

多孔硅发光研究的最新进展

——纳米尺寸硅的发光和电子特性国际讨论会介绍

王 迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

编者按:这是作者参加1993年2月在美国召开的有关多孔硅发光的国际会议后写的总结,它深入浅出地介绍了会议的全貌,概括了多孔硅发光及有关性质的研究现状和进展,有助于广大读者了解物理学中这一热点领域的进展和现状.本刊热切希望参加有关物理学热点领域国际会议的同志及时为我刊撰写这类会议报道.

这是有关多孔硅发光方面的一次小型会议,但水平很高,讨论极为深入.会议最后的总结报告及讨论对多孔硅发光的研究进展及未来的近、远期目标作了令人信服和鼓舞的分析.总之,这是一次把握多孔硅发光研究的现状和未来的工作讨论会,是国际上到目前为止有关多孔硅发光研究的最为集中的一次交流.

一、概 况

纳米尺寸硅的发光和电子特性国际讨论会于1993年2月1日到3日在美国北卡罗来纳州夏洛特市(Charlotte)举行.会议由北卡罗来纳州立大学夏洛特分校的朱兆祥教授主持(朱兆祥因为同诺贝尔奖金获得者江琦玲于奈一起提出半导体超晶格的概念而闻名于世),这是国际上首次专门讨论纳米硅发光的学术会议.会议得到了美国军方(Army Research Office,缩写为ARO)的资助,ARO派了包括主任代表在内的11人参加,美国的国家科学基金会也派人参加,可见这个领域目前所受到的巨大关注.

会议邀请了在这个领域做出前沿工作成果的许多知名学者作为特邀代表,如L. Brus(AT&T Bell Lab.), M. Fauchet(Rochester), F. Koch(Munchen), M. Reed(Yale), E. H. Nicollian(Charlotte), U. Goesele(Duke), R. Greene(Charlotte), N. Koshida(东京农业大学), N. Matsumoto(NTT)等.多孔硅发光的发明者L. T. Canham(RSRE)以及S. S. Iyer(IBM), G.

Iafrate(ARO)等均受到邀请,但因故未能前来.本实验室由于在国际上首次实现了多孔硅的蓝光发射,因而也被作为特邀报告人参加会议,并在会议上作了“发光多孔硅的各向异性红外上转换荧光和激子动力学”的报告.

会议规模不大,参加人数共约70人,宣读的论文约45篇,代表大多来自美国,外国与会者共12人,分别来自日本(4人)、德国(3人)、法国(2人)、中国(1人)、瑞士(1人)、新加坡(1人).

这次会议的最大特点是组织得非常好.一是内容非常集中,主要是多孔硅,同时附带一些与多孔硅发光有联系的内容,如硅的纳米粒子、硅锗超晶格、硅氧烯(Siloxane)等.二是讨论非常充分和深入,与其他会议不同的是,每篇报告(包括邀请报告)只有15分钟,还包括讨论.每篇报告的讨论都非常热烈,而使时间总是超时,但仍有许多人的提问不得不中止.三是组织了几个带有总结性质的专题讨论,先由一位主讲人作一个总的评议,对现状、问题和展望提出自己看法,然后与会者集中进行讨论,互相交换思想,有许多在发表的论文或一般会议报告中所涉及不到的细节或技术诀窍在会上都谈了出

来,例如,许多人在讨论中便询问我们关于获得蓝光发射的细节,故与会者普遍感到收获很大。

二、会议内容简介

在开幕式以后,先由 ARO 主任的代表作了纳米尺寸器件的综述,这是一篇从行政管理角度作的报告。他叙述和分析了研究硅的历史,指出美国军方在研究硅的电子特性相关的领域以及工艺模型化、计算机辅助设计及器件建筑学等时,投入的资金可得到许多倍的回报(即效益很高)。根据非常保守的估计,美国国防部在 Si 的研究方面已投入了几十亿美元。ARO 过去在 Si 的工艺方面取得过很大的成功,现在对纳米尺寸硅的发光和电子特性研究预期将会促进极其巨大的技术进步。

会议分专题进行报告和讨论。报告的专题如下(括号内为宣读的论文数):

- (1)多孔硅的荧光和结构(10);
- (2)硅纳米颗粒的化学合成(4);
- (3)纳米尺寸硅结构中的表面效应和电子输运(6);
- (4)多孔硅的电致发光器件(6);
- (5)绝缘薄膜中的 IV 族纳米颗粒(2);
- (6)量子限制硅的荧光的机理和理论(4);
- (7)纳米尺寸硅的制备技术(7);
- (8)硅氧烯及表面相关的现象(4);
- (9)Si/SiGe 超晶格和其他课题(2)。

