

# 纳米硅量子点的自然形成及其发光特性<sup>\*</sup>

高文秀 陈松岩 刘宝林 黄美纯 陈小红

杨祖慎

(厦门大学物理系, 361005)

(新疆大学物理系, 乌鲁木齐, 830046)

19981228 收稿, 19990617 收改稿

**摘要:** 用  $\text{SiH}_4$  气体的减压 CVD 法, 在氧化硅以及石英基板上自然形成了高密度的 ( $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) 纳米尺寸的半球状硅晶粒(硅量子点), 并且对其光学吸收和发光(Photo-luminescence, PL) 特性进行了评价。用表面热氧化了的硅量子点样品, 在室温条件且在高于 1.2 eV 以上的能量范围内观察到了 PL 谱。随着量子点尺寸的减少, PL 谱的光学吸收限移向高能方向。PL 谱的峰值能呈现大幅度的(约 0.9 eV)斯塔克移动, 并且 PL 谱的强度几乎与温度无关, 说明发光来自与局域能级相关联的发光和复合过程。

**关键词:** 硅量子点; 减压化学汽相淀积; 自然形成; 光学吸收发射谱

中图分类号: O471.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-3819(2000) 03-0264-06

## The Photoluminescence Properties of Self-assembled and Nano-sized Silicon Quantum Dots

Gao Wenxiu Chen Songyan Liu Baolin Huang Meichun Chen Xiaohong

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

Yang Zushen

(Department of Physics, Xinjiang University, Urumuqi, 830046, CHN)

**Abstract:** Using the low pressure CVD method with  $\text{SiH}_4$  gas, we have accumulated the silicon quantum dots in self-assembled and nano-sized on a silica glass substrate. The optical absorption and photoluminescence spectra have been observed. With decreasing the size of silicon quantum dot, the limit of optical absorption shifts to higher energy. The intensity of photoluminescence spectrum is independent of temperature, which means that the photoluminescence is due to the recombination between the local energy levels.

**Key words:** silicon quantum dot; low pressure CVD; self-assembling formation; optical absorption and photoluminescence spectrum

PACC: 7320 7340L

# 1 引 言

纳米尺寸的硅构造具有明显的量子效应和库仑阻塞效应, 即便在室温条件下也可以观测到在宏观晶体硅样品中观测不到的独特现象。这些独特现象直接反映了纳米硅器件的工作特性, 为纳米硅器件的开发应用指明了方向。特别是在 1990 年后用阳极化法形成了多孔硅<sup>[1,2]</sup>以及用薄膜堆积技术形成了纳米硅晶粒<sup>[3-5]</sup>, 并发现了光吸收限显著向高能方向移动, 在室温条件下可见光范围内发光的现象报道之后, 硅作为光学材料的应用开发也越来越受到重视。但是晶粒尺寸与发光特性间的关系尚不明了, 并且其发光机制目前也不很清楚。以前的纳米硅晶粒是由  $\text{SiH}_4$  气体的微波等离子分解<sup>[3]</sup>, 或  $\text{SiH}_4$  气体的激光蒸发等方法制成, 晶粒尺寸及分布还不能很好控制。近年来通过对  $\text{SiH}_4$  气体的减压化学汽相淀积法 (LPCVD) 的初期反应过程的控制, 在石英基板<sup>[6]</sup>和  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板<sup>[7]</sup>上形成了尺寸比较均匀的半球状高密度 ( $\sim 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) 的纳米硅晶粒。笔者成功地用上述方法形成了纳米硅晶粒, 并进一步用稀释氢氟酸处理  $\text{SiO}_2$  表面的氢终端, 得到了硅晶粒尺寸分布范围更窄的纳米硅晶粒。文中通过对自组织形成的纳米硅量子点的高效率、可见光领域的发光机制的介绍, 对纳米硅量子点的光学吸收、发光 (PL) 特性以及纳米硅晶的尺寸参数等进行了归纳<sup>[8]</sup>并讨论了其发光特性。

