

成立了筹备组织,酝酿成立中国神经网络学会。

理论生物物理学是物理学与生物学结合得最为紧密的领域。在国内,理论生物物理学工作者一直从微观和宏观两个方面探讨生命现象的本质与规律。在微观方面,原子、分子物理,量子力学等一整套方法被用来解决生物大分子体系的结构、功能与动力学行为,近年来更为生物大分子的分子模型和分子设计研究服务。在宏观方面,有关非平衡和非线性系统的理论研究具有重要意义。生物系统是极为复杂的非线性系统,目前 Prigogine 的耗散结构、非平衡态热力学、非线性动力学, Haken 的协同论,分支理论以及混沌动力学,孤立子、分维、自组织现象以及各种系统复杂性研究的理论与方法都用来研究生物系统。人们期望在生命起源、生命的进化和遗传这些重大问题的研究上取得进展。最近几年来,随着国际上人类基因组计划

的开展,有关 DNA 信息学的研究也越来越引起人们的重视。

除上述这些领域之外,生物物理的其他分支如光生物物理学、环境生物物理学、生物流变学、自由基生物学乃至生物数学的研究都取得了不少进展。据不完全统计,在国家自然科学奖、发明奖,国家科学技术委员会和国家教育委员会科技进步奖和省、部、院级科技成果奖等各种奖励中,生物物理学的成果共获得特等奖两项,一等奖七项,二等奖 50 余项,三等奖 60 余项。这些成果具有巨大的社会效益与经济效益。

可以相信,随着我国经济的发展,生物物理学也将得到迅速的发展,并会为我国的改革开放和四化建设作出应有的贡献。

多孔硅——一种新形态的硅材料

张树霖

(北京大学物理系,北京 100871;北京大学人工微结构与介观物理国家重点实验室,北京 100871)

多孔硅 (porous silicon) 是指通过对氢氟酸溶液中的晶体硅片进行阳极氧化,在硅衬底上形成的多孔态的硅材料。本文介绍了多孔硅的形成规律和结构形貌,并对其光学性质和形成机制进行了简要的评介,最后以多孔硅在大规模集成电路中的应用为主讨论了它的技术应用。

Abstract

Porous silicon is a porous morphological form of silicon formed on the crystalline si substrate by anodization in HF solution. The structure morphologies, optical properties and formation mechanism are reviewed. Finally, applications in very large scale integration technology and other fields are discussed.

一、偶然的发现与奇特的现象

1991 年 12 月在美国材料研究学会 (MRS) 的秋季讨论会上,一种叫做多孔硅 (porous sili-

con, 缩写为 PS) 的材料突然成为象 C₆₀ 材料那样的热门专题, 论文数从春季会议的两篇一跃为 49 篇。其实 PS 在 35 年前就已制造出来, 当时美国贝尔实验室的 A. Uhlir^[1] 为发展半导体器件的成形技术而探索硅片的抛光

工艺时,意外地在硅(Si)表面看到了与明亮抛光面不同和无光泽的黑色、棕色或红色的镀层。1958年同一实验室的D. Turner^[2]发表了一篇专门论述Si抛光的论文,第一次详述了这种镀层的形成条件和诸多性质,但他与Uhlir一样都没有把这种镀层叫做多孔硅,因为他们都没有发现它们在结构上的奇异特性,即多孔隙性。70年代后因为发展大规模集成电路,才开始对多孔硅进行了较多的研究。1990年11月,英国科学家Canham发表文章说^[3],PS可以在近红外和可见区辐射强烈的荧光,这使人们看到在便宜的Si片上,用PS技术可能解决发展光集成电子学的关键问题,即制造带有光源的大规模集成电路,从而很快在世界范围形成本文开头所说的PS热。

多孔硅是用电化学阳极氧化或化学腐蚀的方法形成的。奇怪的是在某些情况下,阳极氧化并不象通常那样使Si表面变得平滑光亮,而是神奇地形成直径从2nm到1 μ m以及孔隙周围的Si不被溶解的深度不受限制的孔洞,这种多孔结构的孔隙率 $[= (\rho_{Si} - \rho_{PSL}) / \rho_{Si}]$, ρ_{Si} 和 ρ_{PSL} 分别为体的和PS层的密度]可高达80%,也就是说孔隙间可以达到互相贯通的程度。很自然,人们要求对这种以全新形态存在的硅材料的形成、特性及其可能的应用给予解答。下面我们就目前已有的了解对这些问题进行扼要的介绍。

