

纳米硅/氧化硅体系光致发光机制

秦国刚

(北京大学物理学院介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

摘要:实际研究的多孔硅几乎都是氧化程度不同的氧化多孔硅,它与另一大类硅基发光材料纳米硅镶嵌氧化硅有相似的结构和发光特徵.两者都是由大量为氧化硅所包裹的纳米硅组成,可统称为纳米硅/氧化硅体系.它是当前研究最多并被普遍认为很有希望的硅基发光材料体系.本文主要讨论纳米硅/氧化硅体系光致发光的机制,文中扼要介绍了我自己所在的研究小组近十几年来的一些相关研究工作.

关键词:纳米硅/氧化硅体系;光致发光;发光机制

中图分类号:04723 **文献标识码:**A

MECHANISMS FOR PHOTOLUMINESCENCE FROM NANOSCALE SILICON/SILICON OXIDE SYSTEMS

QIN Guo-Gang

(School of Physics, State Key Laboratory for Mesoscopic, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Most porous silicon samples studied have been oxidized in various degrees. Oxidized porous silicon and the nanoscale silicon particles embedded oxidized silicon have similar structures and luminescence characteristics. Both of them consist of a great quantity of nanoscale silicon particles, each of which is surrounded by an oxidized silicon layer, and can be named as nanoscale silicon/oxidized silicon systems. They are the most strongly studied and very promising silicon-based luminescence materials. In this article, the photoluminescence mechanisms of the nanoscale silicon particles/oxidized silicon systems were summarized and discussed. The related research works finished by our group in Peking university were briefly introduced.

Key words: nanoscale silicon particles/oxidized silicon system; luminescence; photoluminescence mechanism

引言

长期以来,硅被认为是最重要的半导体和最佳电子材料.半导体产值的95%以上是基于硅材料的.硅材料和器件工艺高度成熟,超大规模集成电路的特徵尺寸已降至100 nm以下.在信息时代,为实现超高容量的信息存储与信息传输和超高速度的信息处理,都要求以光子代替电子作为信息载体.相应地,微/纳电子集成要发展为微/纳光子集成.微电子集成的基础材料是硅,普遍认为至少在近几十年内纳电子集成的基础材料还是硅.问题是:什么是微/纳光子集成的基础材料?硅是否也是微/纳光子集成的基础材料呢?尽管硅作为电子材料十分成功,但作为光子材料迄今只取得有限进展,主要由于

存在两个瓶颈.其一是:硅的发光效率极低.因为硅具间接禁带,为使电子从导带底跃迁至价带顶从而发射光子,必须提供大的动量,其跃迁几率比具直接禁带的III-V化合物半导体小三个多量级.第二个瓶颈是:硅的光调制速度慢.由于硅具有反演中心对称,没有Pockels效应,直至2003年Si器件的光调制频率的最高记录仅为20 MHz.对于后一瓶颈,2004年有突破.英特尔公司的Liu等发展了一种MOS结构的Si调制器,其频率达到1 GHz,频率一下提高50倍之多^[1].从此,硅发光效率低成为硅基微/纳光子集成的唯一关键瓶颈.“硅发光”是著名的难题,在半导体发展的60年历史中,仅在1990年Canham发现多孔硅强发光之后,它才取得明显进展.探讨“硅发光”机制的一个重要目的显然是

收稿日期:2004-11-11,修回日期:2005-03-14

基金项目:国家自然科学基金项目(90201037)

作者简介:秦国刚(1934-),男,江苏昆山人,北京大学物理系教授,中国科学院院士,主要从事半导体材料、器件原型和物理研究.

Received date: 2004-11-11, revised date: 2005-03-14

为了寻找大幅度提高“硅发光”效率的途径,以后我们要说明:实际研究的多孔硅几乎都是氧化程度不同的氧化多孔硅,它与另一大类硅基发光材料纳米硅镶嵌氧化硅有共同的结构和发光特征,其结构都是大量纳米硅为氧化硅所包裹,两者可统称为纳米硅/氧化硅体系。它是当前研究最多和普遍认为很有希望的硅基发光材料体系。本文讨论纳米硅/氧化硅体系光致发光机制,文中扼要介绍了我自己所在的研究小组近十几年来的一些相关研究工作。

1 硅基发光的量子限制模型

1990年 Canham 发现室温下多孔硅的强可见光致发光^[1],其效率后被证明达到 ~ 10%。他用量子限制(QC)模型解释该现象,认为光激发的电子-空穴在纳米硅中复合发射光;由于 QC 效应,纳米硅禁带宽度明显大于体硅禁带宽度。该模型可以解释:为什么体硅发红外光,而多孔硅发可见光。在该发现发表前的三个月,Tagaki 等报导:用微波等离子体制备了纳米硅镶嵌氧化硅,在室温下观察到 PL,也用 QC 模型解释。但后一工作当时并未引起关注,也无人将纳米硅镶嵌氧化硅发光和多孔硅发光两者联系起来。

QC 效应和 QC 模型是不同的两个概念。QC 效应是自然界普遍规律,是测不准关系的必然推论。而 QC 模型只是解释多孔硅 PL 的一个模型。它假设发光发生在纳米硅内部,加上 QC 效应,可解释多孔硅发光峰相对于体硅明显蓝移的实验结果。事实上,用 QC 效应解释纳米化合物半导体发光蓝移可追溯到 70 年代,例如:文献[4]用于讨论 GaAs/AlGaAs 量子阱发光。至于应用 QC 模型解释纳米硅体系发光,可追溯到 80 年代,例如文献[5]。用 QC 模型解释多孔硅的 PL,取得一些显著成功,但也遇到重大困难。许多预言与实验不符或不尽相符,今举四个例子如下:

例 1:关于发光波长对温度依赖关系的预言。根据对广泛半导体都适用的 Varshni 经验公式,

$$E_g = E_0 - aT^2/(T + b) \quad (1)$$

(其中 E_g 是温度为 T 时的禁带宽度, E_0 是温度为 0 K 下的禁带宽度, a 和 b 是正常数, T 是绝对温度)可以预测:当温度上升,纳米硅的 E_g 变小, PL 峰应该红移。但实际情况却远为复杂,温度上升时, PL 峰红移、蓝移和几乎不变的情况都曾被观察到^[6]。

例 2:关于光吸收和光致发光关系的预言。Kanemitsu 等研究多孔硅的光吸收和 PL 的关系^[7]。光吸收边位于 ~ 3.2 eV,而 PL 谱峰位于 ~ 1.98 eV,

