

文章编号:1007-2780(2022)06-0703-06

纳秒脉冲激光制备硅量子点发光的退火效应

陈翠芬¹, 张铁民¹, 王梓霖¹, 高连丛¹, 苏 畅¹, 王 可¹,
王安琛², 黄忠梅², 黄伟其^{1,2*}, 彭鸿雁^{1*}

(1. 海南师范大学 物理与电子工程学院, 海南 海口 571158;

2. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 为了获取高量子效率的硅基光源, 利用纳秒脉冲激光在单晶硅片上制备微米级的圆孔形腔阵列, 对该样品在高温退火处理后出现的性能进行研究。腔内形成的量子点在波长 710 nm 附近有很强的光致发光峰。将样品放在 1 000 °C 下进行高温退火处理, 通过控制退火时间, 对比研究退火前后的激发光功率变化的光致发光光谱, 可以观察到自发辐射和受激辐射的变化趋势。同时, 在退火 20 min 的腔中不同位置测量到光致发光的强度不同, 发现腔体边缘的光致发光最强, 这可能与腔体边缘上分布了大量的量子点发光有关。最后, 采用标准的 LED 定标方法测量了腔内的最大光致发光外量子效率(PL-EQE)。检测结果显示退火后腔体内的外量子效率可达 9.29%。

关 键 词: 硅量子点; 光致发光; 高温退火; 外量子效率

中图分类号: O482.31; O469 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2022-0078

Annealing effect on photoluminescence in silicon quantum dots prepared by nanosecond pulsed laser

CHEN Cui-fen¹, ZHANG Tie-min¹, WANG Zi-lin¹, GAO Lian-cong¹, SU Chang¹, WANG Ke¹,
WANG An-chen², HUANG Zhong-mei², HUANG Wei-qi^{1,2*}, PENG Hong-yan^{1*}

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University,
Haikou 571158, China;

2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In order to obtain a silicon-based light source with high quantum efficiency, a micron-sized round hole cavity array was fabricated on monocrystalline silicon wafer in air by using nanosecond pulsed laser. The properties of the sample after annealing at high temperature were investigated. Firstly, the quantum dots formed in the cavity had a stronger emission near 710 nm in photoluminescence (PL) measurement. Then, annealing at 1 000 °C, the PL spectra before and after annealing were compared by controlling the annealing time. The variation trends of spontaneous and stimulated emission were observed. Annealing for 20 min, the PL intensity was various at different positions in the cavity, and it is found that

收稿日期: 2022-03-09; **修订日期:** 2022-03-19.

基金项目: 国家自然科学基金(No. 11847084); 海南省高等学校教育教学改革研究重点项目(No. Hn jg2020ZD-17)

Supported by National Natural Science Foundation of China(No. 11847084); Project of Education and Teaching Reform in Hainan Province(No. Hn jg2020ZD-17)

*通信联系人, E-mail: wqhuang@hainnu.edu.cn; mdjphy@163.com

the PL emission at the cavity edge is the strongest, which may be related to a large number of quantum dots distributed on the edge of the cavity. Finally, adopting standard LED calibration, the maximum PL external quantum efficiency (PL-EQE) in the cavity was measured. Experimental results indicate that the external quantum efficiency in the cavity after annealing can reach 9.29%.

Key words: silicon quantum dots; photoluminescence; high temperature annealing; external quantum efficiency

1 引言

硅资源在自然界分布广泛、价格低廉、性质稳定、无毒,是目前人类使用最为广泛的材料之一。利用硅材料制备高质量的硅基发光器件成为光电集成技术的关键,获得高量子效率的硅基光源对计算机、通讯、显示乃至整个信息技术领域来说均具有重要意义^[1]。

由于硅材料是半导体材料,其间接带隙结构限制了其发光效率,不易作为高效发光的材料,因此开发一种有效的硅基发光器件也成为了瓶颈问题。1990年,Canham^[2]在室温下制备多孔硅的实验中,证明了其在可见光波段有光致发光现象,之后研究人员相继提出各种模型来解释纳米硅的光致发光现象^[3-8]。因此,获取高量子效率的硅基光源就成为人们的下一步研究重点。

