的局域态能级是 1.78 eV, 对应的 3 nm 硅量子点的导带底能级是 1.82 eV, 高于 1.78 eV 局域态能级可以实现抽运功能. 我们的退火实验证实了上述效应: 当退火时间过长使硅晶尺寸增大超过某个值时, 较大硅量子点的导带底能级低于局域态能级, 抽运功能消失, 增强的二型发光也会随之消失.

如图 8 所示, 纳米激光器的设计框架主要包括

三个部分: Purcell 腔中的硅量子点、由硅量子点表面键合形成的激活中心和具有 Purcell 腔阵列的二维光晶. 在此, 我们重点强调以下两个关键点: 一是激活的硅量子点作为纳米激光器的工作物质, 并且可通过控制表面键合调整纳米激光器的波长; 二是通过激活的硅量子点的电子局域态和二维光晶缺陷态两者之间的耦合可以实现激光的选模和激射功能. 有趣的是, 与电子局域态类似, 二维光晶缺陷态也能进入光子带隙.

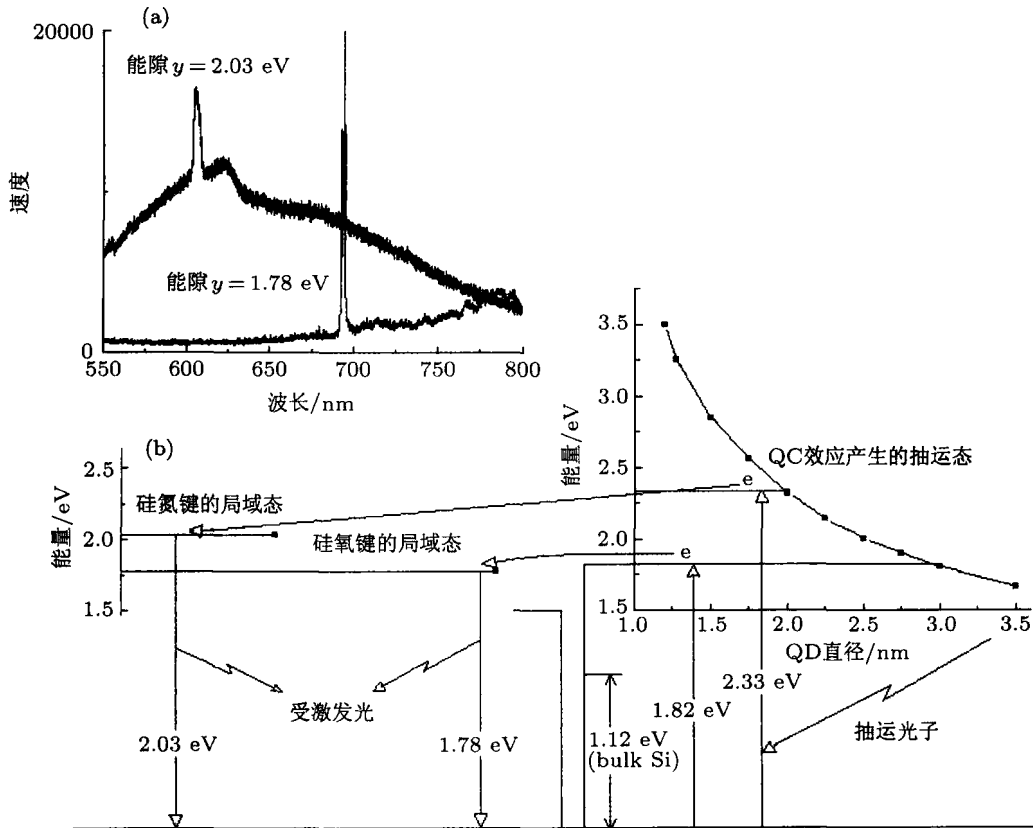


图 7 (a) 硅量子点激活后的受激发光峰; (b) 硅量子点发光激活的物理过程 (分别标出硅氧键和硅氮键形成的局域态发光中心)

