

激光灼蚀形成纳米硅的光致发光谱研究*

谢可¹ 陈松岩¹ 林华传¹ 张芹² 黄传敬²

(¹厦门大学物理系, 厦门, 361005) (²厦门大学化学系, 厦门, 361005)

2005-01-11 收稿, 2005-04-04 收改稿

摘要: 在激光灼蚀(PLD)系统中, 采用流动的 N_2 作为环境气体成功制备了尺寸从2纳米到几纳米之间的纳米硅, 并在1.60~1.75 eV之间观测到了较强的光致发光谱: 结合Raman散射和光致发光谱的分析, 推断强光致发光来源于纳米硅的量子效应。

关键词: 纳米硅; 光致发光; 激光灼蚀

中图分类号: T B383 文献标识码: A 文章编号: 1000-3819(2005)04-437-05

A Study on the Photoluminescence Spectroscopy of Silicon Nanocrystal Formed by Pulse-laser Deposition

XIE Ke¹ CHEN Songyan¹ LIN Huachuan¹ ZHANG Qin² HUANG Chuanjing²

(¹Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, 361005, CHN)

(²Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005, CHN)

Abstract: It has been successful to fabricate silicon nanocrystal from 2 nm to several nanometers by pulse-laser deposition using flowing N_2 as atmosphere gas. Strong photoluminescence between 1.6 eV and 1.75 eV has been observed. The origin of the photoluminescence was investigated by Raman scattering spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. It was deduced that the strong photoluminescence stems from quantum effect.

Key words: silicon nanocrystal; photoluminescence; pulse-laser deposition

PACC: 1220

1 引言

自1990年Canham^[1]在多孔硅中发现了由于量子限制效应引起的光致发光以来, 利用纳米硅实现硅材料发光已经成为研究热点。理论上已证明, 当Si纳米晶粒尺寸减小到3 nm以下的时候, 会产

生显著的量子限制效应, 并出现强的光致发光特性。因此, 包括离子注入^[2]、电化学刻蚀^[3]、激光灼蚀沉积(PLD)^[4]等技术在内的各种纳米硅的制备方法都在朝着制备更小、界面态更理想的纳米硅晶微粒努力。在这些制备方法当中, 激光灼蚀沉积属于“干法”制备, 最可能和现有硅工艺技术兼容, 因此得到了长足的发展^[5~7]。人们已经证明, 通过控

* 基金项目: 国家自然科学基金重点基金(批准号: 60336010)资助项目

E-mail: sychen@jingxian.xmu.edu.cn

制激光功率密度、反应系统气压等工艺参数,便可控制最终生成纳米微粒的大小和分布^[5]。Werwa 等人^[4]利用在惰性气体中的激光灼蚀技术得到了最小尺寸在 2 nm 左右的纳米硅晶微粒, Toshiharu Makino 等人^[8]还利用这种技术制备的纳米硅做出了电致发光二极管,并在室温下观测了可见光光谱。

利用激光灼蚀技术,并采用流动 N₂ 作为环境气体制备出纳米单晶硅微粒。在对样品采用 514.5 nm Ar⁺ 激光作为激发源检测其 PL 特性时,在 1.60 ~ 1.75 eV 之间观测到强光致发光,最大发光强度远高于同等测量条件下的多孔硅。分析结果表明,其强光致发光谱来源于纳米量级的单晶硅。

2 实 验

设计的制备 nc-Si 激光灼蚀系统如图 1 所示。图中: 1. 激光器; 2. 焦透镜; 3. 可换靶材的支架;

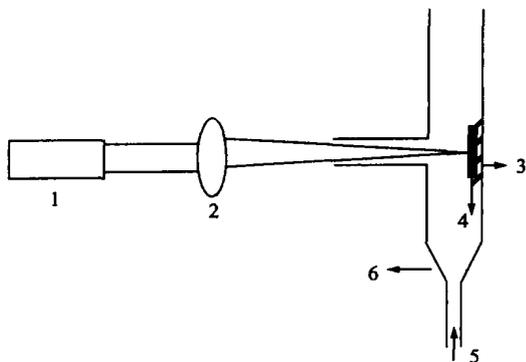


图 1 脉冲激光沉积设备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus of pulsed laser deposition

4. 硅片; 5. 气源; 6. 玻璃反应室。其中作为靶材的单晶 Si 片为 100 面,电阻率 7 ~ 12 Ω · cm, 高纯 N₂ 的流量由气体流量器进行控制。激光器为美国光谱物理公司(Spectra-Physics)的 DCR-11 型 Nd: YAG 激光器,波长为 532 nm,脉宽 7 ns,激光束通过长焦距透镜的聚焦,作用在样品表面的平均功率密度在 10⁷ ~ 10⁸ W/cm²。