从上面的题目和分布可以看出,除了 5,8,9 与多孔硅无关外,其他专题则全部或部分内容是多孔硅。多孔硅的论文在全部论文中占了一半。

专题讨论会的几个主题为:

- (1)纳米尺寸硅结构中电输运的关键情形;
- (2)纳米尺寸硅结构在电致发光器件应用方面的问题;
- (3)硅纳米颗粒发光的关键情形;
- (4)量子限制硅发光的机理和理论;
- (5)纳米尺寸在硅器件中起什么作用;
- (6)纳米尺寸硅的器件应用;
- (7)我们已经学到些什么和我们应如何前

物理

进。

最后一个专题讨论实际上是对整个会议及研究现状的总结,由 Rochester 大学的 P. Fauchet 所作,并由与会者作了补充。下面我们先介绍这个总结讨论会的内容,然后再就几个重要的专题在研究方面最新的进展作概括性介绍。

三、会议总结报告内容

总结主要包含以下内容,虽然 Fauchet 并没有对每一点作详细的介绍,因为这些要点的详细内容对于从事这方面研究的人来说,都是显而易见的。

1. 我们已经知道些什么?

要从硅得到有效的发光,必须具有的基本要求是:(1)线度必须小于 50 \AA ; (2)要有“好”的表面处理方法。

而要进一步深入了解硅的发光现象,必须注重于三个方面的问题:

(1)我们对纳米尺寸上的物理问题的理解和认识是否正确?

纳米尺寸上的物理问题有:

(a)对电子态的理论,已经有了许多不同理论,计算了能隙与粒子线度的关系,在大的尺度范围内,它们的差别不大,而在小的尺度时差别却很大,这是为什么?

(b)在受到尺寸限制的几何结构中缺陷是什么概念?

(c)声子的概念还正确吗?

(d)在很小的尺寸材料中,介电常数 ϵ 是什么? 它还有没有意义?

(e)结合能代表什么?

(f)从固体物理中建立的一些概念(如浅能级、深能级等等)到底还能保持多久?

(2)要有新的方法来控制材料的生长

在制备多孔硅时,怎样使它能自规则化(self-regulating),即得到比较均匀的尺寸,但这对于光致发光并不重要,因为多孔硅中只有小的颗粒在发光,不均匀性的影响并不大。而在电致发光中,由于必须有很好的电连接,因而

尺寸的均匀性是重要的。

怎样来改进均匀性,即要用什么方法呢?

光刻等方法可以得到非常好的结果,但它很难达到 100 Å 以下的尺度,并且十分昂贵,所以不是解决问题的好方法。

可能采取的措施有:化学合成的方法,这是新的聪明的方法。另外,是否需要探寻一种将纳米颗粒压缩成“高密度”的结构。

(3) 需要有更好的表征方法

关键点是有没有可能在同一时间内对一个纳米结构或一类纳米结构进行各种表征以及用宏观的手段来对纳米结构进行分析,其有效性如何? 发展新的表征技术将是十分重要的。

2. 自 1992 年以来的进展

1992 年以来的进展包括以下几方面:

(1) 稳定性已改进了几个数量级;

(2) 改善了器件特性,电致发光效率已达到 10^{-4} 以上;

(3) 全色显示,已实现从红光到蓝光的发射;

(4) 发展了许多不同的制备方法来获得纳米尺寸硅;

(5) 开始尝试建立一个综合性的模型。

3. 下一步的目标是什么?

短期目标(今后半年内的)要弄清以下的问题:

(1) 综合模型(被称为肾模型)的正确性。

(2) 蓝光的起源。

(3) 退化问题怎样解决。

(4) 载流子的动力学和辐射寿命。

(5) 光致发光谱的线宽的起源。

(6) 机械稳定性问题。

远期目标(一年以上):

(1) 高的量子效率及快速的光致和电致发光过程。

(2) 缺陷的控制。

(3) 尺寸控制和形状控制。

(4) 高质量和长寿命的电接触。

四、几个重要专题的进展

1. 多孔硅的结构和制备方法

关于多孔硅的结构,以前一直存在争议,到底是量子线还是量子点或量子海绵。目前,用高分辨率电镜观察证实,多孔硅的结构与原始硅片的电阻有关。如用 p^+ -Si 片,多孔度比较低(50%),则其结构像量子线;如用 p^- -Si 片,多孔度 $>60\%$,则成为量子海绵的结构。

