

# 纳米硅上的弯曲表面效应及其特征发光\*

黄伟其<sup>1)†</sup> 黄忠梅<sup>1)</sup> 苗信建<sup>1)</sup> 尹君<sup>1)</sup> 周年杰<sup>1)</sup> 刘世荣<sup>2)</sup> 秦朝建<sup>2)</sup>

1) (贵州大学, 纳米光子物理研究所, 贵阳 550025)

2) (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)

(2013年9月9日收到; 2013年9月30日收到修改稿)

纳米硅结构使能带的带隙展宽, 并形成准直接能带带隙结构. 弯曲表面上的某些键合可以在带隙中产生局域电子态, 计算表明: 纳米硅弯曲表面上的 Si—N, Si=O 和 Si—O—Si 键合能够分别在带隙中 2.02 eV, 1.78 eV 和 2.03 eV 附近形成局域态子带, 对应了实验光致荧光谱 (PL) 中 605 nm 处的  $L_N$  线、693 nm 处的  $L_{O1}$  线和 604 nm 处的  $L_{O2}$  线特征发光. 特别是, Si—Yb 键合在纳米硅弯曲表面上可以将发光波长调控到光通信窗口, 在 1310 nm 到 1600 nm 范围形成  $L_{Yb}$  线特征发光.

**关键词:** 纳米硅结构, 弯曲表面效应, 局域态, 特征线

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.034201

## 1 引言

目前, 由于纳米硅的一些有趣物理性质及其在先进光电子器件上的应用前景激起科学家广泛的研究兴趣, 使纳米硅的研究成为非常活跃的领域<sup>[1-5]</sup>. 硅纳米晶体构建纳米尺度的电子约束, 使硅的能带带隙展宽并重构为一种准直接带隙结构, 这使得纳米硅的光致荧光 (PL) 发光增强并随着纳米晶尺寸的减小而波长蓝移, 即为量子受限 (QC) 效应. 但是, 有一些在氮气、氧气或空气氛围中加工的纳米硅上的 PL 发光峰出现钉扎与增强现象, 用 QC 效应模型不能解释<sup>[6-8]</sup>.

在氩气氛围或高真空中加工的纳米硅样品上的 PL 光谱发光属于纳米硅内特征发光, 其 PL 发光峰蓝移规律遵守 QC 效应模型. 我们发现纳米硅的光学性质对表面钝化非常敏感, 在氮气、氧气和空气氛围中加工的纳米硅上的 PL 发光明显地增强, 但这里的 PL 发光增强与纳米硅的大小尺度无关, 这种发光属于纳米硅表面键合局域态发光. 这里, 我们认为包含硅量子点的纳米硅的形貌在 PL

发光增强机理中起主要作用. 除了硅量子点等纳米硅内部的特征属性外, 硅量子点弯曲表面上的硅氧或硅氮键合钝化缺陷在带隙中产生的局域态于 PL 发光增强中扮演了主要角色.

## 2 实验

获得 PL 发光增强和光学增益的硅量子点等纳米硅的制备方法很多, 例如: 氧化多孔硅<sup>[10]</sup>、磁控溅射<sup>[11]</sup>或等离子体增强化学气相沉积等方法<sup>[12]</sup>. 但是, 制备嵌入氧或氮的硅量子点较好的方法也许是脉冲激光制备方法, 即在不同氛围中以脉冲激光与硅作用产生等离子体刻蚀 (PLE) 硅表面产生的纳米结构<sup>[13]</sup>.

在氧气或氮气氛围中, 脉冲激光聚焦在 p 型硅薄膜上的强度约为  $5 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 该强度足以在硅表面产生等离子体. 这些等离子体振荡产生的纳米结构分布在激光刻蚀的微腔壁上. 接着, 脉冲激光沉积 (PLD) 过程在这些纳米结构上形成氧或氮的薄膜. 快速退火后, 形成嵌入氧或氮薄膜的硅纳米结构. 实验证明, 在对纳米结构的加工时, 控制

\* 国家自然科学基金 (批准号: No.11264007) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: wqhuang@gzu.edu.cn

脉冲激光刻蚀过程中的等离子体频率和脉冲激光沉积 (PLD) 过程中的离子束是非常重要的。

我们采用英国 RENISHAW 公司生产的微型拉曼光谱仪, 在室温条件下, 用波长为 514 nm 的激光器激发检测样品的 PL 光谱. 对比分别在氮气、氧气或空气中加工的样品的 PL 发光峰. 有趣的是, 在氮气氛围中加工的样品上, 考虑与 Si—N 键有关, 在波长为 605 nm 处出现尖锐的单峰, 如图 1(a) 所示; 在空气氛围中加工的样品上, 考虑与 Si—NO 键有关, 在波长为 560 nm 处出现特殊的发

光峰, 如图 1(b) 所示; 图 1(c) 和 (d) 所示为氧气氛围中加工的样品上的 PL 发光峰, 考虑与 Si=O 双键有关, 在波长为 693nm 处出现尖锐的双峰, 考虑与 Si—O—Si 桥键有关, 在波长为 604 nm 处出现尖锐的双峰. 这些发光峰的位置固定于某个波长并不依赖于量子点尺寸的大小. 令人兴奋的是, 我们采用 (可变条窗长度)VSL 方法测出在氮气或氧气氛围中制备的样品上的发光有明显的阈值行为和光学增益.

