

发光多孔硅研究进展

Investigation of photoluminescence in Porous Silicon

秦国刚

(北京大学物理系, 教授 北京 100871)

硅是最重要的半导体材料,它在微电子领域有十分重要而广泛的应用。室温下硅的禁带宽度为 1.11 电子伏,相应的发光峰能量为 1.09 电子伏,波长为 1.14 微米,在近红外波段范围。由于硅是间接带半导体材料,它的发光效率很低,只有约 0.0001%。上述两个特点大大限制了硅在光电子领域中的应用。

多孔硅的发展可以分为三个阶段:第一阶段,1956~1984 年。1956 年,美国贝尔实验室的 Ohlir 最先报道用浓氢氟酸作为电解液,将铂(Pt)置于阴极,单晶硅置于阳极,通以恒定电流进行阳极氧化,可在单晶硅表面生成一层多孔硅。以后,多孔硅曾被用作隔离介质,做成 SOI(Silicon On Insulator)结构而应用于硅集成电路。这阶段内,对多孔硅的形成机理、结构、光学、电学和电化学性质等都作了研究。第二阶段,1984~1990 年。皮克林(Pickering)等测量了用电阻率为 0.1~25 欧姆·厘米的非简并硅制得的多孔硅层在 4.2K 下的光致发光谱,首次观察到在高于单晶硅的禁带宽度的 1.47~1.8 电子伏范围有强的光致发光带,其峰值能量随多孔硅密度的降低而向高的能量方向移动。第三阶段,1990 年以后。1990 年,坎汉(Canham)在室温下用 Ar 离子激光器的绿或蓝的谱线激发,首次在室温下得到用肉眼即能观察到的可见(红色)发光。几乎与此同时,莱曼(Lehmann)等测量了生长在非简并 P 型单晶硅上的多孔硅层的光吸收,发现其吸收边移到 1.76 电子伏处,远高于单晶硅的禁带宽度。他们都用量子限制效应解释了他们的实验结果。对于量子限制效应,我们做一些说明:当半导体中电子和空穴被限制于纳米尺寸的量子阱(二维)、量子线(一维)或量子点(零维)时,有效禁带宽度将增加 ΔE 。以 E_g 表示纳米硅(纳米尺寸的硅)的禁带宽度, E_{g0} 表示单晶硅禁带宽度,则有 $E_g = E_{g0} + \Delta E$ 。这样由于量子限制效应,纳米硅的荧光峰相对于单晶硅将移动约 ΔE 。 ΔE 反比于量子线横截面或量子点直径的平方,因而量子线变细或量子点变小时, ΔE 很快

增加。坎汉等假设多孔硅中包含大量量子线,如果量子线直径为 3.5 纳米时,发光峰移到 1.69 电子伏,波长为 734 纳米;当直径变为 2 纳米时,发光峰移到 2.03 电子伏,相应波长为 611 纳米,已在可见光(橙光)范围。多孔硅中确包含着大量纳米硅粒(量子点)或纳米直径的量子线,这已为透射电子显微镜观察所证实。

多孔硅在室温下产生相当强的可见光发射现象是鼓舞人心的,它改变了硅不能用于光电子学的传统观念,展示了硅作为光电子的一种基本材料的诱人前景,从而引起国际科学界的极大重视。世界各国都投入相当大的人力、物力进行研究。从此,多孔硅的研究进入了一个崭新的阶段。

我国的半导体物理、材料和化学科学工作者在国家自然科学基金委的支持下,从 1991 年开始研究发光多孔硅,通过两年多的辛勤劳动,取得了令人鼓舞的进展,引起了国际同行的注目。

多孔硅发光的实验研究

自 1990 年以来,对于多孔硅发光已进行了广泛与深入的研究。多孔硅发光可以在近红外区,也可以在可见光的红、橙、绿、蓝等波段。发光效率可达 1~10%。另外,在单晶硅所发红外光的波段(1.14 微米),多孔硅能发出比单晶硅强两个量级以上的红外光。多孔硅发光不稳定,曾一度被认为是多孔硅应用的一个障碍,但后来的研究证明这个问题通过适当的后处理,如快速热氧化、 γ 射线辐照等是可以解决的,也就是说适当的氧化既保持了多孔硅的发光强度,又大大增加了其发光的稳定性。有些经过处理的多孔硅样品存放几个月,其发光性能几乎没有什么变化。不少作者曾报道多孔硅的发光寿命在 10~100 微秒的量级,但也有些人报道有的多孔硅的发光寿命接近甚至低于 1 纳秒。

哪些因素可以影响发光呢?广泛研究这个问题无论对多孔硅基础研究或应用研究来说都有很大

意义。研究证明,制备工艺,如电解槽的结构、电解液成份、电流密度、硅的电阻率、电解时的光照条件等都对多孔硅发光的强度、波长、发光寿命等有重要影响。温度、压力、电场、化学处理、激光、 γ 射线辐照、热处理与氧化等都被证明会明显影响多孔硅的发光强度、波长以至其稳定性。

