

一个共识为,在高温铜氧化物超导体系统中存在局域化与非局域化的竞争与演化,在 Anderson 理论中也含这个认识,不过对其作用大小则各理论有不同认识.近来,对不同理论之间关系的研究也已出现.例如文献[20]的研究指出:双成分模型可以导致一单粒子自能,它完全等同于 Varma“边缘”费米液体理论所假设的,这一进展很值得进一步深入.另外,1991 年在美国 Argonne 开了高温超导体费米面研究会^[2],此后大家对 LDA 能带理论对高温铜氧化物超导体的适用性也有了更深入的再认识.美国的主要流派(如 Anderson 派,Varma 派,Schrieffer 派)之间也出现互相寻求共识的倾向.这些都说明人们对高温铜氧化物超导体是费米液体还是非费米液体的问题正在有所互相靠拢,克服早年的某种片面认识或强调;人们也期待实验提供进一步的证据.笔者认为,近费米液体理论值得重视并应加以完善.

[1] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.*, **119**(1960),1153.
 [2] Proceedings of the Argonne Workshop (March, 1991), “Fermiology of High- T_c Superconductors”, Published in *J. Phys. Chem. Solids*, **52**(1991),1411, 1493.
 [3] K. Levin et al., *Physica C*, **175**(1991),449.

[4] P. W. Anderson, *Science*, **235**(1987),1196.
 [5] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990),839.
 [6] P. Lee and Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.*, **64**(1990), 2550; *Phys. Rev. B*, **43**(1991),1223,1234.
 [7] P. W. Anderson, *Physica C*, **153-155**(1988),527.
 [8] Zhang Li-yuan, *Solid State Commun.*, **62**(1987),491; Chen Changfeng, Zhang Li-yuan, *Physica B*, **147** (1987),175.
 [9] S. Robaszkiewicz et al., *Phys. Rev. B*, **36**(1987), 180.
 [10] A. Bianconi et al., *Solid State Commun.*, **63**(1987), 1135.
 [11] A. Bianconi et al., *Phys. Lett.*, **127**(1988),285.
 [12] Y. Ando et al., *Solid State Commun.*, **70**(1989),303.
 [13] S. Sugai et al., *Physica B*, **165-166**(1990),1241.
 [14] S. L. Cooper et al., *Phys. Rev. B*, **37**(1988),5920.
 [15] J. M. Blatt, *Theory of Superconductivity*, Academic Press, New York, (1964), 86.
 [16] Zhang Li-yuan and Zho Yu-sun, *Physica C*, **198** (1992),378; 姚承远,章立源,低温物理学报, **11** (1989),364.
 [17] 冷清华,申江,章立源,低温物理学报, **12**(1990),14; Su Xi-yu et al., *Phys. Lett. A*, **143**(1990),489.
 [18] C. M. Varma et al., *Phys. Rev. Lett.*, **63**(1989), 1996.
 [19] J. R. Schrieffer, et al., *Physica C*, **153-155**(1988), 21.
 [20] B. R. Alascio, *Solid State Commun.*, **75**(1990),217.

硅光电集成的曙光 ——多孔硅的电致发光

施洪涛 郑有炘

(南京大学物理系,南京 210008)

近两年来,多孔硅的发光特性已经成为国际半导体界的研究热点.介绍了多孔硅器件电致发光方面的研究进展,给出了多孔硅器件的基本结构以及相应的光谱响应,阐述了多孔硅固态器件的电致发光在硅光电集成发展过程中的重要意义以及目前尚未解决的问题,展示了它们在技术领域中的潜在应用.

Abstract

During the past two years, many research groups have been focusing great interest on the study of properties of luminescent porous silicon (PS). In this paper, we describe the current progress in electroluminescent PS devices, various PS device structures and corresponding optoelectronic parameters, combining with our recent research in this region. The
物理

importance of electroluminescent PS devices in silicon optoelectronic integration, their potential applications in technologies and some unsolved problems are also included.

人们从 17 世纪开始着手研究发光现象,经过近 400 年的探索,以量子力学为理论基础的发光学得到了迅速的发展. 过去的 30 年间,半导体光电子学的发展尤为迅猛,利用分子束外延、金属有机化合物气相淀积等超薄层生长技术,通过剪裁能带工程,许多新型的半导体异质结、量子阱、超晶格材料和光电器件正不断地问世. 以硅为基质的 GeSi/Si 异质结、量子阱、超晶格材料及器件, SiC 材料的生长及发光器件的制备,多孔硅(porous silicon, 简称为 PS)电致发光器件等一系列研究成果都展示了硅光电集成的美好前景,引起了国际半导体界的极大关注和浓厚兴趣.

