

21 世纪的光学和光电子学讲座

第二讲 硅基发光材料和器件研究*

陈 维 德¹⁾

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘 要 硅基发光材料和器件是实现光电子集成的关键.文章评述了目前取得较大进展的几种主要硅基发光材料和器件的研究,包括掺铒硅,多孔硅,纳米硅以及 Si/SiO₂ 等超晶格结构材料.展望了这些不同硅基发光材料作为发光器件和在光电集成中的发展前景.

关键词 硅基发光材料,硅基发光器件,光电集成

SILICON BASED LIGHT-EMITTING MATERIALS AND DEVICES

Chen Weide

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Abstract Silicon based light-emitting materials and devices are the key to optoelectronic integration. Recently, there has been significant progress in materials engineering methods. This paper reviews the latest developments in this area including erbium doped silicon, porous silicon, nanocrystalline silicon and Si/SiO₂ superlattice structures. The incorporation of these different materials into devices is described and future device prospects are assessed.

Key words Si-based light-emitting material, Si-based light-emitting device, optoelectronic integration

在硅材料上发展起来的集成电路已成为发展电子计算机、通信和自动控制等信息技术的关键.随着信息技术的日益发展,对信息的传递速度、储存能力、处理功能提出更高要求.但 Si 集成电路受到器件尺寸和 Si 中电子运动速度的限制.如果能在硅芯片中引入光电子技术,用光波代替电子作为信息载体,则可大大地提高信息传输速度和处理能力,使电子计算机、通信和显示等信息技术发展到一个全新的阶段.但是,硅是间接带隙的半导体,电子不能直接由导带底跃迁到价带顶发出光子.为了满足动量守恒原理,它只能通过发射或吸收一个声子,间接

跃迁到价带顶.这种间接跃迁的几率非常小,所以硅的发光效率很低.目前发光器件主要采用 GaAs 和 InP 等 III-V 族化合物半导体材料,它们的发光效率比硅高 10 万倍.但是, GaAs 等 III-V 族化合物的化学和物理特性与硅不同,与硅集成工艺也无法兼容.

多年来,为了克服硅材料发光效率低的问

* 国家自然科学基金资助重点项目

1998-12-09 收到初稿,1999-01-08 修回

1) 中国科学院凝聚态物理中心表面物理国家重点实验室成员

题,为了能实现在一块硅片上集成电子器件和发光器件,也就是光电子集成,科学家进行了不懈的努力,已提出和研究了多种硅基发光材料,如掺铈硅、多孔硅、纳米硅、硅基异质外延、超晶格和量子阱材料等。我们相信,在不久的将来,完全有可能研制出高效硅基发光器件,使硅基光电集成这一人们长期追求的愿望付诸实现。

1 掺铈硅

当硅中掺入高浓度的稀土离子铈(Er^{3+})时,低温下在波长 $1.54\mu\text{m}$ 处可观察到一个非常尖锐的光致发光光谱。这一波长正好对应于光纤通信石英玻璃光吸收最小值,因此引起人们极大的兴趣。该峰的能量位置不受激发功率和所处环境温度的影响。因此掺铈硅的发光是一种非常诱人、很有发展前途的硅基发光材料。

但是,由于 Er 在 Si 中的固溶度较低 ($<1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$),所以发光效率也很低,室温发光强度很弱。近些年的研究表明,当 Si 中存在一定浓度的氧,硅中铈的浓度可达 $\sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$,Er 在 Si 中的固溶度提高了两个数量级,其发光强度得到较大提高。从目前结果看,采用 Er-O 共掺杂的方法来提高 Er 在 Si 中固溶度和发光效率,有望获得重大突破。

掺铈硅可作为制备发光管、放大器、甚至激光器的材料已被大家所公认。第一个低温 (77K) 掺铈硅发光管是 1985 年 Ennen 等人^[1]采用分子束外延生长 Si 层同时注入 Er 离子的方法制成。在 77K 时,该发光管的量子效率估计为 5×10^{-4} 。1994 年, Zheng 等人^[2]采用高能离子注入铈,成功地制备室温掺铈硅发光管。在 100K 时,该发光管的量子效率提高了 2 个数量级,达到 4%;在室温下, $1.54\mu\text{m}$ 的发光线宽约 10nm,这么窄的线宽和一定的波长,很好地满足了具有高带宽容量的光纤通信系统的要求。

