

硅发光研究

夏建白

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 硅发光对于在单一硅片上实现光电集成是至关重要的。本文介绍了目前已有的使硅发光的方法: 掺深能级杂质, 掺稀土离子, 多孔硅, 纳米硅以及 Si/SiO₂ 超晶格, 讨论了两种可能的发光机制: 量子限制效应和表面复合效应。最后介绍了两个硅发光器件, 表明硅发光器件的前景是光明的。

PACC: 8160, 7855, 7840

1 引言

硅是微电子器件的主要材料, 它具有其它半导体材料无可比拟的优越性。但是硅又是一种间接带隙的半导体, 它的发光效率极低, 不能制造发光器件, 如激光器、发光管等。几十年来, 人们一直在探索能在一块硅片上集成微电子器件和发光器件的途径, 也就是光电子集成。如果这一技术得以成功, 无疑将对显示、通讯、计算机以及其它许多有关的技术产生深远的影响。例如: 器件之间的互联造成的时间弛后已成为发展超大规模集成电路的瓶颈, 如果能用光互联代替目前所采用的电互联, 则将大大改善集成电路的性能, 提高计算机的速度。

2 硅体材料的发光性质

硅的导带底不在布里渊区的中心(Γ 点), 而是在(001)方向轴上 $0.85(2\pi/a)$ 处, 所以一共有 6 个等价的导带极小。当电子从价带被激发至导带时, 通过与晶格相互作用, 放出声子, 弛豫至导带。由于价带顶在 Γ 点, 它的波矢为零, 电子不能直接由导带底跃迁至价带顶, 发出光子。它只能通过同时发射或者吸收一个声子, 间接跃迁至价带顶。这种间接跃迁的几率比直接跃迁的几率小得多。与跃迁几率有关的一个物理量是辐射寿命 τ_r , 也就是电子在导带底的平均停留时间, τ_r 与跃迁几率成反比。对直接跃迁, 如 GaAs, τ_r 为 10^{-9} 秒, 也就是纳秒量级。而对间接跃迁, τ_r 为 10^{-3} 秒, 也就是毫秒量级。电子还有可能通过非辐射途径跃迁至价带顶, 如: 俄歇过程, 通过杂质、缺陷中心的多声子无辐射跃迁过程等, 因此还有一个非辐射寿命 τ_{nr} 。

实际的寿命 $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}$, 辐射效率表示为:

$$\eta = \frac{1}{1 + \tau_r/\tau_{nr}}$$

如果 $\tau_r \gg \tau_{nr}$, 则 $\eta \rightarrow 0$; $\tau_r \ll \tau_{nr}$, $\eta \rightarrow 1$ 。由于硅的本征发光强度很低, 因此长期以来人们通过各种途径寻找提高硅发光强度和效率的方法。

3 掺深能级杂质

在间接带隙半导体 GaP 中掺等电子杂质 N，能得到很强的发光，已被工业上利用制造绿色发光管。这是由于等电子杂质在晶体中产生短程微扰势，它在禁带中产生杂质态，杂质态波函数在空间是局域的，因而在 K 空间中是扩展的。虽然导带底不在 Γ 点，但是杂质态波函数包含了很大 K = 0 分量。电子通过杂质态跃迁至价带顶，就有较大的跃迁几率。在 Si 中同样也发现掺硼的硅，包含了两个发光中心，S_A 和 S_B，它们的发光峰分别位于 0.968eV (λ= 1.28μm) 和 0.812eV (λ= 1.53μm)，内量子效率 η_{in}= 2% ~ 5% [1]。这是由于它的辐射寿命较短，τ_r~ 10⁻⁵s，而非辐射寿命 τ_{nr}较长。在等电子杂质上的束缚激子只包含电子和空穴两个粒子，没有第三个粒子。当电子、空穴复合时，不产生非辐射的俄歇过程，只有辐射过程。