## 2 硅量子点的形成

首先用 0.1% 的稀释氢氟酸预处理  $\text{SiO}_2/\text{c-Si}$  或石英基板, 腐蚀掉约 0.3 nm, 在基板表面形成 OH 终端。然后在此基板上用纯  $\text{SiH}_4$  气体的减压 CVD (LPCVD) 法形成平均高 2 ~ 7.5 nm 的硅量子点。之后立即在 1000 °C 的温度, 用氮气稀释到 2% 的氧气氛围中进行 90 秒的热氧化。通过对  $\text{Si}_{2p}$  光电子的角度分解测定, 确定在硅量子点的表面形成了厚约 2.7 nm 的氧化膜。

## 3 硅量子点构造以及尺寸评价

通过平面的和断面的高分辨率 TEM 观察, 纳米硅量子点的形状为半球形, 直径约 10 nm, 高约 5 nm。量子硅点为单晶, 呈单一的 Si(111) 面的晶格分布。用原子力显微镜 (AFM) 观察到的硅量子点高度  $h_0$  分布见图 1。图中量子点的形成条件分别为: (a) 在经稀释氢氟酸处理后的  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  基板上, 温度 580 °C, 60 秒钝化处理形成的硅量子点; (b) 在刚经过氧化后的  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  基板上, 580 °C, 60 秒钝化处理的情形; (c) 在刚经过氧化后的  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  基板上, 580 °C, 90 秒钝化处理的情形。如图 1 的插入图所示, 高度包括了氧化膜的厚度。实际的纳米硅点的高度应除去表面氧化膜的厚度 (2.7 nm)。图中的曲线是用对数正则分布函数拟合后的尺寸分布结果。图中的实线为对测得的尺寸进行对数正则分布函数拟合后<sup>[10]</sup>得到的平均高度  $h_0$  的分布曲线。在经稀释氢氟酸处理后的  $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$  基板上, 进行 560 °C, 60 秒间 LPCVD 的硅量子点自然形成过程, 然后作硅量子点的钝化处理 (氧氛围 1000 °C, 90 秒), 得到平均高度  $h_0$  相对较小的 ( $h_0 \sim 3 \text{ nm}$ ) 的量子硅点尺寸的分布 [图 1(a)]。这个样品的形成后的量子点的半数以上完全被氧化, 被剩下的高度 ( $h_c$ ) 为 1 ~ 2 nm 的硅核结晶的面密度约为  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。

$\text{cm}^{-2}$ 。图 1 的(b) 图以及(c) 图显示了平均高度约 6 nm 以及 9 nm, 平均量子点的自身高度( $h_c$ ) 约 3.3 nm 以及 6.3 nm 的情形。氧化后的量子硅点的面内直径约为硅量子点自身高度  $h_c$  的 2~3 倍。

#### 4 硅量子点的光学吸收特性

为了决定硅量子点的光学吸收限, 用图 1 中 (a) ~ (c) 的样品进行了光热偏转光谱(Photo-thermal deflection spectroscopy, PDS) 测定<sup>[10,11]</sup>, 图 2 给出了测定结果。箭头表示由各样品的 PD 信号强度的上升折点处求得的禁带能量。由于硅量子点的体积非常小, 吸收系数  $\alpha$  与硅量子点排列的等价厚度  $d$  的积  $\alpha \cdot d$  远比 1 小。因此可以认为吸收限附近的 PD 信号与吸收系数  $\alpha$  成比例。如图 2 所示, 平均量子点的尺寸越小, PDS 谱越明显向高能方向移动, 并且量子点尺寸最小的样品的 PDS 谱的斜率在 2.5~3 eV 的范围内最陡峭, 由此结果可以推测硅量子点的总体积的减少不应是高能移动的原因。如果定义 PDS 谱开始急峻上升处的能量为光学吸收限, 则平均高  $h_c$  为 6.3、3.3 和 1~2 nm 的硅量子点的光学禁带能  $E_g$  分别为 1.9、2.2 和 2.5 eV。根据 Abinitio<sup>[12]</sup> 以及 Tight-binding<sup>[13]</sup> 法对球形纳米硅晶体的计算, 上述各禁带能  $E_g$  分别对应的硅量子点直径应分别为 3.0、2.0 和 1.5 nm。考虑到计算用硅量子点的形状与实际量子点的形状的差异以及量子点的尺寸分布和表面氧化膜的均匀性等因素, 由实验决定的光学禁带能与计算结果是不矛盾的。