最近,掺铈硅发光管的研究又取得了重要的突破。Michel 等人^[3]利用 CMOS 工艺在同一硅芯片上研制成功一个与掺铈硅发光管相串联的 MOSFET 驱动器的电路,如图 1 所示。这说

明,掺铈硅发光管是可以与 Si 超大规模集成电路(VLSI)集成在一起的。

Ki merling 等人^[4]采用标准的集成电路工艺,在 SOI(Si-on-insulator)上将侧面光发射的掺铈硅发光管与硅波导集成在一起,如图 2 所示。这意味着在硅芯片上实现光互连的愿望也是可以实现的。

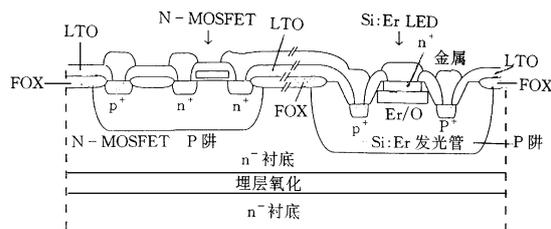


图 1 利用 CMOS 工艺制造的 LED-MOSFET 集成电路设计的横截面图

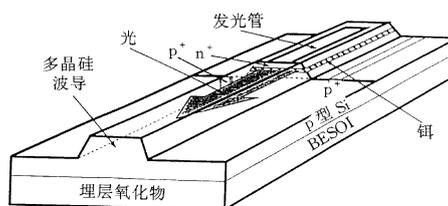


图 2 侧面发射的掺铈硅发光管与多模波导的集成

2 多孔硅

浸入氢氟酸(HF)溶液中的硅片(阳极)和金属片(阴极)经电化学腐蚀后在硅片表面形成一层多孔结构,其厚度约为几个微米,孔径为 10—50nm,硅晶柱尺寸为 2—8nm。具有这种类似珊瑚状的多孔结构的硅材料称为多孔硅。这种材料早在 1956 年就已发现,但并未引起人们足够重视。直到 1990 年, Canham^[5]将多孔硅在 HF 溶液中进一步腐蚀数小时后,用蓝光或紫外光泵浦多孔硅材料,在室温下观察到很强的红光后才引起世界各国科学家的高度重视。

多孔硅是室温发光强度最强的一种硅基发光材料,光致发光效率达到 10%,其发光波长随多孔硅的晶粒尺寸而变化,硅晶粒越小,波长越短。现在发光范围已从近红外到蓝光,理论上可以覆盖整个可见光谱。关于多孔硅的发光机

理,至今还在争论.主要的模型有量子限制效应和表面态作用.前者基于发光峰能量随腐蚀时间加长而蓝移,认为晶粒中电子被限制在势阱中,由于势阱的量子限制作用,不仅带隙展宽,而且原来非直接带隙变为直接带隙,从而增加了载流子的跃迁几率.表面态模型是基于多孔硅的发光波长和强度与其周围环境和表面处理有关.

第一个多孔硅发光管是1991年研制的.近些年研制的多孔硅发光的稳定性都很差,寿命短(几分钟),发光效率低(10^{-6} — 10^{-4}).这些缺点严重地妨碍硅发光管的实用化.最近,多孔硅发光器件的研制取得了重要进展,如硅发光器件的寿命有了显著增加,响应速度也有明显的提高.Tsybeskov等人^[6]通过提高处理温度、改善氧化物和Si/SiO₂界面质量以及改进器件结构后制成的硅发光器件,电致发光强度可稳定几个星期,效率达到0.1%.因此,多孔硅发光管的稳定性问题已不再是个障碍.值得指出的是,该器件是在半导体工艺线兼容的条件下制备的.

特别令人鼓舞的是利用多孔硅氧化技术可以把发光器件和功能电路集成在一个硅片上,制成硅光电集成电路.最近,Tsybeskov等人^[7]和Hirschman等人^[8]采用硅微电子制备工艺将双极晶体管和多孔硅发光管集成在一个硅片上,如图3所示.在双极晶体管的基极施加一小

电流脉冲,可以打开或关闭发光管.此外,还制成了这种集成电路阵列,这意味着将硅基发光管集成到超大规模集成电路(VLSI)已迈出关键的一步,实现具有划时代意义的硅基光电集成是完全有可能的.

