

不过也不敢随便否定,因为谁也没有使用如此高纯度的 ^4He ,也没有制备出如此低密度位错的晶体,甚至没有一个实验测量过位错密度.作者本人也无绝对把握,要等待别人实验证实.几乎在同时或稍后,佛罗里达大学^[12]和莱顿实验室用测量压力与温度的关系 $P_v(T)$ 来寻找超流动态.这是一种热力学方法,它在超流 ^4He 、超流 ^3He 和固体 ^3He 的核磁有序的发现上有过历史功绩.压力测量精度达到 1Pa,温度可达 1mK,但仍未测出任何超流动态的转变.

固体 ^4He 中空位的超流动态的探索并未结束.从实验上讲,以前的实验仅仅是各人使用自己的实验手段去“看”一下有没有此转变存在,缺乏系统研究.对杂质水平、样品制备条件等影响也没有认真研究.实验还可以向更低温度做.这些工作要花费很大精力,但值得去做.总之,这种探索是前景诱人,路途艰难,还等待

实验工作者去继续攀登.

参 考 文 献

- [1] J. Wilks and D. S. Betts, *An Introduction to Liquid Helium*, Oxford Clarendon Press, (1987).
- [2] D. S. Betts, *An Introduction to Millikelvin Technology*, Cambridge University Press, (1989).
- [3] J. M. Dundon and J. M. Goodkind, *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 1343.
- [4] M. Bernier and J. M. Delrium, *Phys. Lett. A*, **60**(1977), 156.
- [5] D. D. Osheroff, R. C. Richardson and D. M. Lee, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1972), 792.
- [6] W. P. Halperin, C. N. Archie, F. B. Rasmussen et al., *Phys. Rev. Lett.*, **32**(1974), 927.
- [7] D. D. Osheroff, M. C. Cross and D. S. Fisher, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 792.
- [8] F. D. C. Willard, *La Recherche*, **11**(1980), 973.
- [9] O. Penrose and L. Onsager, *Phys. Rev.*, **104**(1956), 576.
- [10] H. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **35**(1973), 1472.
- [11] G. A. Lengua and J. M. Goodkind, *J. Low Temp. Phys.*, **79**(1990), 251.
- [12] E. D. Adams, M. W. Meisel, E. Suaudeau et al., *Bull. Am. Phys. Soc.*, **35**(1990), 1080.

多孔硅发光机理的新探索

俞鸣人 王迅

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,复旦大学李政道物理综合实验室,上海 200433)

摘要 自从 90 年代初次发现多孔硅发射可见光的现象以来,人们在其发光机理和可能的技术应用上作了许多工作,而发光机理则是开发实用器件的重要前提.该文在对当前研究动态作介绍之后,分析了一个涉及载流子在约束态和表面态之间转移的综合的多孔硅发光模型,并在研究固态接触的多孔硅发光二极管结构的瞬态特性之后,提出了载流子注入、约束和复合机理的定性假设.

关键词 多孔硅,发光机理,量子约束,载流子注入

1 硅材料能否在发光的应用上有所作为?

硅材料长期以来一直被认为在光学上没有应用前途,主要问题在于其间接带隙能带结构所带来的在光致发光(PL)和电致发光(EL)方面十分低下的量子效率.所以,尽管硅是公认研究得最为透彻并且已成为微电子学中占主导地位的材料,但一直被看作不能用来制造

诸如发光二极管和激光二极管等半导体光源.硅在发光方面的无能大大地限制了我们实现全硅光电集成的手段,缺少了硅基光学元件就难于实现成本合理的大规模光电集成电路.数十年来,为了提高硅的光发射效率,人们不断地努力寻找并尝试各种方法,包括在硅中人为地引入起到发光中心作用的杂质(稀土金属)和缺陷(辐射或热处理)的缺陷工程以及锗硅超晶格、量子阱等由材料结构来改变硅能带结构的能带工程等.1990年,Canham首次发现了多孔硅

可在室温下发射量子效率达 1—10% 的可见光引起了人们深切关注,并在各地的实验室不断地得到重复,无论半导体物理学家和材料研究工作都为此而受到鼓舞。看来要实现全硅光电子集成的目标并非遥遥无期。