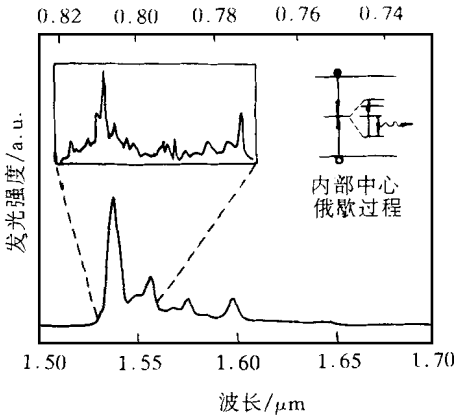


图 1 掺 Er 硅的荧光谱
右边插图表示 Er 离子激发的俄歇过程

4 掺稀土离子

硅中掺稀土离子 Er 能发射能量在 0.8eV (λ= 1.54μm) 附近尖锐的发光峰，如图 1 所示 [2]。Er³⁺ 离子的 4f¹¹ 电子组成了很局域的内壳层，与 Si 中的电子几乎没有相互作用。在 λ= 1.54μm 尖锐的荧光峰是由 4f 电子的内部态 I_{13/2} - I_{15/2} 跃迁产生的。图 1 中的多峰结构代表了 4f 电子态在硅晶格场中的分裂。通常发光的掺 Er 硅都是富含氧的，氧在硅中与 Er 一起形成了一个复合体，在禁带中产生了一个施主能级 E_c-0.16eV。虽然这个态的波函数与 f 电子波函数重叠很小，但它起着将能量传递给 Er 离子，激发 f 电子态的重要作用。当用光激发或电场下电子加速碰撞的方法激发出电子、空穴对后，它们就在 Er-O 施主态上

形成束缚激子。因为这是间接跃迁的激子，因此具有较长的寿命。然后通过俄歇过程，将大部分能量转移给 Er 离子，使 f 电子激发，多余的能量约 300meV 使束缚在施主能级上的电子电离或者通过发射声子释放过程如图 1 的插图所示。

5 多孔硅

虽然多孔硅发光已经有了许多文章，但是它的发光机制至今还不是很清楚。目前主要有两个模型，一个是 Canham 本人提出的量子限制模型 [3]，它当时提出的主要依据是：发光峰能量随着腐蚀时间加长而蓝移。根据猜测（没有实验直接证明），腐蚀时间加长，组成多孔硅的晶体硅线或硅点线度变小，量子化能量增加，使发光峰蓝移。Canham 研究组后来又得到两个重要结果 [4]，支持他们提出的量子限制模型。一个是发现了两个发光带，快带和慢带，分别位于 1.7eV 和 2.4eV（见图 2），快带的寿命很短，约为 3 × 10⁻⁸s。对慢带的发光峰形状和时间过程分析，提出了如图 2 所示的模型。慢带由两个相距 Δ 的态组成，低态和高态的寿命分别为 10⁻³s 和 10⁻⁶s 量级，Δ 约为 10~ 20meV。第二个结果是荧光激发谱 (PL E) 上，发现了在激发光能量 (1.819eV) 以下 ε 和 2ε 处荧光峰增强，而 ε= 56.3 ± 1.1meV 正是光学声子的能量。对第一个结果，作者认为只能用量子限制的局域激子模型才能解释。第二个结果也说明了这是由声子参与的光发射过程，只可

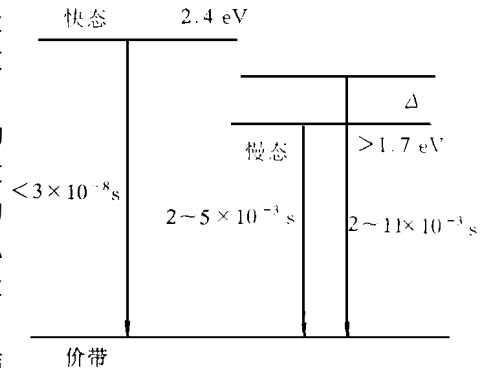


图 2 多孔硅的两个主要发光峰和寿命的示意图

能发生在硅线或点内,不可能发生在硅表面。第二个是 Koch^[5]和秦国刚^[6]等人提出的表面态模型。Koch 的模型如图 3 所示,他认为多孔硅发光主要有三个过程: 0. 电子和空穴在“体内”复合,发射光子能量 $\hbar\omega_0$ 。1. 一个电子(或空穴)弛豫到表面态上,然后与体内的空穴(或电子)复合,发射光子 $\hbar\omega_1$ 。2. 电子和空穴分别被弛豫到表面态上,通过隧穿复合发射光子 $\hbar\omega_2$ 。他认为过程 1 的时间约等于电子被表面态捕获的时间,将远远小于过程 0 和 2 的时间,因而是主要的发光过程。由图 3 可见, $E_2 < E_1 < E_0$ 。他的主要依据是将多孔硅进行光化学处理,例如紫外光照射后,发光峰能量会有大的变化。光化学处理只改变表面态的性质,不改变“体”的大小,因而说明发光主要由表面态决定。另外,对于图 2 所示的快带和慢带,他认为分别对应于过程 1 和过程 2,因此也能说明