利用这套系统对不同制备参数下得到的纳米硅样品进行了测试,并得出了较为优化的制备条件组合^[9],本文选择在 N₂ 流量为 5 L/min,灼蚀时间为 3 min,激光强度为 10⁸ W/cm² 条件下制备的纳米硅样品。

样品的表面形貌使用 LEO-1530 型扫描电镜扫描电子显微镜(SEM)系统; Raman 光谱和 PL 谱使用 LabRam 型共聚焦显微拉曼谱仪,其激发源为 Innova 200 型氩离子激光器,其激发波长为 514.5 nm,到达样品的功率约为 20 mW。

3 结果与讨论

为了制备出尺寸分布比较均匀的纳米硅,利用流动 N₂ 保护吹扰在激光直射灼烧点周围生成的纳米硅,从而使沉积区一定范围内粒子的尺寸大小趋于一致。图 2 为激光灼蚀后紧靠灼蚀点的硅表面形态。

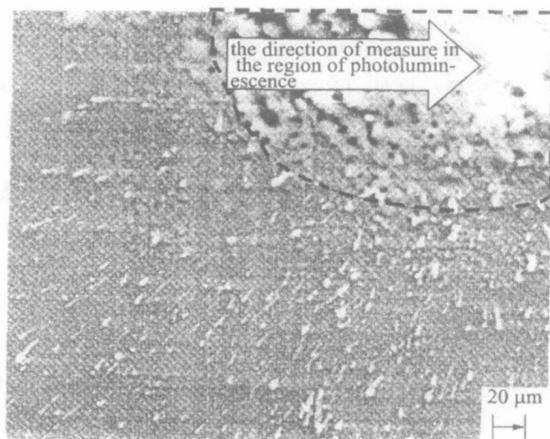


图 2 样品表面的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of the silicon target surface

通过 SEM 对样品的局部结构进行观察可见,激光灼蚀点周围的硅微粒存在两种不同的状态:单独的硅颗粒[图 3(a)]和硅微粒团簇[图 3(b)],这是由于激光灼蚀的特点和反应条件所决定的^[5],在试验中,通过调节气流的大小将改变最终生成样品的形态^[9]。

在样品上明显的光致发光区按照一定的选择方向(图 2)选择了 4 个点,其中 a 点距离灼烧点最远。从图 4 可看出,不同测量位置的谱峰及其宽度都有所不同,这是由于部分测量点的平移对称性被破坏,使得正常拉曼选择定则发生弛豫而引起的。

已经知道,单晶硅的声子峰位于 520 cm⁻¹,在图 4 中, a 点的峰值位于 520 cm⁻¹,其来源于单晶硅衬底,而 b 点产生的 Raman 光谱,在单晶硅本征峰的低频一侧出现了非对称的展宽,它产生于低维结构中光学声子的限制。由此推断,在 b 点已经可以

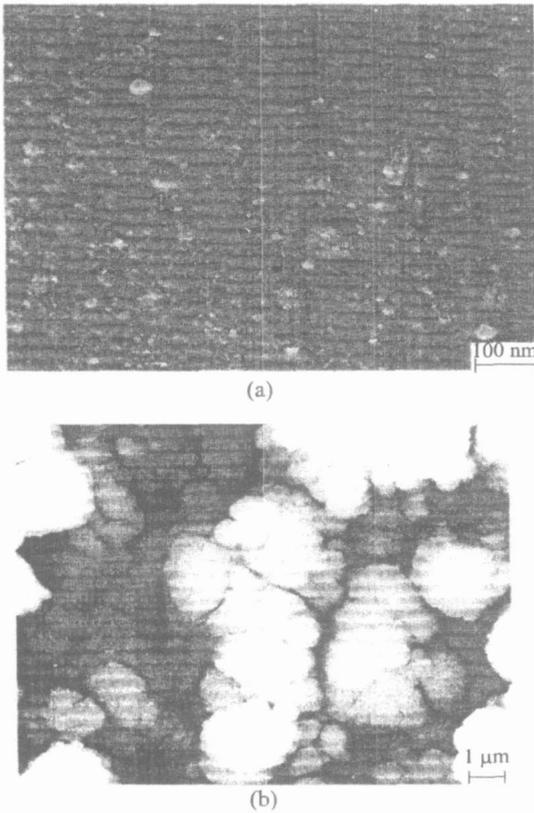


图3 (a) 样品表面的纳米Si 颗粒的SEM 图; (b) 样品表面的硅微粒团簇的SEM 图

Fig. 3 (a) SEM image of the silicon nanometer particles on the silicon surface; (b) SEM image of the silicon cluster on the silicon surface