二、多孔硅的形成

用一个最简单的电化学反应池就可以在单晶硅片上制造出多孔硅层(porous silicon layer,缩写为PSL),只要把掺杂的Si片作为阳极和把铂作为阴极放入一定浓度的氢氟酸(HF)水溶液中,并选择合适的电流密度。HF浓度、电流密度及反应时间等对PS结构的影响,即PS的形成规律已大体搞清楚,具体的可分三点。

首先,关于PSL的形成,其规律为:(1)固定溶液中HF的浓度,则不论衬底Si片的掺

杂类型和浓度如何,均存在一个临界电流密度 J_c 。小于 J_c 形成PSL,否则形成抛光面。HF浓度与 J_c 成线性关系^[4],如图1所示。(2)固定电流密度时,只有HF浓度超过某一值时才形成PSL,小于该值时形成抛光面。(3)HF浓度和电流密度同时固定时,增加阳极氧化时间,只增加PSL的厚度,厚度与时间大体成线性关系^[5]。

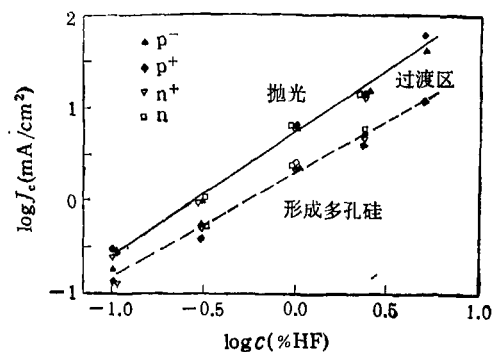


图1 临界电流密度 J_c 与HF浓度 c 的关系(实线为抛光峰值电流密度,虚线为稳定形成多孔硅的最大电流密度)

其次,关于PS的孔径、孔径分布和孔隙率受反应时间影响的规律为:(1)在固定HF浓度时,PS的孔径及其孔径分布随电流密度加大而变大;固定电流密度时,随HF浓度降低而变大^[6]。(2)在固定电流密度时,孔隙率随HF浓度的降低而变大;固定HF浓度时,电流密

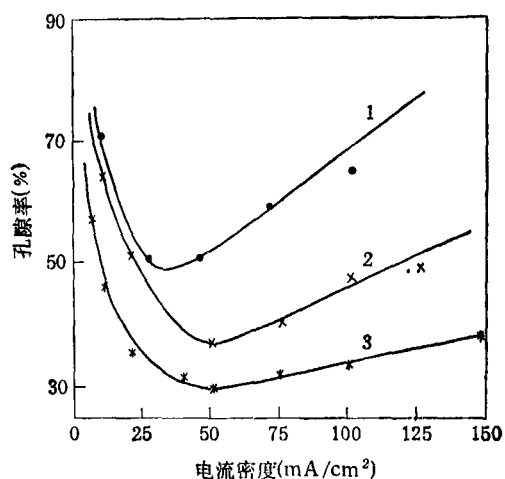


图2 重掺杂n型硅的PS的孔隙率与形成电流的关系(1为10%HF,2为15%HF,3为25%HF)

度从零上升后,孔隙率在开始阶段变小,过某一极值后,单调地变大^[6],如图 2 所示。

第三,在第二项中所述的规律只是一种一般趋势,定量的 PS 形成规律对衬底 Si 片的掺杂情况表现出极大的选择性,即对简并 P 型(P⁺)、非简并 P 型(P⁻)、简并 n 型(n⁺)和非简并 n 型(n⁻)Si 衬底,它们的具体形成条件和结构都是互不相同的。例如 P 型和 n⁺ 型的 Si 片很容易形成 PSL,而 n⁻ 型 Si 不加光照极难生成 PSL。又如, P 型 Si 形成的 PS 的孔径一般较小(2—10nm),而 n 型 Si 一般形成较大的孔径,最大的可达 1 μ m。