多孔硅的制备方法主要仍采用阳极腐蚀的方法,这是一种湿化学方法,当然不受从事 Si 工艺的人的欢迎。用干法来制备多孔硅已有报道,发表在“Applied Physics Letters”上,是将高频电压加在面对面的两块平行放置的硅片之间,由放电腐蚀来造成多孔硅。但是它的结构和形成机理并不清楚,据说其发光强度很弱,因而并不十分受人重视。

目前人们比较重视的是用 STM 光刻或其他技术来制备纳米硅结构,但这些结构与多孔硅并不是完全相同的。

2. 多孔硅的发光机理及钝化的作用

在发光机理方面看法正逐渐趋向于一致,即量子限制效应是真实的,HF 的电化学腐蚀的确造成了量子限制结构,同时表面态在发光中肯定起作用,因为在硅柱或硅颗粒尺寸缩小后,约有 20—30% 的原子处在表面的区域,这是一个不小的数量,表面的硅原子无论是同 H, O 还是其他原子成键,都可看作是局域在表面的分子或集团。

原来在发光机理方面存在三种不同的主张:(1)在量子线柱中激子的复合;(2)表面态的复合;(3)某种分子如硅氧烯的发光。现在硅氧烯的发光不太为人们所相信。因为事实上,所有分子和聚合物都能发光,硅氧烯及其衍生物也不例外,但它的发光和多孔硅发光不是一回事。事实上提出硅氧烯机理的德国马普协会的研究组也不再坚持多孔硅的发光来自于硅氧烯。他们的研究更多的转向把硅氧烯作为单独的一种发光物质,考察它的化学限制作用及其与多孔

硅的相似性. Koch 等人所提出的模型, 为称作“肾模型”, 把量子限制与表面态的作用都考虑进去了, 它可以定性地解释目前已观察到的大部分实验事实. 在我们所报告的多孔硅激子动力学中, 也独立地提出了类似的模型, 并且首次直接从实验上观察到了量子结构中由限制效应引起的激子复合发光, 而在常规的 PL 测量中观察到的发光峰其实都是由限制激子弛豫到表面局域态中后复合而引起的.

关于钝化作用问题, 现已肯定, 无论是氢饱和或氧化均可以获得良好的发光特性. 但对于它们钝化表面的物理实质是什么还不大清楚. 是否是应力-应变的作用? 是平衡态还是动力学效应? 朱兆祥认为, 在多孔硅内部表面上的钝化作用和一个平的 Si 表面上的钝化作用完全不同, 后者表面上一个 Si 原子可以有两个外来原子成键(100 面), 而前者可能是两个 Si 原子与一个外来原子成键. 例如, 在 MOS 结构中的氧化层完整性非常好, 而在非晶硅上进行氧化情形就不同. 另外也发现, H_2O 分子比 O_2 分子更容易透入氧化层中.

本次会上也讨论到许多计算工作, 他们都没有考虑表面的 Si-H 或其他分子, 但都能与实验相符, 似乎是很奇怪的. 据有人介绍, 日本人在“Appl. Phys. Lett.”上发表的论文中已考虑了表面 Si-H 键.

3. 关于发光的退化问题

Koch 等采用高温氧化使多孔硅发光稳定性得到很大提高, 但问题并没有完全解决. 有一些组制备的样品要放置一段时间才会发光, 也有的是起先愈照愈亮, 后来愈照愈暗. 有人提出发光的退化可能是机械性的, 但也没有什么证据.

4. 电致发光(EL)及其机理

多孔硅的 EL 在这次会上讨论比较多, 虽然实现好的 EL 特性的研究组还不太多.

(1) 固态 EL 器件的结构

大体上是三种结构, 即 Au/PS/Si, ITO/PS/Si 和 μc -SiC/PS/Si. 最后一种结构受到怀疑, 认为发光可能来自于 SiC 而非多孔硅.

物理

(2) 发光的效率和寿命

大部分人制作的发光二极管(LED)都是在黑暗中肉眼可见, 有人说看到的亮度相当高. 发光可以持续好几个小时, 隔三个月后 LED 仍能工作. EL 的谱可以同 PL 谱不完全一样, 峰位有较大移动, 或 EL 谱相应于 PL 谱加上一个红移的小峰. 在测过 EL 后再测 PL, 没有发现什么变化. 用 ITO 做电极的多孔硅的 LED, 其 I-V 特性在测量 EL 的前后是有变化的.