2006年,加州理工学院的Walters等人制备的氧化硅薄膜在750 nm处得到59%的内量子效率(PL-IQE),并且研究了量子效率随纳米晶体尺寸改变的变化趋势^[9]。同年,美国的Negro等人通过等离子体增强化学气相沉积和热退火制备的氮化硅薄膜获得了7%的外量子效率(PL-EQE)。由于氧化物的基体不容易注入电子,因此他们的结果为制造高效的硅基光学器件提供了替代途径^[10]。2014年,南京大学张鹏展等人报道了通过等离子体增强的化学气相沉积方法制备非晶氮氧化硅薄膜,获得了60%的内量子效率(PL-IQE),远高于在硅纳米晶体中嵌入薄膜的内量子效率^[11]。2015年,复旦大学陆明小组将二氧化硅溶胶嵌入硅纳米晶体中,获得了蓝色到红色波段的光致发光,且得到的光增益系数高达 102 cm^{-1} ,这是在单一硅纳米晶体薄膜中发现的白光发射^[12]。2018年,浙江大学杨德仁小组利用苯丙基和辛基胶体硅量子点分别制备了LED,发现前者更易氧化且缺陷少,光功率密度

更大,而从后者中获得了高达6.2%的外量子效率(PL-EQE)。苯丙基和辛基是保持胶体量子点在室温下长期稳定性的配体^[13]。2021年,印度的Guleria等人利用电子束促成了TritonX-100的胶束介质中有机硅纳米颗粒的形成,获得的量子效率(PL-QE)从9%增至55%^[14]。

目前,多数研究者通过硅基镀膜和胶体钝化量子点来获得硅纳米晶体,这些方法往往需要比较高的实验条件,如昂贵的仪器设备、高真空环境、较长的合成时间等。他们对外量子效率的研究主要集中在经过镀膜达到晶化的硅基纳米材料上,而对于未镀膜的硅基纳米材料的外量子效率的研究还比较少。

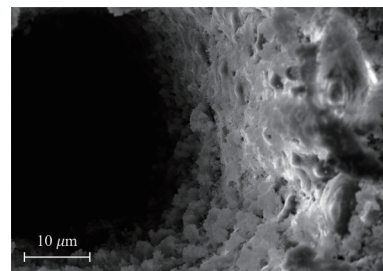
本文在常温条件下,采用纳秒脉冲激光在单晶硅上制备了微米级圆形腔体,研究了高温退火处理对硅量子点在时间和空间上的影响,总结出了退火时间效应和空间上腔内至腔外的光致发光情况。退火时间效应,即通过控制样品在 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温退火炉中的时间,进一步用拉曼光谱仪测试圆形腔体样品在不同时间下的PL谱得到的规律,并研究了激发光功率和不同退火时间对硅量子点的发光效率的影响。其中,通过标准LED的定标换算,在710 nm波长附近获得光致发光外量子效率(PL-EQE)高达9.29%,这个数值在目前报道的未镀膜的硅基发光材料中是较高的。

2 实验

我们按照均一稳定性和峰值功率高的技术路线,搭建了以声光调Q为基本原理的纳秒脉冲激光系统,系统由3部分组成:谐振腔、光路的传输与控制、监控系统。谐振腔包括输出镜、全反镜(均为平面镜,构成平凹腔)、声光Q盒、工作物质为YAG的LD模块(平均功率50 W);光路的

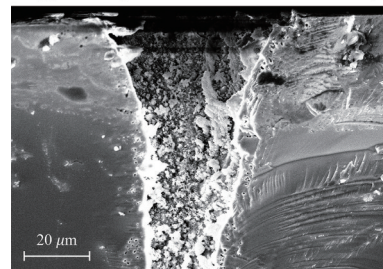
传输与控制包括倍频晶体、扩束镜;监控系统包括光电探测器、泰克示波器(TDS 3052C)、功率计(美国相干公司)。其中,我们自己设计了小孔光阑,根据输出激光光斑大小可任意更换不同直径,进行小孔选模。该系统的基频光是肉眼不可见的波长1 064 nm,在光路的传输系统上加入倍频晶体,将输出光倍频为波长为532 nm的绿光,可以更加准确地观察模式,选择我们需要的基横模。设计了一个XYZ三维手动精密微型调滑台,以此作为样品台。Z轴滑台的工作面是垂直方向,该调滑台可以在X、Y、Z三个方向精密直线运动,使用千分尺旋钮以0.01 mm为单位进行调整,移动范围是13 mm。