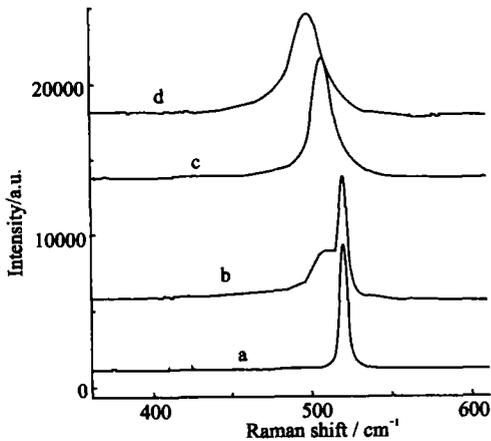


图4 在室温下, 样品不同位置的拉曼散射谱

Fig. 4 Raman scattering spectra at room temperature of different locations on the sample surface

观察到纳米硅粒^[10], 其组成形态为晶态硅和非晶态硅的混和体, 对于c 和d 点, 其形态已经过渡到完全晶态纳米硅。

对于纳米微粒的大小, 根据声子限制模型的经验公式 $d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}$ 进行了计算。其中, $B = 2.24 \text{ nm}^2/\text{cm}$, $\Delta\omega$ 等于相对于单晶硅散射带的频移^[11], 根据这个公式, 可以得出图c 点、d 点所形成的纳米硅大小分别为2.7 nm、2.0 nm 左右。考虑到 Raman 光谱测量的是一定光斑大小内粒子尺寸的平均值, 因此, 可以推断样品中已制备出很明显的纳米硅晶颗粒。

为了测试样品的发光特性, 对样品的明显光致发光区进行光致发光测试, 以激光灼蚀点边缘可以观察到明显光致发光谱的A 点(图5) 开始, 按照一定的选择方向(图2) 测量了5 个点的PL 谱。

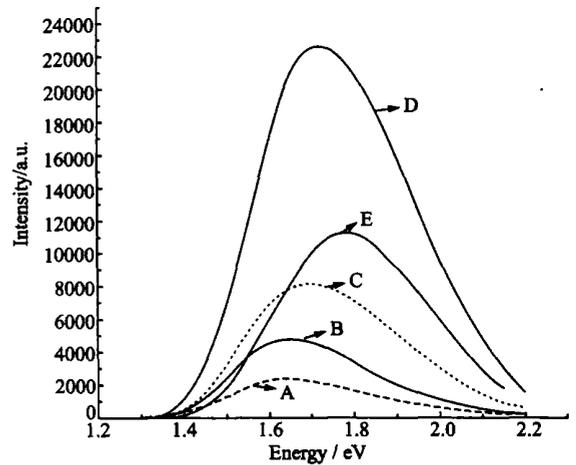


图5 在室温下, 样品不同位置的光致发光谱

Fig. 5 The room temperature PL spectra of different locations on the sample surface

从图5 可以看出: 1. 随着测量点离灼蚀中心越近, 谱线峰值出现明显的蓝移, 这说明制备的粒子尺寸大小分布有一定的规律性, 这和前面 Raman 光谱得到的结果类似; 2. PL 谱线的强度随测量点靠近灼蚀点, 先变大后变小, 这可能是由于粒子的分布的密度不同造成的; 3. 发光光谱都呈现非对称性的加宽, 且靠近高能量一方的 PL 谱都出现了明显的凸肩, 这是说明测量点的 PL 谱由不同的发光中心产生的。

按照对 Si_3N_4 电子结构的计算和光学特性实验表明其带隙在4.5 ~ 5.5 eV^[5], 而且, 根据以前的工作^[13] 可以知道, 如果 N^+ 以杂质形式进入纳米硅颗粒表面所形成的发光峰在2.76 eV、2.64 eV 左右, 因此, 基本上可以排除所观测到的 PL 谱线有 N 的参与。

通过样品不同测量点的 Raman 和 PL 谱可以看出,因为激光灼蚀的硅靶和纳米粒子沉积的硅材料为同一个硅片,样品本身的粒子分布情况较为复杂,所以样品不同位置得到的 Raman 和 PL 谱有明显的差异,其中,Raman 和 PL 谱的峰位与测量点处的最小粒子有关,而 PL 发光强度则由其粒子密度大小决定。为了使得制备样品的纳米粒子更均匀,在实验的过程中,可以通过调整激光强度,改变流动气体(如 Ar_2)、气流速度等系统参数来改变最终生成的纳米粒子分布。

