

文章编号: 0253-2239(2010)04-1088-04

硅锗薄膜上量子点的受激发光

黄伟其¹ 吕 泉¹ 张荣涛¹ 王晓允¹ 刘世荣² 秦朝建²

(¹贵州大学 贵州省光电子技术与应用重点实验室, 贵州 贵阳 550025; ²中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550003)

摘要 脉冲激光在 SiGe 合金样品表面可以形成量子点结构。样品退火处理后, 在 720~800 nm 光谱区域内存在一些受激发射峰, 并且这些受激发射峰有明显的阈值行为。实验发现从 Si 量子点到 SiGe 量子点结构的变化将导致受激发光峰有明显的红移现象。由傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析得到: SiGe 合金上氧化层中的量子点同时含有 Si=O 和 Ge=O 双键结构, 这种结构可以形成电子的局域陷阱态(或陷阱态的激子)。计算显示: 在 SiGe 量子点中 Ge=O 双键可以减小半导体样品中价带和局域陷阱态之间的距离。这就解释了 SiGe 量子点受激发射的红移现象。

关键词 SiGe 量子点; 受激发射; 陷阱态; 红移

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103004.1088

Stimulated Emission in Quantum Dots formed by Pulsed Laser on SiGe Film

Huang Weiqi¹ Lü Quan¹ Zhang Rongtao¹ Wang Xiaoyun¹
Liu Shirong² Qin Chaojian²

¹Key Laboratory of Photoelectron technology and application, Guizhou University,
Guiyang, Guizhou 550025, China

²Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, Guizhou 550003, China

Abstract Fabrication of quantum dots (QD) by pulsed laser on SiGe alloy samples is reported. After annealing, some peaks of stimulated emission were observed in the region of 720~800 nm which have threshold behavior obviously. It was found that the peaks of stimulated emission have an obvious red-shift from Si QD to SiGe QD. Oxide layer on SiGe quantum dots involves Si=O bonds and Ge=O bonds according to the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which could produce the localized gap states of electrons (or even the trapped exciton). Calculation shows that Ge=O bonds emerging on SiGe QD could decrease the distance between the valence band and the localized gap states which can interpret the red-shift of stimulated emission on SiGe QD.

Key words SiGe quantum dots; stimulated emission; trap states; red-shift

1 引 言

低维半导体纳米结构由于其显著的光学特性, 已经引起了广泛的关注^[1~9]。这是因为 Si 和 Ge 的纳米结构对于广泛采用的硅基器件上有很大应用潜力^[10]。脉冲激光辐照 (PLI) 是一种在硅基上形成量子点的新兴技术^[11~13], 通过 PLI 在硅基上形成的量

子点可以在 700 nm 附近产生受激发光^[14]。本文报道了由 PLI 在 SiGe 合金样品上形成的量子点结构。样品在退火处理后, 在 720~800 nm 光谱区域内存在着一些受激发光峰, 并且它们有着明显的阈值行为。发现从 Si 量子点到 SiGe 量子点结构的变化将导致受激发光峰有明显的红移现象。由傅里叶变换

收稿日期: 2009-08-02; 收到修改稿日期: 2009-10-09

基金项目: 国家自然科学基金(10764002, 60966002)资助课题。

作者简介: 黄伟其 (1954—), 男, 教授, 主要从事凝聚态光学, 光电子与光纤通信和非线性光学等方面的研究。

E-mail: WQHuang2001@yahoo.com

红外光谱仪 (FTIR) 分析得到, SiGe 合金上氧化层中的量子点, 同时含有 Si=O 和 Ge=O 双键结构, 这种结构可以形成电子的局域陷阱态 (或陷阱态的激子)。发现 Ge=O 双键可以减小半导体样品价带和局域陷阱态之间的距离, 这就解释了 SiGe 量子点受激发光的红移现象。