三、微结构

X射线和电子衍射实验已清楚地证明:PSL 具有与单晶硅类似的晶体质量,而 p⁺Si 衬底是以在低浓度 HF 中长成的 PSL 为最好,几乎与衬底 Si 片的晶体质量完全一样;在同一衬底上生长的 PSL,孔隙率增加时晶体质量变坏。PS 的晶格常数 a 比衬底 Si 片稍大,PS 和 Si 的晶格常数之差 Δa 与 a 的比值 $\Delta a/a$,对简并或非简并的分别小于 10^{-3} 和 10^{-2} ,处在通常的晶格匹配范围内。不过这点差别还是造成了晶格的四方畸变^[7],并使 PSL 厚度增加时易从衬底上脱落和裂成卷曲的小片。

图 3 是一张典型的 PSL 的扫描电子显微镜照片,从中可以清楚地看到 PSL 上表面和剖面的微结构形貌^[8]。剖面图表明孔在体内有所扩大,这种瓶颈状的孔洞形态被认为是与 PS 在生长初期的扩孔和随后的稳定成孔这两个不同的生长过程相联系的。扫描隧道显微镜和电子透射电镜^[9]的研究也证实了上述结论。对于高孔隙率的 P 型 PS,透射电镜试验^[10]观察到的微结构是珊瑚状的,它们的 Si “珊瑚骨”的直径分别为 5—10nm (p⁺型)和小于 3nm (p⁻型),此外也观察到孤立的直径小于 5nm 的 Si 柱和 Si 的晶粒。新近的电镜工作^[11]还认为 PSL 是一种双层结构,上层为非晶硅,根据阳极氧化条件的不同,下层可以是非晶的也可以是单晶的。

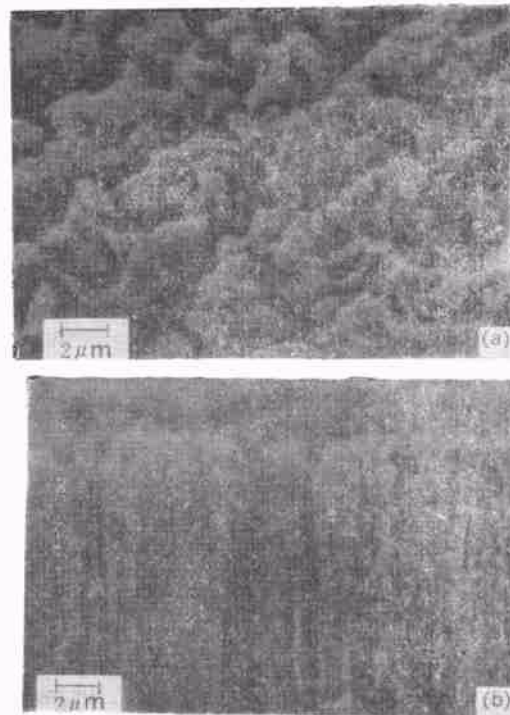


图 3 在 10 Ω ·cm n 型硅片上生长的多孔硅的表面(a)和剖面(b)的扫描电镜照片

PS 的孔径值一般随孔隙率变化。实际测量表明, p⁻型的在 2—5nm 之间, p⁺型的为 4—20nm,而 n 型则可以从 6nm 变到 1 μ m,PSL 的比面积(空隙面积/体积)惊人的大,如 p⁻型的竟达 $6 \times 10^6 \text{cm}^2/\text{cm}^3$ ^[6]。

四、光学性质

与单晶硅的黑色外观不同, PS 的表面总是呈现红、橙或黄等色彩,这种颜色变化似乎是和孔隙率有关的。

另一有特色的光学现象是,PS 与 Si 不同,在可见光区出现强烈的荧光(见图 4)。其波长随样品不同可从近红外蓝移到 550nm,室温时的荧光强度大到甚至在微瓦级功率的蓝、绿激光照射下也能用肉眼观察到。上述现象证明 PS 的能隙已由 Si 的 1.2eV 增加到 1.5—2.2 eV。在发现上述强烈可见荧光发射的初期,人们用量子线的尺寸限制效应进行解释^[12,13],但近来不少人认为,强的荧光发射来自多孔硅表

