

退火对微构造黑硅光致发光瞬态性质的影响

曹丽萍^{1,2} 陈战东¹ 吴 强¹ 张春玲¹ 姚江宏¹

¹南开大学物理科学学院和泰达应用物理研究院弱光非线性光子学教育部重点实验室, 天津 300457

²喀什师范学院物理系, 新疆 喀什 844000

摘要 研究了热退火对飞秒激光脉冲在空气中微构造的黑硅材料的光致发光(PL)时间分辨光谱和发光强度衰减性质的影响,分析了退火后黑硅材料内生载流子的运动和缺陷的性质。通过应用双指数函数拟合PL的强度衰减曲线,得到退火导致黑硅材料光谱变化的可能机理。采用热扩散理论说明退火造成氧缺陷的增加和非平衡载流子辐射复合率的增大,导致退火黑硅的PL强度随着退火温度的升高而增大。退火后时间常数增大且慢衰减过程比重增大,说明退火消除并修复了微构造表面及内部的一些缺陷,增加表面束缚态,减小非辐射复合中心的密度,从而增大了辐射复合所占的比重,导致退火黑硅的PL谱强度增大。黑硅发光的最佳退火条件是800 °C真空退火30 min。

关键词 光谱学; 时间分辨光谱; 退火; 黑硅; 衰减; 扩散

中图分类号 O433.1; O469; O474

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0530001

Effect of Annealing on Transient Photoluminescence Properties of Microstructured Black Silicon

Cao Liping^{1,2} Chen Zhandong¹ Wu Qiang¹ Zhang Chunling¹ Yao Jianghong¹

¹Key Laboratory of Weak Light Nonlinear Photonics of Ministry of Education, TEDA Applied Physics Institute and School of Physics, Nankai University, Tianjin 300457, China

²Department of Physics, Kashgar Normal College, Kashgar, Xinjiang 844000, China

Abstract Effect of annealing on the properties of time-resolved spectra of photoluminescence (PL) and the decay in PL intensity of black silicon processed by femtosecond laser pulses in air is studied. The motion of photon-generated carriers and the property of defects in black silicon after annealing have been analyzed. By fitting the PL decay profile with double exponential function, the probable mechanism of spectral change of black silicon due to annealing is given. The increase in PL intensity of black silicon after annealing is the result of the increased oxygen defects resulting from the radiative recombination rate of nonequilibrium carriers. A theory of thermal diffusion is put forward to explain the observation that the PL intensity of black silicon increases with the annealing temperature. The increasing time constants and the ratio of the slow decay process are attributed to the fact that some defects on the microstructured surface and within silicon material have been eliminated and restored by annealing that leads to the increasing of the surface bound state, thus reducing the density of nonradiative recombination centers. The ratio of radiative recombination increases, resulting in the increase in PL intensity of annealed black silicon. The best annealing condition for the PL of black silicon found is annealing at 800 °C for 30 min in vacuum.

Key words spectroscopy; time-resolved spectra; annealing; black silicon; decay; diffusion

OCIS codes 300.6500; 250.5230; 320.7130

收稿日期: 2014-09-28; 收到修改稿日期: 2014-12-09

基金项目: 国家重点基础发展研究计划(2012CB934201)、国家自然科学基金(61378018)、天津市应用基础与前沿技术研究计划(12JCYBJC10900)、广东省自然科学基金(S2013010012022)

作者简介: 曹丽萍(1969—),女,博士研究生,教授,主要从事低维半导体光电材料和器件方面的研究。

E-mail: caolp2778@163.com

导师简介: 姚江宏(1967—),男,博士,教授,主要从事低维半导体光电材料和器件方面的研究。

E-mail: yaojh@nankai.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

与半导体化合物材料相比,硅明显具有价格低廉、材料质量高以及平面工艺成熟等优点,是半导体行业和微电子学领域中最重要且应用最广泛的一种材料^[1-2]。但硅却不是好的发光材料,因为硅具有间接带隙,电子跃迁必须由声子参与,所以发光效率极低;由于固体硅禁带宽度窄,小于可见光的能量,在室温下不能发出可见光,只能发出波长为 1100 nm 的红外光^[3],因此,硅材料作为发光器件在微电子学领域中的应用受到了限制。