Stokes 位移达 ~ 1.2 eV。QC 模型难于解释如此之大的 Stokes 位移。

例 3:关于发光峰能量对纳米硅尺寸依赖的预言:当多孔硅中纳米硅变小,据 QC 模型, PL 峰当蓝移。另据文献[8]的定量理论:当 $0.8 \text{ nm} < d$ (纳米硅球直径) $< 4.3 \text{ nm}$, 纳米硅禁带宽度 $E_g \sim Cd^{-1.39}$ 其中 C 是常数,可以预言 PL 峰蓝移的量。例如:当 d 从 3 nm 变到 2 nm, $d^{-1.39}$ 增加 76%, PL 峰位的能量应当增加 76%, 设 $d = 3 \text{ nm}$ 时 PL 峰位为 1.7 eV, 当 $L = 2 \text{ nm}$ 时, PL 峰当移至 ~ 3 eV; 而 Kanemitsu 等的实验结果是:当 L 从 2 nm 变到 3 甚至 9 nm 时, PL 峰位几乎不变,始终保持在 1.7 eV 左右。理论预言与实验严重不符。

例 4:将多孔硅氧化,其中包裹纳米硅的氧化硅层要增厚,如果纳米硅表面有一部分原来还没有被氧化硅复盖,这部分的面积要缩小。氧化硅体积的增加是以消耗纳米硅为代价的,这将导致纳米硅尺寸变小, PL 峰应蓝移。事实上,多孔硅氧化时, PL 峰红移、蓝移和几乎不变都被观察到(详见第 3 节)。

表 1 文献 10 统计的 1997 年前国际上对多孔硅光致发光提出的物理模型

Table 1 PL mechanism models being suggested for porous Si before 1997 listed in Ref. 10

Proposed identity of luminescent material within porous Si	Author	Ref	Year
Amorphous Si phases	Pickering	[1]	1984
Crystalline Si quantum wires	Canham	[2]	1990
Quantum wires of undulating width	Cullis	[27]	1991
SiH ₂ complexes	Tsai	[28]	1991
Strain-induced surface states	Ito	[29]	1992
Unspecified molecules on internal surface	Xu	[30]	1992
Siloxene (Si ₆ O ₃ H ₆) derivatives	Brandt	[31]	1992
Hydride-polysilane (SiH _x) complexes	Prokes	[32]	1992
Crystalline Si quantum dots	Vial	[14]	1992
Structurally relaxed nanocrystal surface	Petrova-Koch	[9]	1992
Molecular Si clusters	Kanemitsu	[33]	1992
Oligosilane-nanocrystal bridges	Takeda	[34]	1993
Carbon clusters	Hayashi	[35]	1993
SiO _x defect states	Sacilotti	[36]	1993
Deep surface states on nanocrystals	Koch	[37]	1993
Vacancies in nanocrystals	Wang	[38]	1993
"NBOHC" defect centre in SiO _x	Prokes	[39]	1993
Oxide defects around nanocrystals	Qin	[40]	1993
Near-surface region of nanocrystals	Kanemitsu	[41]	1993
Monoprotic surface species	Cottrell	[42]	1993
Layered polysilane sheets	Dahn	[43]	1994
Dislocations in nanocrystals	Takazawa	[44]	1994
Shallow surface states	Koch	[45]	1995
Si-Si surface dimers	Allan	[46]	1996
Silane complexes	Gole	[47]	1997
Crystalline Si quantum platelets	Williams	[48]	1997

QC 模型所认定的纳米硅内部的光发射过程的存在是不成问题的,问题在于它是不是主导的发光过程. QC 模型只成功解释了部分实验,而在解释其它许多实验时遇到严重困难,说明 QC 模型至少在某些情况下没有抓住主要矛盾. 正因为如此,1991 以后,国际上对多孔硅发光提出了许多不同的物理模型¹⁰,据 Canham 的不完全统计,在 1991 年至 1997 年间提出的就有 25 种之多,如表 1 所示. 关于多孔硅发光机制的争论,延续了相当长的时间,至今也不能说已经终止.

2 硅基发光的量子限制-发光中心模型

我们研究组从 1991 年开始研究硅基发光. 早期研究发现:所研究的多孔硅表面几乎都已不同程度地氧化,图 1 显示多孔硅制备后置于空气中,2 小时后红外光谱就检测到与氧化硅分子振动有关的 $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 峰^[11].

另外,氧化对多孔硅 PL 有重要影响. 如图 2 所示:将多孔硅置于空气、氧气和真空 3 种不同环境下所测得的 PL 峰对时间的依赖关系明显不同. 在前两者的情况,PL 峰位随测量时间明显改变. 而在真空的情况,发光峰位几乎不随时间变化^[12]. 这些现象是难以用 QC 模型解释的. 还应该指出一个实验事实:测量 PL 通常是用激光激发,而激光照射能明显加速多孔硅氧化. 在氧中激光照射 15 分钟, $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 红外吸收带大大增强,反映激光照射下多孔硅的氧化过程加速进行^[13].

在研究多孔硅初期,我们也用 QC 模型解释自己的实验,但遇到严重困难,为了指导实验工作的开展,不得不提出新的物理模型. 当时主要是基于如下认识来建立新的物理模型的:1. QC 模型中存在合理因素和严重不足. 2. 除非采取特殊措施,所用多孔硅样品几乎都已不同程度地氧化;氧化对多孔硅 PL 有重要影响. 3. SiO_2 的 PL 虽然相当弱,但其 PL 谱与多孔硅相似,二者常出现 1.9, 2.2, 2.7 eV (相应波长为 650, 560 和 460 nm) 等发光峰. 两者的发光机制很可能有共性. 4. 必需解释多孔硅光吸收峰和 PL 峰之间存在大的 Stokes 移动. 5. 新模型要经得起文献上大量实验结果的考验^[14]. 我与贾永强于 1993 年提出后来称为 Quantum Confinement -Luminescence Center (QCLC) (量子限制-发光中心) 模型的多孔硅光致发光模型^[14]. QCLC 模型主要内容有如下几点:

1. 多孔硅制备后除非使之与氧气隔绝,不断被

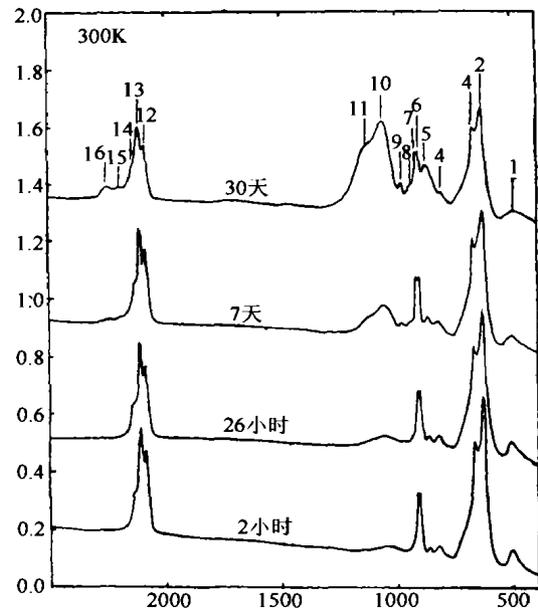


图 1 多孔硅红外光谱对时间的依赖关系

Fig. 1 Evolution of the infrared spectra of porous silicon

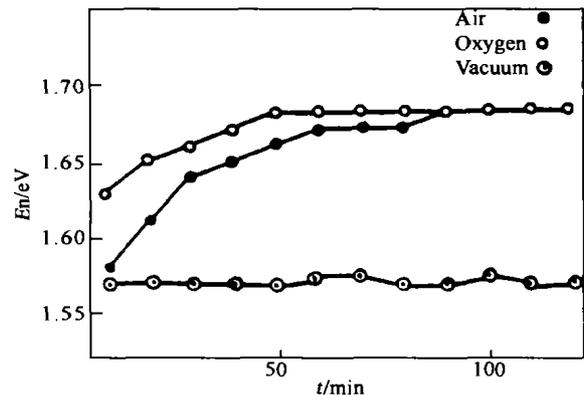


图 2 置于空气、氧气和真空中的多孔硅的 PL 峰对时间的依赖

Fig. 2 Evolution of the PL spectra of the porous Si samples in air, oxygen and vacuum

氧化;因此,绝大部分被研究的多孔硅是氧化程度不同的氧化多孔硅.

2. 可将氧化多孔硅简化为大量部分或全部表面被超薄氧化硅层复盖的纳米硅.

3. 假设:光激发发生在纳米硅中,而光发射发生在氧化硅中邻近纳米硅的发光中心(缺陷或杂质)上. PL 包括光激发和光发射两过程. 一般假设这两个过程发生在同一处. 然而,对于氧化多孔硅,无论假设两者都发生在纳米硅中,或都发生在氧化硅发光中心上,都无法解释大量实验. 因此,假设光激发和光发射分别发生在相邻的两个不同客体-纳米硅和氧化硅发光中心上. 具体设想:在纳米硅中光激

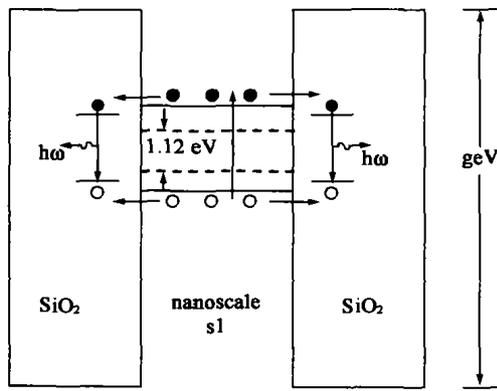


图3 文献[14]中示意纳米硅中光激发,氧化硅发光中心上光发射的原图

Fig. 3 The original diagram in Ref. 14 to illustrate that photoexcitation occurs in a nanoscale Si particle and photoemission occurs in the luminescence centers in Si oxide

发产生的电子和空穴隧穿进入氧化硅中发光中心,在其中复合发光.图3是我们在文献[14]中示意纳米硅中光激发,氧化硅中发光中心上光发射的原图.后来,我们认识到:当时提出的电子-空穴对从纳米硅转移到氧化硅发光中心的这种能量转移是一种激子转移,前人已在其材料中研究过,称为 Dexter 转移.还有另一种可能的能量转移,即通过库仑作用,能量施主将能量转移给能量受主,被称作 Forster 转移.能量从纳米硅转移到氧化硅发光中心究竟属于哪一种转移,还有待研究.但不管是哪一种能量转移,转移距离都很小,即起光发射作用的氧化硅发光中心与光激发的纳米硅之间的距离应该很小.

4. 不同波长的光发射来自不同种类的发光中心(缺陷或杂质).而 QC 模型认为不同波长的光发射来自不同尺寸的纳米硅.

5. 至于光发射究竟来自氧化硅中何种缺陷或杂质,是一个十分困难的问题.我们在文献[14]中提出:对多孔硅红光负责的发光中心之一可能是氧化硅中本征缺陷-非桥氧空穴.

6. 由于纳米硅镶嵌氧化硅和氧化多孔硅结构上有共性,都是由大量被氧化硅所包裹的纳米硅组成,而且 PL 谱相似.我们提出:本模型除了适用于氧化多孔硅的 PL,还适用于纳米硅镶嵌氧化硅的 PL.也就是认为氧化多孔硅和纳米硅镶嵌氧化硅有共同的发光机制.

与其它多孔硅光致发光模型相比,QCLC 模型有如下三个特点:1. 首次将纳米硅和氧化硅发光中心两者结合起来说明多孔硅的 PL.在 1993 年前后,虽然开始有极少数人认识到氧化硅在多孔硅发光中

的重要性,例如:美国海军实验室的 Prokes,她与我们同时提出氧化硅中非桥氧空位在 PL 中起作用,但并不承认纳米硅在 PL 中的作用^[18].2. 首次假设多孔硅 PL 的两个过程光激发和光发射发生在相邻的不同客体-纳米硅和氧化硅发光中心上.3. 首次将多孔硅和纳米硅镶嵌氧化硅的 PL 联系起来,提出两者有统一的 PL 模型.

