

硅纳米结构中硅空位缺陷引发的双峰蓝光发射*

胡冬生 吴兴龙[†] 熊诗杰 黄高山 张正义

(南京大学固体微结构物理国家重点实验室 南京大学物理系 南京 210093)

摘要 报道了在硅纳米结构中 417nm 和 436nm 双峰结构的蓝光发射的实验和理论研究结果. 制备了四种包含和没有包含 β -SiC 纳米晶粒的硅纳米结构, 观察到了 417nm 和 436nm 的双峰蓝光发射. 光致发光谱的分析和微结构的观察揭示了蓝光发射与硅纳米结构中过剩硅缺陷中心的存在有关. 计算了由过剩硅原子形成的含有硅空位缺陷的纳米晶粒的电子能级, 发现计算所得的态密度的特征与观察到的双峰发射吻合. 这项工作提出了在许多硅纳米结构中存在 417nm 和 436nm 蓝光发射的一种可能的机制.

关键词 硅纳米结构, 光致发光, 空位缺陷

Blue emission from Si vacancy defects in Si nanostructures

HU Dong-Sheng WU Xing-Long[†] XIONG Shi-Jie HUANG Gao-Shan ZHANG Zheng-Yi

(National Laboratory of Solid State Microstructures and Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract We report recent experimental and theoretical results on the blue emission from Si nanostructures. Four groups of Si nanostructures with and without β -SiC nanocrystals were fabricated to clarify the origin of a blue emission with a double-peak structure at 417 and 436 nm. Spectral analyses and microstructural observations show that this blue emission is related to the existence of excess Si atoms in the Si nanostructures. The energy levels of electrons in Si nanocrystals with vacancy defects formed from excess Si atoms are calculated and the characteristics of the density of states coincide with the observed double-peak emission. The present work provides a possible mechanism of the blue emission at 417 and 436 nm in various Si nanostructures.

Key words Si nanostructures, photoluminescence, vacancy defects

1990 年,英国科学家 Canham 发现用简单的电化学腐蚀制成的多孔硅(一种纳米硅结构)具有强的室温的可见光发射^[1],这个工作被认为打开了硅基光电子集成的大门.但是深入的研究发现多孔硅有一些缺点,譬如,它的结构和发光特性不稳定,制备多孔硅的电化学腐蚀方法与硅平面工艺不相兼容,特别是不能获得蓝光发射,这些缺点制约了它的应用.然而,伴随着对多孔硅研究的不断深入,许多研究者意识到,克服多孔硅的缺点,探索稳定强壮的硅基纳米发光材料是实现硅基光电子集成的关键.在这一形势下,一些研究者把目光投向了探索稳定的硅基纳米蓝光发射材料,特别是硅基硅纳米结构的蓝光发射材料上,并取得了丰富的实验结果^[2-12].可是,由于微观结构的复杂性以及理论研

究的缺乏使得硅纳米结构中蓝光发射的起因成为了一个难点,其发光机制存在较多的争议.譬如,在许多硅纳米结构中,如阳极氧化的微晶硅薄膜^[13], Si^+ 注入的二氧化硅薄膜^[14],强氧化的多孔硅^[15], $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 镶嵌的多孔硅等^[16],经常可以看到关于 417 nm 和 436 nm 的光致发光的报道^[13-16],不同的研究组对这个双峰结构的起源有不同的解释.为了改善将来器件性能和材料的质量,就有必要从实验和理论上澄清这两个蓝光发射的起源,辨别许多争议性的问题,为探索一些复杂系统里蓝光

* 国家自然科学基金(批准号:10225416)和中国博士后科学基金资助项目

2003-12-15 收到初稿 2004-02-02 修回

[†] 通讯联系人. E-mail: hxlwu@nju.edu.cn

发射的本质提供有价值的参考. 这项工作正是瞄准了这一前沿. 我们首先用四种完全不同的方法: 激光剥离、 C_{60} 前驱物分解、电化学蚀刻和离子注入, 制备了四类硅纳米结构, 发现它们有共同的发光特性, 即在 417nm 和 436 nm 有双峰结构的蓝光发射. 通过研究, 我们确定了这一发光峰是由硅纳米晶粒引起的, 但并不遵从量子限制效应. 经过大量的实验分析, 我们认为这个蓝光发射起源于过剩硅原子形成的纳米硅晶粒中的硅空位缺陷, 相应的理论计算进一步证实了该双峰结构和特定浓度的硅空位缺陷密切相联.