为了提高硅的光发射效率,人们不断地尝试各种方法,其中主要包括缺陷工程和能带工程两种技术方案^[4]。前者是通过在硅中人为地引入起到发光中心作用的杂质(稀土金属)和缺陷(辐射或热处理)来提高硅的发光效率;后者是通过制备锗硅超晶格、量子阱等微纳结构来改变硅的能带结构^[5-6],从而实现高效率发光。1990年英国皇家信号和雷达研究院 Canham 等^[7-8]制造的多孔硅(PS)中存在的纳米晶硅可在室温下发射量子效率达 1%~10% 的可见光(红光),但它易碎、高度敏感,在空气中会自发氧化,并且发光不稳定,强度随时间降低。1998年美国哈佛大学 Mazur 研究小组在研究飞秒激光脉冲与物质相互作用的过程中获得了一种表面微纳结构的新材料—黑硅(b-Si)^[9],在六氟化硫气体中微构造的黑硅对近紫外-近红外波段的光(250~2500 nm)几乎全部吸收^[4],而在空气中微构造的黑硅具有由表面氧缺陷产生的蓝绿色和与硅纳米晶体尺寸有关的红色两个主要发光带,展现了硅基材料的应用潜力^[10-12]。飞秒激光脉冲微构造黑硅的过程常伴随等离子羽流的产生和大量硅材料的喷溅^[13],并且由于这一超快过程中热效应较小^[14],导致其表面晶格被严重破坏,因而产生大量表面缺陷,大大抑制了发光性能。退火是一种能够改善材料性能的简便而有效的手段,被广泛应用于材料加工的热处理工艺^[15-16]。采用退火能改善飞秒激光脉冲微构造黑硅的发光性质,但最佳退火工艺条件仍有待仔细确定,并且在复杂的微纳材料体系中,退火过程的物理机制仍不清晰,需要进一步研究。

陈占东等^[17]研究了由飞秒激光在空气中构造的微结构硅在不同温度的时间分辨光致发光(PL),提出了一个说明载流子动力学和解释光致发光拉伸指数式衰减的载流子传输和复合的模型。虽然提及退火和未退火样品的发光峰值波长都不随样品温度而变化,但没有深入探究不同退火条件对微结构硅时间分辨光谱的影响。本文同样使用飞秒激光脉冲在空气中辐照制备黑硅,然后采用不同退火温度对黑硅进行真空退火,研究黑硅发光的瞬态过程。通过分析黑硅的时间分辨光谱与退火温度的关系,探索退火改善黑硅材料发光性能的物理机制,寻找最佳退火条件,为开创黑硅在光电子领域的广泛应用局面提供有益的参考。

2 实验方法与过程

将电阻率 $\rho > 2000 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 N < 100 > 型圆形硅片先用氢氟酸清洗去除天然氧化物,再用去离子水漂洗干净,固定在下述飞秒激光器靶室的三维移动平台上。

采用钛蓝宝石飞秒激光器(Maitai, Spectra-Physics, 美国)发出的脉冲宽度为 120 fs、中心波长为 800 nm、重复频率为 1000 Hz 的激光脉冲,通过一个半波片和 Glan-Taylor 棱镜,经过焦距为 50 cm 的透镜聚焦,垂直入射到硅片表面上。平台及硅片处于 1 atm 的空气环境中。调节入射光强度,改变透镜与硅片的距离,以 10 kJ/m² 的激光通量加工硅片,改变平台的移动速度,得到 30 mm×30 mm 大小的单位面积接受激光脉冲数量 $N=600$ 的微构造黑硅。

采用 OTF-1200X 型真空管式高温烧结炉(合肥科晶材料技术有限公司,中国)对黑硅进行真空退火,退火温度分别设定为 600 °C、800 °C、1000 °C,退火时间固定为 30 min。使用 2TW-4C 型双级旋片式真空泵(挺威真空设备有限公司,中国)抽真空,退火时管式炉的真空度保持在 6.7×10^{-2} Pa。

