

的状态。实际中不少实验结果都表明,表面几何梯度的变化会轻微地影响界面图象^[8,9]。

BEEM 不仅可以同时对表面和界面成像,而且还可以在界面进行纳米级微加工。图 5 是

用 BEEM 在 Au/Si 界面进行纳米级加工的结果。图中字母“CU NNF”是写在 Au/Si 界面上的,从表面图象中并不能看出这些字符,只有用 BEEM 获得界面图象才能读出这些字符。

四、结 论

BEEM 是一种很新型的界面分析仪器。它对界面的探测是直接、实时和无损的。同时可以达到纳米级分辨率。对金属/半导体的探测,可以根据 I_c-V 曲线给出定点的界面肖特基势垒高度和传输特性。对表面和界面同时扫描成像,可以使我们在一个很小的区域中同时观察到表面形貌和界面势垒的变化。对 BEEM 数据的分析,可以得到大量的界面信息。从具体的理论模型出发,可以更细致地分析和预测更多的界面特性。

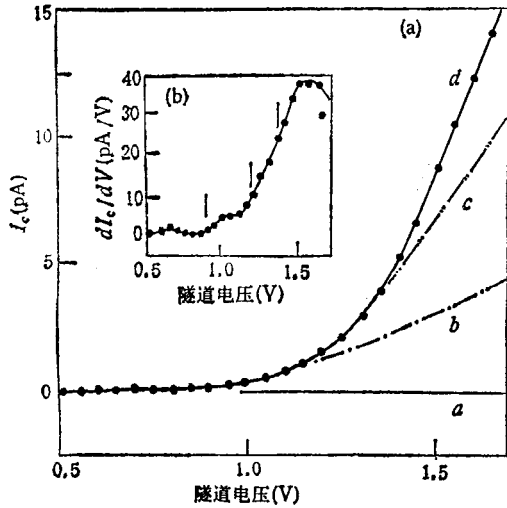


图 4 Au/GaAs 界面的 BEEM 谱
(a) I_c-V 谱(圆点), 曲线 a 是零电流参照曲线, 曲线 b、c 和 d 分别是处理成一个、二个和三个阈值的计算谱图; (b) 是 (a) 部分中实验数据(圆点)和计算曲线 d 的 $(dI_c/dV)-V$ 图



图 5 在 Au/Si 界面上用 BEEM 刻写的字符
(字符高度为 80nm)

- [1] W. J. Kaiser and L. D. Bell, *Phys. Rev. Lett.*, **60**(1988), 1460.
- [2] 白春礼, 真空科学与技术, **11**(1991), 211.
- [3] 白春礼、戴长春、黄桂珍等, 物理化学学报, **5**(1989), 3.
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (2nd ed.), John Willey and Sons, Inc., (1981).
- [5] L. D. Bell and W. J. Kaiser, *Phys. Rev. Lett.*, **61**(1988), 2368.
- [6] R. Ludeke, M. Prietsch and A. Samsavar, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**(1991), 2342.
- [7] E. Y. Lee and L. J. Schowalter, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 2156.
- [8] P. Niedermann, L. Quattropgini et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **10**(1992), 580.
- [9] M. Prietsch and R. Ludeke, *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2511.

多孔硅的电致发光

俞鸣人 侯晓远

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

90 年代初发展起来的发光多孔硅材料在发光的全色性、电致发光的效率以及稳定性等方面取得不少重要进展, 介绍了几种多孔硅发光二极管结构及有关的电致发光机理, 从其进展的速度以及目前已达到的量子效率 $> 10^{-4}$ 的水平来看, 其进入实际应用的前景是乐观的。

关键词 多孔硅, 电致发光, 发光机理

Abstract

Since its development in the beginning of the 90's, porous silicon as a luminescent material has seen much progress with regard to the full color range and electroluminescence efficiency. Several porous silicon photodiode structures and their luminescence mechanism are described. In view of the rapid progress and level of quantum efficiency achieved ($\geq 10^{-4}$), the prospect for practical application is optimistic.