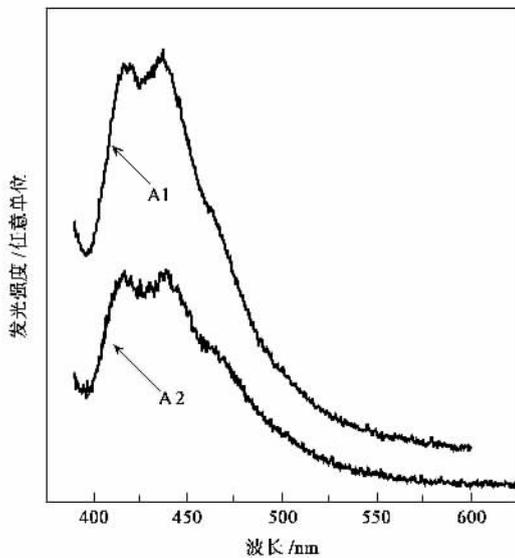


图1 样品 A1 和 A2 的光致发光谱
(激发光为氙灯 370 nm 线, 使用 Hitachi850 型荧光分光光度计测量)

实验中的 A 组样品是用激光剥离多晶碳化硅靶制得(使用 KrF 准分子脉冲激光, 波长为 248nm, 脉冲宽度为 30 ns, 频率为 5 Hz, 激光能量的平均密度为 $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$). 制备时样品放置在恒温 650°C 的高温样品台上. 两个样品 A1 和 A2 的衬底分别是电阻率为 $5\text{—}10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型 100 和 111 定向硅单晶片, 沉积腔的真空度在 10^{-3} Pa 以下. 沉积的薄膜的厚度约为 300nm. 图 1 展示了样品 A1 和 A2 的光致发光谱, 可以看到有强的 417nm 和 436 nm 双峰结构的蓝光发射. 这两个峰的能量间隔大约为 0.13 eV. 在这两个样品中, 蓝光峰的位置相同, 但强度不同. 我们发现这两个样品的傅里叶变换红外谱很相似, 都有一个 790cm^{-1} 对应于 $\beta\text{-SiC}$ TO 声子吸收峰的振动带^[17], 高分辨透射电子显微镜研究进一步发现, 这两个样品都包含有 $\beta\text{-SiC}$ 和

硅纳米晶粒, 硅纳米晶粒的尺寸约为 2.6nm, 样品 A1 的 $\beta\text{-SiC}$ 纳米晶粒比样品 A2 中的大, 这说明光致蓝光发射不能用量子限制效应造成的 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒带间跃迁来解释.

B 组样品由 C_{60} 偶联的多孔硅在氮气氛围中不同温度下退火处理得到的. C_{60} 偶联方面的实验工作在我们研究组早期的文献中已有报道^[18]. 这两个多孔硅样品在退火前的光致发光峰位分别在 590nm 和 650nm 的位置. 但是把它们放在氮气中 1100°C 退火处理 60 min 后, 所测得的光致发光谱变成类似于 A 组样品的光致发光谱(见图 1), 在 417nm 和 436 nm 处出现双峰结构的蓝光发射. 我们先前的工作已经证实了在 B 组样品中存在硅和 $\beta\text{-SiC}$ 纳米晶粒^[19], 对 $\beta\text{-SiC}$ 纳米晶粒生长机制的研究表明 $\beta\text{-SiC}$ 纳米晶粒是从衬底和 C_{60} 团簇的界面开始成核, 并随硅原子逐渐扩散进入已形成的碳化硅周围同碳原子结合而生长. 因此可以推论, 一些硅纳米晶粒是由 $\beta\text{-SiC}$ 晶粒周围的过剩硅原子结晶而形成的.

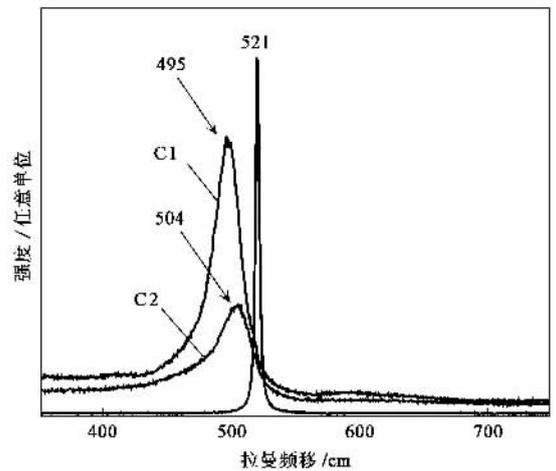


图2 样品 C1 和 C2 的拉曼光谱
(使用 T64000 三级拉曼系统测量得到, 图中也画出了单晶硅 521cm^{-1} 拉曼峰以便对照)