图 1 为测量黑硅样品时间分辨光谱的光路。利用上述同一飞秒激光器发出的中心波长为 800 nm 的激光,通过偏硼酸钡(BBO)倍频晶体倍频,成为 400 nm 的抽运光,用滤波器(filter 1)滤去多余的 800 nm 光;抽运光经透镜 L1 聚焦后照射到黑硅样品(sample)上,使之发出荧光。用一组透镜 L2、L3 收集荧光信号(其中的 400 nm 激发光由滤波器 filter 2 滤去),将其输送到 SpectraPro-300i 型光谱仪(Ophir-Spiricon, 美国)(spectrometer)中;光谱仪与 Pico Star HR 12 型增强电荷耦合器件(ICCD)检测器(Lavision, 德国)相接,由 ICCD 探测信号。ICCD 由延时控制器来控制门脉冲的宽度和延迟时间,实验中,采用的门宽为 100 ps。以上测量在室温空气中完成。

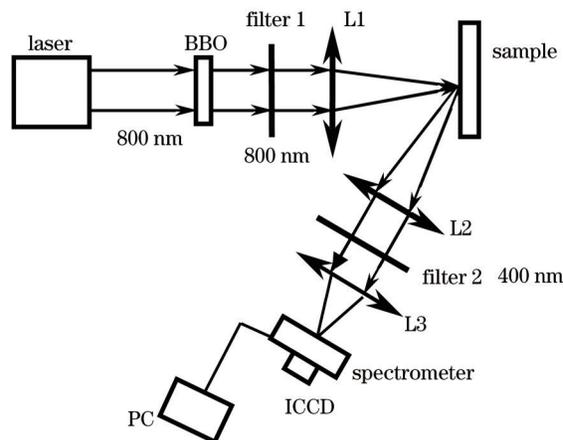


图1 测量黑硅样品时间分辨光谱的光路

Fig.1 Light path for measuring the time-resolved spectra of black silicon samples

3 结果与讨论

退火黑硅的PL强度是波长和时间的函数,如图2所示。为了便于分析退火对黑硅发光的影响,分别研究不同退火温度下黑硅的时间分辨光谱和发光强度衰减曲线。

图3显示微构造黑硅在退火前和不同温度退火后的时间分辨光谱。无论退火前还是退火后,黑硅的主要发光带都是中心波长约530 nm的绿光波段。随着退火温度的升高,光谱的形状和峰位几乎不变,但发光强度明显增大,在800 °C退火30 min后几乎是退火前的4倍,而在1000 °C退火30 min之后发光强度却减小,与600 °C退火30 min之后的强度相当。

