

·学科进展·

多孔硅及硅基发光材料

鲍希茂

(南京大学物理系, 南京 210093)

[摘要] 硅是微电子技术的材料基础。为了发展光电子集成就必须研究硅基发光材料。多孔硅是硅基发光材料的一个重大突破,并实现了多孔硅发光二极管与集成电路的集成。同时,硅基发光材料研究的纵深发展,出现了发光强、稳定性好的硅基多孔 SiC 蓝光发射材料和发光波长范围宽的纳米半导体镶嵌 SiO₂ 发光材料。硅基镶嵌纳米发光材料是一个富有活力,有应用前景的研究领域。

[关键词] 多孔硅, 纳米材料, 硅基发光材料, 微电子学, 光电子集成

所谓硅基发光材料,就是以半导体硅为基底的发光材料。硅是最重要的一种半导体材料。在硅材料的基础上发展了集成电路和超大规模集成电路,构成了微电子技术。在集成电路中,信号是由电子传输的,而硅中电子的运动速度很有限,严重地限制信号的传输速度和处理能力。如果把传播最快的光也用于表示信号,与电子共同参与信息处理,则将极大地提高其信息传输速度和处理能力。这就是集光学器件和电子器件于一体的光电子集成。

光电子集成的困难在于始终找不到一种适合的基础材料。这种材料应具有优良光学性质和电学性质,还应有一套与之对应的集成技术。在这些要求中的绝大部分,硅都能满足,只是硅基本上不能发光,在硅上建立光电子集成缺少的是发光的信号源。如果能对硅进行改性或者能以硅为基础制作出发光材料,就能以硅为基础建立光电子集成。所以问题的关键在于探索一种以硅为基础的发光材料——硅基发光材料。

1990年英国学者 Canham^[1]报道,多孔硅在室温下有强可见光发射,并认为发光现象是由纳米尺寸的硅丝在量子限制效应作用下而产生的。从此,硅基发光材料研究被推向了高潮。

1 发光多孔硅的研究

早在1956年人们就已发现硅在 HF 中经电化学腐蚀会形成多孔硅,并对其微结构和电学性质作了大量研究,但光学性质研究不多。1984年, Pickering 等^[2]发现多孔硅有发光现象,但将发光原因归为多孔硅的非晶态结构而未引起重视。80年代后期,由于大规模集成电路高度发展,其器件已趋向物理极限,发展光电子集成的迫切性增大;加之纳米材料科学研究正步入高潮,人们对其小尺寸效应有极大兴趣,因而 Canham 的报道立即受到重视,形成了

本文于1997年8月12日收到。

多孔硅发光材料的研究热潮。我国北京大学、复旦大学、南京大学等高校也随即开展研究,并得到国家自然科学基金的及时支持。

多孔硅是一种类似珊瑚的多孔结构,孔径一般在10—50 nm,残存的晶粒尺寸2—8 nm,由数百至数千个硅原子组成。这些晶粒本身是有序的,大体上保持单晶硅衬底的晶向。由于晶粒很小,表面积与体积之比很大,每克多孔硅表面积可达数百平方米。硅比较活跃,为了获得稳定的多孔硅,其表面需要钝化。多孔硅发光波长一般在近红外到绿光范围,但难以获得稳定的蓝光,这是多孔硅的一个弱点。多孔硅不仅发光强度远比单晶硅强,且发光波长对应的能量远大于硅的禁带宽度。为了解释这种发光性质,人们提出了许多发光模型。Canham等利用量子势阱理论作了解释,认为晶粒中的电子被限制在势阱中,由于势阱的量子限制作用,其能带带隙将展宽,电子在这些能带间跃迁时,放出的光子能量增大。量子限制下能带的另一个变化是直接带隙成分提高,使发光效率增强,但是实验情况要更复杂。我们通过许多研究工作,对发光机理作了更深刻的揭示^[3,4]。

由于多孔硅的性能不稳定,制作工艺与现行的硅平面工艺不完全相容,使其在应用方面迟迟打不开局面。国内外从事多孔硅研究的学者在改善多孔硅的稳定性和开发多孔硅器件工艺方面做了一系列研究,取得了显著成绩。例如,在多孔硅器件研制中,制作发光图形是一个关键问题,南京大学从多孔硅量子限制发光的基本原理出发,提出了一套用离子注入材料改性的办法,制出了分辨率极高的发光器件^[5,6],这是多孔硅器件制备技术上的一个重要进展。1996年,美国罗切斯特大学 Hirschman 等^[7]集多孔硅发光管和硅平面晶体管于一体,制成了一个光电子集成发光阵列,这是多孔硅光电子集成的首例,是一个重大突破,表明多孔硅光电子集成的道路是行得通的。