Key words porous silicon, electroluminescence, luminescence mechanism

一、多孔硅电致发光的诱人前景

1990年, Canham^[1]报道了多孔硅在室温下光致发光(红色)现象并给出量子线约束效应的机理解释。在这以后的三年多来,有不少研究人员对此倍加关注并热心投入到有关的研究中。这不单是因为它打破了硅作为间接带隙材料难于实现高效率发光的禁锢,更在于若能实现有效的硅可见光光电器件,并将它和成熟的硅大规模、超大规模集成工艺相结合,就可望实现完全的单一的光电集成,那时,信息传递、处理等方面将出现又一次飞跃发展的局面。

三年多来,在多孔硅发光领域中不断有新的进展。就光致发光而言, Canham 本人就在美国材料学会 1991年4月的春季会议上介绍了已获得多孔硅大面积的包括红、橙黄、黄、绿等各色可见光的光致发光,发光面大而均匀,且效率达 10%。另外,在 1992年6月,复旦大学应用表面物理国家重点实验室观察到蓝色的光致发光^[2],从而在发光的全色性方面有了新的突破,当然从器件角度来看,电致发光将比光致发光更受人重视。

多孔硅电致发光二极管结构最早发表于 1991年^[3],用的是 Au/PS/Si 结构,原始衬底材料是 n 型硅片。该结构能在两个通电方向甚至在交流电激发下发出肉眼可见的桔黄色光,工作电压是 200V,电流为 5mA/cm²。之后,在许多研究组的努力下,不断有新的改进。多孔硅二极管结构上也出现了一些不同的设想和做

法,而在发光效率上也已达到 10⁻⁴的水平,离实际应用的要求不远。当然尚有稳定性、多色性等问题有待进一步解决,但从其发展的速度来看,前景是乐观的。

二、结构和制备

由于多孔硅能达到 10% 的光致发光效率,可望实现较强的电致发光,从而能在光电器件方面得到应用,所以有不少研究组都致力于电致发光的研究。但实现较好的 EL 特性的却并不很多,并且它们的效率估计大都只能达到 0.01% 或更低。虽然有用电解液作电接触的结构,其效率可达 0.1% 以上^[4],但毕竟是液态接触,在实用上有困难。目前,固态接触的电致发光结构主要有 Au/PS/Si^[5], ITO/PS/Si^[6] 和 $\mu\text{-SiC/PS/Si}$ ^[7] 几种。

它们都是首先通过对硅单晶片进行电化学腐蚀形成一层厚约几个微米的多孔硅,并在其背面蒸铝或金作为下电极后再进行其他工艺加工而成的。用电化学腐蚀方法生成多孔硅的工艺,目前已比较成熟,大部分有关多孔硅发光的文章都有描述,并有综述文章^[8]。而硅片背面蒸铝或金作为下电极则更是集成电路制作中已定型的常用工艺。对于第一种结构,金层是用真空蒸发或溅射的方法沉积到多孔硅层表面上去的,由于金层的透光性能并不好,所以它的厚度通常只有 10nm 左右,加上多孔硅表面有很多不平整之处,都引起较大的串联电阻从而影响发光效率。1992年报道,在正向电压为 200V,工作电流为 5mA 的条件下,可以发射红

眼可见的桔黄色光(中心波长为 650nm)。发光的量子效率估计为 10^{-5} — 10^{-7} 。今年发表了把上述肖特基结构形式改进为 p-n 结结构形式,量子效率可达 10^{-4} 以上。在电化学腐蚀之前,在 n 型 Si 单晶上用离子掺杂方法形成一层厚约 1.5 μm 的 p⁺ 型层,先行制成 p-n 结,然后进行电化学腐蚀,形成多孔硅。此时 p⁺ 区生长成的多孔硅其线度约为 50—100nm,不会发光,而这样的尺寸将足以和淀积的金属形成良好的电接触。发光部分是紧接 p⁺ 层下的厚约 10 μm 的纳米尺寸的 n 区,整个结构如图 1 所示(见文献[5])。这种结构的器件,在 25V 和正向偏置电流为 0.3mA 的条件下,能发射出肉眼可见的桔黄色光,其量子效率可达 10^{-4} 。另外,多孔硅表面在浓硝酸中处理,可以改善其表面的平整程度,有利于金属层和它接触,增大电导。