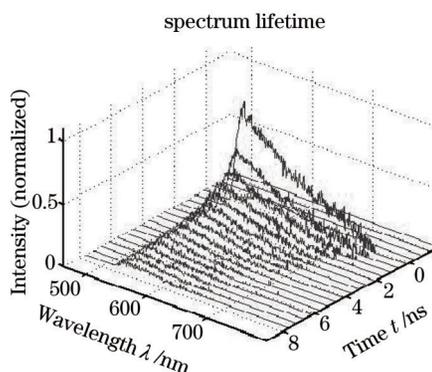


图2 退火黑硅的PL谱

Fig.2 PL spectra of annealed black silicon

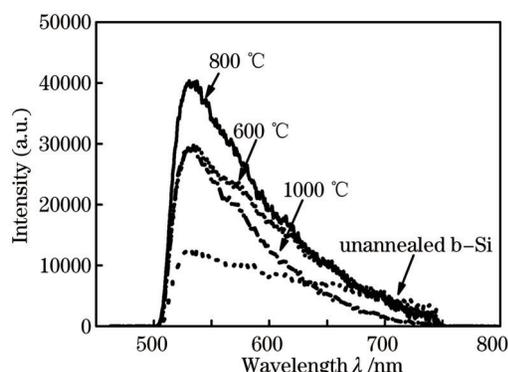


图3 黑硅的时间分辨光谱

Fig.3 Time-resolved spectra of black silicon

在空气环境中用飞秒激光照射硅片的过程中,表面产生等离子体羽流并且高速排出,与空气中的氧分子等发生碰撞,使之电离,引起氧离子进入硅基从而增加氧化,融化物在固/液界面冷却再凝固,硅表面转变成硅的氧化物SiO₂,即硅纳米团簇嵌入SiO₂基体的非晶和多晶层^[18],包含大量悬挂键和晶格损伤造成的结构缺陷,以及氧进入晶格造成的掺杂缺陷。在基体上形成吸附的Si和SiO₂纳米颗粒混和的绒毛状微结构[图4(a)],包含悬挂键缺陷和微孔洞;在其下则是几纳米厚的Si/SiO₂界面。微构造表面的纳米硅增大了硅的有效禁带宽度,而缺陷在硅的带隙间引入了新的能级,表面能级包括结构缺陷增多引入的靠近带边的红外吸收能级,以及杂质引入的靠近带边和带隙中间位置的能级。这些能级成为光生电子-空穴对的俘获中心,使非平衡载流子复合。在真空中高温退火,纳米颗粒随着高温软化甚至与其下面的硅纳米团簇一起再结晶形成纳米晶硅嵌入SiO₂,绒毛状微结构减少或消失[图4(b)~(d)],减少了悬挂键和微孔洞缺陷,修复了晶格缺陷,导致非辐射复合的强度减小。同时,由于浓度梯度,表面氧离子向硅基底扩散^[19],基底的硅离子向表面扩散,两种离子的扩散率和扩散长度都随着退火温度的升高而增大。氧离子和硅离子在Si/SiO₂界面附近相遇后生成SiO₂,使非晶层的厚度增大,氧缺陷增加。抽运激光照射在微构造的样品表面,激发硅纳米团簇中的大

量载流子,在表面薄层内产生大量非平衡载流子,使其浓度比硅基内部高,引起非平衡载流子从表面向内部扩散,扩散的非平衡载流子很快到达 Si/ SiO₂界面并且集中在界面态中,发生辐射复合,且复合率随着退火温度的升高增强。所以氧缺陷辐射复合引起的发光形成绿色的发光带,且随着退火温度的升高发光强度增大。但是,由于在真空环境中退火使扩散的氧离子数量有限,而扩散离子的扩散长度仅限于纳米量级^[20];硅纳米团簇再结晶使非晶层厚度减小,氧缺陷密度减小,从而减少了辐射复合,降低了发光效率。所以造成黑硅表面氧缺陷的发光强度在达到饱和之后,随着退火温度的升高反而减小。

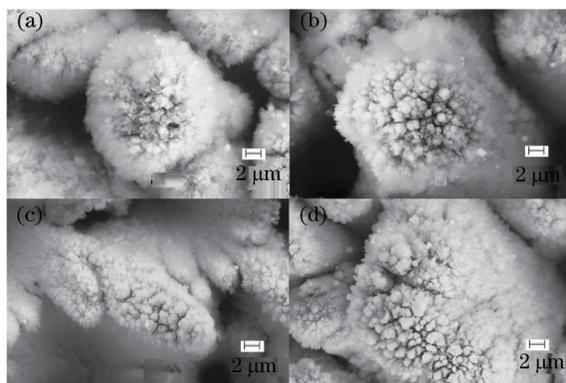


图4 黑硅微构造表面的扫描电子显微镜(SEM)图像。(a) 未退火;(b) 600 °C退火 30 min;(c) 800 °C退火 30 min;(d) 1000 °C退火 30 min

Fig.4 SEM images of the microstructured surface of black silicon. (a) Unannealed; (b) after annealing at 600 °C for 30 min; (c) after annealing at 800 °C for 30 min; (d) after annealing at 1000 °C for 30 min

无论是否退火以及退火温度如何变化,从峰值 530 nm 开始的黑硅 PL 强度衰减曲线形状相似,如图 5 中点状曲线所示。为了确定 PL 强度衰减的退火动力学,从 PL 强度衰减曲线提取 PL 谱的时间演化数据,由双指数函数最佳拟合,如图 5 中实曲线所示。双指数函数形式为

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2), \quad (1)$$

式中 τ_1 、 τ_2 和 A_1 、 A_2 分别表示两个不同的指数式衰减过程的时间常数和所占的比例。表 1 列出不同退火温度的双指数函数最佳拟合参数,其中 $\tau_1 < \tau_2$, 可见存在一个较快的衰减过程和一个较慢的衰减过程。