QCLC 模型可解释 QC 模型难以解释的一些实验.举数例如下:1. 因为 QCLC 模型假设光吸收和光发射发生在不同客体上,很容易解释大的 Stokes 移动.2. QCLC 模型很容易解释纳米硅尺寸改变时 PL 峰位基本不动,因为光发射主要发生在氧化硅发光中心上而不是纳米硅中.3. QCLC 模型可以解释温度改变时,PL 峰移动方向的多样性.由于氧化硅发光中心的发光能量对温度的依赖通常很弱,如果一个 PL 峰是由一种发光中心负责的,可以解释 PL 峰几乎不随温度而变的实验事实.如果一个 PL 峰是由两种以至多种发光中心共同负责.当温度上升时,这两种以至多种发光中心的发光强度对温度的依赖关系是不同的,再加上它们发光的能量略有差异.温度上升时,它们发光所合成的发光峰就可能红移、蓝移或基本不动.4. 至于如何用 QCLC 模型解释氧化时多孔硅 PL 峰的移动,我们将在第 3 节讨论.

由于氧化多孔硅和纳米硅镶嵌氧化硅的结构上的共性,可把两者统称为纳米硅/氧化硅体系.这是迄今为止,研究最为广泛和成果最为丰硕的硅基发光体系.制备纳米硅镶嵌氧化硅通常用如下两类方法:1. 以各种方法淀积富硅氧化硅,然后在适当温度下退火.例如文献 3 和 15 分别用微波等离子体和磁控溅射淀积富硅氧化硅薄膜后,经适当温度退火后得到纳米硅镶嵌氧化硅薄膜.2. 将硅离子注入到氧化硅膜中,经适当温度退火,也得到纳米硅镶嵌氧化硅薄膜.例如参阅文献 16 和 17.而 QCLC 模型是适用于纳米硅/氧化硅体系 PL 的物理模型.

3 充分氧化后多孔硅光致发光峰位的会聚现象

由于当时文献中关于氧化时多孔硅 PL 峰移动的报导相当混乱,而我们认为这恰是考验每一个 PL 物理模型的关键性实验.1996 年,我们以不同条件制备 PL 峰位能量尽可能拉开的 102 个多孔硅样品,用统计的方法研究氧化时 PL 峰的移动^[19].我们分别测量了这些样品在氧化前,200 °C 下氧化 40 h

后和 200 h 后的 PL 谱. 图 4 所示 PL 峰位的统计结果显示:氧化前, PL 峰分布在 1.4 ~ 1.9 eV 较宽范围内. 在 200 °C 氧化 40 h 后, PL 峰已有明显的会聚倾向. 200 °C 氧化 200 h 后, PL 峰会聚到 1.7 eV 附近一个小的能量区间之中. 进一步氧化, PL 峰分布不再明显变化. 这说明:氧化后和氧化前相比, PL 峰

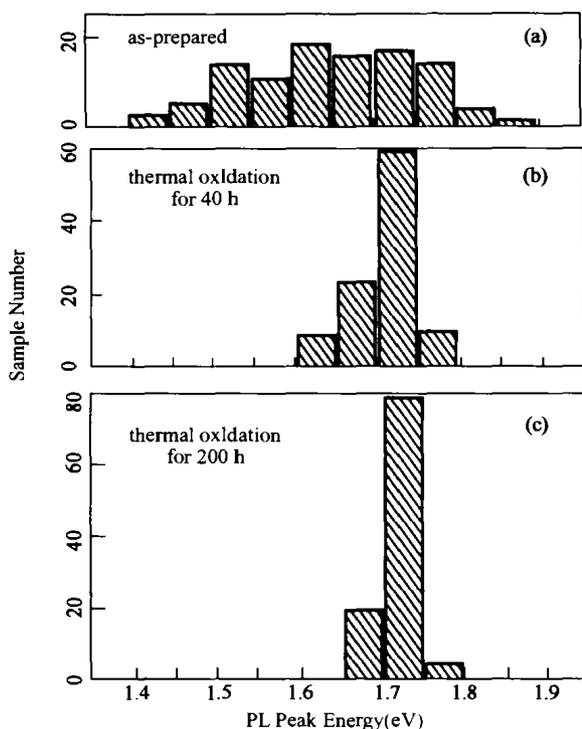


图 4 氧化前, 200 °C 下氧化 40 h 后和 200 h 后的多孔硅 PL 谱峰位统计结果

Fig. 4 The statistic results for PL peak energy of porous Si samples before oxidation and oxidized at 200 °C for 40h and 200h

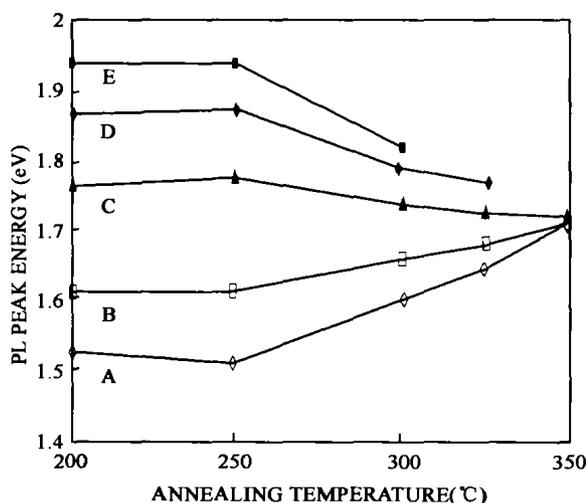


图 5 多孔硅 PL 谱峰位对氧化时间的依赖关系
Fig. 5 The relation for PL peak energy of porous Si samples against oxidation time shown in Ref. 20

蓝移、红移和几乎不变的情况都存在.

一年后,台湾大学学者 Chang 和 Chen 研究多孔硅 PL 谱峰位对氧化时间的依赖关系, 其结果如图 5 所示. 他们独立得到与我们相似的结论, PL 峰位会聚到 ~1.7 eV^[20]. 前已指出:根据 QC 模型多孔硅氧化时其 PL 谱应单调蓝移,因而与前述实验结果相矛盾,但 QCLC 模型可以解释这些实验. 据 QCLC 模型,多孔硅充分氧化后,其稳定氧化硅层中主导发光中心在发光中起支配作用, PL 峰应会聚到这些主导发光中心的发光能量处. 会聚所至能量为 1.7eV, 该能量的物理意义是:多孔硅充分氧化后其主导发光中心的发光能量.