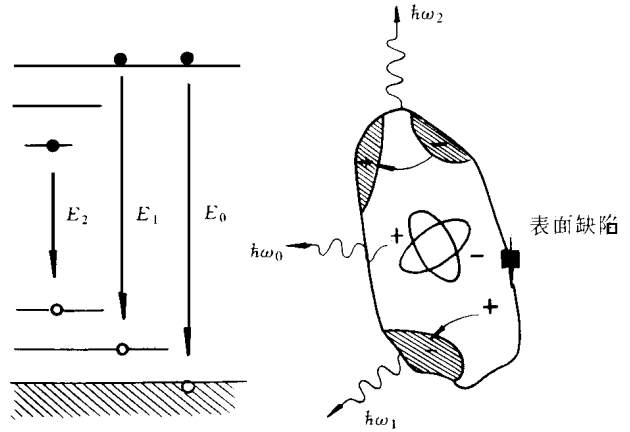


图 3 多孔硅发光的表面态模型

量子限制模型的核心是发光能量与粒子(或线)大小的关系,但由于多孔硅的结构复杂,目前没有直接的实验方法测量其中硅粒子的大小。最近制造纳米硅技术有很大发展,并且也观察到了发光,人们就把这两者结合起来研究,以对发光机制有更深入的了解。

6 纳米硅

纳米硅为直径小于 5nm 的晶体硅颗粒,目前已经有多种制造方法,这里介绍四种: 1. SiH_4 和 H_2 的微波等离子离解,离解后产生的硅粒子通过一个收缩-放大的喷嘴沉积在衬底材料上^[7]。2. SiH_4 和 H_2 在 1100 °C 高温下热离解,产生硅粒子,通过氧化炉,在表面形成 1 至 2nm 厚的氧化层,最后再通入乙烯乙二醇液体,形成含有硅粒子的胶体。这种胶体在低温下变成玻璃状,便于光学测量^[8]。3. 硅的直接热蒸发,然后沉积在衬底材料上^[9]。沉积时腔室中充以氩气,如果要得到氢或氧钝化的纳米硅,则在每沉积一层硅粒子时使其暴露在氢或氧气体中。4. 等离子体增强化学蒸气沉积(PECVD)方法^[10]。得到 a-Si:H/a-SiN_x 多层结构,在激光结晶以后,形成圆的结晶颗粒包围在非晶材料中。

测量纳米硅粒子的大小显然比测量多孔硅的要容易,精确得多。主要的方法有:透射电子显微镜(TEM),X 射线衍射测量(XRD),X 射线吸收精细结构测量(EXAFS)等。从发表的纳米硅文章中,都观察到了在可见光范围内的发光,并且也具有较大的发光效率。下面介绍纳米硅胶体的实验结果^[11]。亮场和暗场的 TEM 看到较大直径(5~10nm)的纳米硅是球形状的,外面有一个 1nm 厚的氧化层,里面是直径大于 3nm 的硅核。由 TEM 和 XRD 测量得到,硅核是由晶体硅组成,并且具有与体材料相同的晶格常数。对于外径小于 3nm 的纳米硅,虽然 TEM 能看出它们是球形的,但内部结构不可分辨。比较晶体硅、 SiO_2 以及纳米硅的 K 近边 EXAFS 谱可以大致得出纳米硅粒子包含晶体硅和 SiO_2 的相对比重,从而估计出它的晶核直径和 SiO_2 层厚度。得出各种纳米硅粒子晶核直径从 1.1nm 变至 7.8nm, SiO_2 层厚度基本不变,为 0.6~0.75nm,晶格与 SiO_2 层之间还有一厚度为 0.15~0.2nm 的 SiO_x ($0 < x < 2$) 的过渡层。

对多孔硅,利用 EXAFS 谱,将光电能量空间转变成动量空间,乘以权重 K^2 ,再转换成 SiO_2 原子的距离空间(R),就得到每个硅原子近邻各层上平均原子数。与晶体硅相应的谱比较,发现多孔硅最近邻壳层上的原子数 N_{Si} 总是小于 4(例如: 2.8, 2.85, 3.25, 3.7 等,对不同的多孔硅样品)。由于多孔硅粒子有很大的表面,表面悬键被 H 原子饱和,而 H 原子在 EXAFS 实验上是测不出来的,因此平均来说最近邻硅原子数小于 4。 N_{Si} 越小,说明表面越大,硅晶粒子越小。由 N_{Si} , 根据 Si 的键模型可大致估计出硅粒子的大小。图 4 就是由这种方法估计出的纳米硅和多孔硅粒子大小与发光波长之间的关系。由图可知,随着粒直径变小,