3 纳米硅

纳米硅指的是直径小于5nm的晶体硅颗粒.上面提到的多孔硅实际上就是一种纳米硅材料.由于纳米硅具有新的量子现象,它独特的光学和电学特性引起人们极大兴趣.纳米硅材料的表面稳定性和刚性比多孔硅好得多.因此,纳米硅也是一种有重要应用前景的硅基发光材料.

Takagi等人^[9]采用微波等离子体分解硅烷(SiH₄)的方法首次观察到来自纳米硅的室温红光波段的光致发光(PL).用该方法制备的纳米硅直径为2.5—20nm.纳米硅还可以采用激光分解SiH₄气体或高温热分解乙硅烷的方法制备,氧化后的纳米晶粒被厚度为1.2—1.6nm的SiO₂包围.表面氧化的纳米硅在室温下可以观察到很强的红光或近红外的光致发光,其量子效率可达5%.表面氧化的纳米硅发光机制归因于量子限制效应和表面态.

利用离子注入、等离子化学气相淀积或共溅射技术,在SiO₂中可以形成超饱和的Si固溶度和沉淀,退火后形成镶嵌纳米硅.这种镶嵌纳米硅/SiO₂薄膜性能稳定,在结构和工艺上与硅平面技术兼容,发光波长覆盖近红外—可见—近紫外的范围,可用于全色显示和硅基光电集成.但是离子注入Si样品的光致发光波长很难控制,而且发光效率较低.最近,这一研究取得新的突破,Fisher等人^[10]将离子注入硅样品在H₂和N₂的混合气体中进行不同时间的退火,实现PL的连续可调(从3.0eV到1.6eV).当纳米硅晶粒直径增加时,PL峰向低能漂移.可见氢钝化对PL可调是很重要的,氢化纳米硅的发光机制归因于表面态和量子限制效应.发光管器件的研制最近也取得了较大进

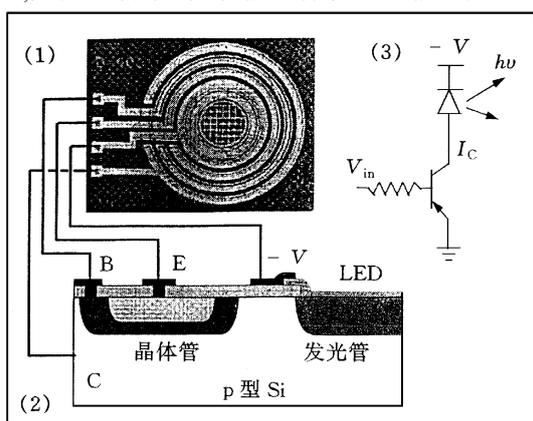


图3 多孔硅发光管与双极晶体管的集成电路
(1)顶视图; (2)横截面图; (3)等效电路图

展,如纳米硅/ α -Si:H 发光管已可观察到可见光^[11].利用电化学形成的纳米硅/SiO₂,成功地研制出 p-i-n 发光管^[12],在室温时可发出桔红色(1.8eV).相信在今后若干年内,纳米硅发光器件将会取得更大的进展.

4 超晶格和量子阱结构材料

早在 70 年代中期,理论上就预言,由于薄层超晶格中布里渊区的折叠,有可能实现直接带隙的光跃迁.为了获得准直接带隙的高效硅基发光材料,20 多年来,科学家作了种种努力,提出并研制了多种不同结构的超晶格子材料,如 Si/Ge 超晶格, Si/SiGe 超晶格, Si/SiO₂ 超晶格, 纳米硅/非晶硅超晶格和纳米硅/氧化硅超晶格等.