多孔硅是作为一种硅基发光材料而发展起来的,但其意义却广泛得多。首先,它是一种新的纳米材料,它的光学性质和电子结构研究直接而明确地证实了量子限制效应——纳米材料小尺寸效应之一,大大充实了纳米材料的研究内容。其次,多孔硅是一种新的多孔材料,在物理、化学、生物、医疗等方面具有广泛的用途。

2 硅基多孔碳化硅蓝光材料

蓝光是全色显示和光电子集成迫切需要的。由于多孔硅不能提供稳定的蓝光发射,因而研究硅基蓝光材料非常重要,但很困难。为获得稳定的蓝光,我们提出了一种新的硅基蓝光材料——硅基多孔 SiC 蓝光材料^[8],并发展了一套材料与器件工艺。

SiC 是一种非常稳定的宽带半导体材料,在 900°C 以下不会氧化。一般来说制备 SiC 要在 2 000°C 高温下进行,工艺困难,成本高。我们采用了离子注入技术,把活跃的 C 离子直接注入到 Si 中,在数百度的温度下化合成 SiC,再经电化学腐蚀形成多孔 SiC,这一材料可以发射较强的波长为 470 nm 的蓝光。多孔 SiC 发光性质非常稳定,甚至在 850°C 氧气或空气中加温半小时后,发光性质完全不变,这个温度可以满足集成电路的加工要求。此外,如果进行选区离子注入,可直接制成发光器件图形。多孔 SiC 在材料和器件工艺方面已经基本配套,而且提供的是难得的蓝光器件,这也是硅基发光材料的一个重大进展。

3 硅基镶嵌纳米半导体发光材料

制备纳米半导体发光材料的另一种方法是:先在硅基上生成一种势垒介质,再把纳米半

导体晶粒镶嵌到势垒介质中去。 SiO_2 致密、稳定, 带隙达 9 eV, 可提供强量子限制。完整的 SiO_2 自身基本不发光, 在硅上易于生长和加工, 是理想的势垒介质。把纳米半导体引入介质中的简便而有效的办法是离子注入技术。

3.1 Si 离子注入 SiO_2 纳米发光材料^[9]

用离子注入技术将 Si 注入 SiO_2 , 注入的 Si 离子在 SiO_2 中形成一定分布, 同时也引入大量缺陷, 但经过退火, 缺陷消失, 注入的 Si 沉积下来, 形成镶嵌在 SiO_2 中的纳米 Si 晶粒。纳米 Si 晶粒的尺寸与分布可由注入能量、剂量和退火条件控制。这样制备出的纳米材料, 用蓝紫光激发, 或制成器件在外加电源的激励下, 可以发光, 波长在红—黄光范围。这类发光是由量子限制效应决定的。注入时引入的某些缺陷, 也有发光性能, 例如, 由于 Si 注入 SiO_2 , 使 SiO_2 中 O 的比例相对减少, 会出现氧空位, 可发射较强的波长为 470 nm 的蓝光, 而且在 600°C 下很稳定。这一类发光是缺陷中心发光。两类发光的机理不同, 但都有较好的应用前景。图 1 给出的是注硅 SiO_2 的发光光谱, 两个短波峰是缺陷发光, 一个长波峰是纳米 Si 发光。

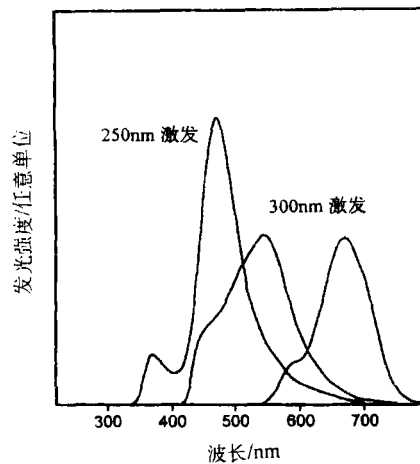


图 1 Si 注入 SiO_2 的缺陷发光 (两个短波峰) 和纳米 Si 发光峰 (一个长波峰)