C 组样品是将电阻率为 $0.002\text{—}0.005 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型 111 定向硅晶片在 $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:2$ 的溶液中经电化学腐蚀后得到的. 电化学腐蚀的电流为 70mA, 时间为 5 min. 所得多孔硅层的厚度大约为 $30 \mu\text{m}$. 其中, 样品 C1 在电化学腐蚀过程中, 用钨灯照射以获得尺寸更小的硅纳米晶粒, 而样品 C2 在无光照条件下电化学腐蚀 5min 后, 再在氮气中 1050°C 退火 20 min 而形成. 同样我们发现这两个样品有类似于图 1 的光致蓝光发射谱, 并且样品 C2

的发光强度比样品 C1 的强. 为了证明光致蓝光发射并非由量子限制的硅纳米晶粒的带间复合引起的, 我们观察了 C1 和 C2 样品表面的原子力显微镜图像, 发现样品 C1 中的硅晶粒比样品 C2 中的硅晶粒小. 图 2 是样品 C1 和 C2 的拉曼谱, 拉曼峰分别位于 495 cm^{-1} 和 504 cm^{-1} . 这表明它们的平均晶粒尺寸分别约为 1.8 nm 和 2.6 nm ^[9]. 所以, 光致发光峰的位置并不依赖于晶粒的尺寸. 我们进一步发现, 样品在空气中放置三个月后, 光致发光峰的位置和发光强度都基本不变, 也表明该发光峰不可能来自于硅纳米晶粒的量子限制效应^[20-21]. 在多孔硅的研究中, Kanemitsu 等人曾提出过三区域模型^[22], 认为从晶粒核区激发的载流子在近表面区复合而产生发光现象, 这个模型成功地解释了红光发射的起源^[23-24]. 但是, 我们的实验结果表明, 大晶粒尺寸的样品具有比小晶粒尺寸的样品更大的发光强度, 按照 Kanemitsu 的观点, 我们可以推断得到的光致蓝光发射不是起源于与硅氧相关的表面态.

D 组样品是由电阻率为 $5\Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型 111 定向的硅单晶片在常温下进行 Si^+ 注入得到, 注入能量为 140 keV . 样品 D1 的初始注入计量为 $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$. 样品 D2 的初始注入计量为 $2 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$, D2 再在氮气中 800°C 快速热退火处理, 时间为 40 s . 我们也发现这两个样品有 417 nm 和 436 nm 的光致发光峰, 并且样品 D2 的发光峰强度远大于样品 D1. 由于样品 D2 的晶粒尺寸比样品 D1 的晶粒尺寸大^[25], 所以同样不能用表面态模型来解释这个蓝光发射. 进一步的傅里叶变换红外谱的测量发现, 样品 D1 和 D2 在 1025 cm^{-1} 处只有很微弱的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 振动峰, 这说明 D 组样品是硅过剩的.

在前面所述的各种具有光致蓝光发射的硅纳米结构中, 有一个显著的共同特征是样品中均存在可形成硅纳米晶粒的过剩硅原子. 从所得到的透射电子显微镜图像可知, 硅晶粒的平均尺寸约为 2.6 nm , 普遍的硅纳米晶粒尺寸是在 1 nm 到 4 nm 之间, 但是却具有相似的光致发光谱, 因此, 我们认为硅相关的缺陷中心是导致这两个双峰蓝光发射的原因.

为了从理论上寻求证据, 我们计算了有无规硅空位缺陷的硅纳米晶粒的电子态密度, 发现具有一定浓度的硅空位缺陷才能导致所观察的双峰光致蓝光发射. 硅纳米晶粒的晶体结构通常并不完整, 所以我们假设过剩的硅原子结晶成金刚石晶格结构的硅纳米球, 球内包含许多无规的硅空位缺陷. 对于