4.1 Ge/Si 超晶格

利用分子束外延(MBE)技术可以生长不同周期、不同原子层厚的(Si_mGe_n)_p(*m*, *n* 分别表示 Si, Ge 的原子层数, *p* 表示周期数)超晶格材料.但是其跃迁几率仍比 GaAs 低几个数量级.从器件的观点看, Si_mGe_n 超晶格材料虽然在低温下可以获得红外发射,但室温的光致发光(PL)和电致发光(EL)基本上完全淬灭.如果 SiGe 原子层超晶格质量得不到较大改进,这种材料至多可作为探测器,而不是发光管.最近, Engvall 等人^[13]指出,当增加电流密度时, pin 发光管的室温 PL 得到增强.这说明采用短周期 Si_mGe_n 超晶格作为发光管的可能性还是有的.因此,如何提高这一超晶格材料的生长质量是今后主攻的方向.

4.2 Si/Si_{1-x}Ge_x 超晶格

Si_{1-x}Ge_x 与 Si 是两种晶格失配的材料.如果在 Si 上外延生长的 Si_{1-x}Ge_x 合金的厚度足够薄(小于临界厚度),可以获得无界面失配位错的 Si_{1-x}Ge_x 应变层.利用 MBE 和 MOCVD 等现代薄膜生长技术,已可以生长完美的 Si/Si_{1-x}Ge_x 应变层超晶格材料.这种材料的带隙随 *x* 值变化.当 *x* = 0.15 和 0.35 时,带隙对应的波长分别为 1.3 μ m 和 1.55 μ m.该波长正好

对应石英光纤光吸收最小值.如能采用 Si/Si_{0.85}Ge_{0.15} 和 Si/Si_{0.65}Ge_{0.35} 应变量子阱作为硅基发光材料,对发展光纤通信是很有意义的.但实际上 1.3 μ m 波长的获得是有可能的,而 1.55 μ m 长波长的应变 Si/Si_{1-x}Ge_x 超晶格材料却难于生长.这是因为当 Ge 浓度过高时,不仅应变层临界厚度太薄,而且高温生长下 SiGe 相互扩散已不可忽略.虽然 Si/SiGe 量子阱结构 PL 和 EL 已作了很多研究,但是 PL 和 EL 的温度淬灭仍然严重,在室温时与量子阱有关的 PL 基本观察不到.所以这种超晶格材料对于制备室温高效发光器件还有许多问题要解决,如量子阱优化设计,如何最大限度增强自由激子局域化程度以及材料工艺优化等问题.

4.3 Si/SiO₂ 超晶格

Si/SiO₂ 超晶格是一种新的硅基发光材料结构.由于 SiO₂ 的带隙大(~8.8eV),它同 Si 构成异质结构后,导带和价带的能带偏移分别达到 3.15eV 和 4.55eV.因而 SiO₂/Si/SiO₂ 组成的量子阱对电子和空穴都有很强的量子限制效应,它比 Si/GeSi 优越,后者只对空穴运动提供浅势阱限制.而对电子几乎没有限制.因此,这种材料有可能获得高效发光.Lockwood 等人^[14]采用 MBE 技术生长 Si/SiO₂ 超晶格,较早地观察到室温发光.最近,林峰等人^[15]对 Lockwood 等人的生长方法进行了改进,在 MBE 系统中采用 Si 和 O₂ 共淀积方法生长出 15 个周期的 Si/SiO₂ 超晶格,其中硅层和 SiO₂ 层厚都是 1.5nm.室温 PL 谱带的中心位于 750nm,肉眼可见到柔和的红光.除 Si/SiO₂ 超晶格外,还有纳米硅/非晶硅超晶格和 α -Si:H/ α -SiN_x:H 多量子阱结构等发光材料都可在室温观察到可见的光致发光.

以上这些超晶格结构仍处于材料的研究阶段.初步的结果表明,它们也是一种有发展前景的硅基发光材料,在今后若干年有可能取得突破.

在即将过去的 20 世纪中,发明了硅晶体管,集成电路技术得到了突飞猛进发展,计算机不断地更新换代.与此同时,光电子技术也取得

了迅速发展,多种发光二极管和激光二极管的应用越来越广泛.但是至今这种高技术领域仍是各自分离地发展,主要原因是硅基材料的发光问题未得到有效的解决.