#### 5 硅量子点的发光(PL) 特性

在室温条件下用可见光或紫外线照射刚形成的硅量子点观测不到发光现象。但是当在量子点的表面覆盖一层极薄的氧化膜或者经稀氢氟酸处理后, 就可在室温可视光范围内观察到高效率发光现象。这可以用刚成长后的硅量子点的表面缺陷被氧终端(或者氢终端) 所覆盖, 致使表面不发光的复合率的减少来解释, 也就是说这个结果显示了硅量子点的表面钝化处理的重要性。图 3 给出了图 1(a) 所示的样品(光学禁带能为 2.5 eV 的硅量子点) 被波长为 488 nm

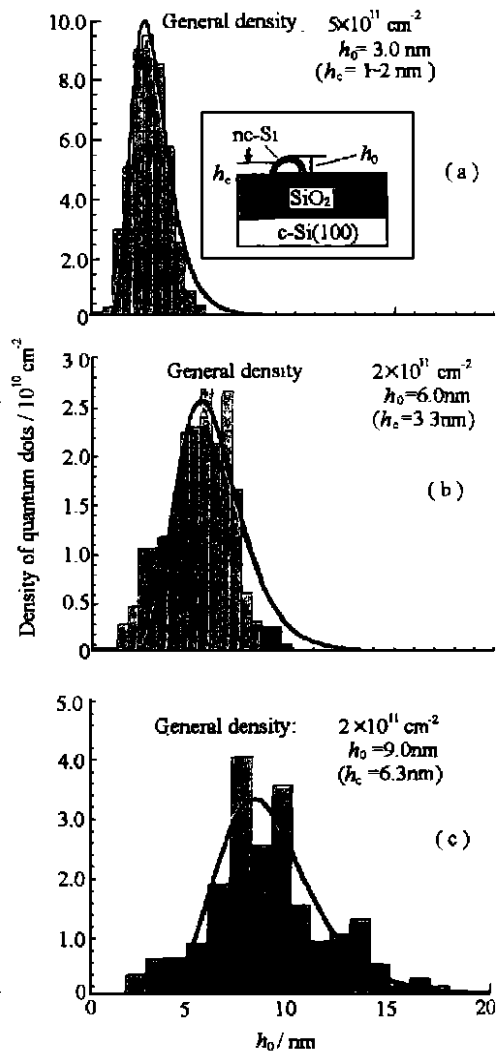


图 1 用 AFM 评价的在 1 000 , 经 90 秒表面氧化气氛钝化处理后的硅量子点的尺寸分布

Fig. 1 The size distributions of silicon quantum dot after oxidizing passivation at 1 000 for 90 seconds in diluted oxygen atmosphere

和 325 nm 的光照射激发后, 在室温条件下观测到的 PL 谱。这里未考虑来自氧化膜表面钝化后硅基板的发光因素。对于在石英基板上形成的硅量子点, 如果堆积和氧化条件相同, 可以得到与在热氧化膜上形成的硅量子点几乎相同的发光谱。与激发能量无关, 可以观测到以约 1.4 eV 为中心半径宽约 0.3 eV 的宽发光带。这个发光谱与多孔硅以及在氧化膜中散布的纳米硅晶的发光谱很类似<sup>[3-5]</sup>。但这个较宽的 PL 谱究竟是来自量子点的尺寸分布还是来自于发光中心的能量分布, 目前尚不清楚。对于室温下的高效率( $\eta$ : 1% ~ 10%) 并可在可见光范围内发光的多孔硅而言, 与用可见光激发相比, 用紫外光激发时高能发光成分增大并且发光的峰值位置明显移向高能方向。这是由于多孔硅中的纳米硅晶粒的尺寸分布较宽导致的。如果以上结论成立, 对于图 3 那样的硅量子点, 用波长 488 nm (2.54 eV) 的光不足以激发它, 亦即几乎不存在带有 2.54 eV 以上的光学禁带的量子点, 实验结果证明了这个推测, 这与 PDS 的测定结果非常一致。当用 325 nm 的激发光测定时, 被入射光子数归一化后的发光强度约为用 488 nm 激发时的 7.6 倍, PL 强度的增加主要是由于吸收系数的增加所致。用 325 nm 的激发光观测 4 个不同平均尺寸的样品