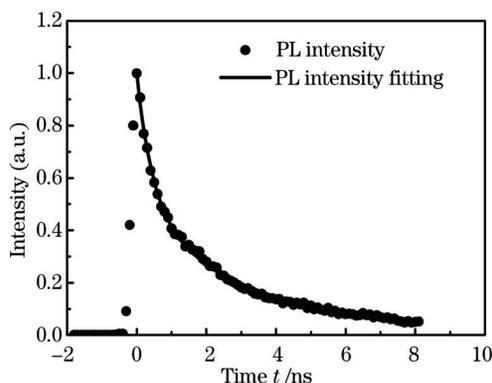


图5 黑硅的 PL 强度衰减及其拟合曲线

Fig.5 Profiles of the PL intensity decay of black silicon and its fitting

表 1 不同退火温度的双指数函数拟合参数

Table 1 Fitting parameters of double exponential function at different annealing temperatures

Annealing temperature /°C	τ_1 /ns	A_1 /%	τ_2 /ns	A_2 /%
600	0.56	67.0	3.90	33.0
800	0.45	51.6	3.31	48.4
1000	0.42	46.7	3.73	53.3
No annealing	0.30	61.5	2.49	38.5

荧光的衰减过程能反映材料内光生载流子的运动性质和缺陷性质。退火后两个时间常数 τ_1 和 τ_2 都增

大,即黑硅的荧光持续时间增长,说明退火改变了材料表面的性质,从而影响了其内部的载流子迁移和复合过程。 τ_1 和 τ_2 这两个时间常数能在一定程度上反映荧光寿命,可见退火后样品的荧光寿命增大。这是因为退火消除并修复了微构造表面及内部的一些缺陷,减小了非辐射复合中心的密度,使得光生载流子在迁移过程中被非辐射复合中心捕获的几率减小,因此减小了载流子的衰减速率。这样就使载流子更容易迁移到微构造表面被表面束缚态捕获,从而参与辐射复合,进而减小了非辐射复合所占的比重,最终增大了辐射复合所占的比重。所以,退火黑硅的PL谱强度增大。

从拟合参数 τ_1 和 τ_2 的大小以及黑硅PL谱强度随着退火温度的变化分析可知,黑硅PL强度衰减过程中的快衰减过程可能与非辐射复合过程相关,而慢衰减过程则与辐射复合过程有关。 A_1 随着退火温度的升高而减小, A_2 相反,随着退火温度的升高而增大,说明退火温度的升高导致了慢衰减过程所占比重的增大。这是因为硅、氧离子的扩散率和扩散长度随着退火温度的升高而增大,为载流子提供了更多的表面束缚态,使辐射复合的比重增大。

4 结 论

研究了不同退火温度下飞秒激光微构造黑硅的瞬态光谱,通过退火处理对表面结构缺陷的消除和修复,降低了非辐射中心密度,提高了载流子迁移速率,导致发光强度增大、发光时间增长,从而改善了黑硅的发光性能。在提供的退火条件中,800℃真空退火后的黑硅PL谱强度最大,因此为最佳退火条件。