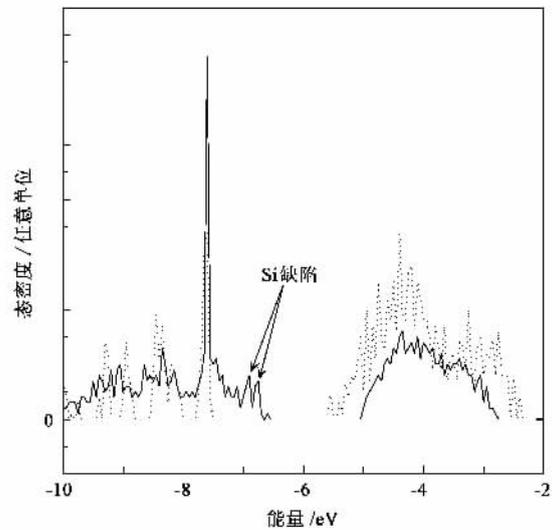


图3 采用原子轨道线性组合方法(LCAO)进行计算所得的半径为 1.3 nm 的硅纳米晶粒的态密度(紧束缚参量按照文献^[27]选取, 实线对应于空位缺陷浓度 $p = 0.3$ 的硅晶粒, 虚线对应于没有空位缺陷的硅晶粒)

这样的结构, 我们可用原子轨道线性组合方法(LCAO)计算其能级. 计算中用了从经验中总结出来的紧束缚参量^[27], 并仅考虑硅原子的 $2s$ 和 $2p$ 轨道及最近邻的跳跃积分. 对于一个含有 N 个原子的硅纳米晶粒, 采用以上方法可以建立一个 $4N \times 4N$ 的哈密顿矩阵. 把哈密顿矩阵直接对角化就可以得到 $4N$ 个能量本征值. 使用分段能量统计方法可以得到电子的态密度. 在图 4 中我们画出了半径为 1.3 nm 、空位缺陷浓度为 $p = 0.3$ 的硅纳米球的态密度. 从中可以看出, 在纳米晶粒中引入空位缺陷后, 许多缺陷能级出现在完整硅晶粒的能隙中, 尤其是在靠近价带的边缘出现的两个小峰, 图中已用箭头标出, 它们的能量间隔大约为 0.15 eV . 与空位相邻的硅原子的局域态密度计算发现, 这两个小峰与导带最高峰的能量差分别是 3 eV 和 2.85 eV , 正好对应于测量到的 417 nm 和 436 nm 的发光峰. 这两个小峰位置并不随缺陷的随机分布、硅纳米晶粒的尺寸和缺陷浓度的变化而变化. 对于没有空位缺陷的纳米晶粒, 在能隙中就没有这样的能级存在(图 4 中的点线), 所以我们可以得出这样的结论: 因硅纳米晶粒中存在过剩的硅原子, 它们结晶成含有一定浓度的无规空位缺陷的纳米晶粒, 其中的空位缺陷将使某些缺陷能级出现在完整晶粒的能隙中, 这些缺陷能级的存在正是这类蓝光发射的根源. 为进一步证实以上结论, 我们计算了沿 x 轴方

向的光学矩阵元平均值的平方,发现导致蓝光发射的态密度双峰只在空位缺陷浓度(p)足够多时($p = 0.3$)才能观察到,空位浓度较小时($p = 0.1$ 和 $p = 0.2$)双峰结构并不出现,空位浓度很大时($p = 0.4$ 和 $p = 0.5$)这些峰虽然出现但是会发生分裂。

结论:为了澄清在许多硅纳米结构中经常看到的416nm和437nm双峰光致蓝光发射峰的起源问题,我们通过制备四组包含和没有包含 β -SiC纳米晶粒的硅纳米结构和随后大量的谱学分析和微结构的观察,揭示了该双峰蓝光发射与样品制备过程中形成的过剩硅原子的存在有关。对过剩硅原子结晶形成的纳米晶粒电子态的理论计算进一步说明,只有纳米晶粒中的随机硅空位浓度达到某特定数值时才能观察到这两个蓝光发射。实验和理论的一致性使我们相信,本文提出的双峰结构蓝光发射机制是确切的^[28],这为对大量硅纳米结构中观察到的这两个蓝光发射峰起源的解释提供了重要的实验和理论的依据。