本文使用的样品是单面抛光的p型(100)取向的单晶硅,制备前对单晶硅进行简单清洗并烘干。然后用波长1 064 nm、脉宽58.4 ns、重复频率1 kHz,纳秒脉冲激光作为刻蚀源,在大气环境下,将输出功率0.55 W、单脉冲能量0.55 mJ、峰值功率密度 $9.2 \times 10^7 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、光斑直径57 μm 的激光聚焦在样品上,辐照4 s时间形成腔体结构。随后将样品置于1 000 $^{\circ}\text{C}$ 退火炉中连续退火10, 20, 30 min,对样品进行晶化,控制好退火时间可形成一定分布尺寸的硅量子点。从退火炉中取出样品后冷却至室温,用英国RENISHAW公司的RAMAN光谱仪测量样品的光致发光(PL)谱,激发光的波长为532 nm。通过扫描电子显微镜(SEM)获得腔体样品的微纳结构分布,图1(a)是腔体样品退火10 min后侧壁结构的SEM形貌图,



(a) 腔体侧壁结构的SEM图像

(a) SEM image of the sidewall structure in the cavity



(b) 腔体剖面结构的SEM图像

(b) SEM image of the cross-section structure of the cavity

图1 用纳秒脉冲激光制备的腔体样品退火10 min后的SEM图像

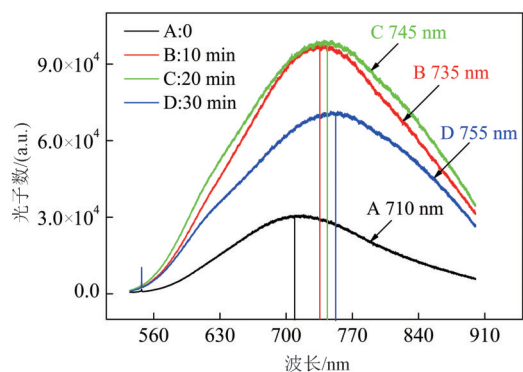
Fig. 1 SEM images of the cavity after annealing for 10 min

图1(b)是腔体样品剖面结构的SEM形貌图。在SEM图像中可以清晰地看到腔体侧壁有大量絮状物,其中可以嵌入大量的硅量子点。

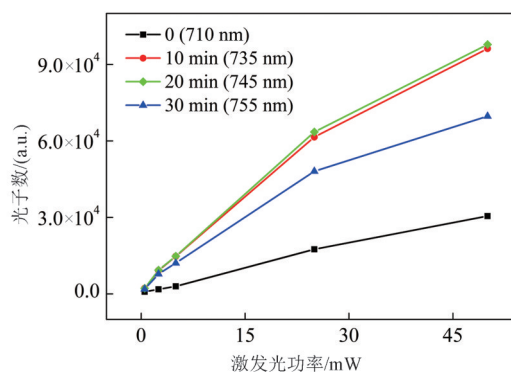
3 实验结果与讨论

3.1 退火时间效应

圆形腔体样品在不同退火时间下的PL谱如图2(a)所示,退火温度为1 000 $^{\circ}\text{C}$,退火氛围为大气。从图2(a)可以看出,PL谱是宽谱,一方面,



(a) 室温下腔体样品的PL发光谱随退火时间的变化
(a) PL spectra of the samples with different annealing time measured at room temperature



(b) 不同退火时间的腔体样品在各种激发功率下PL谱强度变化的曲线
(b) Variation curves of PL intensity of cavity samples with different annealing time under various excitation powers

图2 腔体样品的退火时间效应

Fig. 2 Annealing time effect of cavity sample

退火时间由 0~30 min 的过程中, PL 谱的峰值波长向长波段移动, 即 PL 谱发生红移现象, 这对应于随着退火时间的增加引起晶化作用加大, 量子点的尺寸分布向较大的方向移动, 从而引起发光峰红移^[15]。另一方面, 退火时间在 10 min 和 20 min 附近时, 硅量子点的尺寸分布在 3 nm 大小的较多, 其对应的在 700~755 nm 附近的 PL 谱峰值呈上升趋势。进一步增加退火时间到 30 min, 随着硅量子点的分布向较大尺寸移动, 硅量子点分布在 3 nm 大小的数量会减少, 故 PL 谱在 700~755 nm 附近的峰值明显下降, 如图 2(a) 中的谱线变化所示。