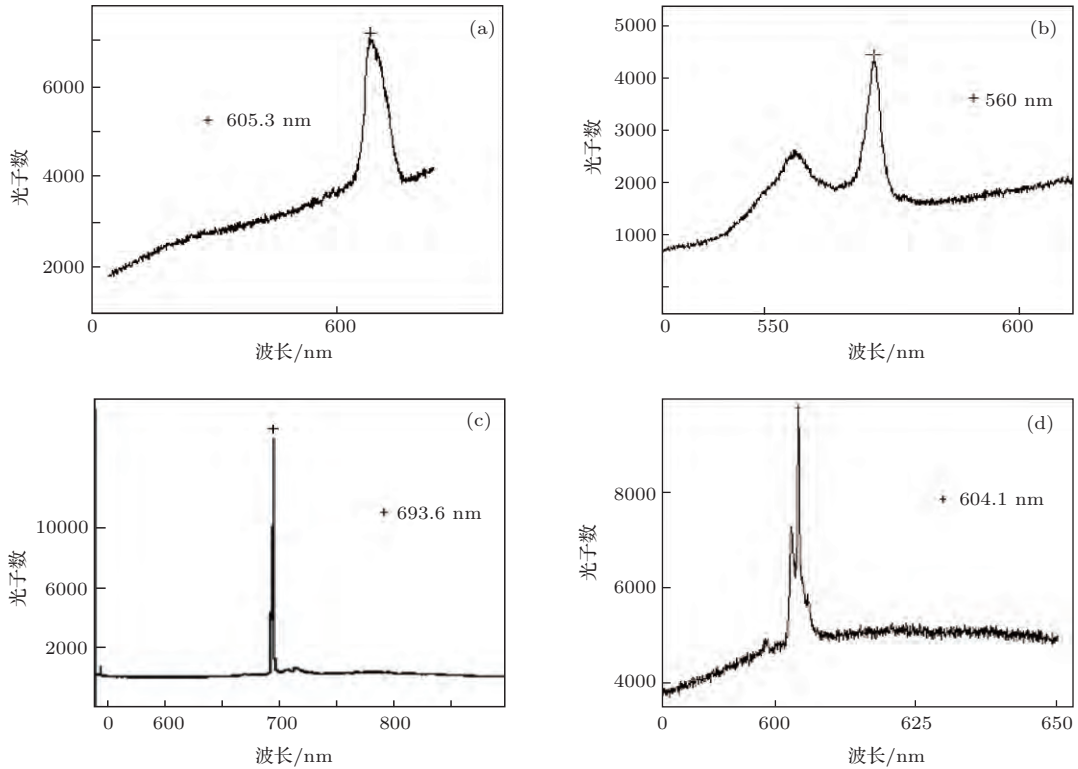


图 1 涉及纳米硅表面各种键合的 PL 发光 (a) Si—N 键; (b) Si—NO 键; (c) Si—O 键; (d) Si—O—Si 键

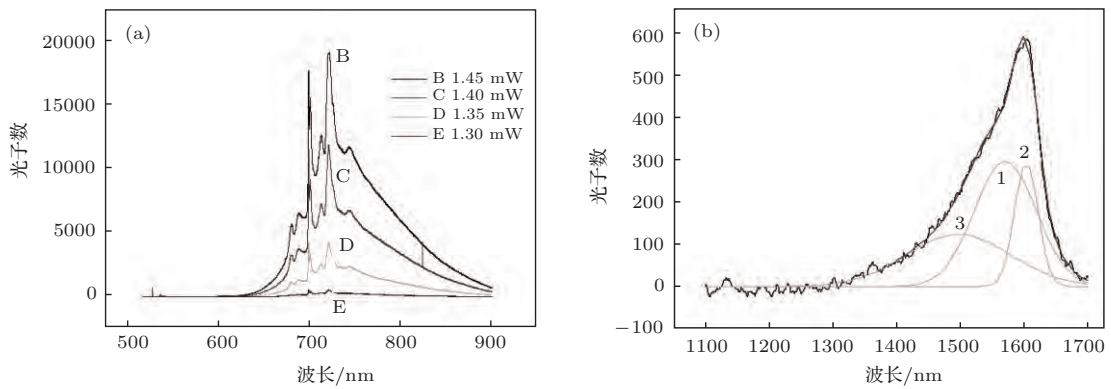


图 2 (a) 纳米硅上 Si—Yb 键合的 PL 发光; (b) 硅薄膜上 Si—Yb 键的 EL 发光

如图 2(a) 所示在用 PLD 方法制备的硅量子点上沉积 Yb 离子形成 Si—Yb 键, 快速退火后观察到 700 nm 附近有较强的 PL 发光. 在硅量子面上沉积 Yb 离子形成 Si—Yb 键, 快速退火后观察到 PL 发光峰移到红外波段. 如图 2(b) 所示, 在硅量子面上沉积 Yb 离子的样品上观察到 1300 nm 到 1600 nm 的电致荧光发光峰.