发光波长变短, 纳米硅和多孔硅的变化趋势是一致的 由于这是迄今为止硅粒子大小比较直接和精确的测定, 因此可作为量子限制效应信服的证据

将H 钝化的多孔硅样品放在 390nm 的紫外线下照射, 将会使 Si- H 键变成 Si- O 键, 也就是变成O 钝化的多孔硅, 这已经由红外吸收谱得到了证实 照射后出现了 Si- O 键的强吸收峰($\sim 1100\text{cm}^{-1}$), 而 Si- H 键的吸收峰($\sim 2100\text{cm}^{-1}$) 大大减弱 实验发现, 照射后发光峰的强度和能量基本保持不变, 说明发光与氧含量无关, 又一次证明了量子限制效应

但是另外一些实验结果证实, 通过表面态或者界面态的发射是更可能的发光机制^[9] 利用上述第三种方法可以得到H 钝化和O 钝化的纳米硅 用高分辨率的 TEM 和 XRD 确定硅粒子的大小 实验发现, 没有钝化的纳米硅不发射任何能检测到的光, 这是由于悬键的淬灭效应 图5 是H 钝化和O 钝化的纳米硅发光

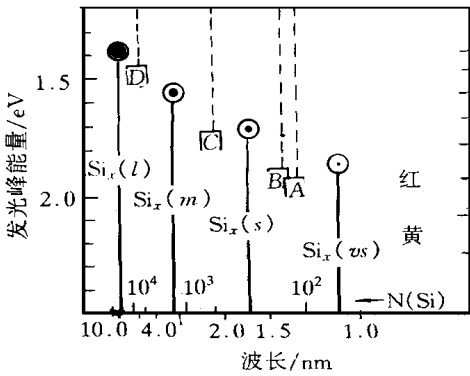


图4 纳米硅(圆点)和多孔硅(方点) 粒大小和发光波长的关系

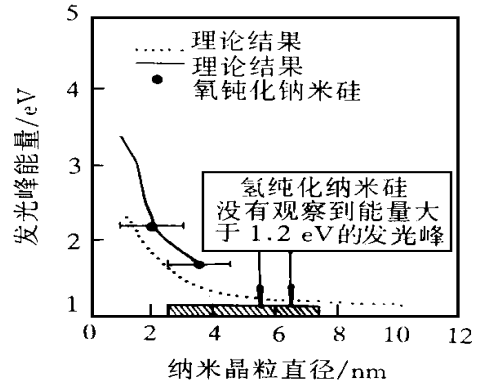


图5 H 钝化和O 钝化的纳米硅发光 能量和粒直径的关系

能量与粒子直径的关系 与图4 不同, 发光能量与表面状况有很大关系 O 钝化的纳米硅发光能量随直径增大而减小, 而H 钝化的纳米硅发光能量不随粒子直径而变化, 发光能量不超过 1.2eV. 这一点可以用表面态模型解释, 吸收发生在硅核中, 而发射发生在钝化层中的缺陷态上 此外还比较了O 钝化纳米硅和

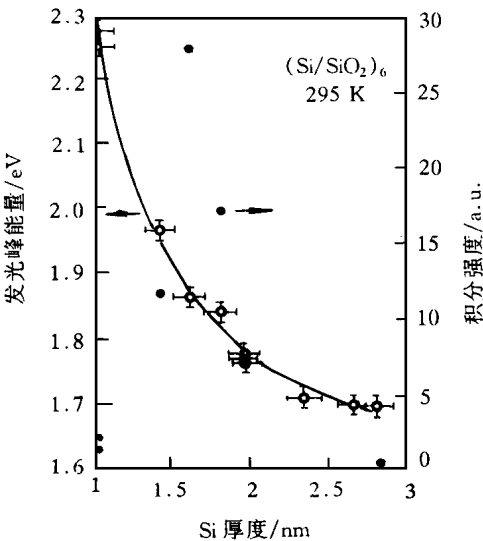


图6 SiO₂/Si 超晶格发光峰能量()和 强度()与 Si 层厚度的关系

纯 SiD_x 的发光性质, 发现两者有很多相似的性质 如在相同的能量范围内发光, 有宽的发光峰, 在干氧中退火后 发光峰强度增加, 但能量没有位移等, 更进一步证实了表面态模型 以上两个实验和结论分别由美国贝尔实验室和加利福尼亚大学 Lawrence Livermore 国家实验室做的, 都各具有权威性