3.2 Ge 离子注入 SiO_2 纳米发光材料

将 Ge 离子注入 SiO_2 , 经退火后, Ge 沉积为纳米晶粒, 可在 700—900 nm 红外和近红外范围观测到发光。从应用角度看, 对于注 Ge 的 SiO_2 更值得重视的是缺陷发光。Ge 注入时, 将破坏 SiO_2 网络, 使 Si—O 键断裂, 并形成 Ge—O 键。其中 GeO 是一种近紫外发光中心, 有 286 nm 和 396 nm 两个发光谱峰, 发光效率高, 而且在 850°C 高温下稳定, 这是一种有重要应用价值的硅基紫外光源。

制备纳米半导体镶嵌材料, 除离子注入技术外, 射频溅射 (包括复合靶共溅射, 反应溅射)、化学气相沉积、分子激光剥离沉积 (含反应沉积) 等也是常用的方法, 每种方法各具优势。作为发光的主体, 纳米材料除 Si 和 Ge 外, 若能在 SiO_2 中形成纳米化合物半导体, 将使研究范围大为扩展。近来, 我们将纳米 SiC 包封在 SiO_2 中获得了蓝光发射。但是如何使化合物半导体保持严格的化学计量, 还是一个较复杂的问题。如果沉积过程直接包含有形成化合物半导体的化学反应过程, 一般化学计量是较容易保持的。显然, 在这一方面, 化学气相沉积和反应溅射等方法有一定优势。此外, 作为势垒介质, 除 SiO_2 外还可选择其他一些材料, 这些材料要能提供需要的势垒, 在工艺和结构上与衬底 Si 和镶嵌的半导体相互匹配。

纳米半导体镶嵌 SiO_2 发光薄膜是值得重视的一类硅基镶嵌纳米发光材料, 它性能非常稳定, 而且在结构和工艺上完全和硅平面技术相容。其发光波长覆盖了近红外—可见—近紫外很宽的范围, 可以直接用于全色显示和硅基光电子集成。缺点是发光效率较低, 一般低于多孔硅。为了提高发光效率, 需要提高发光晶粒的有效密度。

总之, 对于制备硅基镶嵌纳米半导体发光材料, 只要从半导体材料、介质材料和制备技术等方面合理地选择、组合, 就可以设计出多种多样的材料结构, 制备出各种性质的发光材

料, 这是一个广阔的充满活力的研究领域。

4 其他几种硅基发光材料

4.1 硅基超晶格发光材料

超晶格材料周期层厚可以是纳米尺寸, 在这个方向上可产生一维量子限制效应, 因而也应具有发光性质。GeSi 超晶格发光材料是最引人注目的一种。Si 和 Ge 本身都是非直接带隙半导体, 属非发光材料。但是, 如果 Si 和 Ge 组成合金, 晶体结构有了变化, 晶体中的对称性也发生变化, 发光效率可能大幅度增加, 从而具有了发光性质; 另一方面, 从理论上可预言, 由于布里渊区的折叠效应, 短周期的 SiGe 超晶格, 将变为直接带隙材料, 可以发光。但是, SiGe 材料的发光效率很低, 往往要在低温下方可观测到。SiGe 材料在高频器件和光电子探测器件方面的应用前景更好一些。

现在的一个趋势是根据量子限制理论来设计硅基超晶格发光材料。以硅为衬底, 制作一层宽带隙材料, 作为限制势垒, 再做一层带隙较窄的半导体材料, 作为发光体, 这样一层层交替生长几十层或几百层, 在量子限制作用下可获得光发射, 其波长可由半导体材料的种类和厚度调整。南京大学制作的非晶硅/纳米硅超晶格就是一种能发射红—黄光的硅基超晶格发光材料^[10]。此外, 还可以用 SiO₂ 或 Si₃N₄ 作限制介质, 以硅为发光体制成超晶格发光材料。

4.2 掺铒发光材料

很久以前人们就发现, 在 Si 中铒 (Er) 是一种发光中心。掺 Er 的 Si 可以发射波长为 1.54 μm 的红外光, 这正是硅玻璃光纤的低损耗窗口, 所以很受重视。可惜, Er 在 Si 中的固溶度较低 (低于 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 所以发光效率也很低, 一直未能实际应用。近年来发现, 如果 Si 中有氧存在, Er 的固溶度可以提高, 于是人们开始用 Er-O 共注入法来提高 Er 在 Si 中的固溶度。更有人直接将 Er 注入到 SiO₂ 中去, 以提高 Er 的固溶度。从目前结果看, 确有一定效果, 但问题并不简单。不过用 Er 与某些杂质或缺陷构成组合体以提高固溶度和发光效率, 有望获得重要突破, 人们正在理论和技术上展开更广泛的研究。