### 3 模拟计算

为了模拟不同氛围中制备的硅量子点的各种表面结构, 我们设计了一些模型. 这些基于超晶包

的模型具有结构简单、突出 QC 效应和易于表面形貌结构变换的特点. 我们采用从头计算非相对论量子力学分析方法研究它们的电子行为, 使用局域密度泛函 (LDA) 和梯度修正交换关联函数 (GGA) 等算法来实现自洽的第一性原理能量计算.

为了比较某些特殊表面结构的键能和态密度, 我们在同样大小的硅量子点上建立不同的表面结构, 包括小平台表面和弯曲的表面. Si—H 键完美的钝化可以获得展宽的带隙和准直接带隙结构. 图 3(a) 显示在较大曲率的表面上建立单个 Si—N 键结构, 它在带隙中形成的局域态能级如图 3(b)

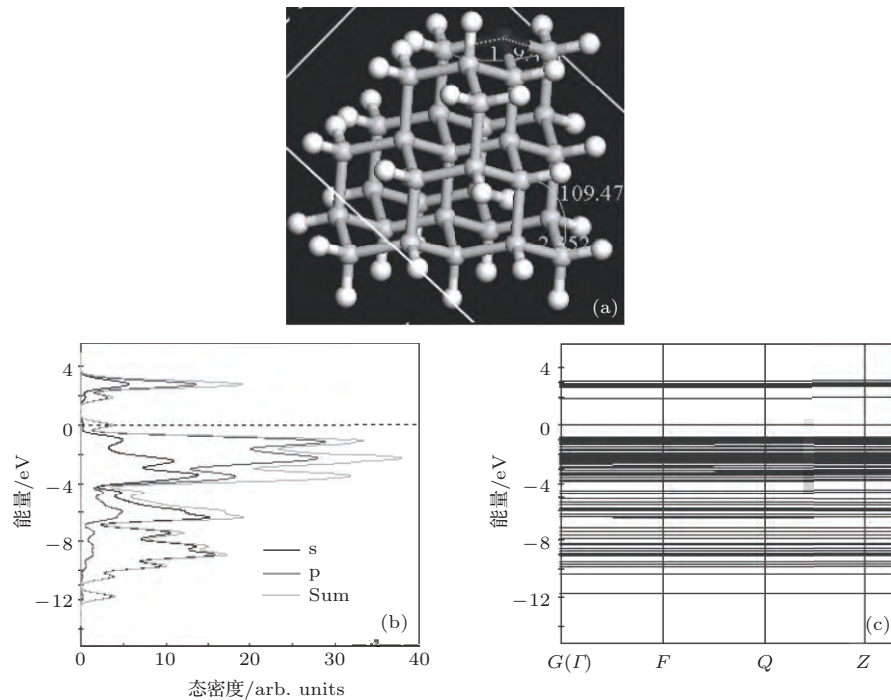


图 3 (a) 硅量子点弯曲表面上的 Si—N 键合结构; (b) 硅量子点弯曲表面上 Si—N 键形成的局域态分布; (c) 硅量子点弯曲表面上 Si—N 键构成的四能级的带结构