7 Si/SD₂ 超晶格

从研究的角度, Si/SD₂ 超晶格的层厚度容易精确控制, 不像纳米硅大小有一定的分布, 并且没有表面, 可以大大减少表面层中的缺陷, 是研究量子限制效应的理想原型

利用分子束外延的方法, 依次生长 Si 层和在紫外线下用臭氧氧化, 就可以得到 Si/SD₂ 超晶格^[12] 用 TEM 和喇曼光谱确定了其中的硅层是非晶硅 用 X 射线反射曲线确定了 Si 层的厚度 d. 实验发现, Si/SD₂ 超晶格在室温下的发光峰宽度是较窄的, 没有层宽度涨落引起的非均匀加宽 图6 是发光峰能量与 Si 层厚度的关系 用

非晶硅的带隙 1.6eV 和有效质量理论拟合的曲线和实验结果符合很好,证明了是量子限制效应

另一个实验采用 SMOX (Separation by Implantation of Oxygen) 材料^[13], 对上面的 Si 层进行氧化, 结果形成了在两个 SiO₂ 层中夹着一个 Si 层的三明治结构, 也就是 Si 的量子阱。氧化时间越长, Si 层厚度越小。控制氧化时间或温度, 就可以得到不同厚度的 Si 量子阱。图 7 是不同厚度 Si 量子阱的荧光谱, 奇怪的是随着层厚度的减小, 发光的强度增加, 但发光峰的能量没有移动。这又是一个量子限制效应的反证。

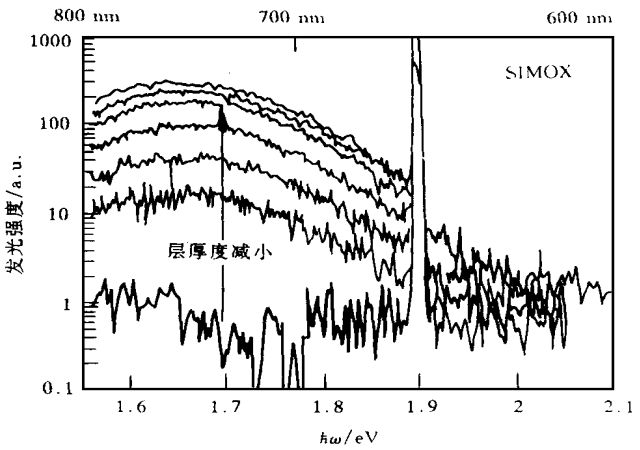


图 7 不同厚度 Si 量子阱的 PL 谱

8 硅发光器件

第一个硅发光器件是利用掺 Er 硅制成的, 如图 8 所示^[14]。在 77K 下, 这发光管具有内量子效率 $\eta_{int} = 2\% \sim 5\%$ 。在室温下, 发光线宽约为 10nm。这样窄的线宽以及发射波长与温度无关, 使得光通信系统具有高的带宽容量。利用标准的集成电路工艺, 已经制成了与 CMOS 电路单片集成的光电子集成电路, 频率响应至 50MHz。

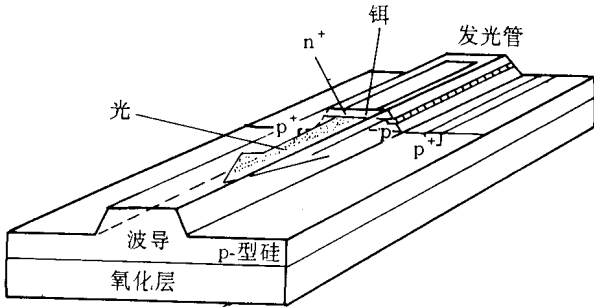


图 8 在 SOI 衬底上与硅波导集成的、由 Si:Er 制成的发光管

最近, 在一个硅片上用硅双极晶体管驱动的多孔硅发光管已经制成, 见图 9^[15]。它的外量子效率大于 0.1%。以往制造多孔硅发光管遇到许多困难, 主要是发光管需要从 p-n 结分别注入电子和空穴至耗尽层复合。多孔硅是一种多孔的网状结构, 电子和空穴必须通过多孔网络, 这一复杂的途径才能复合, 因此最初制成的发光管效率低于 0.001%, 并且要求相当大的偏置电压, 在正、负偏压下往往观察到相同强度的发光。现在利用离子注入制造 p-n 结, 并且在耗尽层区域用电化学阳极腐蚀方法制造多孔硅, 使它包在耗尽区内, 取得了突破性进展。正向偏置电压为 2V 时就能观察到发光, 在 5V 时光效率最高。