5 光致发光制机中同时考虑光发射发生在纳米硅中和氧化硅发光中心上的两过程

1994 年以后,国际上有些人开始认识到:多孔硅是复杂体系,光发射发生在纳米硅中和氧化硅发光中心上的过程都须要考虑,但是它们究竟各在什么情况下起主导作用的想法方面存在很大分歧. 1994 年 Callis 和 Canham 等在文献[21]的摘要中指出:“... crystalline Si nanostructures ... account for its ~750 nm red photo- and cathodoluminescence. ... the luminescence properties of silicon oxides are of paramount importance in interpreting the many additional (shorter wavelength) emission bands observed.” 他们用纳米硅中光发射来解释多孔硅 ~750 nm 红光, 而认为在较此波长为短的光发射中氧化硅起最重要的作用. 在 1997 年他们发表的在国际上有重要影响的总结性论文[22]中,这一观点被更清楚地阐述,他们认为:多孔硅红光来自纳米硅,而蓝光和近紫外光则来自氧化硅中缺陷或杂质. 1999 年,美国 Rochester 大学的 Fauchet 研究组 & 法国著名理论家 Allan & Delerue 合作在物理评论快报上发表题目为“Electronic States and Luminescence in Porous Si Quantum Dots: The Role of Oxygen”的研究论文[23],同时强调多孔硅中纳米硅和氧化硅在发光中的作用. 其结论是:纳米硅尺寸较大时(约大于 3 nm), PL 来自纳米硅,而当纳米硅尺寸很小时(约小于 1.6 nm), PL 来自纳米硅/氧化硅界面的 Si = O 双键. 该论文被广泛引用. 但我们对该论文的结论是有怀疑的. 首先,它在实验上有明显不足之处,他们将多孔硅在室温下氧化 24 小时,认为氧化已经充分. 实际上,这是远远不够的. 根据我们在第三节中的讨论,即使在 200 °C 氧化 40 h 也还不够,200 °C 氧

化 200 h 才充分^[19], 在室温下要达到充分氧化所需时间要长得多(约需一年). 其次, 他们的结论似乎与测不准关系相矛盾. 根据海森堡测不准关系 $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/4\pi$, 纳米硅愈小, 即 Δx 愈小, 动量测不准 Δp_x 应该愈大, 这将愈有利于在具有间接禁带的纳米硅中导带电子和价带空穴复合光发射. 然而, 文献[19]却认为: QC 模型在纳米硅较大时起主导作用, 当纳米硅很小时, QC 模型反倒不起主导作用了. 我个人认为: 关于纳米硅/氧化硅体系的 PL, “光激发发生在纳米硅中, 光发射发生在纳米硅和氧化硅发光中心上的两个过程都存在” 已成为当前学术界的主流观点. 争议的焦点转变为: 光发射发生在纳米硅和发光中心上的两个过程分别在什么条件下起主导作用? 要从实验上解释这个问题是很困难的. 因为这要求制备出多个纳米硅/氧化硅体系, 在一个体系中纳米硅具有几乎相同的尺寸, 而不同体系纳米硅尺寸不同, 分布在宽的范围中, 例如从 ~ 1 nm 到 ~ 10 nm; 还要正确测定各体系纳米硅的尺寸. 这一任务至少在当前是很难完成的. 因而我们考虑能否从理论上探讨这一问题.

6 理论上比较量子限制和量子限制 - 发光中心模型描述的光致发光过程

2003 年, 在秦国毅与王思慧和我们合作的理论工作^[24, 25]的基础上, 我们发展了对纳米硅/氧化硅体系同时考虑 QC 和 QCLC 过程的 PL 理论, 定量比较这两个 PL 过程的几率, 主要希望找出如下两个问题的答案: 纳米硅中光激发的电子 - 空穴在纳米硅中和在氧化硅发光中心上光发射两个过程的几率各取决于那些物理因素? 这两个过程各在什么条件下起主导作用^[26]?

假设: 纳米硅/氧化硅体系中纳米硅是边长为 L 的立方体, 尺寸分布如下: 当 L 大于 L_0 时, 服从高斯分布,

$$\rho(L) = [1/\sigma(2\pi)^{1/2}] \exp[-(L - L_m)^2/2\sigma^2], \quad (2)$$

但不存在 L 小于 L_0 的纳米硅, 即 L_0 是最小纳米硅的尺寸; L_m 是纳米硅的最可几尺寸; σ 是高斯分布中根均方偏差.

假设有效质量近似适用. 还有一些其它假设, 请参阅[26]. 设 QC 和 QCLC 过程的发光几率分别为 P_{QC} 和 P_{QCLC} , 而 $\langle P_{QC} \rangle$ 和 $\langle P_{QCLC} \rangle$ 分别是在 P_{QC} 和 P_{QCLC} 在上述纳米硅尺寸分布下的统计平均值.

$\langle P_{QC} \rangle$ 取决于纳米硅尺寸分布参数 L_m , L_0 和 σ , 而 $\langle P_{QCLC} \rangle$ 除了也取决于这三个参数之外, 还取决于发光中心的物理参数 N_{LC} , σ_0 和 η_{LC} . 其中, N_{LC} 是发光中心的密度, σ_0 中性发光中心俘获电子与空穴两个俘获截面中的较大者, η_{LC} 发光中心上电子 - 空穴对复合为辐射复合的几率. 设纳米硅/氧化硅体系中纳米硅尺寸分布有确定的 σ 和 L_0 , 并假设只有一种发光中心, 有确定的 σ_0 和 η_{LC} , 则可以计算出在 N_{LC} 为纵坐标和 L_m 为横坐标的图中一条临界曲线, 该曲线上各点都满足 $\langle P_{QC} \rangle = \langle P_{QCLC} \rangle$. 在 N_{LC} - L_m 图中该临界曲线的右上方, $\langle P_{QCLC} \rangle > \langle P_{QC} \rangle$, 即 QCLC 过程占优; 而在临界曲线的左下方, $\langle P_{QC} \rangle > \langle P_{QCLC} \rangle$, 即 QC 过程占优. 对于一个确定的纳米硅/氧化硅体系来说, 除了有确定的 σ , L_0 , σ_0 和 η_{LC} 之外, 还有确定的 N_{LC} 和 L_m , 对应 N_{LC} - L_m 图中确定的一点, 如该点位于 QC 占优区, QC 过程起主导作用, 该点离临界曲线愈远, QC 过程占优程度愈大; 反之, 如该点位于 QCLC 占优区, QCLC 过程起主导作用, 该点离临界曲线愈远, QCLC 过程占优程度愈大. 图 6 是假设 $\sigma_0 = 1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, $\eta_{LC} = 10\%$ 和示于图中的 3 组 L_0 和 σ 条件下计算出来的 3 条临界曲线(用实线表示). 而图中虚线是理论上作进一步简化后的临界曲线.