一、硅基材料的发光

在半导体光电子学的发展过程中,同硅材料相比,Ⅲ-V 族,Ⅱ-VI 族化合物半导体具有明显的优势,这是因为这些化合物半导体都是直接带隙的材料,发光效率很高;而硅是一种间接带隙的半导体,室温下能隙只有 1.1eV,带间跃迁的量子效率仅为 10^{-6} . 然而无论是硅材料的质量还是器件的制造工艺水平都已很高,大规模集成也极为容易,且价格低廉. 因此,如果能实现全硅化的或硅基器件的有效发光,结合超大规模集成电路技术,就会促进半导体光电子学的飞速发展.

1990 年,英国皇家信号和雷达研究所的 L. T. Canham 等人^[1]首先报道了室温下多孔硅在近红外和可见光波段具有强烈的荧光发射. 由于多孔硅材料制备简单方便,它所隐含的物理本质以及诱人的应用前景,多孔硅的研究热潮迅速形成. 虽然迄今为止,多孔硅器件的电致发光(Electroluminescence, 简称为 EL)机制与光致发光一样,仍存在着许多争议,但它毕竟是从一个侧面对统治光电领域的Ⅲ-V 族,Ⅱ-VI 族化合物半导体的有力挑战,使人们看到了

硅光电集成的希望. 最近,多孔硅固态器件的电致发光现象已经见诸报道,它标志着多孔硅向技术应用领域迈出了一大步.

二、多孔硅器件的电致发光

1. 多孔硅在电解液中的电致发光

1991 年,法国的 Halimaoui 等人^[2]利用电化学腐蚀的方法在单晶硅上制备了多孔硅,并且首次观察到了多孔硅在电解液(盐酸或硝酸钾溶液)中阳极氧化(anodically oxidized, 简称为 AO). 由于 p 型单晶硅中空穴的浓度较高, AO 首先将从 PS/Si 界面开始,然后逐渐向多孔硅区延伸;AO 过程中,整个样品表面发出红色到桔黄色的光.

实验发现:将多孔度为 85% 的多孔硅样品放入 1mol/L 的 HCl 中,随着 AO 时间的增加,EL 谱的荧光积分强度增加,中心波长移向短波方向,经过一定时间后,荧光湮灭.

利用二维量子尺寸效应可以定性地解释多孔硅在电解液中电致发光的物理现象,但是该文并未考虑表面态在其中所起的作用,并且参与辐射复合的电子的真正来源尚有待于实验的进一步验证.

最近,荷兰的 Bressers 小组^[3]报道了 n 型单晶硅上多孔硅在 $K_2S_2O_8/H_2SO_4$ 溶液中电致发光的研究结果. 在电场的作用下,电解液向 PS 注入少数空穴,这些少数空穴和 n 型 PS 层中的电子因为辐射复合而发光,能隙的增宽也被认为起源于二维量子尺寸效应.

2. 多孔硅固态器件的电致发光

除了已观察到的多孔硅在电解液中的电致发光,人们又实现了多孔硅上制备 pn 结或其他形式的电注入发光^[4-7],这是发光器件或激光器的关键之所在.

德国 Fraunhofer 固体技术研究所的 A. Richter 研究小组于 1991 年年底首次报道了多

孔硅固态器件的电致发光^[4]。他们在〈100〉晶向,电阻率为 $1.4\text{--}2.3\Omega\cdot\text{cm}$ 的n型(掺磷)单晶硅衬底上通过电化学腐蚀制备了约 $75\mu\text{m}$ 厚的多孔硅薄膜,然后通过溅射在多孔硅表面蒸上一层 120\AA 的金膜(也有一些研究小组采用铟锡氧化物即ITO膜作为透明电极以实现电致发光),器件的具体结构如图1所示。金属电极是一些独立的长方形单元,其大小为 $5\text{mm}\times 7\text{mm}$ 。

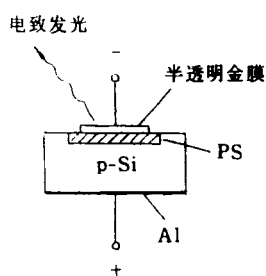


图1 多孔硅固态器件的结构示意图

通过上述电极的电流为 5mA 时,透明电极的表面开始发光,黑暗中清晰可见。作为一种对比,图2给出了多孔硅薄膜的光荧光谱以及固态器件的电致发光光谱。可以看出:PL谱和EL谱具有很大的相似性,峰值位置和半峰高宽度都很接近,而光致发光的效率要大于电致发光的效率。