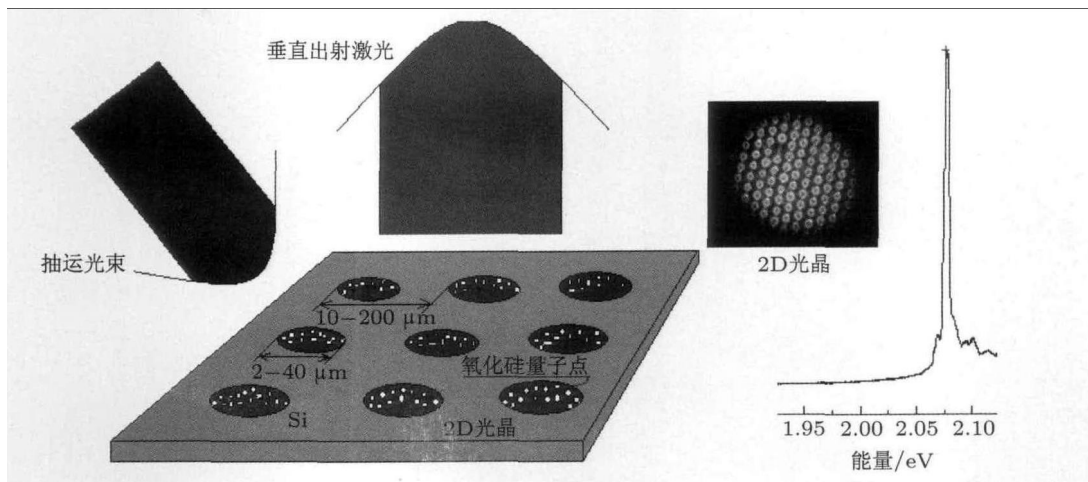


图 8 硅纳米激光结构包含的主要部分: Purcell 腔中的硅量子点、在每个腔内由于硅量子点表面键激活的发光中心和 Purcell 腔阵列的二维光晶

5 结论

综上所述,我们采用纳秒激光等离子体制备硅量子点,在氮气和氧气中对硅量子点进行发光激活.计算表明,在不同尺寸和不同形状的硅量子点上,可用某些表面键合形成电子局域态进入带隙中而实现发光的激活.实验和计算结果表明,利用硅量子点表面的键合和适当的退火可以获得各种发光

波长的激活物质.硅量子点激活将会很好地应用于纳米激光.另一方面,用这种带有硅量子点表面的键合与尺寸标志的激活发光,能对单量子点发光进行表征识别,这在量子通信、量子信息处理和量子计算等方面有很好的应用前景.

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] Pavese L, Negro L D, Mazzoleni C, Franzo G, Prieto E 2000 *Nature* **408** 440
 - [2] Fauchet P M, Ruan J, Chen H, Pavese L, Dal N L, Cazzanelli M, Elliman R G, Smith N, Smoc M, Luther-Davies B 2005 *Opt. Mater.* **27** 745
 - [3] 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
 - [4] Rong H S, Liu A S, Jones R C, Cohen O, Hak D, Nicolaescu R, Fang A, Panizza M 2005 *Nature* **433** 292
 - [5] Faraci G, Gibilisco S, Pennisi A R, Franzo G, Rosa S L, Lozzi L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 245425
 - [6] Huang W Q, Zhang R T, Wang H X, Jin F, Xu L, Qin S J, Wu K Y, Liu S R, Qin C J 2008 *Opt. Commun.* **281** 5229
 - [7] Huang W Q, Xu L, Wu K Y, Liu S R 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 053517
 - [8] Chen S, Qian B, Chen K J, Zhang X G, Xu J, Ma Z Y, Li W, Huang X F 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 174101
 - [9] Dousse A, Lanco L, Suffczynski J, Semenova E, Miard A, Lemaitre A, Sagnes I, Roblin C, Bloch J, Senellart P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 267404

Physical model for activation of emission on silicon quantum dots*

Huang Wei-Qi^{1)†} Huang Zhong-Mei¹⁾ Miao Xin-Jian¹⁾
Liu Shi-Rong^{2)‡} Qin Chao-Jian²⁾

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

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

(Received 4 March 2012; revised manuscript received 10 April 2012)

Abstract

The emission of silicon quantum dots is weaker when their surface is passivated well. Oxygen or nitrogen on surface of silicon quantum dot can break the passivation to form the localized electronic state in band gap to generate active center where the stronger emission occurs. In this way we can build up the radiative matter for emission. Controlling the surface bonds on silicon quantum dots, various wavelengths of emission can be obtained. The annealing is important for the treatment of the activation. Experiments demonstrate that the stimulated emissions at about 600 nm and 700 nm appear on active silicon quantum dots, and the photoluminescence peaks are found in a range from 1500 nm to 1600 nm.

Keywords: Si quantum dots, activation for emission, localized states

PACS: 42.55.-f, 68.65.Hb, 78.45.+h, 78.55Mb

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60966002, 11264007), and the National Key Laboratory of Surface Physics at Fudan University.

† E-mail: WQHuang2001@yahoo.com

‡ E-mail: Liusr@yahoo.com