4.3 硅基异质外延发光材料

当外延技术, 特别是分子束外延技术出现之后, 人们利用外延技术在硅基上外延生长一层一种新的可以发光的半导体材料——异质外延发光材料, 例如, 在硅上外延生长 GaAs。这在 70 年代曾形成一个研究高潮, 当时的目的是为了获得廉价、高质量的 GaAs, 主要用于高频器件。为了这个目标, 外延衬底并非一定要选 Si, 还可选择蓝宝石等。但如选择 Si 为衬底, 就可获得硅基发光材料。可惜由于 Si 和 GaAs 之间晶格失配, 外延层的质量难以满足器件要求, 后来 GaAs 单晶的质量不断提高, 价格下降, 使异质外延 GaAs 失掉了竞争力, 作为一种硅基发光材料, Si 上外延 GaAs 的方案也被搁置。

90 年代蓝光半导体材料 GaN 取得了重大进展, 制备出 GaN 晶体和外延层, 并成功地生产出蓝光二极管。同时, GaN 还是高温、高压和大功率器件的良好材料, 但 GaN 晶体制备困难, 关键问题是选择一种合适的衬底, 能外延生长廉价高质的 GaN。为了获得高质量外延层, 衬底热膨胀系数和晶格常数可与外延材料相互匹配的 SiC、MgO 和 ZnO 是较好的 GaN 外延衬底, 蓝宝石、GaAs、AlN 也可作为衬底材料, 但是, Si 却是目前首选的一种 GaN 外延衬

底材料。Si是一种廉价、高质量晶体,性能稳定,易于加工,但与GaN之间晶格失配率比Si与GaAs的失配率大得多,直接生长是困难的,必须在Si和GaN之间增加一缓冲层。SiC是重点研究的缓冲层材料,目前已有了一定进展。以Si作为蓝光材料GaN的外延衬底,又一次为发展硅基异质外延发光材料提供了机会。但是和一般GaN发光二极管相比,光电子集成对硅基异质外延材料有许多特殊要求,为此还有很长的路要走。

5 结 论

硅基发光材料关系到计算机换代和信息技术升级,是一个急待攻克的研究领域。发光多孔硅的出现与发展,为硅基发光材料研究打开了新局面。在多孔硅的启示下,硅基发光材料研究正向纵深发展,特别是硅基纳米发光材料,在硅基光电子集成方面有更好的应用前景,在纳米科学领域中有重要的理论价值,是一个特别值得重视的方向。

参 考 文 献

- [1] Canham L T. Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1046.
- [2] Pickering C, Beale M I J, Pearson D J et al. J. Phys., 1984, **C17**: 6535.
- [3] Qin G G, Jia Y Q. Solid State Commun, 1993, **86**: 559.
- [4] Xue F S, Bao X M, Yan F. J. Appl. Phys., 1997, **81**: 3175.
- [5] Bao X M, Yang H Q. Appl. Phys. Lett., 1993, **63**: 2246.
- [6] Bao X M, Yang H Q, Fan F J. Appl. Phys., 1996, **79**: 1320.
- [7] Hirschman K D, Tsybeskov L, Dutttagupta S P et al. Nature, 1996, **384**: 338.
- [8] Liao L S, Bao X M, Yang Z F et al. Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 2382.
- [9] Liao L S, Bao X M, Zheng X Q et al. Appl. Phys. Lett., 1996, **68**: 850.
- [10] Tong S, Liu X N, Bao X M. Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 469.

POROUS SILICON AND SILICON-BASED LIGHT-EMITTING MATERIALS

Bao Ximao

(Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Silicon is a fundamental material for microelectronics, but Si-based light-emitting materials are necessary for developing optoelectronic integration. The porous silicon is a great breakthrough in the research of Si-based light-emitting materials. The optoelectronic integration of porous Si light-emitting diodes into a microelectronic circuit has been realized. At the same time, Si-based light-emitting materials are being developed in depth. The porous SiC as an intense and stable blue light-emitting material has been prepared. The luminescent nanocrystal semiconductors embedded in SiO₂ are under investigation. Si-based embedded nanometer light-emitting materials are an important field which has great vitality and potential application in the optoelectronic integration.

Key words porous silicon, nanometer material, Si-based light-emitting material, microelectronics, optoelectronic integration