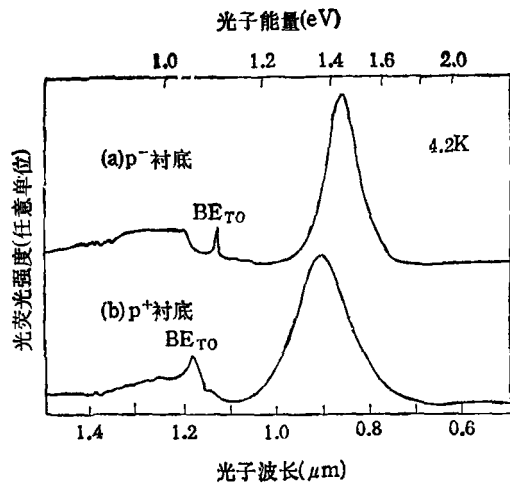


图4 非简并P型(p⁻)和简并P型(p⁺)硅的多孔硅的低温荧光光谱(BE_{TO}是来自硅衬底中借助于TO声子的硼荧光峰)

面的 Si-H 键的发光^[4]。荧光光谱的温度效应和瞬态过程的研究^[3]，证实了上述荧光源于束缚激子的跃迁，衰减过程中还存在一个非辐射通道。

通过我们最近的拉曼光谱研究，已经搞清 p⁻ 型的 PSL 的拉曼光谱是不对称的宽峰，它的峰值频率低于单晶硅的拉曼峰的频率 (520 cm⁻¹)，峰的尾部可延伸到 400cm⁻¹ 以下。实验还证明 PSL 的拉曼谱并不含有晶体和非晶硅的拉曼光谱成分^[5]。我们用多孔硅量子线模

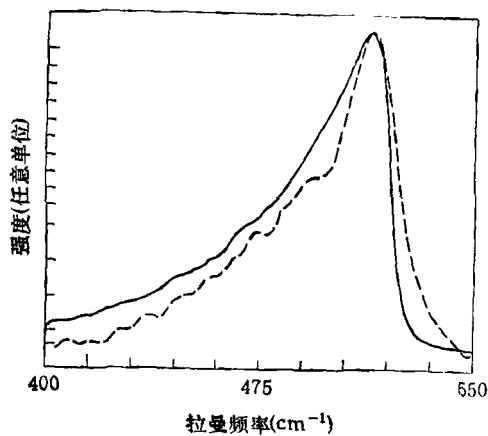


图5 非简并P型多孔硅的理论拉曼光谱(实线)和实验拉曼光谱(虚线)的比较

型计算得到的理论拉曼光谱与实验光谱吻合得相当好(见图5),说明PS应是一种全新形态的硅材料。

由于PS的过小的微结构尺度,使得用吸附法测PS的几何尺寸以及用STM观察形貌等都较为困难,因此光谱方法已成为研究PS特性和机制的有效手段。

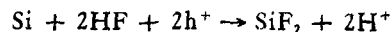
五、热处理与氧化

由于大部分PSL具有开放式的相互贯通的多孔状网络结构,因而可以期望通过热处理使PS的孔壁完全转变为SiO₂。但是人们发现,当热处理温度超过400℃后由于PSL的表面积十分大,出现了Si原子的凝聚和重构,于是多孔结构遭到破坏。近来,Yon等^[6]找到了氧化后可以保持多孔和致密结构的方法,即首先把PS放在300℃温度下进行低温热处理以稳定PS结构,然后在750—800℃氧化使PSL完全转变成SiO₂,最后在1050—1090℃下致密化,这样就获得了标准的热SiO₂绝缘层。

六、形成机制

如前所述,PS的形成规律已较清楚,但是PS的形成机制至今却还是未能完全弄明白。解决PS的形成机制必须弄清楚两个问题:第一是Si在HF溶液中进行阳极氧化时,Si被溶解的机制问题;第二是为什么在某些条件下,Si的溶解只局限于向一个方向进行,即成孔状生长的机制问题。

首先,多数人认为Si在HF溶液中是通过下列化学反应被溶解的^[7]:



其中h⁺代表带正电荷的空穴载流子,它是能否发生上述反应的关键因素。生成的SiF₂是硅的二价化合物,是不稳定的,经继续反应最终形成稳定的和可溶的SiF₆H₂。上述反应意味着反应开始时Si表面是完全氟化的,但红外光谱等却探测到在形成PS时Si表面为Si一

H 键所饱和,对这个矛盾,近来由于 V. Lehmann 和 U. Gösele 提出了一个表面覆盖 Si—H 键的硅片在 HF 溶液中反应过程的新模型^[18],而似乎得到解决。