近两年多来,人们已在多孔硅发光机理的基础研究及其可能的技术应用两个主要方面作了许多工作,而弄清发光机理可能是开发实用器件的前提。虽然不少人作了很大努力以对各种实验现象作出合理解释,但迄今对多孔硅发光的起因尚在争议之中。除了由 Canham^[1] 首先提出并随后得到实验支持的量子约束模型之外,还有人提出了一些别的机制,如无定形硅 $\alpha\text{-Si:H}$ ^[2]、硅氢化合物^[3]、硅氧烯及其衍生物^[4] 等的发光以及表面态^[5]等。看来无定形硅并非多孔硅发光的本源,因为许多实验事实都证实了在发光的多孔硅骨架中并不一定存在定形相,而硅氢化合物似乎也不能成立,因为无论含氢或不含氢的多孔硅样品都能发可见光,硅氧烯及其衍生物当然是一种发光材料并且和多孔硅的发光相似,但是已经发现,发光多孔硅材料中并没有硅氧烯,现在已取得共识,即认为多孔硅和硅氧烯是两种不同的发光材料,应该分别单独研究。许多证据表明,量子约束效应是对的。另外,表面态和表面有关的东西也被认为对发光过程有作用。人们在寻找一个既依赖于量子约束效应,又有表面态在起作用的合理模型。最早这么做的是 Koch 等人^[6]。他们提出了一个表面态模型,认为在受量子约束效应的影响而变宽了的多孔硅的带隙中,既有施主型又有受主型表面态,发光所涉及的辐射复合过程主要是通过通过这些表面态而起作用。和 Canham 的假设相反,他们的模型中没有受约束区域中的激子复合或带间跃迁。要更详尽地了解发光机制,人们必须作出更多实验验证以回答下列问题:(1)左右发光过程的主要是载流子或电子空穴对(激子)的直接复合呢,还是载流子通过表面态的复合;(2)在发光全过程中,载流子或激子的激发和退激发动力学是什么?

此外,一些研究组已实现了多孔硅的电致

发光(EL),但与光致发光相比,它的机制更不清楚。从 EL 光谱和 PL 光谱的相似性暗示着这两种发光现象所涉及的辐射复合机制可能是相同的。但是在电致发光中,作为和发光效率密切相关的载流子注入机制也应有可信的阐明。

2 带隙增宽和量子尺寸效应

2.1 尺寸量子化的理论预期

根据量子约束效应,硅材料从体硅的发红外光蓝移到多孔硅的发可见光,都是由于量子尺寸效应导致能隙增宽的结果。从表面透射电镜(TEM)的观察可以证实,多孔硅的骨架是由一些纳米尺寸的硅柱和硅颗粒所组成,这就是二维和三维的量子约束。最近, Nakajima^[7] 等人通过表面 TEM 观察,证实了多孔硅是由宽度为数 nm 的线状结构和许多独立的尺寸(从 3 到 20nm 不等)的硅小晶体所组成。可以相信,不管多孔硅是由硅线或硅颗粒所组成或者是由这二者的组合所组成,三维的约束总是存在的,海绵状多孔硅是由一些宽度涨落的硅量子线所组成,如图 1(a)^[8] 所示,则其能带也将相应地变化,如图 1(b)所示。由光激发的载流子在粗细起伏的线中,大部分集中在与能隙较窄相对应的较粗的区域。

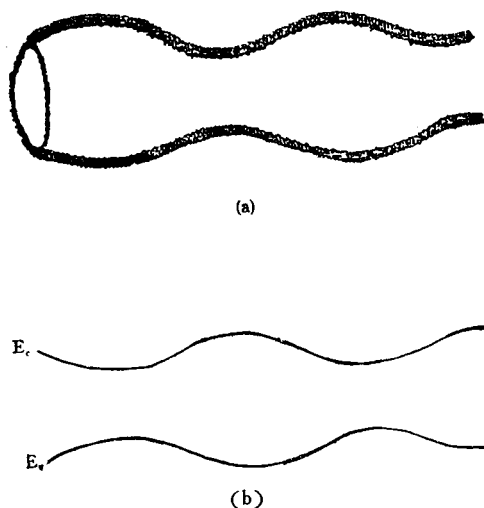


图 1 硅量子线(a)及其能带结构(b)示意图

多孔硅能带增宽的计算,大多是通过把多孔硅模拟为具有量子尺寸效应的硅线^[9]或硅点^[10]的集合来进行的。根据上面的讨论,看来用颗粒集合要比用硅线集合来模拟多孔硅纳米结构更为合理。傅华祥^[11]等人以球状分子团模型用紧束缚方法计算了多孔硅的能带结构,得到了带隙增宽随分子团尺寸变化的结果。随着多孔硅的电化学腐蚀,分子团的尺寸将不是连续地而是逐层地变小,多孔硅的能隙以0.1eV左右为梯级跳跃式地增宽。假使量子约束效应确实起作用,则由于光致发光峰的能量紧密地对应于能隙大小,可以期望多孔硅的光致发光峰将在一系列分立的能量上出现。