在图 6 中, L_m 相同而 N_{LC} 不同的各纳米硅/氧化硅体系对应的诸点位于一根平行于纵坐标的直线上. 当 N_{LC} 较小时, 与纳米硅/氧化硅体系对应的点位于 QC 过程起主导作用的区域. 当 N_{LC} 增加时, 该点上移. 当它越过临界曲线, 就进入了 QCLC 过程起主导作用的区域. 发光中心密度增加到一定程度会促使 QCLC 过程超过 QC 过程, 在物理上是显而易见的. 类似地, N_{LC} 相同而 L_m 不同的各纳米硅/氧化硅体系对应的诸点位于一根平行于横坐标的直线上. 当 L_m 较大时, 与纳米硅/氧化硅体系对应的点位于 QCLC 过程起主导作用的区域. 当 L_m 变小, 越过临界曲线, 就进入了 QC 过程起主导作用的区域. 纳米硅变小到一定程度会促使 QC 过程超过 QCLC 过程, 物理上的原因是测不准关系. 结论是: 1. 一般情况, QC 和 QCLC 过程都须考虑. 与一个 PL 峰相应的发光可来自纳米硅, 也可来自氧化硅中某一种以至多种发光中心, 也可能两者都有贡献. 2. 两者都有贡献时, 何者主导? 取决于纳米硅和氧化硅发光中心两者的多个参数, 而不是唯一地取决于纳米硅尺寸; 更不是单纯地取决于光发射波长. 3. 只有当

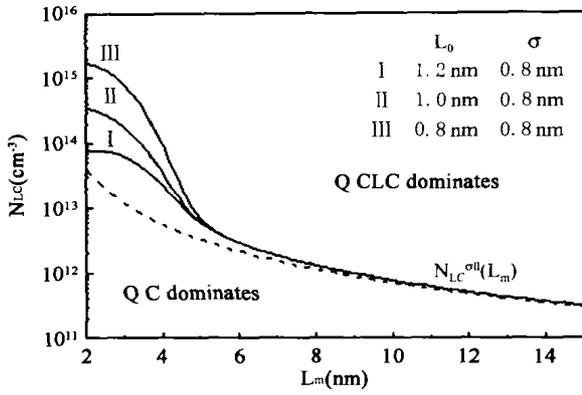


图6 N_{LC} - L_m 图中临界曲线和QC过程与QCLC过程各自的占优区

Fig. 6 The critical curve and the two regions where the QC and QCLC processes play separately a major role in PL in the N_{LC} - L_m diagram

发光中心的参数为一定时,何者主导才完全取决于纳米硅尺寸分布. 纳米硅大,有利于QCLC过程主导;而纳米硅小,有利于QC过程主导. 该结论与Fauchet等的正好相反,而与测不准关系是一致的.

7 纳米硅/氧化硅体系电致发光实验支持氧化硅发光中心上光发射的机制

大量实验证明一种材料的电致发光(EL)与其PL有密切联系,虽然两者的激发方式不同,但光发射机制则往往相同. 1991年Ritcher等首次报导多孔硅电致发光(EL),其光谱和多孔硅PL谱十分接近^[27],这说明两种发光在机制上存在共性. 此后多年中,QC模型不仅有多孔硅PL,而且在其EL机制方面占统治地位,即认为多孔硅EL也发生在纳米硅中. 1994年,我们研究组发现Au/自然氧化硅/p-Si在正向电压(p-Si电压大于Au)大于4V时发光,这里Au表示半透明金膜,p-Si的电阻率为5-10 Ωcm ^[28,29]. 实际上,p型硅片表面都有自然氧化硅,只要在它上面淀积半透明金膜,而在p-Si背面淀积Al,适当退火使p-Si/Al成为欧姆接触,就非常简易地制成了低阈值电压的发光二极管. 我们发现Au/自然氧化硅/p-Si与Au/多孔硅/p-Si两者的EL谱十分相似,峰位十分接近,近似为700nm,如图7所示^[28]. 这说明:自然氧化硅在EL方面起到与多孔硅相似的作用. 但如果用n-Si取代p-Si,制得Au/自然氧化硅/n-Si结构,无论加上小的正向或反向电压,都观察不到EL^[28,29](只有当该结构被加上高的反向偏压时才能观察到EL. 如果以 n^+ -Si代替n-Si,可在低的反向偏压下观察到EL,这些都与雪崩击穿

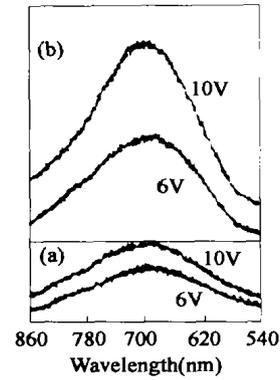


图7 Au/自然氧化硅/p-Si和Au/多孔硅/p-Si的EL谱

Fig. 7 EL spectra for Au/native Si oxide/p-Si and Au/porous Si/p-Si

有关,参阅[30~32].). 如果用HF酸除去p-Si表面的自然氧化硅,然后在上面蒸Au,制成Au/p-Si结构,也观察不到EL. 这说明自然氧化硅层在Au/自然氧化硅/p-Si的EL中起关键作用. 再根据其EL谱和氧化多孔硅PL谱的相似性,我们提出: Au/自然氧化硅/p-Si的EL来自自然氧化硅中的发光中心. 据我们所知,这是硅基发光文献中首次指出EL可来自氧化硅中发光中心. 我们提出的Au/自然氧化硅/p-Si正向EL的机制如下: 加正向电压时,p-Si的电位高于Au,电场方向由p-Si指向Au,Au中电子和p-Si中空穴分别隧穿到自然氧化硅中发光中心,在那里复合发光. 该模型容易解释下列基本实验事实: 1. Au/自然氧化硅/p-Si的EL谱与Au/多孔硅/p-Si的EL谱十分相似. 解释是: 后一结构多孔硅中纳米硅表面的氧化硅中主要发光中心和前一结构的自然氧化硅中主要发光中心是相同的,两者都是通过这发光中心发光,光谱当然相近. 2. Au/自然氧化硅/n-Si无论在小的正向或反向电压下都没有EL. 解释是: Au和n-Si都只能提供大量电子而不能提供大量空穴,就测不到显著的电子-空穴复合发光. 3. Au/p-Si没有EL. 因为该结构中没有氧化硅,缺少作为发光来源的氧化硅发光中心.