(3) EL 的机理

Spire 公司的 Namavar 采用 ITO/PS/Si 结构. 因为 ITO 淀积出来总是 n 型, 所以他认为是多孔硅 LED 是类似于 GaAs 发光二极管那样, 由少数注入机理支配的. 但多数人似乎不相信这种机理. 因为它实际上是一个异质结构. 认为从多孔硅的二侧接触分别注入电子和空穴, 然后在小颗粒中复合, 持这种看法的目前占多数. 但是 EL 所涉及的运输过程与量子限制是有矛盾的. Army Research Lab 的研究表明, 多孔硅的 EL 可以有快速的 ($\tau < 2\mu s$) 和慢速的 ($\tau = 100 - 1000\mu s$) 两个过程, 对应的发光波长不同, 他们解释为对应不同区域的复合过程.

会上还有人猜测是一种热致发光, 与电致发光一起发生, 因为功耗很大, 有热效应. 这种猜测并无根据, 但反映了讨论时思想的活跃程度.

(4) EL 的前景

EL 的实用化必须考虑其效率、稳定性与速度. 会上认为用于一般显示, 速度不会成为障碍. 主要问题仍是效率. 关键是在电接触上. Spire 公司根据结型二极管的伏安特性公式, 从 I-V 测试中估计出串联电阻为 790Ω , 如能去掉这一电阻, 则二极管可工作在正向 3V 以下. 从显微镜中看到发光很不均匀, 散布很多发光点, 说明 ITO 与多孔硅的接触不好. 他们认为只要解决接触问题, EL 可以做到 PL 那样的效率.

如何做好接触成为大家最关心的问题. 是否可以用液体接触做 LED? 朱兆祥认为其实所有电池都是液态接触, 外面再用固体包封. Koshida 也认为液体接触是很理想的, 据说

Canham 用液体接触得到的 EL 很均匀. 除了液体接触外, 用电镀或 CVD 淀积也许是解决的办法.

5. 多孔硅的其他特性

多孔硅的电导测试问题尚未解决, 目前测得的高电阻率是多孔硅本身的值还是其两侧的异质结接触所引起的, 这个问题尚未弄清. 台湾清华大学用一个横向结构来测电导, 还有可能用来测光电导、光伏和霍耳效应等, 被认为是一种较聪明的做法.

多孔硅的 C-V 特性(肖特基接触)也有人测了, 但只有 p-材料制备的样品可以测量, p⁺材料做的漏电太大.

多孔硅中的杂质能级也是感兴趣的问题. 据说原来 Si 中的浅施主在硅柱尺寸变小时, 其结合能起初并无大的变化, 到尺寸变到 15 Å 以下时, 施主能级突然急剧下降.

6. 其他

(1) 硅基超晶格

利用布里渊区折叠效应或应变的作用, 硅锗超晶格也有可能实现光发射. 但在这次会上, 只有 UCLA 进行了报告 (IBM 的 Iyer 因故未来), 现在尚不能肯定在超短周期 Si_nGe_m 超晶格中有没有折叠造成的 PL 峰. 但是在这类超晶格和 SiGe 合金的 PL 研究方面还是有不少新鲜的结果. 另据消息, Abstreiter 等用倾斜衬底生长 SiGe 超晶格, 可以制成比量子阱维度更低的结构.

(2) 单电子隧穿二极管 (RTD)

RTD 都是用 III-V 族化合物而不是用 Si 做的. 用 SiGe 做 RTD 很不成功, 必须寻找其他办法. 而 SiO₂/Si 的界面态现已能做到 10¹⁰/eV · cm², 如果能用 SiO₂/Si 结构做异质结 RTD, 则其前途是无法估量的.

对于单电子隧穿, 悲观的看法认为, 它只能提供 0 和 1 两种状态, 因此整个电路的设计思想必须完全改变.

(3) 微晶小颗粒

Si(Ge) 的微晶小颗粒也是一种低维结构, 可以引起发光, 因而成为极有感兴趣的研究对象.

本次会议有较多的注意力放在它的制备方面.

在 a-Si 淀积过程中, 总会有一些小的结晶颗粒, 这些颗粒的大小仅决定于淀积条件, 而与后处理无关.

(4) 其他发光材料

硅氧烯可以发很亮的光, 从红到蓝, 但蓝光不稳定, 极容易退化.

除此以外, 有人发现 SiC 和氧化铝抛光粉可以发很强的 PL 谱. 我们实验室也发现纸张、真空封泥等许多材料都能测到和多孔硅类似的 PL 光谱. 正如朱兆祥所说, 所有的分子和聚合物都是可以发光的.