2.2 光致发光谱峰位置的钉扎

为验证上述理论预期的有效性,测量了许多发光多孔硅样品,图2收集了30多个用不同的阳极腐蚀时间制得的样品的测量数据,从图2可见,所有样品的PL峰都落在一些表示分立能量的水平线或其附近的位置上。我们称这一现象为“钉扎”效应。图上各相应的钉扎能量分别为2.37, 2.27, 1.96, 1.84和1.74eV,和理论计算结果比较,各个数据平均相差0.43eV左右。考虑到室温下稳定的光致发光主要来源于载流子在局域表面态的复合发射,而根据我们在时间分辨的PL谱的研究结果,表面态位于导带下方约0.45eV处,看来实验所得的PL钉扎能量和理论计算的结果吻合得很好。

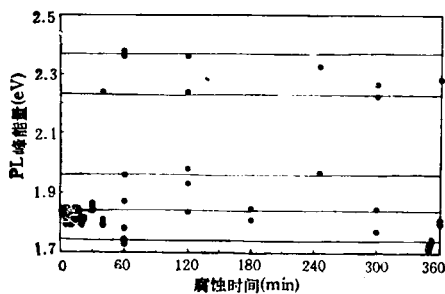


图2 发光峰位置的钉扎

有关PL峰钉扎的现象,张树霖^[12]等人也报道过,也提出了多孔硅尺寸在HF腐蚀下发生连续变化的机制,观察到的峰位分别为1.84,

1.96和2.31eV,和我们的实验很一致,只是1.4, 2.23eV两个钉扎能量没有在他们的实验中出现。

另外,样品在阳极化腐蚀后进行处理(如氧化等),将会部分地破坏这种逐层腐蚀而形成的球状分子团结构,结果PL峰位置将会偏离上述钉扎位置。所以并非所有多孔硅样品的PL峰均表现出同样的钉扎结果。虽然,上述有关多孔硅全部是由分层球状结构的分子团所组成的想法可能并不正确,但预期硅在阳极化腐蚀成多孔硅的过程中大部分生成的是此种分子团是合理的。

3 多孔硅的蓝光发射

要靠多孔硅来实现硅的全色显示,蓝光发射是必须的,所以在发现多孔硅发射可见光之后,实现其蓝光发射就是一个敏感的问题。另一方面,按照量子约束的假设,如果能有效地改变纳米结构硅的尺寸,就可以做到包括蓝光在内的宽波长范围的发光。这就表明只要量子约束机制管用,蓝光发射就原则上能实现,否则量子约束假设的正确性就有疑问。

首次多孔硅的蓝光发射是由侯晓远等人^[13]做到的,他们将阳极化腐蚀后的样品进行沸水处理,得到了峰值能量为500nm的蓝光发射,在黑暗中用紫外灯照射样品时,肉眼可见蓝色光,其发射效率约比发射红光样品的低5—10倍。最近,有两个研究组宣布,通过在空气中加热处理^[14]和快速热退火^[15]的方法得到了蓝光发射。人们已经知道,许多有机化合物如硅氧烯及其衍生物可以在紫外光的激发下发射蓝光。另外,热氧化的硅也会因SiO₂层中存在着缺陷引起的复合中心而具有范围在400—460nm的PL峰。很自然,这都引起对多孔硅发射蓝光的真实性的怀疑。即多孔硅所表现的蓝色光发射是源于多孔硅自身呢还是来自SiO₂或其他污染性有机物呢?后两种可能性现已被我们最近的工作^[16]所排除。

如我们已提出的^[13],沸水处理实质上是一

种氧化方法,它既改小了纳米结构硅的尺寸,又以某些硅的氢氧化合物的方式钝化了多孔硅的表面。同时,由于氧化而导致的纳米结构体积膨胀又增强了硅骨架的强度,所有这些作用都有助于实现蓝光发射。