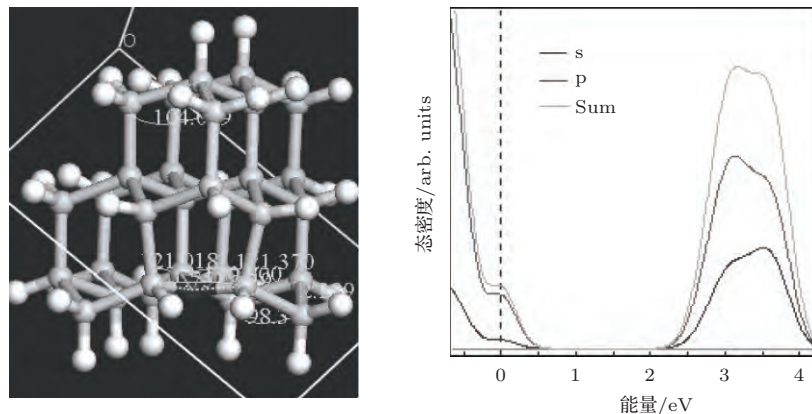


图 4 在硅量子点的表面小平台上键合的 Si—N 键结构及其态密度分布

所示, 图 3(c) 为对应的四能级系统能带结构, 带隙中的两组局域态之间可以形成粒子数反转而产生受激发光. 计算结果与实验结果符合得很好, 这对应了图 1(a) 中 605 nm 处的 PL 发光特征峰  $L_N$  线. 而在硅量子点的小平台 (表面曲率趋于 0) 处建立 Si—N 键合不能在带隙中产生局域态, 如图 4 所示. 图 5 所示为在量子点弯曲表面处建立 Si—NO 键合对应了在空气中钝化的硅量子点表面结构, 它在带隙中形成明显的局域态, 与图 1(b) 中在 560 nm 处的 PL 发光特征峰  $L_{NO}$  线有关.

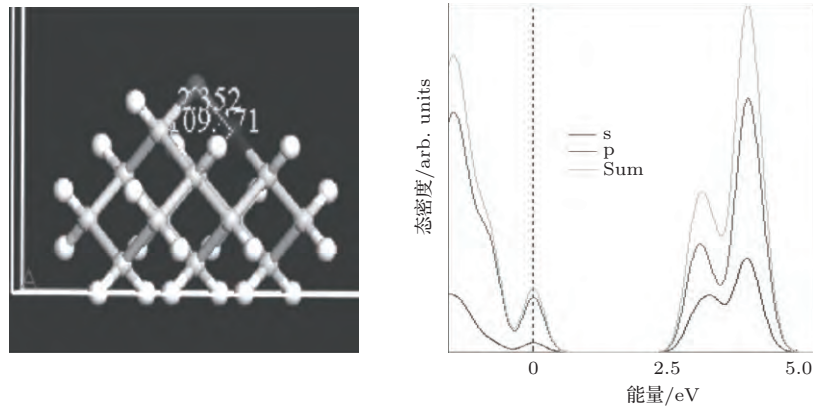


图 5 在硅量子点的弯曲表面上键合的 Si—NO 键结构及其态密度分布

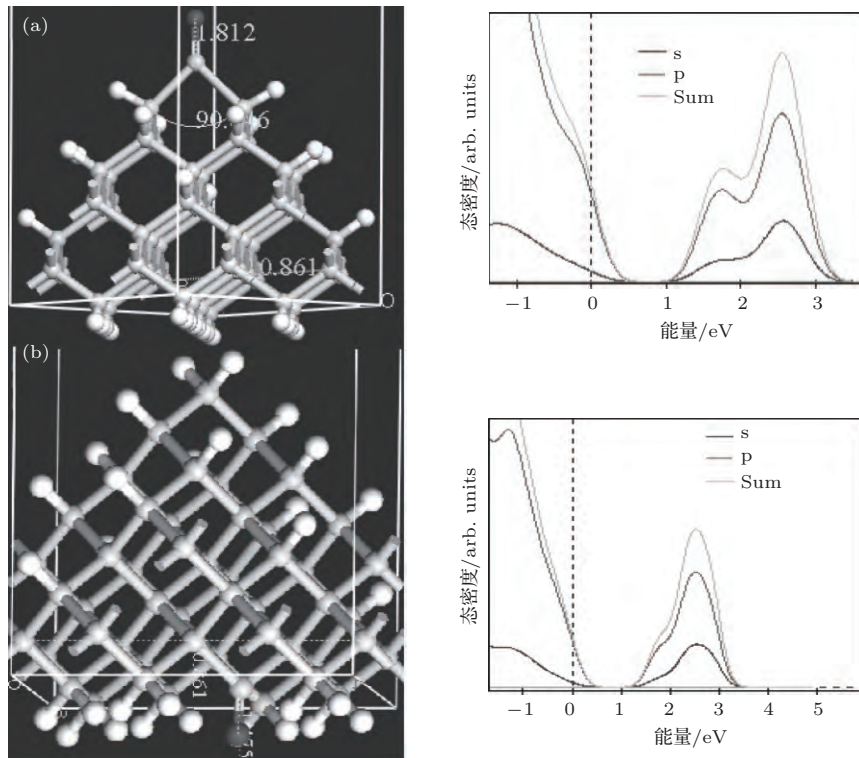


图 6 (a) 在同样大小的硅量子点的弯曲表面上键合的 Si=O 双键结构及其态密度分布; (b) 在同样大小的硅量子点的小平台表面上键合的 Si=O 双键结构及其态密度分布

我们可以对比分别将 Si=O 键合在同一量子点的弯曲表面 (图 6(a)) 和平台表面 (图 6(b)) 位置而产生的局域态能级, 弯曲表面上的 Si=O 键合在带隙中形成明显的局域态, 对应了图 1(c) 中的 693 nm 处的 PL 受激发光峰  $L_{O1}$  线.