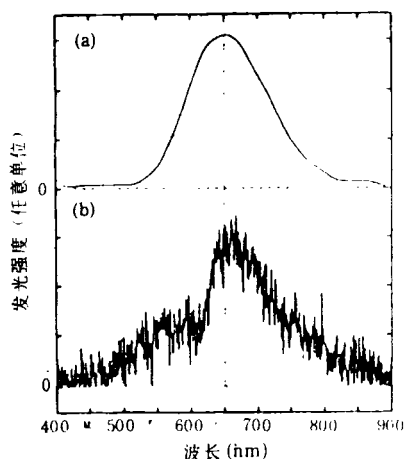


图2 发光多孔硅的荧光谱
(a)光致发光谱;(b)电致发光谱

应当指出:固态电致发光器件的最关键特性是其EL谱的光谱分布。对于多孔硅固态器

物理

件,只有获得了与PL谱相一致的EL谱时,才能证实器件电致发光的成功,否则很有可能与金属/硅或硅的pn结中由于微等离子体击穿效应导致的白光发射相混淆。而这种现象早在30多年前就已经见诸报道,它来源于热电子在导带中的弛豫。

多孔硅与其表面透明金属之间形成的金属半导体结(如果将多孔硅仍看作为一种半导体的话),在一定的电流范围内具有整流特性,典型的伏安特性可以表示成

$$I = I_0 e^{qV/nkT}, \quad (1)$$

其中 n 类似于普通二极管的理想因子,从几到几百不等; I_0 为器件的反向饱和电流; q 为基本电荷; V 是器件两端的工作电压; k 为玻耳兹曼常数; T 为环境温度。

如果考虑到金属半导体结以外的串联电阻部分 R_s ,如金属薄膜电阻,单晶硅衬底部分的电阻以及多孔硅表面的氧化层电阻,则伏安特性可以表示成

$$I = I_0 e^{q(V - IR_s)/nkT}. \quad (2)$$

将上式对电流求微商可得到二极管的动态电阻为

$$r = dV/dI = nkT/qI + R_s. \quad (3)$$

显然,当结电流很小时, R_s 串联电阻可以忽略,随着工作电流的增大, $I-V$ 特性曲线将逐渐趋于直线,直线的斜率直接与 R_s 有关。

多孔硅器件的典型伏安特性曲线如图3所示^[5]。其中(a)为计入了串联电阻 R_s 以后实验测得的伏安特性, V 为器件两端的总偏压;(b)为扣除了串联电阻影响后的伏安特性,此时 V 为金属半导体结上的电压降。可以看出,只要将串联电阻降得足够小,那么电致发光所需的外加电压可以小于 3V 。实验结果还表明:当金属半导体结电压小于 0.5V 时,相应的二极管理想因子为 3.8 ;当结电压大于 0.5V 时,理想因子为 8.4 。

图4是多孔硅固态器件的电致发光强度随器件电流密度的变化曲线^[6]。器件的发光强度随着电流密度的增加而相应地增加。

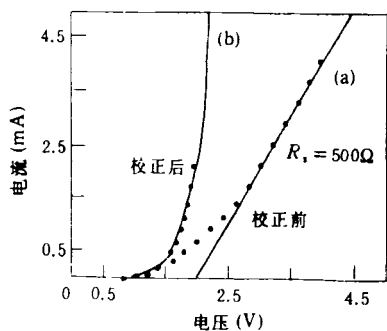


图3 多孔硅固态器件的伏安特性曲线
(a)考虑串联电阻的影响;(b)扣除了串联电阻的影响

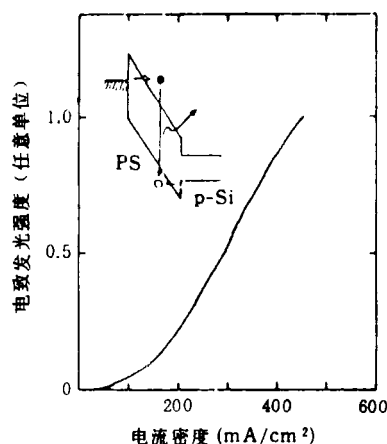


图4 多孔硅器件的电致发光强度随正向电流密度的变化规律(插图为多孔硅器件的能带结构示意图)