在对于现有的关于纳米硅 PL 谱 1.5~1.8 eV 谱段的分析中有两种理论,一个是认为其源自硅纳米微粒晶粒中的量子尺寸效应,而另一种则认为这主要是来自硅纳米微粒和 SiO_2 层的界面层中的发光中心,如界面层激子和缺陷复合体等。根据测量到的 PL 谱线特征,对得到的谱线进行了不同的高斯拟合,发现当采用两个高斯曲线进行拟合时(图 6),拟合结果和试验的结果最符合。

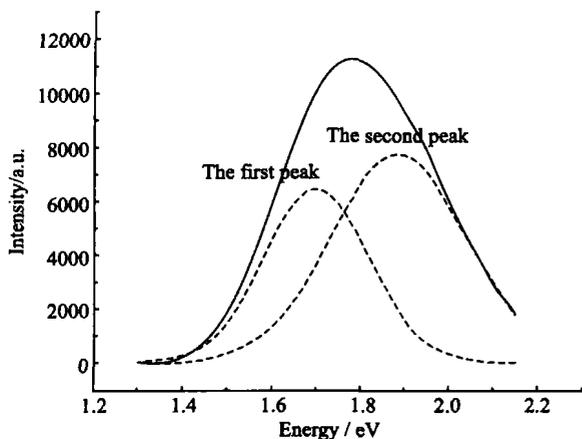


图 6 用两个高斯曲线拟合后的 PL 光谱

Fig. 6 PL spectra fitted by two Gaussian bands

通过对原有谱线进行的分峰处理,可以看到,第一峰位的变化从 1.7 eV 到 1.60 eV,第二峰位的变化从 1.88 eV 到 1.77 eV,已有文献报道^[14]。从 1.8~2.1 eV 的 PL 谱是由于量子限制相应产生的,因此,基本上可以判断第二个 PL 峰的来源是由于量子效应所产生的,而对于第一峰位的来源,可以看出其峰位、强度的变化趋势和由于量子效应产生的第二峰位有很好的—致性(图 7)。

而且,根据理论^[14]和实验的数据^[16,17]证明,当纳米硅晶微粒在 5.0 nm 到 2.5 nm 之间的时候,其对应的光学带隙从 1.6 eV 变化到 2.3 eV,因此,可以进一步推断所观察到的第一个峰的来源也是由

表 1 PL 谱拟合后各峰的峰位和积分强度及其拟合系数
Tab. 1 The peak, integral intensity and fitting coefficient of the PL spectra that are fitted by two Gaussian bands

Measured point		Integral intensity	Peak position	Related level of fitting
A	The 1st peak	414.60	1.6065	0.99764
	The 2nd peak	563.62	1.7790	
B	The 1st peak	851.15	1.6107	0.99748
	The 2nd peak	1039	1.7852	
C	The 1st peak	1203.7	1.6337	0.99856
	The 2nd peak	2397.4	1.8120	
D	The 1st peak	3396.6	1.6496	0.99927
	The 2nd peak	6628.4	1.8340	
E	The 1st peak	1914.9	1.7005	0.99944
	The 2nd peak	2935.4	1.8849	

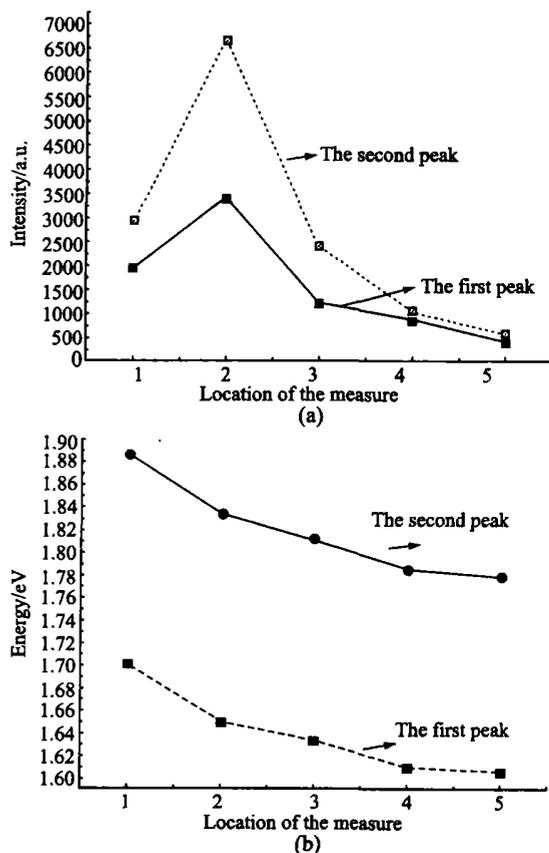


图 7 (a) 第一、第二峰位的积分强度随位置的变化关系; (b) 第一、第二峰位的位置随测量位置的变化关系

Fig. 7 (a) The relationship of the integral intensity for the first and the second peak with the change of the location; (b) The relationship of the location for the first and the second peak with the change of the location