参 考 文 献

- 1 Liu Guangyou, Tan Xingwen, Yao Jincai, *et al.*. Black silicon antireflection thin film prepared by electrochemical etching[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(1): 514-518.
刘光友, 谭兴文, 姚金才, 等. 电化学制备薄黑硅抗反射膜[J]. *物理学报*, 2008, 57(1): 514-518.
- 2 Jiang Jing, Wu Zhiming, Wang Tao, *et al.*. A new revolutionary material—black silicon[J]. *Materials Review*, 2010, 24(4): 122-126.
姜 晶, 吴志明, 王 涛, 等. 革命性的新材料—黑硅[J]. *材料导报*, 2010, 24(4): 122-126.
- 3 Fang Yingcui, Xie Zhiqiang, Zhao Youyuan, *et al.*. Photoluminescence enhancement of Si nanocrystals by CeF_3 doping[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2005, 25(5): 335-366.
方应翠, 解志强, 赵有源, 等. CeF_3 掺杂增强纳米晶Si光致发光强度的研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2005, 25(5): 335-366.
- 4 C Wu, C H Crouch, L Zhao, *et al.*. Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air[J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(11): 1999-2001.
- 5 Men Haining, Cheng Guanghua, Sun Chuandong. Microstructure and fluorescence property of silicon fabricated by femtosecond laser[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2006, 18(7): 1081-1084.
门海宁, 程光华, 孙传东. 飞秒激光作用下的硅表面微结构及发光特性[J]. *强激光与粒子束*, 2006, 18(7): 1081-1084.
- 6 Zhang Lidian, Shen Honglie, Yue Zhihao. Preparation and property of antireflective complex structures on multicrystalline silicon surface[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(6): 0631002.
张力典, 沈鸿烈, 岳之浩. 多晶硅减反射复合结构的制备与性能[J]. *光学学报*, 2013, 33(6): 0631002.
- 7 Wu Shaohua, Zang Jingcun, Han Ye, *et al.*. Luminescence of porous silicon wafers fabricated by electrochemical method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1995, 15(2): 113-118.
武少华, 臧竞存, 韩 晔, 等. 电化学法制备的多孔硅发光[J]. *光谱学与光谱分析*, 1995, 15(2): 113-118.
- 8 Zhang Lexin, Li Zhiqian, Li Kuiying. Electrochemical fabrication and microstructure study of porous silicon[J]. *Journal of Yanshan University*, 2006, 30(2): 177-180.
张乐欣, 李志全, 李葵英. 多孔硅的电化学形成及微结构研究[J]. *燕山大学学报*, 2006, 30(2): 177-180.
- 9 T H Her, R J Finlay, C Wu, *et al.*. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 1998, 73(12): 1673-1675.
- 10 J E Carey, E Mazur. Femtosecond laser-assisted microstructuring of silicon for novel detector, sensing and display technologies[J]. *Lasers and Electro-Optics Society*, 2003, 2: 481-482.
- 11 Gao Shengmiao, Han Peigao, Yan Kezhu. Research progress of femtosecond laser fabricating silicon-based micro/nano structure[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(11): 110002.

- 高胜森, 韩培高, 闫珂柱. 飞秒激光对硅表面微构造的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(11): 110002.
- 12 Liu Zhi, Zhang Xu, He Chao, *et al.*. Progress in study of Si-based group IV optoelectronic devices (I)—lasers[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(11): 110001.
- 刘 智, 张 旭, 何 超, 等. Si基IV族光电器件的研究进展(一)—激光器[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(11): 110001.
- 13 Yang Huan, Huang Shan, Duan Jun, *et al.*. Contrastive study on laser ablation of single-crystal silicon by 1030 nm femtosecond laser and 355 nm nanosecond laser[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(1): 0103003.
- 杨 焕, 黄 珊, 段 军, 等. 飞秒与纳秒激光刻蚀单晶硅对比研究[J]. 中国激光, 2013, 40(1): 0103003.
- 14 Z Chen, Q Wu, M Yang, *et al.*. Generation and evolution of plasma during femtosecond laser ablation of silicon in different ambient gases[J]. Laser and Particle Beams, 2013, 31(3): 539–545.
- 15 L A Nesbit. Annealing characteristics of Si-rich SiO₂ films[J]. Applied Physics Letters, 1985, 46(1): 38–40.
- 16 Wang Xiyuan, Huang Yongguang, Liu Dewei, *et al.*. Fabrication of tellurium doped silicon detector by femtosecond laser and excimer laser[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(3): 0302001.
- 王熙元, 黄永光, 刘德伟, 等. 飞秒激光与准分子激光制作碲掺杂硅探测器[J]. 中国激光, 2013, 40(3): 0302001.
- 17 Z Chen, Q Wu, M Yang, *et al.*. Time-resolved photoluminescence of silicon microstructures fabricated by femtosecond laser in air[J]. Optics Express, 2013, 21(18): 21329–21336.
- 18 M J Smith, Y T Lin, M J Sher, *et al.*. Pressure-induced phase transformations during femtosecond-laser doping of silicon[J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(5): 053524.
- 19 M A Sheehy, L Winston, J E Carey, *et al.*. Role of the background gas in the morphology and optical properties of laser-microstructured silicon[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(14): 3582–3586.
- 20 B R Tull, M T Winkler, E Mazur. The role of diffusion in broadband infrared absorption in chalcogen-doped silicon[J]. Applied Physics A, 2009, 96(2): 327–334.

栏目编辑: 吴秀娟