图 2(b) 是腔体样品在各种激发光功率下的 PL 谱强度变化曲线, 结合图 2(a) 可以看出 PL 谱强度的线性增强发生在峰值中心^[16]。将未退火

和退火后的样品进行比较, 从图中折线的斜率可得出, 随着激发光功率的增加, 未退火样品的功率曲线变化缓慢, 退火后样品的发光随激发光的增强较为明显^[17]。

3.2 空间位置发光情况分析

图 3(a) 是微米级圆形腔体样品的扫描电镜形貌图, 从发光腔体中心到腔体边缘选取 11 个点 ($R_0 \sim R_{10}$) 测其 PL 谱, 图 3(b) 是图 3(a) 中对应点的 PL 谱, 图 3(c) 是腔体发光在空间上的分布规律, 纵坐标的荧光强度是 PL 谱的峰值。可以明显看出, 从腔体中心 (R_0) 到腔体边缘 (R_{10}), PL 谱峰值强度不断变化, 由此可见, 腔体中心和腔体外基本不发光, 说明这两个区域几乎没有硅量子点存在, 而腔体边缘的 PL 谱峰值强度很高, 这对应于该区域因退火晶化过程嵌入了大量的量子点^[18]。

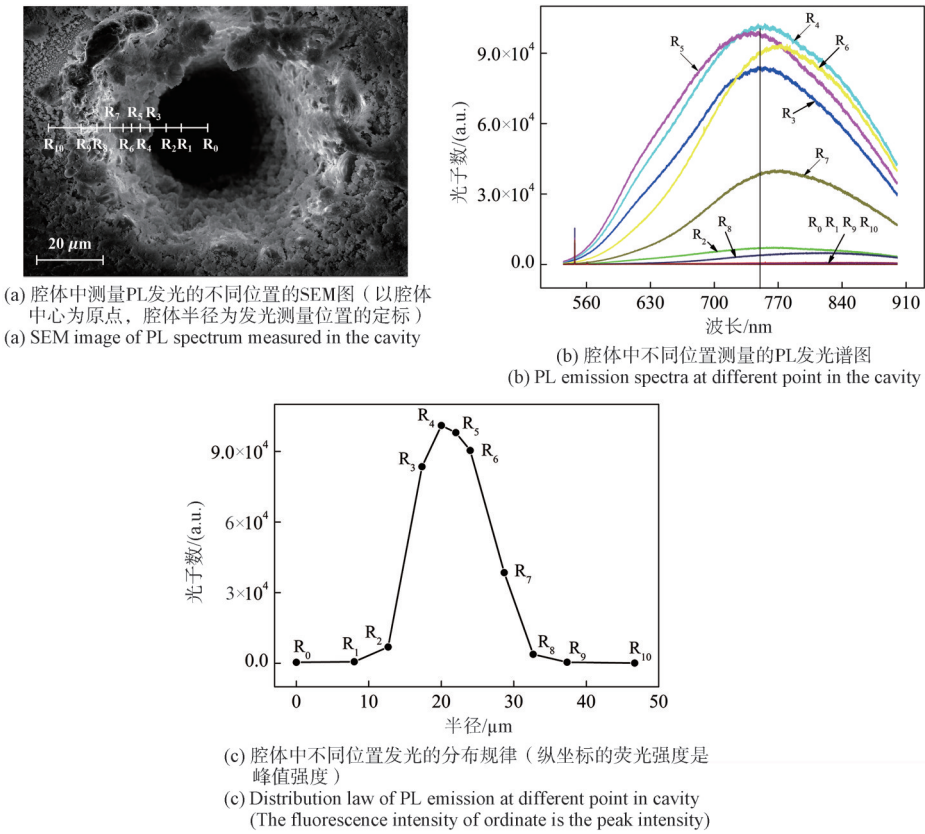


图 3 室温下样品退火 20 min 后腔体中不同位置发光的变化

Fig. 3 Spatial effect of PL emission measured after annealing for 20 min at room temperature