图 7 显示了在硅纳米晶结构弯曲表面处建立 Si—O—Si 键合于带隙中产生的电子局域态能级, 它与图 1(d) 中在 604 nm 处的受激发光峰  $L_{O2}$  线有关.

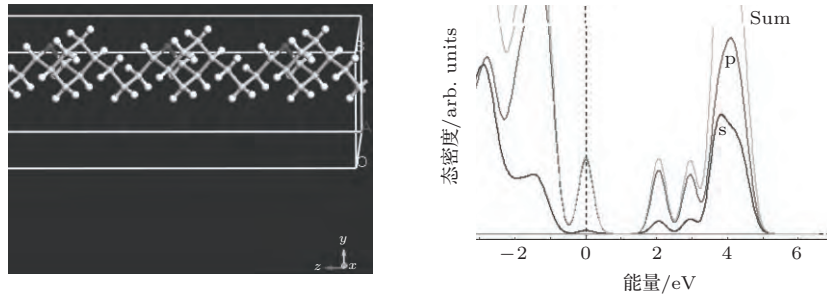


图7 在硅量子点的弯曲表面上键合的Si—O—Si桥键结构及其态密度分布

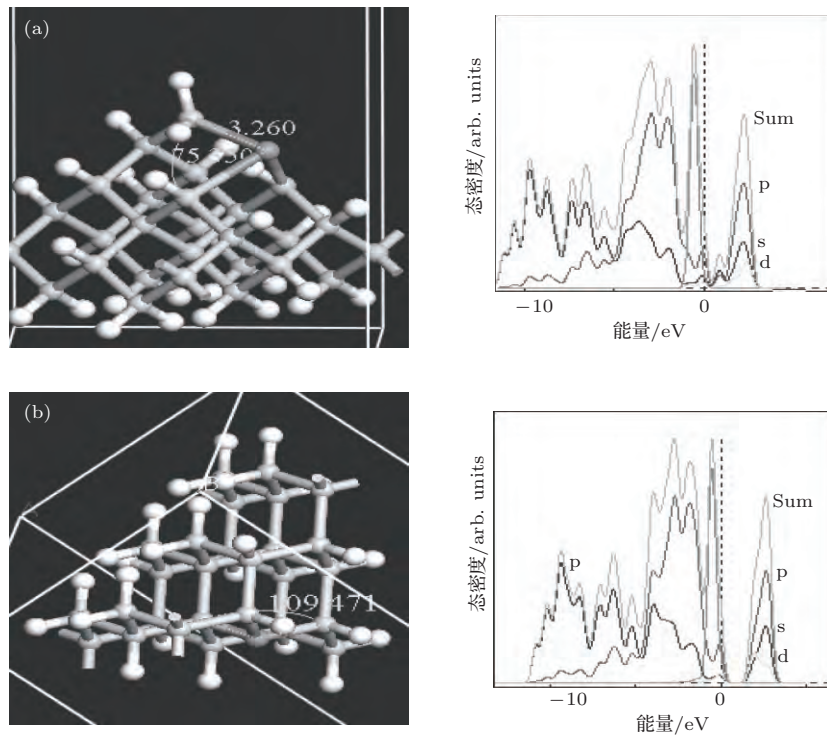


图8 (a) 在硅量子点的弯曲表面上键合的Si—Yb键结构及其态密度分布; (b) 在硅量子点的平台表面上键合的Si—Yb键结构及其态密度分布

以同样的方式, 图8(a)和(b)分别呈现在硅量子点表面弯曲和平坦位置建立Si—Yb键合的结构图及其态密度. 图8(a)中的局域态与图2(b)中在1300 nm到1600 nm范围的EL发光峰 $L_{Yb}$ 线有关. 但在图8(b)中的表面平坦位置键合, 几乎没有发现局域态能级.

#### 4 讨 论

自从Canham小组首次报道多孔硅室温下较强的发光<sup>[14]</sup>和2000年Paveis小组首次报道纳晶硅有光学增益<sup>[15]</sup>以来, 该领域里用不同方法制备硅纳晶结构对应的各种PL发光谱引起了人们广

泛的兴趣. 实验结果表明, 不同氛围下脉冲激光加工的纳米硅上有较强的PL发光和明显的光学增益<sup>[16]</sup>.