由于自然氧化硅厚度不到2nm,厚度和性质都不易控制,我们用磁控溅射淀积厚度为3-12nm的富硅氧化硅,用以代替自然氧化硅,系统研究了Au/富硅氧化硅/p-Si的EL^[15,33]. 还采用以下几个实验进一步证明EL主要来自氧化硅中发光中心: 1. 研究EL谱对温度的依赖关系^[19]; 2. 研究伽玛射线辐照对EL谱的影响^[34]; 3. 对比Au/纳米硅镶嵌氧化硅/p-Si和Au/纳米锗镶嵌氧化硅/p-Si的

EL 谱^[35]. 由于篇幅的原因, 我们在这里只扼要讨论第 3 个实验.

用磁控溅射分别在中阻 p-Si 衬底上淀积纳米硅镶嵌氧化硅和纳米锗镶嵌氧化硅, 并在同样的系

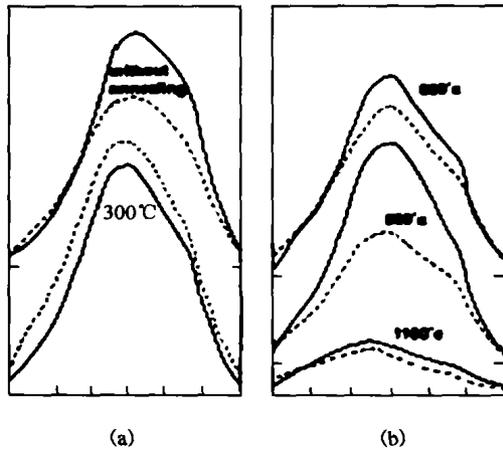


图 8 用相同温度下退火的纳米硅镶嵌氧化硅 / p-Si 和 Au / 纳米锗镶嵌氧化硅 / p-Si 制备的两种二极管的 EL 谱对比

Fig. 8 EL spectra for the Au / nanoscale Si particles embedded Si oxide / p-Si and Au / nanoscale Ge particles embedded Si oxide / p-Si having the same annealing temperatures

列温度(室温、300、600、800 和 1100 °C)下退火. 退火温度愈高, 纳米硅和锗的尺寸都愈大. 再淀积 Au 膜, 制得如下两种发光二极管: Au / 纳米硅镶嵌氧化硅 / p-Si 和 Au / 纳米锗镶嵌氧化硅 / p-Si. 测量两者的 EL 谱并进行比较. 由于体硅禁带宽远大于体锗禁带宽, 硅和锗的有效质量也有明显差别, 纳米硅和纳米锗的禁带宽应有明显差别. 推论是: 如果 EL 分别来自纳米硅和纳米锗, 上述两种发光管的 EL 峰位应有明显差别(即使对某一个退火温度, 两者 EL 峰位碰巧重合, 对于其它退火温度, 不可能都如此). 反之, 如果 EL 主要来自氧化硅中发光中心. 对于同一温度退火, Au / 纳米硅镶嵌氧化硅 / p-Si 和 Au / 纳米锗镶嵌氧化硅 / p-Si 的 EL 谱峰位应基本相同, 因为: 同样温度退火后的氧化硅中起主导作用的发光中心应基本相同. 实验结果是: 只要退火温度相同, 两者 EL 谱(包括峰位、半宽和形状)就基本相同, 如图 8 所示. 该实验结果说明: 在这两种二极管中 EL 都主要来源于氧化硅中发光中心, 而不是主要来源于纳米硅或纳米锗^[32].

上述纳米硅/氧化硅体系的 EL 主要来自氧化硅中发光中心的实验强有力地支持了这些体系的 PL 可以主要来自氧化硅中发光中心的结论. 由于纳

米硅镶嵌氧化硅中各纳米硅粒的形状和尺寸明显差异, 很难控制得均匀一致, 我们用硅衬底上 SiO₂/Si/SiO₂ 三明治结构或 Si/SiO₂ 超晶格代替硅衬底上纳米硅镶嵌氧化硅单层进一步研究 EL, 所有结论进一步证实了氧化硅中发光中心是 EL 的主要来源. 有兴趣的读者可参阅文献[36~38].

感谢国家自然科学基金委的长期大力的资助, 感谢我的合作者和研究生们, 没有他们的帮助和基金委的资助, 本文是不可能完成的.

后记: 从本文完稿到清样的短短几个月中, 硅基发光研究有重大进展. 1994 年 10 月美国加州大学洛杉矶分校的研究组首先利用受激喇曼效应实现硅光泵脉冲激光^[39], 2005 年 1 月 Intel 公司的硅光子学技术实验室实现了可与微电子集成在一起的硅受激喇曼光泵脉冲激光^[40], 紧接着他们又实现了硅受激喇曼光泵连续激光^[41]. 今后, 在应用中远为重要的硅基高效率电致发光和电泵激光将成为硅光子学研究必须攻克的关键堡垒.

REFERENCES

- [1] Liu A, Jones R, Liao L, *et al.* A high-speed silicon optical modulator based on a metal-oxide-semiconductor capacitor [J]. *Nature*, 2004, **427**: 615.
- [2] Canham L. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 1046.
- [3] Tagaki H, Ogawa H, Yamazaki Y, *et al.* Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**: 2379.
- [4] Van der Ziel J P, Dingle R, Miller R C, *et al.* Laser oscillation from quantum states in very thin GaAs-Al_{0.2}Ga_{0.8}As multilayer structures [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **26**: 463.
- [5] DiMaria D J, Kirtley J R, Pakulis E J, *et al.* Electroluminescence studies in silicon dioxide films containing tiny silicon islands [J]. *Appl. Phys.*, 1984, **56**: 401.
- [6] Zheng X L, Wang W, Chen H C, *et al.* Anomalous temperature dependencies of photoluminescence for visible-light-emitting porous Si [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 986.
- [7] Kanemitsu Y, Suzuki K, Uto H, *et al.* Visible photoluminescence of silicon-based nanostructures: Porous silicon and small silicon-based clusters [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 2448.
- [8] Proot J P, Delerue C, Allan G, *et al.* Electronic structure and optical properties of silicon crystallites: Application to porous silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**: 2448.
- [9] Kanemitsu Y, *et al.* Microstructure and optical properties of free-standing porous silicon films: Size dependence of absorption spectra in Si nanometer-sized crystallites [J]. *Phys. Rev B*, 1993, **48**: 2827.
- [10] Canham L. *Properties of Porous Si* [M]. London: INSPEC, 1997. 247.
- [11] Zhang L Z, Mao J C, Zhang B R, *et al.* Evolution of the