参 考 文 献

- [1] Canham L T. Appl. Phys. Lett. ,1990 ,57 :1046
 [2] Hou X Y et al. Appl. Phys. Lett. ,1993 ,62 :1097 ;Wang X et al. Appl. Phys. Lett. ,1993 ,63 :2363
 [3] Tsybeskov L , Vandyshev Ju M , Fauchet V P. Phys. Rev. B , 1994 ,49 :7821
 [4] Tamura H , Ruckschloss M , Wirschem T , Veprek S. Appl. Phys. Lett. ,1994 ,65 :1537
 [5] Kontkiewicz A J et al. Appl. Phys. Lett. ,1994 ,65 :1436
 [6] Matsumoto T , Takahashi J , Tamaki T , Futagi T , Kenemitsu Y. Appl. Phys. Lett. ,1994 ,64 :226
 [7] Mutti P et al. Appl. Phys. Lett. ,1995 ,66 :851
 [8] Zhang Q , Bayliss S C , Hutt D A. Appl. Phys. Lett. ,1995 ,66 :1997
 [9] Wu X L , Yan F , Bao X M , Li N S , Liao L S. Appl. Phys. Lett. ,1996 ,68 :2091
 [10] Wolkin M V , Jorne J , Fauchet P M , Allan G , Delerue C. Phys. Rev. Lett. ,1999 ,82 :197
 [11] See a review report , Cullis A G , Canham L T , Calcott P D J. J. Appl. Phys. ,1997 ,82 :909
 [12] Gole J L , Dudel F P , Grantier D. Phys. Rev. B ,1997 ,56 :2137
 [13] Zhao X , Schoenfeld O , Aoyagi Y , Sugano T. Appl. Phys. Lett. ,1994 ,65 :1290 ;Zhao X , Schoenfeld O , Kusano J , Aoyagi Y , Sugano T. Jpn. J. Appl. Phys. ,1994 ,33 :L649
 [14] Skorupa W et al. Appl. Phys. Lett. ,1996 ,68 :2410 ;Skorupa W et al. Nucl. Instru. Meth. B ,1996 ,120 :106
 [15] Filippov et al. J. Appl. Spectr. ,2000 ,67 :852
 [16] Chen Q W et al. Appl. Phys. Lett. ,2003 ,82 :1018
 [17] Liao L S , Bao X M , Yang Z , Min N B. Appl. Phys. Lett. , 1995 ,66 :2382
 [18] Wu X L et al. Phys. Rev. B ,2000 ,62 :R7759
 [19] Wu X L et al. Appl. Phys. Lett. ,2000 ,77 :1292
 [20] Vial J C et al. Phys. Rev. B ,1992 ,45 :14171
 [21] Fishman G , Mihalcescu I , Romestain R. Phys. Rev. B , 1993 ,48 :1464
 [22] Kanemitsu Y , Uto H , Masumoto Y. Phys. Rev. B ,1993 ,48 :2827
 [23] Kanemitsu Y , Ogawa T , Shirashi K , Takeda K. Phys. Rev. B ,1993 ,48 :4883 ;Kanemitsu Y. Phys. Rev. B ,1993 ,48 :12357
 [24] Wu X L et al. Phys. Rev. B ,1998 ,57 :9945
 [25] Wu X L et al. J. Appl. Phys. ,1997 ,82 :2704
 [26] Tsunetomo K et al. Jpn. J. Appl. Phys. ,1990 ,29 :2481
 [27] Vogl P , Hjalmarson H P , Dow D J. J. Phys. Chem. Solids , 1983 ,44 :365
 [28] Wu X L et al. Phys. Rev. Lett. ,2003 ,91 :157402

· 物理新闻和动态 ·

新的 μ 子 g 因子测量置疑标准模型

2004年1月8日在美国能源部的布鲁克海文国家实验室(BNL)宣布了一项新的实验结果,在由美国、俄罗斯、日本、荷兰与德国的科学家组成的小组开展的这项实验中测量了带负电的 μ 子的 g 因子。论文已投递到Phys. Rev. Lett. .

早在2001年,研究人员对带正电的 μ 子进行了测量,发现实验值与标准模型的理论预言不一致,这种不一致后来因研究者发现理论中的错误而减小了些。最近对带负电的 μ 子的测量,其精度与以前对带正电的 μ 子的测量相当。把对正、负 μ 子的测量数据结合起来分析,研究者发现实验与标准模型理论之间的差别大到两倍的标准偏差。

探询实验与理论上差别的起因是寻找超出标准模型的

新的物理的最好方法。首要的新的物理原因是超对称性。这种理论预言所有标准模型中的粒子都有对应的“超对称”粒子(superpartners)。或许 μ 子的磁矩受到这种尚未发现的“超对称”粒子的影响,而标准模型没有包括这种粒子。也许需要开展进一步的工作来检验和改进对 μ 子磁矩的理论计算。

不幸的是,由于项目的经费已用完,目前在BNL无法进行新的实验。但是该实验的发言人Boston大学的Lee Roberts说,这项实验结果将激励他的小组写新的建议书来进行实验检验,而将来在欧洲大型强子对撞机上的实验,将寻找超对称粒子。

(树华 编译自 Laboratory News number :04 - 02 , BNL)