值得一提的是, PL发光增强和光学增益是纳米硅内部结构引起的还是与表面某种钝化相关的缺陷态引起的? 从物理层面上来看, 纳米硅结构的PL发光包括两种. 第一种是量子点的特征发光, 纳米硅结构形成展宽的带隙和准直接能带系统. 这种发光与硅量子点尺寸连续分布有关, 产生的PL光谱具有宽带发光特点. 对于这样的量子点内部发光, 具有QC效应引起的中心波长蓝移特点. 第二种是纳米硅表面键合产生的局域态发光. 这里, 由于QC效应引起带隙展宽效应, 提高位置的导带能

态形成抽运能级, 抽运能级上的电子隧穿到带隙中的局域态, 与价带附近的局域态形成粒子数反转. 实验证实, 硅量子点在氮气或氧气氛围中钝化产生的局域态可以增强 PL 发光乃至获得光学增益.

局域态能级与量子点表面键合形貌间存在什么关系呢? 计算结果表明, 建在硅量子点弯曲表面处的 Si—N 键合, 可在展宽的带隙中形成局域态能级; 而建在硅量子点表面平坦(小平台)处的 Si—N 键合却不能在展宽的带隙中形成局域态能级, 正如图 3 和图 4 所示. 对于四能级系统的纳米激光器而言, 在量子点表面曲率较大处建立 Si—N 键合而形成两组局域态能级是很重要的, 如图 3(b) 和 (c) 所示. 以同样的方式, Si—NO 键、Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键在硅量子点弯曲表面上的键合有类似的效果, 分别如图 5、图 6 和图 7 所示. 因此, 除了尺寸外, 硅纳米结构的形貌是在带隙中产生局域态能级的重要因素. 这被称为纳米硅上的弯曲表面 (CS) 效应.

为了描述这种量子点上的 CS 效应, 首先定义一个弯曲键合因子  $A = B^{1/(1+d)}/R$ , 它影响带隙中局域态能级的位置. 式中的  $R$  是表面曲率半径,  $B$  是表面键合的覆盖因子,  $B$  的指数上的  $d$  代表覆盖的维数, 例如 Si=O 键、Si—O—Si 桥键和 Si—N 键相应的指数因子  $d$  分别为 0, 1 和 2, 分别与键覆盖的形式(点、线、面等)有关. 显然, 键覆盖形式维数较低时, 量子点体系的对称性变差更易于在带隙中形成局域态能级, 如弯曲表面上 Si—O 键合覆盖的情形. 而对于较高维数键合而言, CS 效应导致硅量子点上局域态对表面曲率  $1/R$  更敏感. 其局域态能级的位置  $E_L$  可描述为

$$E_L = C/r^m - \beta A, \quad (1)$$

其中,  $\beta$ ,  $r$  和  $C$  分别表示键合系数、量子点半径和 QC 效应系数, 若硅量子点嵌于氧化硅中, 则  $r$  上的指数  $m$  约为 1.7. 在 (1) 式中, 第一项与 QC 效应有关; 第二项表示硅量子点上的 CS 效应, 这里的因子  $A$  是确定局域态位置的非常重要的因素, 涉及到量子点的表面曲率和量子点体系的对称性.

为了描述这种量子点表面键合的结合能, 我们定义弯曲表面键合的能量因子  $A' = B^{(1+d)}/R$ , CS 效应中的弯曲表面键合的结合能  $E_B$  可描述为

$$E_B = -E_{B0} + \zeta A', \quad (2)$$

其中,  $\zeta$  是键合系数,  $E_{B0}$  是硅平面上键合的结合能.  $A'$  中的成键维数  $d$  越大, 成键结合能变化越大.

从物理层面上来看, (2) 式中的第二项与发光的激活能有关. 上述公式中的参量系数  $\zeta$  和  $\beta$  可以根据实验结果来进行修正.

CS 效应的公式起初是根据第一性原理模拟计算得来的, 它与实验结果符合得很好, 例如, 在纯氮气氛围中加工的纳米硅上得到波长为 605 nm 的受激发光峰, 这是表面 Si—N 氮键合的局域态发光, 用  $L_N$  线标记; 在空气氛围中制备的纳米硅对应表面的 Si—NO 键合的局域态发光标记为波长 560 nm 处的  $L_{NO}$  线发光峰; 在氧气氛围中, 纳米硅弯曲表面上 Si=O 双键和 Si—O—Si 桥键分别产生局域态发光, 分别在波长 693 nm 和 604 nm 处产生  $L_{O1}$  线和  $L_{O2}$  线标记的受激发光峰.

以同样的方式, 硅纳米结构弯曲表面上的 Si—Yb 键合可以在带隙中产生深局域态能级, 如图 8 所示. 利用 CS 效应可将发光波长调控到光通信窗口, 如图 2 所示其 EL 发光用  $L_{Yb}$  线标记.