近年来,无论是硅基发光材料或器件的研究都取得了相当重大的进展,硅基光电集成的前景是很光明的.多孔硅发光管和硅平面管光电子集成发光阵列研制和掺铟硅发光管与硅波导集成研制的成功,说明硅基光电集成的道路是行得通的.一旦实现了全硅光电集成,对光通信技术和超高速计算机发展具有划时代的意义.虽然要达到这一目标还有许多问题要解决,如对于掺铟硅,如何提高发光效率,解决荧光淬灭问题;对于多孔硅,如何提高可靠性、稳定性和响应速度,降低功耗,解决与硅工艺的兼容问题等.但我们相信,在即将到来的 21 世纪,在不久的将来,全硅光电集成将会得以实现.

参 考 文 献

[1] Ennen H, Pomrenke G, Axmann A *et al.* Appl. Phys. Lett., 1985, 46:381—383
 [2] Zheng B, Michel J, Ren F Y G *et al.* Appl. Phys. Lett.,

1994, 64:2842—2844

[3] Michel J, Zheng B, Palm J *et al.* Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1996, 422:317—324
 [4] Kimerling L C, Kolenbrander K D, Michel J *et al.* Solid State Phys., 1997, 50:333—336
 [5] Canham L T. Appl. Phys. Lett., 1990, 57:1046—1048
 [6] Tsybeskov L, Dutttagupta S P, Hirschman K D *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 68:2058—2060
 [7] Tsybeskov L, Dutttagupta S P, Fauchet P M. Thin Solid Films, 1997, 297:254—260
 [8] Hirschman K D, Tsybeskov L, Dutttagupta S P *et al.* Nature, 1996, 384:338—341
 [9] Takagi H, Ogawa H, Yamanaki Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 1990, 56:2379—2381
 [10] Fischer T, Petrova-Koch V, Shcheglov K *et al.* Thin Solid Films, 1996, 276:100—103
 [11] Tong S, Liu X-N, Wang L-C *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69:596—598
 [12] Toyama T, Matsui T, Kurokawa Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 1996, 69:1261—1263
 [13] Engvall J, Olajos J, Grimmeiss H G *et al.* Phys. Rev., 1995, B51:2001—2004
 [14] Lockwood D J, Lu Z H, Bairbeau J M. Phys. Rev. Lett., 1996, 76:539—541
 [15] 林峰, 盛篪, 龚大卫等. 半导体学报, 1998, 19:561—564

(上接第 737 页)

参 考 文 献

[1] Guineau B. Studies in Conservation, 1989, 34:38—44
 [2] Long D A. Chemistry in Britain, 1989, 25(6):589—590
 [3] Clark R J H. Chemical Society Review, 1995, 24(3):187—196
 [4] Corset J. Chemistry in Britain, 1989, 25(6):612—616
 [5] Singer B W, Gardiner B J, Derow J P. The Paper Conservator, 1993, 17:13—19
 [6] Clark R J H. Molecular Structure, 1995, 347:417—428
 [7] Porter C. The Paper Conservator, 1992, 16:93—97
 [8] Bussotti L. Studies in Conservation, 1997, 42:83—92
 [9] Best S P, Clark R J H, Withnall R. Endeavour, 1992, 16(2):66—73
 [10] Best S P, Clark R J H. Chemistry in Britain, 1993, 29(2):118—122
 [11] Best S P, Clark R J H, Daniels M A M. Stud. Conserv., 1995, 40:31—40
 [12] Singer B W, Gardiner D J, Derow J P. The Paper Conser-

vator, 1993, 17:13—19

[13] Davey R, Gardiner D J, Singer B W. J. Raman Spectrosc., 1994, 25:53—57
 [14] Clark R J H, Gibbs P J, Sedden K R. J. Raman Spectrosc., 1997, 28:91—94
 [15] Tsien T H. Science and Civilization in China, edited by J. Needham, 1987, Vol. 5, Part 1, 238
 [16] Clark R J H, Curri L, Henshaw G S. J. Raman Spectrosc., 1997, 28:105—109
 [17] Burgio L, Ciomartan D A, Clark R J H. J. Raman Spectrosc., 1997, 28:79—83
 [18] Zuo Jian, Wang Chungsui, Xu Cunyi. Spectroscopy Letters, 1998, 31:1431—1440
 [19] Zuo Jian, Wang Chungsui, Xu Cunyi. Spectroscopy Letters, Submitted.
 [20] 许存义, 左健. 物理, 1999, 28:206—210
 [21] Asher S A, Munro C H, Chi Z H. Laser Focus World, 1997(7):99—109