于量子限制效应产生的。

从另一个角度来看,如果发光峰是由于界面态引起的,则其产生的峰位相对稳定,而不会出现太大的变化,这也和观察到的现象不符。因此,进一步证明了其发光谱来源于硅纳米微粒的量子限制效应。

对于所观察到的最小粒子半径和观察到的 PL 谱不能很好地匹配的情况,推断其可能是由于小尺寸的纳米颗粒在空气中被氧化的结果,同时,在整个 PL 谱的测试过程中,由于探测环境不是处于真空状态,被探测激光辐照的点也容易发热从而被氧化,对此将在后面的工作中作进一步探讨。

4 结 论

利用激光灼蚀技术制备出尺寸分布在几个纳米到几十个纳米之间的硅晶微粒,并观察到了很强的光致发光谱;通过对样品的 Raman 光谱和 PL 谱的分析,推断所观察到的光致发光谱是由纳米硅的量子限制效应所引起的。

参 考 文 献

- [1] Cullis A G, Canham L T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon[J]. Nature, 1991; 358: 335-338
- [2] Tsutomu Shimizu-Awayama, Setsuo N, Kazuo S. Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si[J]. Appl Phys Lett, 1994; 65: 1 814-1 816
- [3] Belomoin G, Therrien J, Smith A, et al. Observation of a magic discrete family of ultrabright Si nanoparticles[J]. Appl Phys Lett, 2002; 80: 841-843
- [4] Werwa E, Seraphin A A, Chiu L A, et al. Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method [J]. Appl Phys Lett, 1994; 64: 1 821-1 823
- [5] Toshiharu M, Yuka Y, Nobuyasu S, et al. Annealing effects on structures ablation in inert background gas[J]. J Appl Phys., 2001; 90: 5 075-5 080
- [6] Takehito Y, Yuka Y, Takaaki O, et al. Electroluminescence of silicon nanocrystallites prepared by pulsed laser ablation in reduced pressure

- inert gas[J]. J Appl Phys, 1998; 83: 5 427-5 432
- [7] Patrone L, Nelson D, Safarov V I, et al. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation [J]. J Appl Phys, 2000; 87: 3 829-3 837
- [8] Toshiharu M, Yuka Y, Nobuyasu S, et al. Annealing effects on structures and optical properties of silicon nanostructured films prepared by pulsed-laser ablation in inert background gas[J]. J Appl Phys, 2001; 90: 5 075-5 080
- [9] 林华传,陈松岩,谢 可. 一种新的激光诱导灼蚀方法制备纳米硅[J]. 光电子激光, 2005; 16: 730-734
- [10] 汪兆平,丁 琨,韩和相. 用硅离子注入方法制备的纳米硅的拉曼散射研究[J]. 光散射学报, 1999; 11: 231-234
- [11] Iqbal Z, Vepiek S, Webb A P, et al. Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon [J]. Solid State Commun, 1981; 37(12): 993-996
- [12] Ren S Y, Ching W Y. Electronic structures of beta- and alpha-silicon nitride[J]. Phys Rev B, 1981; 23: 5 454-5 463
- [13] 涂鲜花,李道火. 离子注入对纳米氮化硅量子点蓝光增强效应[J]. 物理学报, 2002; 49: 1 383-1 385
- [14] Chen X Y, Lu Y F, Wu Y H, et al. Mechanisms of photoluminescence from silicon nanocrystals formed by pulsed-laser deposition in argon and oxygen ambient[J]. J Appl Phys, 2003; 93: 6 311-6 319
- [15] Delerue C, Allan G, Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon[J]. Phys Rev B, 1993; 48: 11 024-11 036
- [16] Patrone L, Nelson D, Safarov V I, et al. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation [J]. J Appl Phys, 2000; 87: 3 829-3 837
- [17] Ledoux G, Guillois O, Porterat D, et al. Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size[J]. Phys Rev B, 2000; 62: 15 942-15 951



谢 可(XIE Ke) 男, 1979 年出生, 就读于厦门大学物理系凝聚态专业, 硕士研究生, 主要从事纳米硅材料的研究。