3.3 外量子效率测试分析

采用 LED 定标方法测试样品腔内发光的外量子效率。使 LED 在额定功率下正常发光, 其发光功率为 P_1 , 测量其对应的光致荧光发光谱的

积分面积 S_1 。然后, 对比样品腔内发光的光致荧光发光谱的积分面积 S_2 。通过公式 $P_2 = \frac{P_1 S_2}{S_1}$ 得到样品腔内发光的功率。然后测出输入的激发

光的功率为 P , 最终可得样品腔内发光的外量子效率 η 为 $\eta = \frac{P_2}{P} \times 100\%$ 。这种外量子效率的显著提高主要来源于硅量子点的发光。

图4是不同激发功率下的光致发光外量子效率的分析图。我们利用标准的LED定标测量腔体内的外量子效率。未退火情况下,随着激发光功率变化,腔体中量子点的PL-EQE变化不大,约为1.42%;退火后,PL-EQE明显比未退火时高,同时,当激发光功率为2.5 mW时,PL-EQE

均达到最高,其中退火时间20 min时,PL-EQE达到了9.29%。由此可见,选择适当的晶化方式和条件,有利于提高硅基发光器件的光致发光量子效率^[19]。

在制备的微米级圆形腔体阵列中,我们对多个腔体样品做了退火处理及其退火时间效应分析、空间位置发光情况分析以及外量子效率的测试分析,实验现象均得以验证。

4 结 论

本文利用纳秒脉冲激光在单晶硅表面制备低维量子结构,腔体的侧壁产生网状结构,在激光照射4 s时,有很好的光致发光强度。经过1 000 °C高温退火处理后,功率曲线发生明显变化,具有从自发辐射到受激发光的趋势。测试了样品退火后在时间和空间上的光致发光谱,退火时间为20 min时的发光最强。在空间分布上,发现腔体侧壁的发光最强。样品在退火后的外量子效率可以达到9.29%。测量了不同激发光功率下和退火处理时间下的发光效率的变化趋势。这些工作对于后续研发硅基上的发光材料和器件有重要的参考价值。

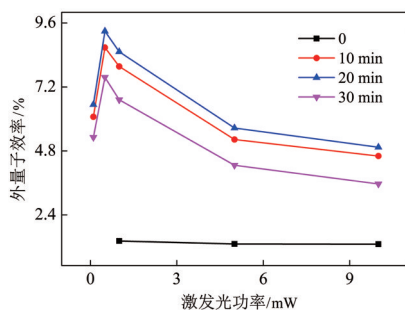


图4 不同退火时间的腔体样品在不同激发功率下的光致发光外量子效率的对比

Fig.4 Comparison for PL external quantum efficiency among various cavity samples with different annealing time under different excitation power

参 考 文 献:

- [1] 夏建白. 硅发光研究[J]. 半导体学报, 1998, 19(5): 2-7.
XIA J B. Silicon luminescence research [J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, 19(5): 2-7. (in Chinese)
- [2] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 57(10): 1046-1048.
- [3] 秦国刚. 纳米硅/氧化硅体系光致发光机制[J]. 红外与毫米波学报, 2005, 24(3): 165-173.
QIN G G. Mechanisms for photoluminescence from nanoscale silicon/silicon oxide systems [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2005, 24(3): 165-173. (in Chinese)
- [4] PETROVA-KOCH V, MUSCHIK T, KUX A, *et al.* Rapid-thermal-oxidized porous Si—the superior photoluminescent Si [J]. *Applied Physics Letters*, 1992, 61(8): 943-945.
- [5] 金峰, 王海旭, 黄伟其, 等. 激光作用生成的网孔硅结构[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2007, 24(2): 146-149, 174.
JIN F, WANG H X, HUANG W Q, *et al.* Emission model in hole-net structure on silicon crystal by irradiation of laser [J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 2007, 24(2): 146-149, 174. (in Chinese)
- [6] 黄伟其, 吴克跃, 许丽, 等. 激光加工形成硅基上的氧化低维纳米结构的PL发光[J]. 半导体学报, 2008, 29(1): 116-122.
HUANG W Q, WU K Y, XU L, *et al.* PL emission of low-dimensional structures formed by laser irradiation [J]. *Journal of Semiconductors*, 2008, 29(1): 116-122. (in Chinese)
- [7] 王惟彪, 金长春, 王永珍, 等. 多孔硅发光与量子尺寸效应的实验研究[J]. 发光学报, 1995, 16(1): 33-37.
WANG W B, JIN C C, WANG Y Z, *et al.* Experiment study of relation between porous Si luminescence and quantum size effect [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1995, 16(1): 33-37. (in Chinese)
- [8] 王晓静, 李清山. 多孔硅的光致发光机制[J]. 发光学报, 2004, 25(4): 396-400.