其次,解释孔状生长问题,要同时回答三个方面的问题:第一, Si 表面初始的凹坑何以能产生;第二, PS 孔壁的 Si 怎么会抗拒溶解;第三, PS 孔的前端又为什么容易溶解。鉴于 Si 被溶解时空穴的流动是关键因素,因而用 HF 溶液和半导体 Si 界面形成的肖脱基势垒去解释 PS 的成孔机制就比较合理和自然。肖脱基势垒机制当然还不完善,但它可以较好地解释在不同类型的 Si 衬底上生成的 PS 有不同结构的事实。根据半导体电化学理论,如果 Si 中的载流子(空穴)被耗尽,则 Si 的溶解将停止;但是如果硅表面某个部位由于某种具体原因改变了表面的势能分布,使得势垒产生的变化允许空穴流向表面,则 Si 的溶解便出现。势能改变的具体原因可以是吸附在 Si 表面上的离子的分布不均匀(结果使 Si 的溶解朝空洞前方推进)。在阳极偏置下, n 型 Si 的空穴总是被耗尽的,因此抗拒溶解的因素总存在^[18],成孔洞溶解便不难理解。对 p 型 Si,在阳极偏置下造成没有空间电荷区的情况时,则耗尽机制不能解释抗溶解的现象。为此, V. Lehmann 和 U. Gösele 提出量子线模型^[18],用量子限制效应引起的 Si 的能隙加大所造成的附加势垒来解释溶解被阻止的现象。

七、技术应用

人们不管 PS 的形成机制是否清楚,早在 70 年代就开始探索它的技术应用。较早研究的技术应用是大规模尤其是亚微米集成电路。用把 Si 形成多孔硅和接着把它氧化成 SiO₂ 绝缘层的方法来制造 SOI (semiconductor on insulator),已成为目前 SOI 技术的最佳选择方案之一^[19]。根据 PS 的特性,PS 用于制造 SOI 有两种途径。一种是利用 PS 对衬底的选择性,如图 6(a) 那样,在器件岛下埋一层易形成 PS

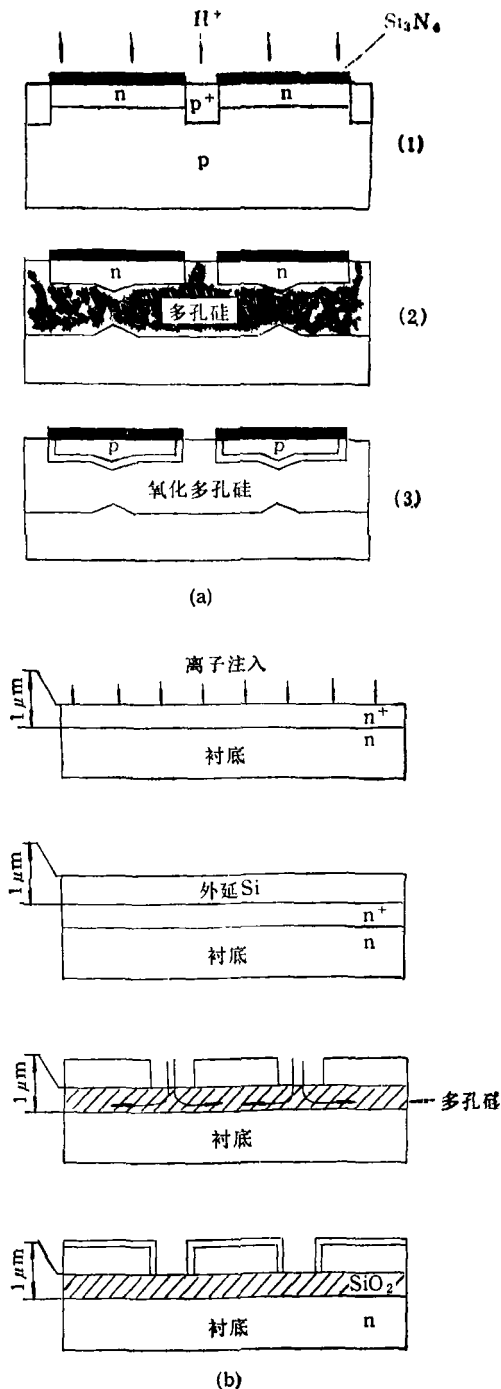


图 6 (a) 多孔硅 SOI 制造方法一的示意图[(1) 为把器件岛从 p 型转变成 n 型,(2) 为形成多孔硅,(3) 为氧化多孔硅]; (b) 多孔硅 SOI 制造方法二的示意图