2 实 验

由分子束外延法生成的无掺杂 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 层 (2000 nm, 摩尔分数 $x=0.05$) 作为样品的衬底。实验中使用脉冲 YAG 激光 (波长 1064 nm, 脉宽 8 ns, 重复频率 800 Hz) 作为刻蚀样品光源, 同时将样品浸泡在氟化氢 (49%) 溶液: 酒精溶液 (1:2) 中。辐射强度约为 $5 \times 10^8 \text{ W/cm}^2$, 聚焦在样品上的光斑直径为 30 μm , 这样就能保证产生激光等离子体。激光辐照样品后, 再将样品置于 800 $^\circ\text{C}$ 氧化炉中退火 5 min。

用扫描电子显微镜 (EPMA-1600) 观察样品的低维结构, 如图 1 所示。图 1 显示了量子点的结构和它在退火处理后的光谱结构。SiGe 纳晶尺寸可以由 $D^2 = 88.34 \times 10^{-7}$ 计算 ($\lambda^2 / \Delta\lambda$) nm^2 (λ : TO 声子的拉曼峰值波长, $\Delta\lambda$: 在拉曼光谱区 SiGe 纳晶峰值波长与体型 SiGe 峰值波长差) 计算, 它大概是几个纳米。

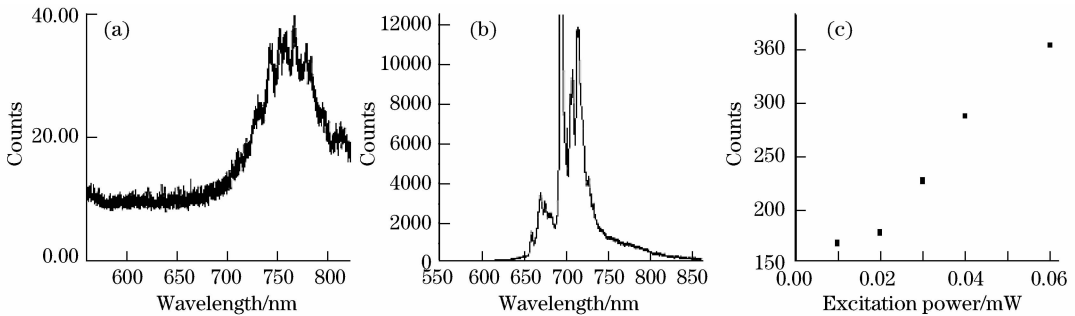


图 2 (a) SiGe 量子点的受激发光; (b) Si 量子点的受激发光; (c) SiGe 量子点的受激发光的阈值行为

Fig. 2 (a) Stimulated emission on SiGe QD; (b) stimulated emission on Si QD; (c) threshold behavior in stimulated emission on SiGe QD

3 计算与讨论

根据激光辐照和退火处理 SiGe 薄膜后形成纳米团簇结构的实验过程, 选择一些结构模型来模拟 Si-H 键, Ge-H 键和氧化态在样品表面的钝化。首先, 通过聚集多个 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.05$) 立方晶胞来构造一个超晶胞; 其次, 在模型中建立不同的纳米团簇结构。用氢原子和氧原子对晶胞表面未配对的

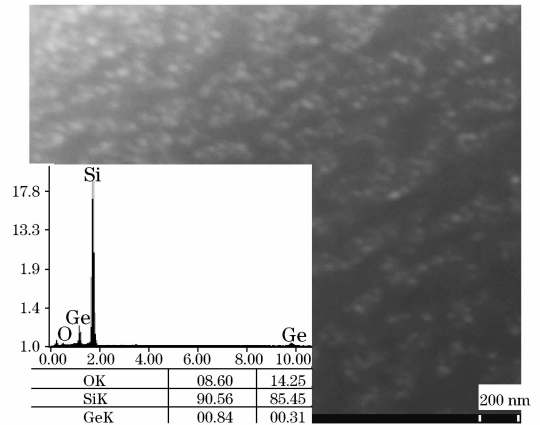


图 1 窄脉冲激光在 SiGe 表面形成的量子点的扫描电镜图像及其 X 射线能谱对硅、锗和氧含量的分析
Fig. 1 SEM of quantum dots formed by pulsed laser on SiGe film with a little window which shows composition analysis by X-ray energy spectra involving silicon, germanium and oxygen on the sample