但是,沸水处理将引发多孔硅膜和衬底之间较大的应变,这将引起硅膜的破裂和掉落,对高孔隙度的膜就更甚。实际上,在我们的实验中,大部分的失败例子都是出现在沸水处理过程中的硅膜掉落,即使发射红光的样品沸水处理也并非易于掌握,过度氧化造成整个硅膜的脱落,对太厚的纳米结构硅进行沸水处理会发生在尺寸不当时(多孔硅还只发射红或桔黄色光)就终止了氧化。引进高态密度的或者是非辐射的表面态,将看不到蓝光发射。而在禁带中引进了能量位置较低的辐射的表面态则会把PL峰向长波长方向移动。所有这类情况均应避免。但是,我们也确实还没有真正掌握如何对付这些情况。因为迄今尚无有效的原位指示。这就解释了为什么用沸水处理求得蓝光发射在重复性上如此不尽人意。

原则上,可以用其他的氧化技术将多孔硅的发光颜色从红、桔黄色转移到蓝色。然而,由于高温下热氧化是很激烈的,要用来达到上述发蓝光的要求看来难于掌握。

4 用皮秒分辨的随温度变化的 PL 谱研究光致发光机制

4.1 发光多孔硅的激子动力学

我们在 77K 到 410K 温度范围内进行了时间分辨的 PL 测试,测量了三种多孔硅样品。图3(a)是经过 5min 沸硝酸氧化处理的样品 A 的室温时间分辨 PL 谱,图中上、下两条曲线分别为在光激发后 100ps 和 15ns 的结果。可以明显看出谱线是由中心波长分别为 615nm 和 700nm (用 E 带和 S 带表示)的两个带所组成。较高能量的 E 带对稳态发射没有贡献,因为一般的 PL 谱中这个峰并不出现。同时,从图上还可看到 E 带的强度比 S 带的衰减得快,

在 S 带中的载流子复合寿命估计比只有几个 ns 的 E 带要长约 50ns。这两个带的随温度变化的发光谱是很不一样的,如图 3(b)和(c)所示。在温度低于 200K 时,主宰发光谱的是 E 带,随着温度上升,E 带的强度下降而 S 带长大,这意味着由于热耦合而引起载流子从 E 带向 S 带转移的可能性。高于 230K 后,这个在低温 (<100K) 下几乎不发生的转移变得更为突出。改变阳极化腐蚀后处理的方法会引起硅骨架尺寸和表面钝化的变化, S 带相对于 E 带的峰位将有明显移动。

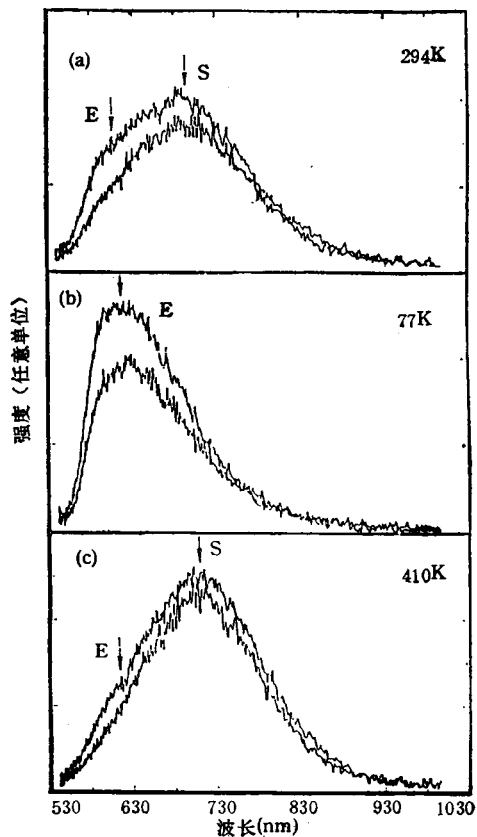


图3 对沸硝酸处理的多孔硅光照激发 100ps (上) 和 15ns (下)后测得的时间分辨 PL 谱

Koch 及其同事^[6]在他们的时间分辨 PL 谱中观察到一个响应时间小于 100ns 的快发光带和一个几乎和稳态发光峰一致的慢发光带。他们提出了一个表面态模型,认为快带和陷于表面态的载流子(电子)与自由空穴的复合相对