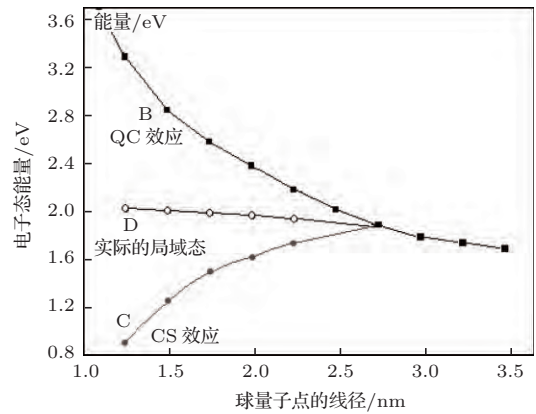


图 9 硅球形量子点的电子态与线径乃至曲率半径的关系

采用 CS 效应模型来分析计算结果显示, 弯曲表面的不同键合在带隙中形成的电子局域态与该种样品对应的 PL 光谱特征线之间存在着一种很好的相关性. 在球形量子点情形, CS 效应经常会被掩盖于尺寸效应中, 这使得较小量子点的 QC 效应与 CS 效应混在一起, 如在直径小于 3 nm 的量子点上发生的复杂变化 [6]. 从物理层面上来看, QC 效应依赖于量子点尺寸的大小, 体现了电子能量的量子受限, 由 (1) 式中的第一项描述. 对于呈球形形貌的较小的硅量子点弯曲表面键合产生的局域态, 由 (1) 式中的第二项描述. 图 9 显示了这种变化关系, B 线为 QC 效应曲线, 它显示了量子尺寸约束效应; C 线为 CS 效应曲线, 它揭示了键合表面曲率(曲率半径随球形量子点线径同步变小)的影响; 而最终

的局域态位置为D线, 显示了明显的钉扎效应. 这也就不难理解为什么PL光谱加强和红移发生在用氧或氮钝化的不同纳米硅弯曲结构上, 例如氧化的多孔硅上、氧化的网孔硅上和氧化或氮化的硅量子点均有发光增强与发光峰钉扎现象. 图10显示了CS效应物理模型, 图中右边所示为纳米硅形成的展宽的准直接带隙结构提供抽运能态, 导带底的

抽运能级遵守QC效应随硅量子点的尺寸变小而升高; 图中左边所示为硅量子点弯曲表面Si=O和Si-O-Si键合形成的局域态及其俘获电子, 并在两组局域态之间产生粒子数反转, 获得600 nm和700 nm附近的受激发光; 硅量子点弯曲表面上的Si-Yb键合形成的局域态在0.78 eV附近, 可将发光波长调控到光通信窗口.