- WANG X J, LI Q S. Photoluminescence mechanism of porous silicon [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2004, 25(4): 396-400. (in Chinese)
- [9] WALTERS R J, KALKMAN J, POLMAN A, *et al.* Photoluminescence quantum efficiency of dense silicon nano-crystal ensembles in SiO₂ [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(13): 132302.
- [10] NEGRO LDAL, YI J H, MICHEL J, *et al.* Light emission efficiency and dynamics in silicon-rich silicon nitride films [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(23): 233109.
- [11] ZHANG P Z, CHEN K J, DONG H P, *et al.* Higher than 60% internal quantum efficiency of photoluminescence from amorphous silicon oxynitride thin films at wavelength of 470 nm [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(1): 011113.
- [12] WANG D C, HAO H C, CHEN J R, *et al.* White light emission and optical gains from a Si nanocrystal thin film [J]. *Nanotechnology*, 2015, 26(47): 475203.
- [13] LIU X K, ZHAO S Y, GU W, *et al.* Light-emitting diodes based on colloidal silicon quantum dots with Octyl and phenylpropyl ligands [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(6): 5959-5966.
- [14] GULERIA A, TOMY A, BABY C M, *et al.* Electron beam mediated synthesis of photoluminescent organosilicon nanoparticles in TX-100 micellar medium and their prospective applications [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 334: 116072.
- [15] 黄伟其, 周年杰, 尹君, 等. 硅量子点的形状及其弯曲表面效应[J]. 物理学报, 2013, 62(8): 084205.
HUANG W Q, ZHOU N J, YIN J, *et al.* Shape and curved surface effect on silicon quantum dots [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(8): 084205. (in Chinese)
- [16] HUANG Z M, HUANG W Q, JIANG Z M, *et al.* Electronic states of defect with impurity and infrared emission on black silicon prepared by an ns-laser [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(2): 358-361.
- [17] HUANG W Q, JIN F, WANG H X, *et al.* Stimulated emission in oxide structure of silicon formed by irradiation of laser [J]. *Guizhou Science*, 2008, 26(1): 1-5.
- [18] 王刚, 黄伟其, 董泰阁, 等. 纳米硅上等离子体激发与光子相互作用对电子局域态及发光的调控[J]. 中国激光, 2015, 42(12): 1217001.
WANG G, HUANG W Q, DONG T G, *et al.* Manipulation of surface emission on nanosilicon and electronic localized states influenced by interaction between plasmon and photon [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(12): 1217001. (in Chinese)
- [19] 吴学科, 黄伟其, 董泰阁, 等. 热退火、激光束和电子束等作用对纳米硅制备及其局域态发光特性的影响[J]. 物理学报, 2016, 65(10): 104202.
WU X K, HUANG W Q, DONG T G, *et al.* Effects of thermal annealing, laser and electron beam on the fabrication of nano silicon and the emission properties of its localized states [J]. *Acta Physica Sinica*, 2016, 65(10): 104202. (in Chinese)

作者简介:



陈翠芬(1995—),女,广东梅县人,硕士研究生,2018年于嘉应学院获得学士学位,主要从事纳米硅量子点发光方面的研究。E-mail: 2867535311@qq.com



彭鸿雁(1967—),女,黑龙江鸡西人,博士,教授,2003年于吉林大学获得博士学位,主要从事金刚石及相关材料、激光器件与应用方面的研究。E-mail: mdjphy@163.com



黄伟其(1954—),男,湖南长沙人,硕士,教授,1985年于中国科学院电光研究所获得硕士学位,主要从事硅基光电子、激光集成和纳米硅方面的研究。E-mail: wqhuang@hainnu.edu.cn