应,而慢带则对应于一对俘获于两个相邻表面态中的电子和空穴的复合。

我们认为,一个可信的发光模型应该将量子约束和表面态二者都作为其基本出发点。在我们的情况中,S带最可能源于表面态,因为其峰位强烈地受到氧极腐蚀后处理的影响。这里的S带看来和 Koch 实验中的慢带相一致。但我们认为它并不如同 Koch 等人所提出的是两个表面态之间的隧穿,表面态上电子的波函数和其相邻表面态上空穴波函数的交叠是很少的。因此,我们认为S带的发光机制是处于多孔硅带隙中表面态上的局域电子和在价带中空穴的复合,换言之,S带的产生是涉及一种表面态。

至于E带,因为其峰能远高于S带,应该起源于处在高于表面态的能级上电子的转移。因此,不无理由把E带的发射归因于多孔硅量子线或点中的约束激子态。发光强度对温度的依赖关系和激子的性质在定性上一致。通过一般认为分别属温和氧化和激烈氧化的硝酸和干氧后处理,E带峰位都朝较高能量处移动。这一事实也有利于把E带归因于量子约束激子机制。

4.2 综合发光模型

基于上述结果,提出下述发光多孔硅的综合发光模型,并用图4来说明。光激发的电子-空穴对最初在纳米结构单晶硅中成为激子,然后通过两个可能的途径经辐射弛豫到基态。其一是以时间常数为几个 ns 的直接辐射复合,另一个则是约束激子先在热激活下无辐射地转移到局域表面态,然后辐射弛豫到基态,形成稳态 PL 谱。激子从量子约束态到局域表面态的转移时间 τ_1 与温度有关,一旦温度高到足以使 τ_1 短于约束激子的寿命 τ_c 时,后一种途径将主宰辐射复合全过程。由此可见,量子约束是多孔硅发射可见光必要条件,而稳态 PL 谱则直接和表面态有关。缩小纳米结构硅的尺寸,将会因能隙的增宽而引起 PL 谱的蓝移。另一方面,改变阳极腐蚀后处理方法将造成不同的表面态,由于它们在带隙中位置的不同,从而也引起

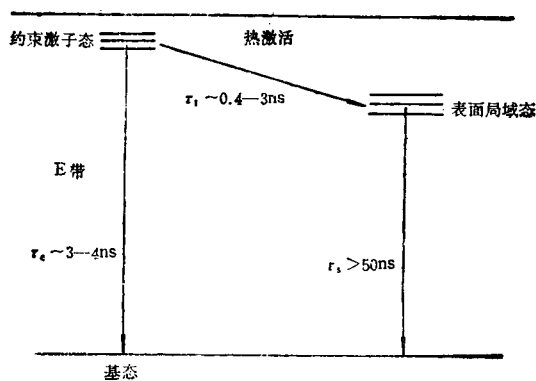


图4 发光模型示意图

PL 谱峰的移动。

5 多孔硅固态电致发光的机制

多孔硅在氢氟酸或别的溶液中实现电致发光(EL)之后,已有一些研究工作实现了多孔硅的固态 EL 或原型多孔硅发光二极管(psLED)。Koshida 和 Koyama 以及 Richter 等人从一个 Au/ps/Si 结构上观察到了 EL。Futagi 等人^[17]制成了 ps/ $\mu\text{C-SiC/p-n}$ 结 LED。而 Namavar 等人^[18]从一个 ps/ITO (氧化铟锡)异质 p-n 结二极管上观察到了 EL,并且针对 psLED 提出一个电流注入机理。另外,Chen 等人^[19]制造了一个重掺杂的多孔硅 p-n 结二极管,并将其可见光 EL 现象归结为电子-空穴的直接复合。然而,多孔硅固态 EL 的机理始终是一个未解决的问题,甚至比 PL 的机理更不清楚。

考虑到 EL 的实际应用,其效率是关键问题之一,迄今多孔硅固态 EL 的量子效率还相当低,根据 Koshida 和 Koyama 的估计仅为 10^{-3} , 远比多孔硅 PL 的效率 $10^{-1}-10^{-2}$ 低,也比液态接触 EL 的 10^{-3} 低。造成 EL 效率如此低的原因之一是太大的发光阈值电流和电压,要解决这一问题,只有找到正确的 EL 机理才行。LED 的另一个基本要点是响应时间,这将决定其在高速光电器件上应用的能力。当然,测量 LED 的瞬态过程将提供有价值的与