样品在 514 nm 激发光作用下, 用 RENISHAW 微拉曼激光荧光光谱仪探测样品的 PL 光谱。SiGe 上形成的量子点的受激发射峰分布在 720~800 nm 区域内, 如图 2(a) 所示, 与 Si 基上量子点受激发射峰相比, 有明显的红移, 如图 2(b) 所示。图 2(c) 显示了 SiGe 上量子点受激发光的阈值行为, 其受激发光有随机激光的特点 (量子点的尺寸分布为十到几十纳米)。

价键进行饱和, 目的是为了模拟样品不同程度的氧化。基于超晶胞上的纳米团簇模型拥有简洁、突出量子受限效应和结构形变等优点^[15], 电子的行为可以用非相对论量子力学的从头计算方法来分析。在自洽的总能量计算中, 使用局域密度近似 (LDA) 和非局域梯度修正交换相互作用函数 (GGA) 来进行分立傅里叶变换计算 (DFT)。值得注意的是, LDA

和 GGA 对于半导体和绝缘体带隙的估值都比实际值偏小。

如图 3 和图 4 所示,纳米团簇表面首先用氢原子来饱和(图中白色球),在氧化的过程中一些氢原子的位置又逐步被氧原子(图中黑色球)所取代。

纳米团簇表面首先由氢原子饱和,这种模型对应的结构能使半导体能带的带隙展宽。当 SiGe 被氧化后,因为 Si=O 和 Ge=O 的形成既不需要大的应变能量也不需要其他元素的参与,因此双键结构的形成能够使界面变得更加坚固,同时在带隙中形成局域态,如图 3 所示。

比较图 3 和图 4 后可以发现,当 SiGe 量子点中含有 Ge=O 双键时,局域态和价带间距将会变得更窄。这就解释了 SiGe 量子点发射谱峰的红移现象。

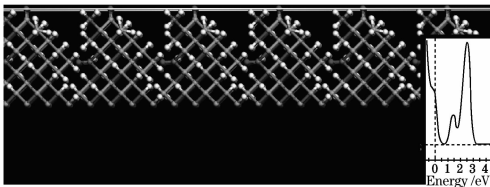


图 3 用一个 Si=O 双键和一个 Ge=O 双键(图中黑色球为氧原子)在 SiGe 量子点上的钝化和它的态密度分布

Fig. 3 One Si=O bond and one Ge=O bond (oxygen atom; red ball) passivated on SiGe QD and its DOS

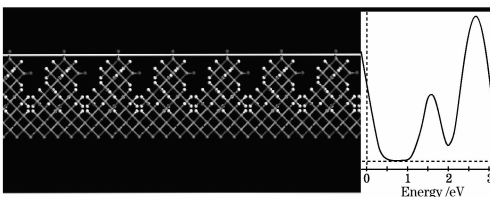


图 4 两个 Si=O 双键(图中黑色球为氧原子)在 SiGe 量子点上的钝化和它的态密度分布

Fig. 4 Two Si=O bonds (oxygen atom; red ball) passivated on SiGe QD and its DOS

图 5 中,在三能级系统模型中引入的电子态解释了实验结果。价带顶与 Si=O 和 Ge=O 形成的陷阱态之间形成的粒子数反转,可以解释光致荧光光谱较高的量子效应的物理机理。在模型中,光致发光出现在 SiGe 团簇中,由于量子受限效应,带隙发生展宽。当局域态中形成电子陷阱态时,发射谱峰将会出现增强现象。由于 Ge=O 的引入,局域态中出现了更低级次的能级,这就解释了 SiGe 量子点上发射峰的红移现象。

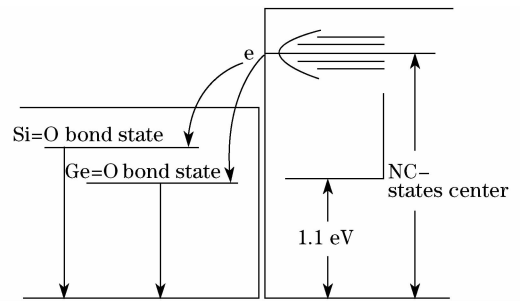


图 5 三能级系统模型,其中陷阱态是由 Si=O 双键和 Ge=O 双键在 SiGe 量子点表面形成的

Fig. 5 A model of three-level system associated with trap states from Si=O bond and Ge=O bond on SiGe QD surface