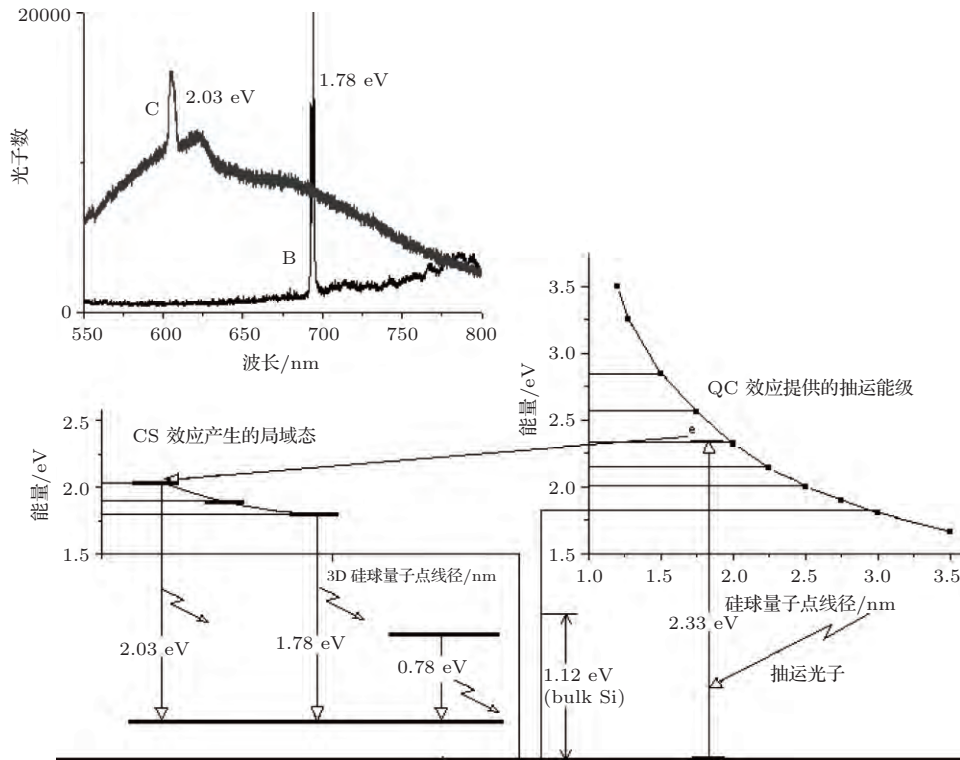


图10 硅球形量子点局域电子态发光物理模型

## 5 结 论

我们用纳秒脉冲激光在不同氛围中制备硅量子点和纳米硅结构. 发现在氮气或氧气氛围中制备的样品上产生增强的PL发光与发光峰钉扎现象, 对比分析实验和计算结果表明, 它们是由局域态发光中心产生的. 令人兴奋的是, 选择适当的加工条件, 在氧气氛围中加工的样品上可以观察到693 nm和604 nm处的受激发光峰; 在氮气氛围中加工的样品上可以观察到605 nm处的受激发光峰. 对比Si=O双键、Si-O-Si桥键和Si-N键在硅量子点弯曲表面键合的局域态计算能级位置, 这三个峰分别与带隙中的对应局域态有关, 分别标记为L<sub>O1</sub>线、L<sub>O2</sub>线和L<sub>N</sub>线. 利用CS效应, PL和EL发光波长可以被调控光通信窗口, 标记为L<sub>Yb</sub>线, 这

与硅量子点弯曲表面上的Si-Yb键合有关.

计算和实验结果证明了硅量子点上的CS效应. 纳米硅上的CS效应可以解释氮气或氧气氛围中制备的样品上局域态产生的PL发光峰的钉扎和发光增强现象. CS效应不同于依赖于纳米结构尺寸的QC效应; 在CS效应中, 局域态能级依赖于纳米硅表面的键合曲率. 这里, 纳米硅弯曲表面键合形成的局域态构成的四能级系统在纳米激光器中有重要的应用, 对于激活纳米激光器增益物质和在硅芯片上调控光子是有用的.

## 参考文献

- [1] Vahala K J 2003 *Nature* **424** 839
- [2] Hirschman K D, Tsybeskov L, Duttagupta S P, Fauchet P M 1996 *Nature (London)* **384** 338

- [3] Fauchet P M, Ruan J, chen H, Pavesi L, Negro L Dal, Cazzanelli M, Elliman R G, Smith N, Smoc M, Luther-Davies B 2005 *Optical Materials* **27** 745
- [4] 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
- [5] Yang Y, Wang C, Yang R D, Li L, Xiong F, Bao J M 2009 *Chin. Phys. B* **18** 4906
- [6] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 197
- [7] Huang W Q, Huang Z M, Miao X J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 094207
- [8] Chen H, Shin J H, Fauchet P M, Sung J Y, Shin Jae H, Sung G Y 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 173121
- [9] 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
- [10] Cazzanelli M, Kovalev D, Negro L Dal, Gaburro Z, Pavesi L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 207402
- [11] Ruan J, Fauchet P M, Negro L Dal, Cazzanelli M, Pavesi L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5479
- [12] Negro L Dal, Cazzanelli M, Pavesi L, Ossicini S, Pacifici D, Franzò G, Priolo F, Iacona F 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4636
- [13] Huang W Q, Xu L, Wu K Y 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 053517
- [14] Huang Z M, Huang W Q, Miao X J, Qin C J 2013 *Optics Communications* **309** 127
- [15] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [16] Pavesi L, Negro L Dal, Mazzoleni C, Franzo G, Priolo F 2000 *Nature (London)* **408** 440
- [17] 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

## Curved surface effect and characteristic emission of silicon nanostructures\*

Huang Wei-Qi<sup>1)†</sup> Huang Zhong-Mei<sup>1)</sup> Miao Xin-Jian<sup>1)</sup> Yin Jun<sup>1)</sup> Zhou Nian-Jie<sup>1)</sup>  
Liu Shi-Rong<sup>2)</sup> Qin Chao-Jian<sup>2)</sup>

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

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

( Received 9 September 2013; revised manuscript received 30 September 2013 )

### Abstract

Some bonds on the curved surface (CS) of silicon nanostructures can produce localized electron states in the band gap. Calculated results show that different curvature can form the characteristic electron states for some special bonding on nanosilicon surface, which are related to a series peaks in photoluminescence (PL), such as L<sub>N</sub>, L<sub>O1</sub> and L<sub>O2</sub> lines in PL spectra due to Si—N, Si=O and Si—O—Si bonds on the curved surface, respectively. In the same way, Si—Yb bond on the curved surface of Si nanostructures can manipulate the emission wavelength into the window of optical communication by the CS effect, which is marked as LYb line near 1550 nm in the electroluminescence (EL).

**Keywords:** nanostructures, curved surface effect, localized states, characteristic emission

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

**DOI:** 10.7498/aps.63.034201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11264007).

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