- infrared absorption and photoluminescence of porous silicon in air [J]. *Chinese Journal of Semiconductors* (张丽珠,毛晋昌,张伯蕊,等,大气中多孔硅的红外吸收与光致发光时间演化, *半导体学报*) 1992, **13**: 715.
- [12] Duan J Q, Mao J C, Zhang L Z, *et al.* Effects of oxygen and laser illumination on the photoluminescence spectra of porous silicon[J]. *J. Infrared Millim. Waves* (段家祗,毛晋昌,张丽珠,等,氧与激光辐照对多孔硅光致发光谱的影响, *红外与毫米波学报*) 1992, **11**: 401.
- [13] Tischler M A, Collins R T, Stathis J H, *et al.* Luminescence degradation in porous silicon[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **60**: 639.
- [14] Qin G G, Jia Y Q. Mechanism of the visible luminescence in porous silicon[J]. *Solid. State. Commun.*, 1993, **86**: 559.
- [15] Qin G G, Li A P, Zhang B R, *et al.* Visible electroluminescence from semitransparent Au film/extra thin Si-rich silicon oxide film/p-Si structure [J]. *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 2006.
- [16] Song H Z, Bao X M, *et al.* Visible photoluminescence from silicon-ion-implanted SiO₂ film and its multiple mechanisms[J]. *Phys. Rev.*, 1997, **B55**: 6988.
- [17] Rebeate L, von Borany J, Frob H, *et al.* Blue photo-and electroluminescence of silicon dioxide layers ion-implanted with group IV elements[J]. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, 2000, **71**: 131.
- [18] Prokes S M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 3244.
- [19] Qin G G, Song H Z, Zhang B R, *et al.* Experimental evidence for luminescence from silicon oxide layers in oxidized porous[J]. *Phys Rev B*, 1996, **54**: 2548.
- [20] Chang I M, Chen Y F. Light emitting mechanism of porous silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 3514.
- [21] Cullis A G, Canham L T, Williams G M, *et al.* Correlation of the structural and optical properties of luminescent, highly oxidized porous silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1994, **75**: 501.
- [22] Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J. The structural and luminescence properties of porous silicon [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 909.
- [23] Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, *et al.* Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**: 197.
- [24] Qin G, Qin G G. Theory on the quantum confinement-luminescence center model for nanocrystalline and porous Si [J]. *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**: 2572.
- [25] Qin G, Qin G G, Wang S H. Theory for photoluminescence from SiO₂ films containing Si nanocrystals and Er ions[J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **85**: 6738.
- [26] Qin G G, Li Y J. Photoluminescence mechanism model for oxidized porous silicon and nanoscale-silicon-particle-embedded silicon oxide [J]. *Phys. Rev.*, 2003, **B68**: 085309.
- [27] Ritcher A Steiner P, Kozlowski F, *et al.* Current-Induced Light Emission from a Porous Silicon Device[J]. *IEEE Device Lett.*, 1991, **12**: 691.
- [28] Qin G G, Huang Y M, Zhang L Z, *et al.* A Comparison Study of Electroluminescence from Au/Native Oxide/p-Si and Au/Porous Si diodes[J]. *Superlattices and Microstructures*, 1994, **16**: 387.
- [29] Qin G G, Huang Y M, Zhang L Z, *et al.* Electroluminescence from Au/Native Oxide/p-Si and its correlation to that from Au/porous Si [J]. *Solid State Commun*, 1995, **94**: 607.
- [30] Bai G F, Wang Y Q, Ma Z C, *et al.* Electroluminescence from Au/native silicon oxide layer/p⁺-Si and Au/native silicon oxide layer/n⁺-Si structures under reverse biases [J]. *J. Phys: Condens. Matter.*, 1998, **10**: L717.
- [31] Li A P, Bai G F, Chen K M, *et al.* Electroluminescence from Au/extra-thin Si-rich SiO₂ film/n⁺-Si under reverse biases and its mechanism [J]. *Thin Solid Films*, 1998, **325**: 137.
- [32] Yuan J, Haneman D. Visible electroluminescence from native SiO₂ on n-type Si substrates [J]. *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**: 2358.
- [33] Qin G G, Li A P, Zhang Y X. Effects of contact metals on electroluminescence from embedded nanosize-Si-particle films[J]. *Phys. Rev (Rapid Communication) B*, 1996, **54**: R11122.
- [34] Ma S Y, Zhang B R, Qin G G, *et al.* Effects of γ -ray irradiation on photoluminescence spectra from Si-rich silicon oxide[J]. *Materials Research Bulletin*, 1997, **32**: 1427.
- [35] Bai G F, Li A P, Zhang Y X, *et al.* Electroluminescence from Au/Extra thin nanosize Ge particles embeded Si oxide film/p-Si and Au/extra thin nanosize Si particles embeded Si oxide film/p-Si [J]. *Phys of Low-Dimension Structures*, 1998, **1—2**: 127.
- [36] Bai G F, Qiao Y P, Ma Z C, *et al.* Electroluminescence from Si/Si oxynitride superlattices[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**: 3408—3410.
- [37] Heng C L, Sun Y K, Wang S T, *et al.* Electroluminescence from semitransparent Au film/nanometer SiO₂/nanometer Si/nanometer SiO₂/n⁺-Si structure under reverse bias[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 1416—1418.
- [38] Chen Y, Ran G Z, Dai L, *et al.* Room-temperature 1.54- μ m electroluminescence from the Au/nanometer (SiO₂:Er/Si/SiO₂:Er)/n⁺-Si structure[J]. *Appl Phys Lett.*, 2002, **80**: 2496.
- [39] Boyraz O, Jalali B. Demonstration of a silicon Raman laser [J]. *Optics Express*, 2004, **12**: 5269.
- [40] Rong H S, Liu A S, Jones R, *et al.* An all-silicon Raman laser[J]. *Nature*, 2005, **433**: 292.
- [41] Rong H S, Jones R, Liu A S, *et al.* A continuous-wave Raman silicon laser[J]. *Nature*, 2005, **433**: 725.