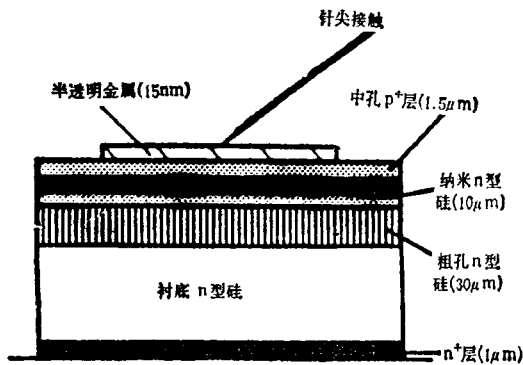


图 1 一种多孔硅 p-n 结发光二极管结构

在第二种结构中,ITO(氧化铟锡)层是用溅射方法淀积到多孔硅表面,其厚度约为数百微米,原始硅单晶片是 P 型的,所以 n 型的 ITO 和 P 型多孔硅形成 p-n 结,从而实现 p-n 结载流子注入(主要是 ITO 中的电子向 P 型纳米硅的注入)并复合发光。但由于诸如 ITO 淀积技术等器件制作上的问题,此二极管结构并不完善,串联电阻很大,从而影响发光效率,尽管它可以在几伏的正向偏压下就能发出中心波长为 580nm 的黄光,但其发光效率很低,并且测得的二极管的理想因子为 $n = 10$ 。最后的 $\mu\text{c-SiC/PS/Si}$ 结构,则是在电化学腐蚀 P 型单晶硅片

形成的多孔硅表面上,用电子回旋共振等离子化学气相淀积的方法生长一层厚约 15nm 的 n 型微晶碳化硅,构成 p-n 结,然后再在上面淀积一层 60nm 左右厚的 ITO 层作透明电极,在正向偏置下可获电致发光。发光条件为 18V 和 12mA,此时能发肉眼可见的均匀稳定的红光(中心波长 700nm)。根据报道,微晶碳化硅膜没有发现光致发光,认为上述 EL 是属于多孔硅的。由于上述各种结构所能达到的发光效率均尚不够理想,有人建议^[9]用发光效率很高的材料如有机染料等来填充到多孔硅的孔隙中,作为发光实体以提高效率,虽然这已经不能认为是多孔硅发光,但就获得硅基结构从而实现硅基光电集成这个角度来说,不失为一种新的途径。

三、发光机理

从上述各种发光二极管的 EL 谱来看,其中心峰位及谱峰范围等都和相应多孔硅材料的 PL 谱基本一致,只是在强度上,EL 要远比 PL 为小,所以可以认为电致发光是发生在多孔硅中,而不是在二极管结构的其他部分,并且 EL 有着和 PL 一致的载流子复合发光机制,而两者的载流子激发是不同的,对于 EL 的载流子激发机制,还存在一些不同的看法。例如,研究 ITO/PS/Si 结构的 Spire 公司的 A. Maruska 等人,根据他们对其实验所得 I-V 曲线作修正的结果,认为是一种少子注入机制,即电子从 n 型的 ITO 注入到 P 型多孔硅后,和在那里的空穴复合发光,而从多孔硅向 ITO 层注入空穴的机制则因过大的 ITO 的带隙 (3.6eV) 而被抑制。另外,也有人认为多孔硅的两侧分别有电子和空穴注入,即由 ITO(或金属)层向多孔硅注入电子,而由衬底硅层向多孔硅中注入空穴,两者在纳米多孔硅中复合发光。

为了深入了解多孔硅电致发光的机理,J. Wang 等人^[10]还用短脉冲电压激发电致发光的方法研究 EL 的瞬态特性,这种实验方法还提供了有关光电器件在应用上受速度响应限制的