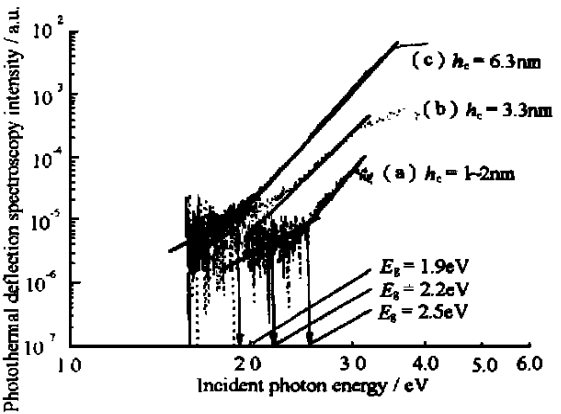


图 2 制作条件与图 1 相同, 在石英基板上形成的三种样品的硅量子点的热偏向 (PD) 信号强度的激发光能量特性

Fig. 2 The photo-thermal deflection spectroscopy of silicon quantum dots on quartz substrate under the same conditions of Fig. 1

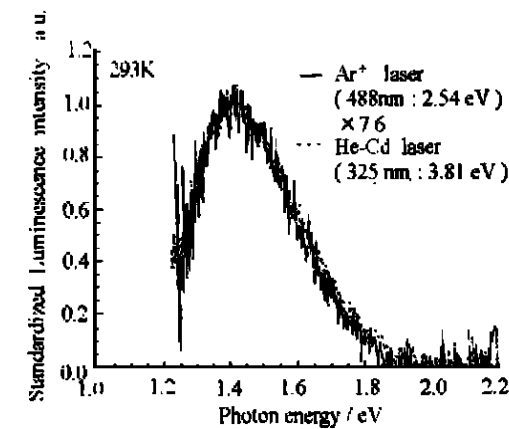


图 3 图 1(a) 样品的室温 PL 谱。激光发为氩离子激光 (488 nm, 2.54 eV) 以及 He-Cd 激光 (325 nm, 3.81 eV)

Fig. 3 The PL spectrum of Fig. 1 (a) at room temperature. Laser sources are Ar<sup>+</sup> (488 nm, 2.54 eV) and He-Cd (325 nm, 3.81 eV)

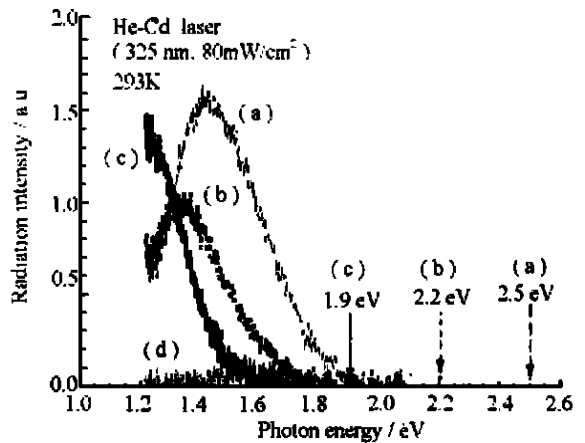


图 4 纳米硅表面经热氧化处理样品(图 1 所示样品(a), (b), (c) 以及 (d) [在经稀氢氟酸处理后的 SiO<sub>2</sub>/Si(100) 基板上, 温度 560 , 54 秒钝化处理形成的硅量子点] 的 PL 谱