9 结论

硅发光对于在单一硅片上实现光电集成是至关重要的, 它将对显示、通讯、计算机和其它技术产生深远的影响。目前, 这方面的研究已经出现重大的突破, 前景是光明的。但是要达到这一目标, 无论在材

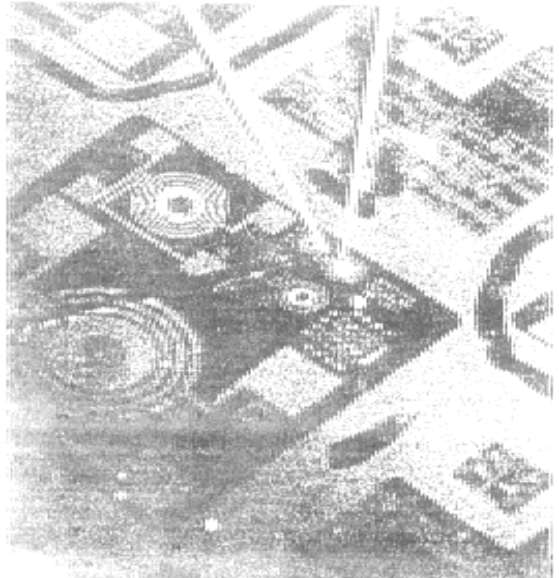


图 9 在一个硅片上, 用硅双极晶体管驱动的多孔硅发光管

料和检测,物理性质研究和器件制备方面还有许多问题要解决,还有一段较长的路要走

参 考 文 献

- [1] D. J. S. Beckett, M. K. Nissen and M. L. M. Thewalt, *Phys Rev.*, 1989, **B40**: 9618
- [2] F. Y. G. Ren, J. Michel, Q. Sun-Paduano *et al.*, *MRS Symposium Proceedings*, 1993, **301**: 87.
- [3] L. T. Canham, *Appl Phys Lett*, 1990, **57**: 1046
- [4] P. D. J. Calcott, K. J. Nash, L. T. Canham *et al.*, *J. Phys.*, 1993, **C5**: L91.
- [5] V. Petrova-Koch, T. Muschik, A. Kux *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1992, **61**: 943
- [6] G. G. Qin and Y. Q. Jia, *Solid State Commun.*, 1993, **86**: 559; *半导体学报*, 1993, **14**: 648
- [7] H. Tagaki, H. Ogawa, Y. Yamazaki *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1990, **56**: 2379
- [8] K. A. Littau, P. J. Szajowski, A. J. Muller *et al.*, *J. Phys Chem.*, 1993, **97**: 1224
- [9] L. N. Dinh, L. L. Chase, M. Baloch *et al.*, *Phys Rev.*, 1996, **B54**: 5029
- [10] K. Chen, X. Huang, J. Xu *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1992, **61**: 2069
- [11] S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus *et al.*, *Phys Rev.*, 1995, **B52**: 4910
- [12] D. J. Lockwood, Z. H. Lu and J. M. Baribeau, *Phys Rev. Lett.*, 1996, **76**: 539
- [13] P. N. Saeta and A. C. Gallagher, *Phys Rev.*, 1997, **B55**: 4563
- [14] B. Zheng, J. Michel, F. Y. G. Ren *et al.*, *Appl Phys Lett*, 1994, **64**: 2842
- [15] R. T. Collins, P. M. Fauchet and M. A. Tischler, *Physics Today*, 1997, Jan : 24

Silicon Luminescence Research

Xia Jianbai

*National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)*

Received 5 September 1997, revised manuscript received 8 December 1997

Abstract Silicon luminescence is most important for opto-electronic devices integrated on a single silicon substrate. This paper introduces some recent methods making silicon luminescent: doping of deep level impurities, doping of rare-earth ions, porous silicon, nanocrystalline silicon, and Si/SiO₂ superlattice. Two possible luminescence mechanisms are discussed: quantum confinement effect and surface combination effect. Finally we introduce two silicon luminescence devices, showing that their prospect is bright.

PACC: 8160, 7855, 7840