复旦大学研究组首次证明,采用超短脉冲近红外光激发的条件下,多孔硅能发出强的可见光的荧光,该荧光起源于多孔硅的三阶非线性光学效应,并用量子限制模型解释了这个现象。

事实上光致发光的研究着重反映的是多孔硅中载流子的辐射复合过程,但这仅是整个发光过程的一个方面。另一方面是载流子的光激发与电激发,前者可以通过光吸收或光致发光激发加以研究,同时研究激发与发光对于弄清多孔硅的发光机制显然有着重要意义。

多孔硅的发光机制

为什么单晶硅只能发射弱红外光,而多孔硅却可以发射强可见光?这是多孔硅研究首先遇到的重要问题。这一问题又涉及多孔硅的发光机制这个基本问题,也是一个复杂与困难的问题。虽然自1990年以来的三年中,它始终是多孔硅研究的一个焦点,在世界范围内进行了强度很大的研究,但至今仍争论激烈,没有取得一致意见。不同观点可归纳为两大类:第一类观点认为,存在某种发光物质。不同作者对发光物质是什么又持不同观点:含氢或氧的非晶硅,硅氧烷($\text{Si}_x\text{O}_y\text{H}_z$), SiH_4 、多硅烷($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$)、含氢氟的硅氧化物、含氟缺氧晶态二氧化硅等。第二类观点认为,是由于纳米硅的量子限制效应。其中又有两种不同观点:坎汉认为,光激发与发光都发生在纳米硅中,卡奇(Kach)等则认为,光激发发生在纳米硅中,而发光是通过纳米硅的表面态进行的。北京大学的研究组提出一个新模型,认为纳米硅中量子限制与纳米硅外的发光中心都是多孔硅发光的必要条件,两者缺一不可。而且发光中心不是一成不变的,对于刚制备的多孔硅,主要发光中心是在纳米硅表面的吸附物;而在充分氧化的多孔硅中,发光中心是包围纳米硅的 SiO_x ($x \sim 2$)层中的点缺陷或杂质。所有这些模型都在经受实验的考验。

多孔硅的应用前景

1. 多孔硅电致发光。光致发光虽然是一种强有力的研究多孔硅的手段,但不宜于实际应用。多孔硅实现电致发光是多孔硅朝光电子学应用方向迈进的重要一步。文献上已报道的多孔硅电致发光可分为以下两种类型:

(1) 固态多孔硅发光二极管:这里又可分为两种结构。一种是肖特基型的,常用结构是半透明金属膜/多孔硅/ $\text{P-Si}/\text{P}^+-\text{Si}/\text{金属膜}$ 。另一种是 P-N 结型,常用结构是半透明金属膜/ $\text{P型多孔硅}/\text{n型多孔硅}/\text{n-Si}/\text{n}^+-\text{Si}/\text{金属膜}$ 。这种发光二极管的工作电压为4~10伏,文献报道的最高发光效率为0.01%。

(2) 多孔硅/电解质溶液型发光二极管。将制备好的n型或P型多孔硅作为阴极,浸在含强氧化剂 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子的液态电解液中,加上小的偏压(1.4伏特),就可以发出可见光,这种发光二极管的工作电压低,而发光效率较高,达0.1%。

2. 用多孔硅制备的高灵敏度光检测器。国外已报道的一种多孔硅光检测器其光谱响应范围为400纳米~1.075微米;在630~900纳米波长范围内,量子效率接近于1,在反向偏压为9伏下,响应时间为2纳秒。另一实验室指出,用快热氧化方法处理的多孔硅制备光检测器比用未经处理的多孔硅制备的响应度要好,前者在810纳米处达6.4安/瓦,而且在紫外区还有强的响应。

3. 南京大学研究组用多孔硅实现了发光图形,在单晶硅片上淀积Al膜,并按所需图形开窗口,通过离子注入硅,使窗口处的单晶硅非晶化,然后将硅片阳极氧化,单晶硅区显示出发光而非晶硅区发光很弱或不发光,从而显示所需的发光图形。其分辨率极限为2微米。将平面工艺用于多孔硅发光器件是多孔硅应用的重要方面。

结束语

硅是最重要的微电子材料,具有价格低廉(与化合物半导体相比),品格完整,与平面工艺相容,工艺成熟,有天然二氧化硅层钝化等优点。然而预期在21世纪电子学中将起主导作用的光电子学领域内,硅还有它的地位吗?在1990年以前,以砷化镓与磷化铟为代表的化合物半导体被看作是光电子学的主要材料,而由于本文开始所说的原因,硅在光电子学中是没有地位的。多孔硅在室温能发出强可见光的事实改变了这种传统的观念。硅又被考虑作为光电子学材料的候选者。事实上,以多孔硅发光为契机,许多硅基发光现象重新被研究和认识,其中许多(特别是硅基可见光)是以纳米硅的存在为先决条件的。可以说,多孔硅的研究除了它本身的意义以外,也大大促进了纳米半导体和硅基发光这两门尖端学科迅猛发展。我们相信,这终将推动整个光电子学进入一个崭新的时代。

(北大物理系发光多孔硅研究为国家自然科学基金资助项目)

(责任编辑 刘先曙)