的 Si,然后通过离子注入在器件岛周围造成沟道,最后通过这些沟道使埋层形成 PS 和氧化,便制造出 SOI 结构。另一种方法是利用 PSL

和 Si 晶体的良好的晶格匹配特点,如图 6(b)所示,在 PSL 上用低温外延方法(如 MBE,LP-CVD)生长器件层,然后在器件层上用刻蚀和离子注入方法形成沟道,通过这些沟道对埋在外延层下的 PSL 进行氧化,最终制成 SOI 结构。用 PS 的 SOI 技术已制造出了电性能十分好的器件^[19]。此外 PS 还可用于 SOC (semiconductor on conductor)结构^[19],它是首先在器件岛下形成 PSL,然后通过把以 NiSO₄ 为基的电解液注入 PSL 层,或者把金或银直接蒸发到 PSL 上,或者用 CVD 方法把钨沉积到 PSL 上等方法^[19],使 PSL 金属化,成为 SOC 结构。

由于 PS 在结构、光学等方面的奇异特性,如多孔性、高孔隙率、强烈的近红外和可见区的荧光发射,预期 PS 在发展可见 Si 光源、Si 光电器件、太阳能电池等方面都能找到用武之地。特别是由于 PS 可以制成近红外和可见光源,使人们看到在廉价的 Si 片和成熟的 Si 工艺基础上可能制造出把光源和集成电(光)路结合在一个 Si 片上的光电子或光集成电路,从而在 1991 年掀起了一个世界性的 PS 热。最近,已用 PS 制成能电致发红、蓝光的器件^[20],它标志 PS 进一步跨入了技术应用的领域及 PS 所具有的美好前景。

- [1] A. Uhlir, *Bell Syst. Technol. J.*, **35** (1956),339.
- [2] D. R. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1955), 402.
- [3] L. T.Canham,*Appl. Phys. Lett.*, **57** (1990),1046.
- [4] X. G Zhang et al., *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 1561.
- [5] L. Lehmann and H. Foll, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990), 653.
- [6] R. Herino et al.,*J.Electrochem. Soc.*, **134**(1987), 1994.
- [7] I. M. Youg, *Appl. Phys. Lett.*, **46** (1985), 1133.
- [8] P. C. Searson, *Appl. Phys. Lett.*,**59** (1991),832.
- [9] J. M. Gomez-Rodriguze et al., *Appl Surface Sci.*, **44** (1990), 185.
- [10] A.G.Cullis and L. T.Canham, *Nature*,**353**(1991), 335.
- [11] K. H. Jung et al.,Abstracts on MRS Symposium on Light Emission From Silicon, Published by Materials Research Society, (1991), 5.
- [12] A. Biesy et al., *Surface Science*,**254** (1991),195.
- [13] S. Gardelis et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 2118.
- [14] Y. H. Xiu et al., Abstracts of MRS Symposium on Light Emission From Silicon, Published by Materials Research Society, (1991), 13.
- [15] S. R. Goodes et al., *Semicoand. Sci. Technol.*, **3** (1988). 483.
- [16] J. J. Yon et al., *J. Appl. Phys.*,**62** (1987) 1042.
- [17] C. Bomchil et al., *Applied surface science*, **41** (1989), 604.
- [18] V. Lehmann and U. Gosele,*Appl. Phys. Lett.* **58** (1991), 856.
- [19] S. S. Tsao, *Mat Res.Soc. Symp. Proc.*, **107** (1988), 429.
- [20] N. M. Kalkhoram and F. Namaraka, Abstracts of MRS Symposium on Light Emission From Silicon, Published by Materials Research Society, (1991), 15.

半导体激光器的新突破——蓝绿激光二极管

王 杰 王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

本文介绍最近国外在研制半导体可见光激光器方面的一项重大进展,即人们首次用 ZnSe 材料在蓝绿光波段(490nm)实现了激射,这是目前用半导体激光器可以获得的最短的激光波长。由于在 ZnSe 外延膜的生长和激光器的制备过程中仍存在问题,激光器的特性尚不理想,仅在 77K 下脉冲工作,但它终究已经开辟了通向制造实用器件的道路。本文概要介绍了制作这一激光器的困难、解决途径和现状。