发光机理有关的信息。

我们首次用双注入短脉冲方法研究了 Au/ps/Si/Al 发光二极管的瞬态特性。在制备好多孔硅层之后，淀积一薄层半透明金膜以作为电极。因为 ps 表面在微观上讲是很粗糙的，所以厚度仅为 20nm 的金膜在几个 mm² 的表面上是难于形成良好导电层的。为了使多孔硅表面平整进行了后处理，将长成多孔硅层的样品放在沸硝酸中氧化处理 3—5min，这一处理的效果是，通过氧化，既能将表面上的粗孔封住，又可以减少微孔的密度，从而可以形成一平整的氧化层。根据椭圆偏测量，这一氧化层的厚度估计小于 6nm，在经硝酸处理后，再将半透明金层淀积上去，将具较好的导电性。

从 EL 谱和 PL 谱的一致性来看，可以预期以下两点：首先，EL 是在多孔硅层中而不是在二极管结构的其他部分中发生的；其次，EL 的退激发过程和 PL 的是一样的，即载流子的辐射复合是通过纳米结构硅中的某些约束态进行的。但是这两者的载流子的辐射过程是有区别的，这样，就引发了如下问题：载流子的注入机制是什么？二极管结构实际上是由两个结所组成：其一是金电极和多孔硅之间的接触，它应该是一个在金属和半导体之间夹着一薄层电学上透明的氧化层所形成的隧穿肖特基势垒；另一个是 ps 层和 P 型衬底形成的异质结。基于图 1(b) 所示的多孔硅的能带结构，可以用图 5 来表示二极管在零偏置下的能带图，因为多孔硅是高阻的，所以它可以等效于费米能级处于能隙中间的 i 层。Maruska 等人^[10]对他们的 ITO/ps/p-Si 二极管提出了一个能带图，将多孔硅的带隙设想为沿层厚而逐渐变化，从而在 ps/Si 界面上没有能带不连续性。我们在图 5 中，把 ps/Si 的能带不连续性对价带和导带分别选为 1.3eV 和 0.6eV，这是经电子能谱测量^[20]所证实的。在薄氧化层和多孔硅界面处的界面态，决定了 Au/氧化层/ps 隧穿肖特基接触的势垒高度并且也是非辐射的复合中心。电荷在界面态和金电极之间的转移是薄氧化层两侧内建电场作用的结果。

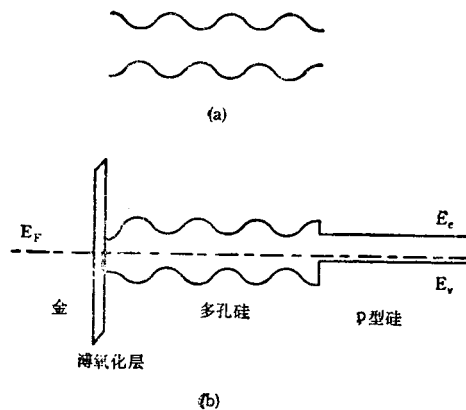


图 5 Au/ps/Si 发光二极管结构的一种可能的能带结构图

在正向偏置时，通过 i-ps/p-Si 异质结的电流主要是从 p-Si 向多孔硅价带注入的空穴流，同时，电子也从金电极越过肖特基势垒注入到多孔层，电子和空穴两者均被约束在窄带隙区域。它们在沿着量子线前进过程中在同一限制区相遇就发生载流子的辐射复合。

在开始加上脉冲电压阶段，即使在二极管中已有电流通过，还需要有一段延迟时间才会测到发光强度。其解释是：在接通的起始阶段，在二极管结构两端所加的电压主要降落在体电阻和金电极及多孔硅层之间的薄氧化层上。Au/ps 肖特基接触的势垒高度没有改变或变化很小，从而造成注入的电子没有进入到量子约束的多孔硅纳米结构中，而是仅进入到氧化膜中，被其中的陷阱能级或氧化膜和多孔硅界面上的界面态所俘获。载流子通过这些陷阱的非辐射复合，使得在这段延迟时间中猝灭了发光。之后，肖特基势垒两端开始建立电压，发光强度随着肖特基中空间电荷区的建立而增大，这和结电容充电的时间常数相对应并显然和外加电压有关。延迟时间的范围在 10⁻⁷s 到 10⁻⁶s，这是影响 EL 二极管响应特性的主要因素，和二极管的阈值电压关系很大，后者则主要取决于金电极和多孔硅之间接触的质量。不同的工艺技术导致不同的界面陷阱密度，所以要改善二极管的响应特性就应该减少界面陷阱。

(下转第 232 页)