3. 电致发光的物理模型

在半导体中,最常见的是注入式电致发光,即少数载流子注入到发生辐射跃迁的半导体结区所产生的光辐射.多孔硅器件电致发光强度随外加电压的增加而增加,这意味着器件的发光有可能是基于载流子的注入效应.目前一般认为:Au/PS或ITO/PS界面(界面I)形成肖特基接触,而PS/Si衬底之间形成异质结结构(界面II).目前,许多研究小组都认为:室温下,多孔硅的能隙值要大于单晶硅的带隙,热平衡时量子化了的 porous 硅层由于载流子的耗尽而可以等效地看成为高阻层.正向偏压下,小注入时,金属中热发射电子越过界面I进入多孔硅,然后沿导带底流过体硅形成正向电流;当外加电压足够高时,能带发生很大倾斜,金属中的电子和体硅中的空穴通过隧道效应分别穿过界面

I和界面II进入到多孔硅区,然后在多孔硅区通过辐射复合发射出光子.随着正向电流密度的增大,注入到多孔硅区的电子和空穴数目随之增加,发光强度因为辐射复合的电子空穴数目的增加而增强,如图4所示.

三、多孔硅光电探测器

利用多孔硅器件的光电响应,可见光范围内的高灵敏度光电探测器已经见诸报道^[7].利用掩膜版在多孔硅表面形成一定形状的光学窗口和测量用金属电极,然后得到其光电响应特性.实验发现:器件的光电流随外加反向偏压的增加而增加,当反向偏压大于某一定值时,光电流趋于饱和状态.图5为该器件在反向偏压为9V时,器件的电流响应度随波长的变化关系.

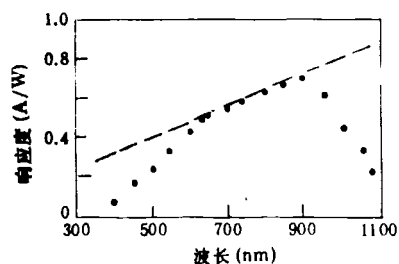


图5 多孔硅器件电流响应度随波长的变化关系(峰值波长为900nm,虚线表示均匀量子效率的波长范围)

由图可见:峰值响应在900nm,630~900nm范围内,量子效率均为0.97;如果计入可见光范围中多孔硅表面的2%~3%的反射率后,可以认为多孔硅具有很强的吸收光子的能力,表面复合的几率很小.器件的1/f噪声等效功率(NEP)在斩波器工作频率为1kHz时为 $3.5 \times 10^{-11} \text{ WHz}^{1/2}$,这个参数要比目前硅的PIN光电探测器的NEP大得多.因此必须对多孔硅器件的结构进行优化,以提高其灵敏度.

四、应用前景

多孔硅具有独特的结构及光学性质,可见光范围内光发射量子效率可超过1%,这对于发展可见光波段内的硅光源、硅光电器件、太阳

能电池等都具有积极的促进作用;其光发射的均匀、多色和室温下工作等优点使之在显示技术等领域具有潜在的应用价值,可望在廉价的硅片上利用高度成熟的硅工艺制造出把光源和集成电(光)路相结合的光电子或光集成电路.要实现这些目标,还需经过长期的努力.

首先必须澄清多孔硅光致发光和器件电致发光的真正的物理机制;其次要克服多孔硅薄膜和器件的老化问题.一般来说,多孔硅在有氧的环境中,其荧光强度会随着光照时间的延长而有所下降,同时峰值波长和半峰高宽度均有所变化;多孔硅器件经过一定时间通电以后,发光强度和发光效率均明显下降,直到最后荧光(EL)湮灭.而解决器件的老化问题是器件实用化的前提.在电注入发光的基础上,必须通过优化器件结构,尽可能地提高发光效率,降低器件电致发光的阈值电压(目前一般在 10V 左右),

延长器件的工作寿命.

综合以上,在通往全硅化的光电子集成道路上,希望与困难并存,以上这些问题的彻底解决,无疑会对发展硅的光电子集成起到一个积极的推动作用,因而具有极为广泛深远的意义.

- [1] L. T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),1046.
- [2] A. Halimaoui et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 304.
- [3] P. M. M. C Bressers, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992),108.
- [4] A. Richter et al., *IEEE Electron Device Lett.*, **EDL-12**(1991),691.
- [5] H. P. Maruska et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1338.
- [6] N. Koshida and H. Koyama, *Appl. Phys. Lett.*, **60**(1992),347.
- [7] J. P. Zheng et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992),459.