信息。他们在研究 Au/PS/Si 结构的 EL 瞬态特性时发现存在三个时间常数,即发光滞后于激发的延迟时间 t_d , 发光强度从开始上升到稳定的上升时间 t_r , 和停止激发后发光从稳定到下降的下降时间 t_f 。实验测得的 t_d 为 10^{-7} — 10^{-6} s, t_r 则和所加脉冲电压的大小有关, 随电压增大而减小, 而 t_f 和所加的电压无关, 其值约为 30ns。显然, t_f 就相应于载流子的复合寿命, 测得的辐射复合寿命 30ns 的数据和从别的实验得到的结果相一致。为了解释 EL 瞬态谱的实验结果, 提出了如图 2 所示的纳米多孔硅几何结构[见图 2(a)] 和相应的能带结构[见图 2(b)]。能带结构的周期性涨落是和硅量子线

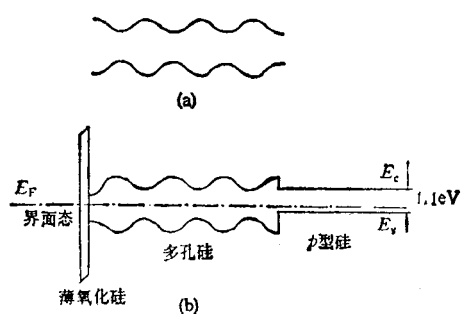


图 2 Au/PS/Si 发光二极管结构中一种可能的纳米多孔硅几何结构和相应的能带示意图
(a) 尺寸周期性涨落的硅量子线; (b) 能带结构

的几何结构的周期性涨落在量子约束效应的影响下相对应, 即粗的带隙对应于细的硅线度, 细的带隙对应于粗的硅线度。对于这样的能带结构在正向偏压时电流是由空穴从 P 型 Si 向多孔硅价带注入和电子从 Au 层向多孔硅导带注入而形成, 而注入的电子和空穴两者均约束在窄带地段, 两种载流子各自在量子线中运动的过程中不断地在相同的约束区内相遇而复合发光。所以主要影响电致发光响应速度的延迟时间 t_d , 反映了二极管结构在开始通电时载流子填充多孔硅表面的界面态的时间, 然后才发生载流子注入纳米硅中而复合发光。当然, 还有一段反映在上升时间 t_r 的结电容充电也即载流子填充到各个窄带中的时间, 这也对速度响应起作用。

虽然人们对载流子注入机制有不同看法,

但有一点是一致的, 即在二极管制备过程中, 在通过电化学腐蚀硅衬底以生成多孔硅之后, 若不作任何后处理, 而让其表面出现大量表面态的话, 必然不利于电致发光的效率, 因为这种表面态(在形成二极管结构后是界面态)都是非辐射复合中心, 所以制备过程中必须尽量减少这种表(界)面态。对此人们提出了不少后处理的办法来达到这一目的, 有用氢钝化的, 也有用高温氧化处理的, 这些都取得了一定的效果。

四、展 望

从电致发光的实用化考虑, 除了要有较高的发光效率之外, 还必须考虑其稳定性和速度等问题。根据已测定的瞬态特性来看, 对一般应用来讲, 响应速度已不成问题。较多的研究者都认为, 目前的关键问题是在电接触方面。H. Maruska 等人^[6]在对其研制的 ITO/PS/Si 结构的 I-V 特性研究中估算出其串联电阻约为 790Ω , 并且发现若以去除这一电阻来修正, 则相应的理想因子将由 $n = 10$ 变为 3, 这是一个合理的结论。从显微镜中看到发光很不均匀, 散布着很多发光点, 表明 ITO 和多孔硅接触不好。所以, 若能在工艺中降低或去掉这一串联电阻, 必将大大降低激发的功率并相应提高二极管的发光效率。前面提到过的将多孔硅放入浓硝酸中处理以提高多孔硅表面的平整度, 以及以多孔硅 p-n 结构来实现电致发光等都是改善的途径。另外, 也有用电镀或化学气相沉积等方法来改善电接触的设计, 只是到目前为止尚无真正解决问题的报道。从 40 年代末第一只半导体晶体管问世, 经过 60 年代初实现硅平面技术, 发展到 80 年代的成熟的硅大规模集成工艺, 总共经历了 40 年左右的时间。相信现在由发现多孔硅的高效室温可见光发光开始, 发展到实用的硅发光二极管乃至和硅大规模集成工艺相结合而实现全集成的硅光电集成电路, 将不致于再要 40 年的时间。