Fig. 4 The PL spectra of samples showed in Fig. 1 (a), (b), (c) and (d) (on the SiO<sub>2</sub>/Si(100) substrate treated by diluted HF, at 560 for 54 sec)

的 PL 谱的结果参见图 4。激发光为 He-Cd (325 nm, 3.81 eV), 箭头显示由 PDS 测定求得的禁带能量。由此图可以清楚地看到, 硅量子点的平均高度越小, 其 PL 谱的峰值位置越明显移向高能方向。对于在经稀氟酸处理的  $\text{SiO}_2$  膜上, 560 时形成的纳米硅晶的样品而言, 堆积时间仅稍微减小一点, 就导致 PL 谱的峰值位置移向高能方向并且 PL 谱的强度也明显减弱。堆积时间为 36 秒的样品已经观测不到发光。这是因为对发光有贡献的硅量子点(1 000 , 90 秒氧化时形成的量子点) 已经近乎完全消失。实际上, 用透过电子显微镜观察不到氧化处理后样品中的纳米硅晶的痕迹。PL 谱的峰值能比用 PDS 测定得到的光学禁带要低 0.9 eV。这个较大的斯塔克移动不能用单纯的量子尺寸效应说明。根据有效质量近似计算<sup>[15]</sup>, 直径 2 nm 的球形纳米硅晶的激发子(excitation)的结合能约为 0.25 eV。因此对于量子点的发光而言, 与其说是激发子的发光与复合, 倒不如说是与在硅量子点/表面  $\text{SiO}_2$  的界面附近存在的局在能级关联的发光与复合更合适一些<sup>[4]</sup>。与图 2(a) 同样条件制成的样品的 PL 谱的温度特性见图 5。硅量子点发光的温度特性非常弱, 从室温到 77 K 的温度范围内, 随着温度的下降, PL 谱仅向高能一侧作微小的移动。同时, PL 谱的强度逐渐增加, 在 77K 时已变为室温的大约两倍。这是由于随着温度的降低, 热活性的非发光和复合过程被抑制所致。而且进一步降低温度, 低能侧的发光被显著抑制, 结果导致发光峰移向高能侧。为了更明确发光强度低下的原因, 测定了 13K 时 PL 谱强度的激发光强度特性, 其结果示于图 6。室温条件下的发光强度在截止到激发光强度  $320 \text{ mW/cm}^2$  为止呈线性增加, 而在 13 K 时, 伴随着激发光强度的增加 PL 谱的强度则呈现出趋向饱和的倾向。这个结果显示了低温时作为非发光过程的俄歇复合过程逐渐趋向明显。图 5 和图 6 显示的 PL 谱的弱温度特性和激发光强度特性可以从硅量子点中载流子的强禁闭效应来理解。

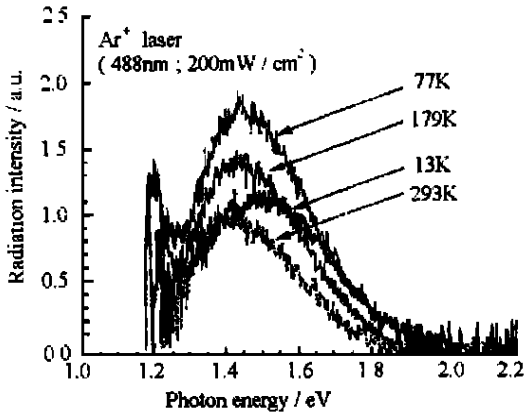


图 5 图 1(a) 样品 PL 谱的温度特性。激发波长为 488 nm, 强度为固定的  $200 \text{ mW/cm}^2$

Fig. 5 The temperature dependence of PL spectrum for sample(a). Laser wavelength is 488 nm, and intensity is fixed on  $200 \text{ mW/cm}^2$