对于 SiC, GaN 等宽禁带材料, 它们的发光有一个共同奇特处, 即 PL 峰的能量差不多总是其能隙的一半. 朱兆祥认为可能有能隙中央的深能级在起作用.

(5) 如何测量量子效率

会上专门进行了讨论, 提到以下几种方案: 用量子效率已知的染料 (rhodamine G) 做标样进行比较; 用 GaAs 量子阱发光二极管进行比较; 用漫散射表面使反射光在整个立体角内均匀分布, 用激光功率计对入射光子通量进行校正.

五、对我们工作的评价

国外对于我们复旦大学三束材料改性国家重点实验室与应用表面物理国家重点实验室所完成的三项工作极感兴趣:

(1) 蓝光发射

在 Fauchet 的总结报告中, 它被列为 1992 年五个重要的进展中的一项. 目前国际上只有我们实验室能够制备并重复出多孔硅的蓝光发射.

(2) 红外上转换现象

许多人都已注意到我们在 Physical Review Letters 上所发表的论文, 已经有人开始在按照我们的办法进行实验, 但没有得到像我们这样好的结果.

我们的另一篇文章“红外上转换发光的各

向异性”投寄“Physical Review B”,审稿人已提议接受.

(3) 激子动力学过程

德国慕尼黑的 Koch 听了我们的报告非常高兴,认为我们的结果对他们的“Kidney 模型”是有力的支持.

新加坡的世界出版社将出版一本多孔硅的专著,包括 15—20 篇综述论文. 我们已被邀请为该专著撰文.

六、今后努力目标

通过这次会议,对参加国际会议进行学术交流的重要作用有了进一步的体会. 这不仅仅在于国际会议是获得研究工作最新动向的最重要渠道,所有的科学家都愿意把他们的最新成果到学术会上发表,以取得学术发现上的第一. 所以,以前常听说国外科学家参加会议时,在上飞机前还要打电话到实验室去索要最新结果的故事. 另一方面,一定要到国际会议上去报告我们的工作,才能最有效的使国际同行了解我们的成果. 朱兆祥对我说,现在大家都不大看文献,“Physical Review”每一卷的页数已达到五

位数,只有“Physical Review Letters”和“Applied Physics Letters”才会有人去. 所以,必须要反复到各个会议上去讲您们的工作,这样才能使更多的人了解,并逐渐得到信服. 我们的多孔硅蓝光发射工作便是在多次会议上介绍后才得到国外同行的普遍关注的.

其次,结合我们已有的优势,今后可以在以下几个方面做出较高水平的工作:

(1) 建立一个统一模型来解释光致发光的所有实验事实,并从实验上提供更多的证据,来确定这一模型的正确性.

(2) 弄清蓝光发射的机理: 稳定蓝光样品的制备技术,并采用多种测试手段对它的机理进行研究,只有弄清它的机理,才能最终使人信服它的真实性.

(3) 提高电致发光效率: 改进根部氧化及顶部平整的技术,用脉冲间断腐蚀减少裂纹,以及选择合适的电极材料(如 ITO, Ca, Mg 等).

(4) 光学非线性特性及瞬态响应特性的研究.

(5) 多孔硅/硅及多孔硅/金, 多孔硅/ITO 等接触界面势垒的研究.

电 流 变 液

——液态物理研究的新热点

陆 坤 权

(中国科学院物理研究所, 北京 100080)

电流变液 (electrorheological fluid) 简称 ER 液体, 其主要特性是在电场作用下可发生液体—固体转变. 由于这种独特的性质和重要的应用背景, 近年来它受到很大的关注. 早在 30 年代, 人们就在实验中发现, 当某些细小的颗粒悬浮在低粘滞性油中时, 在外电场作用下, 这些颗粒会沿电场方向形成纤维状. 1949 年, W. M. Winslow 较系统地报道了其研究结果, 并指出了应用前景^[1]. 后来又有一些有关这方面

物理的报道. 可是, 由于早期的实验使用的样品多为含水的悬浮颗粒, 在温度较高时 (~70°C), 水分即被挥发了, 因此没有实际的应用价值, 从而使对 ER 液体的研究在相当长的时期内没有受到重视. 1987 年以后, Block 和 Filisko 等人使用不含水的悬浮颗粒, 稳定温度达到 200°C, ER 液体才重新引起人们的注意. 一批物理学家对其物理机制和结构开始进行研究, 并取得了一些初步结果. 关于材料和应用方面的公开

物理