- [1] L. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),1046.
 [2] X. Y. Hou, G. Shi, W. Wang et al., *MRS Symp. Proc.*, **283**(1993),89.
 [3] A. Richter et al., *IEEE Electron Dev. Lett.*, **12**(1991),691.
 [4] L. Canham et al., *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 2563.
 [5] P. Sterner et al., *MRS Symp. Proc.*, **283**(1993), 343.
 [6] A. Maruska et al., *MRS Symp. Proc.*, **283**(1993), 383.
 [7] T. Futagi et al., *MRS Symp. Proc.*, **283**(1993), 389.
 [8] A.G. Bomchil et al., *Microelectron Eng.*, **8**(1988), 293.
 [9] L. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993) 337.
 [10] J. Wang, F. L. Zhang et al., *J. Appl. Phys.*, **75** (1994),651.

磁悬浮的物理图象

方家光

(清华大学现代应用物理系,北京 100084)

对超导体的磁性及磁悬浮现象研究进行了评述,指出利用具有高临界电流密度的氧化物超导体不但可以演示磁悬浮,而且还可演示更有趣的“磁倒挂”。另外,利用高质量的超导块材所具有的强“剩磁”的特性,可望在永久磁体和磁悬浮系统上得到应用。

1947年,前苏联莫斯科大学麦克斯韦实验室的阿卡捷夫(V. Arkadiev)在液氮条件下将放入铅碗内的小磁体悬浮在碗中,以演示磁悬浮^[1]现象。在这以后的近半个世纪中,磁悬浮的演示一直是说明超导体具有完全抗磁性的一种例证。在1986年以前,由于常规超导体的临界转变温度 T_c 都很低,必须使用液氮或更低温度才能演示磁悬浮。1986年以后,临界温度高于液氮温度的氧化物超导体的发现,使得磁悬浮演示容易实现。

目前磁悬浮不但是判断材料超导性能优劣的一种快速检测方法,而且已进入物理教学课堂,由于其独特而有趣的悬浮现象,加深了学生对超导体基本性能的理解。

通常的磁悬浮是指超导体与磁体间的相互排斥,使小磁体悬浮在超导体上方或小块超导体悬浮在强磁体上方。

随着高温超导材料制备工艺的不断改进,特别是采用熔融慢冷生长工艺制成高临界电流密度并引入强磁通钉扎中心的超导体后,不但使超导块材的现实应用前景比较明朗,而且还使磁悬浮现象向前发展了一步,即可演示更有

趣的“磁倒挂”。磁倒挂是指超导体可悬浮在强磁体的下方,即超导体与磁体之间产生了吸引力,这似乎违反了通常的排斥性。如何理解这种“磁倒挂”?我们将从高温超导体的磁性与电磁学的基本原理来说明。

一、超导体的磁性^[2]

众所周知,目前所发现的超导体可分为三类,即第I类超导体、第II类超导体和非理想的第II类超导体。它们的磁性行为是不同的。

1. 第I类超导体

这类超导体有W, Al, Sn, Pb等。它们的磁性行为如图1(a)所示。当外加磁场 H_a 小于 H_c 时,超导体是稳定态,体系呈现出完全的Meissner态,即磁化强度 $M = -H_a, \mu = 0$;当 $H_a \geq H_c$ 时,体系突然变到正常态,即 $M = 0, \mu = 1, H_c$ 称为超导体的临界磁场。

2. 第II类超导体

这类超导体典型的有Nb, Nb₃Sn等,它们的磁性行为如图1(b)所示。当外界磁场 $H_a < H_c$ 时,它具有和第I类超导体相同的Meissner