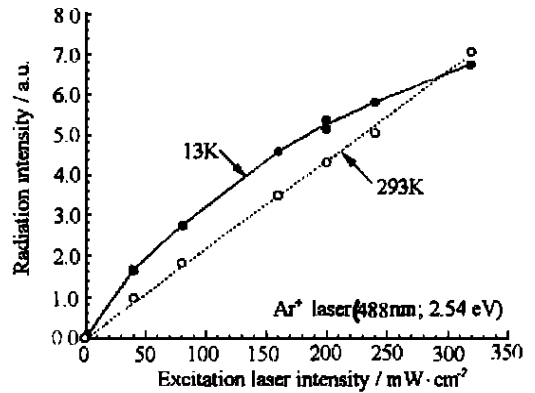


图 6 室温以及 13 K 时图 1(a) 样品的 PL 谱的激发光强度特性

Fig. 6 The irradiate laser intensity dependence of PL spectrum for sample (a) at room temperature and 13 K

## 6 结 语

减压 CVD 法自然形成的硅量子点的发光特性、光学吸收特性、PL 谱的温度特性以及发光强度特性的实验结果表明, 这些特性与硅量子点/表面  $\text{SiO}_2$  附近存在的局在能级关联的发光与复合的可能性很高。但是, 由于硅量子点的尺寸分布还不能控制在很窄的范围内, 因此量子点的尺寸与其发光谱的定量相关关系还不能准确给出。对于硅量子点的发光机制的深入理解还需要对尺寸分布更均匀的样品进行诸特性的深入分析研究。对于真正的发光起源以及其机制的准确理解, 还要依靠探针扫描电镜的局部分光技术的确立以及对单个硅量子点发光特性的高精度定量分析。

## 参 考 文 献

- 1 Canham L T. *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, *Appl Phys Lett*, 1990; **57**: 1 046
- 2 Lehmann V, Gole U. *Porous silicon formation: A quantum wire effect*. *Appl Phys Lett*, 1991; **58**: 856
- 3 Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. *Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles*, *Appl Phys Lett*, 1990; **56**: 2 379
- 4 Kanemitsu Y, Ogawa T, Shiraishi K, et al. *Visible photoluminescence from oxidized Si nanometer-sized spheres: Exciton confinement on aspherical shell*. *Phys Rev B*, 1994; **48**: 4 883
- 5 Yamada Y, Orii T, Umezu I, et al. *Optical Properties of Silicon Nanocrystallites Prepared by Excimer Laser Ablation in Inter Gas*. *Jpn J Appl Phys*, 1996; **35**: 1 361
- 6 Nakajima A, Sugita Y, Kawamura K, et al. *Si quantum Dot Formation with Low-Pressure Chemical Vapor Deposition*. *Jpn J Appl Phys*, 1996; **35**: L189
- 7 Nakagawa K, Fukuda M, Miyazaki S, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1997; **452**: 234
- 8 Shiba K, Nakagawa K, Ikeda M, et al. *Optical Absorption and Photoluminescence of Self-Assembled Silicon Quantum Dots*. *Jpn J Appl Phys*, 1997; **36**: L1 279
- 9 Irani R R, Callis C F. *Particle Size Measurement: Interpretation and Application* (Wiley, New York), 1976: 135
- 10 Jackson W B, Amer N H, Boccara A C, et al. *Photothermal deflection spectroscopy and detection*. *Appl Opt*, 1981; **20**: 1 333
- 11 Hirao M, Uda T. *Electronic structure and optical properties of hydrogenated silicon clusters*. *Surf Sci*, 1994; **306**: 87
- 12 Ren S Y, Dow J D. *Hydrogenated Si cluster: Band formation with increasing size*. *Phys Rev B*, 1992; **45**: 6 492
- 13 Takagahara T, Takeda K. *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials*. *Phys Rev B*, 1992; **46**: 15 578



高文秀(Gao Wenxiu) 男, 1957年2月11日生。1990年初由教委派遣留学日本, 1994年12月被日本国立广岛大学授予理学博士学位, 1996年5月在日本国立广岛大学低温研究中心完成博士后工作出站。现在厦门大学物理系任副教授, 从事低温半导体材料以及广义介观物理的研究。