4 结 论

脉冲激光辐照和退火处理可以在 SiGe 样品上形成量子点,我们观察到 SiGe 量子点上受激发光的波长比 Si 量子点上的受激发光波长要长,这可以通过比较 Si=O 和 Ge=O 键在局域陷阱态中的位置来解释。实验和计算的结果表明,氧化硅锗量子点中局域陷阱态结构对于受激发光的形成起着至关重要的作用。

参 考 文 献

- 1 L. Pavesi, L. D. Negro, C. Mazzoleni *et al.*. Optical gain in silicon nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, 408, 440
- 2 M. Y. Shen, C. H. Crouch, J. E. Carey *et al.*. Formation of regular arrays of silicon microspikes by femtosecond laser irradiation through a mask [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 1715
- 3 Zhang Rongtao, Xu Li, Wu Keyue. Emission of low-dimensional structures formed by femtosecond laser interaction with semiconductor [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 743~746
张荣涛,许丽,吴克跃. 飞秒激光形成的半导体低维结构与发光 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 743~746
- 4 Zhou Jiang, Wei Deyuan, Xu Jun *et al.*. Electron field emission of nanocrystalline Si prepared by laser crystallization [J]. *Chin. Phys. Soc.*, 2008, **57**(6): 3674~3678
周江,韦德远,徐骏等. 激光晶化形成纳米硅材料的场电子发射性质研究 [J]. *物理学报*, 2008, **57**(6): 3674~3678
- 5 Chen Kunji. Preface on optoelectronics of silicon [J]. *Journal of Nanjing University*, 2005, **41**(1): 1~3
陈坤基. 硅基光电子专刊前言 [J]. *南京大学学报*, 2005, **41**(1): 1~3
- 6 Liu Guodong, Yao Jianghong, Xu Jingjun *et al.*. Temperature dependence of photo-luminescence of quantum dot arrays [J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 2007, **24**(1): 100~104
刘国梁,姚江宏,许京军等. 量子点阵列光致荧光光谱温度依赖性研究 [J]. *量子电子学报*, 2007, **24**(1): 100~104

- 7 Yu Jinzhong. Advances and tendency of Si based photonics [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2006, **43**(12): 68~71
余金中. 硅光子学的研究和发展趋势[J]. *激光与光电子学进展*, 2006, **43**(12): 68~71
- 8 Xia Jianbai. Silicon Luminescence Research [J]. *Chinese J. Semiconductors*, 1998, **19**(5):321~326
夏建白. 硅发光研究[J]. *半导体学报*, 1998, **19**(5):321~326
- 9 G. G. Qin, Y. J. Li. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-silicon-particle-embedded silicon oxide [J]. *Phys. Rev. B*, 2003, **68**: 085309~085316
- 10 J. L. Heinrich, C. L. Cutris, G. M. Credo *et al.*. Luminescent colloidal Si suspensions from porous Si [J]. *Science*, 1992, **255**: 66
- 11 Weiqi Huang, Fen Jin, Haixu Wang *et al.*. Stimulated emission from trap electronic states in oxide of nanocrystal Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 221910
- 12 Zhanhong Cen, Jun Xu, Yansong Liu *et al.*. Visible light emission from single layer Si nanodots fabricated by laser irradiation method [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**: 163107
- 13 Weiqi Huang, Li Xu, Keyue Wu *et al.*. Enhancement of photoluminescence emission in low-dimensiona structures formed by irradiation of laser [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**: 053517
- 14 Weiqi Huang, Rongtao Zhang, Haixu Wang *et al.*. Laser on porous silicon after oxidation by irradiation and annealing [J]. *Opt. Commun.*, 2008, **281**: 5229~5233
- 15 M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan *et al.*. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients [J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1992, **64**: 1045