

刘小兵 史向华 编著

多孔硅与全硅基纳米薄膜 发光理论及应用

国防科技大学出版社

890

047
L75

长沙电力学院
学术专著出版基金资助

多孔硅与全硅基纳米薄膜 发光理论及应用

刘小兵 史向华 编著

国防科技大学出版社
·湖南长沙·

内 容 简 介

本书全面系统地阐述多孔硅与全硅基纳米薄膜的发光理论及应用。全书共六章,主要论述多孔硅发光的基本理论,多孔硅的制备,多孔硅的表征与性质检测,多孔硅的表面钝化理论与技术,多孔硅的微腔效应理论,多孔硅微腔光子晶体的制备,多孔纳米 β -SiC薄膜的制备与发光特性,注 Si^+ 热氧化 SiO_2 薄膜的光致蓝光发射及其退火特性,其他硅基薄膜的光致发光与电致发光。

本书内容全面,有一定深度,可供半导体薄膜发光材料领域的科研工作者及大专院校的教师和研究生参考、阅读。

图书在版编目(CIP)数据

多孔硅与全硅基纳米薄膜发光理论及应用/刘小兵,史向华编著. - 长沙:国防科技大学出版社,2002.6

ISBN 7-81024-881-2

I.多… II.①刘…②史… III.半导体材料-发光理论 IV. O47

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4572640 邮政编码:410073

E-mail: gfkdcbs@public.cs.hn.cn

责任编辑:唐卫威 责任校对:何晋

新华书店北京发行所经销

长沙环境保护学校印刷厂印装

*

开本:850×1168 1/32 印张:10 字数:251千
2002年6月第1版第1次印刷 印数:1-1000册

*

定价:18.00元

序

20世纪90年代后,人们希望以高度发展的微电子技术为基础,在相同半导体材料上同时将电路和光路集成在一起,把光子引进来也作为信息的一种载体。这样就可能大大突破目前集成电路工作速度和信息存储量的限制。亦即,人们希望发展集成光电子学。

半导体薄膜发光材料的研究,近年来成为材料学领域一个非常活跃的研究课题,尤其是全硅基薄膜发光材料的研究引起了人们的广泛关注。众所周知,蓝光在光显示、光信号处理和光通信等诸多方面都是极为重要的,从集成光电子学的要求看,在硅基上实现蓝光发射则意义更大。

刘小兵教授和史向华副教授合作编著的《多孔硅与全硅基纳米薄膜发光理论及应用》一书综述了该方向国际国内的发展趋势与进展,并总结了作者近十年来在该领域的研究结果,值得研究半导体薄膜发光材料的科技工作者、大专院校教师和研究生一读。

中国科学院院士

北京科技大学教授



2002年4月18日

目 录

绪 论

0.1 半导体分立发光器件的发展进程	(1)
0.2 硅基发光材料的探索	(2)
0.3 发光多孔硅为硅基发光材料研究带来希望	(3)
0.4 研究硅基蓝光发射材料的意义	(4)
0.5 多孔硅及多孔硅基光电子器件和光子器件的研究历程	(5)
0.5.1 多孔硅基光电子和光子器件	(7)
0.5.2 多孔硅研究的展望	(16)
参考文献.....	(18)

第一章 多孔硅发光的基本理论

1.1 光致发光的基本原理	(23)
1.1.1 光物理与光化学的基本过程	(23)
1.1.2 荧光性质的表征	(38)
1.1.3 多孔硅的光致发光特征	(39)
1.1.4 光学微腔与光子晶体	(41)
1.2 电致发光及多孔硅光电器件	(53)
1.2.1 多孔硅电致发光的前景	(54)
1.2.2 多孔硅光电器件	(54)

1.2.3 多孔硅电致发光的发光机理	(60)
参考文献	(62)

第二章 多孔硅的制备

2.1 制备多孔硅的装置	(65)
2.1.1 制备单层多孔硅的装置	(65)
2.1.2 制备多孔硅微腔的装置	(66)
2.1.3 可掺杂硅分子束外延(MBE)系统	(67)
2.2 多孔硅及其微腔的制备	(69)
2.2.1 单层多孔硅的制备	(70)
2.2.2 多层多孔硅的制备	(75)
参考文献	(78)

第三章 多孔硅的表征与性质检测

3.1 引言	(80)
3.2 谱学表征方法	(81)
3.2.1 紫外可见光谱	(81)
3.2.2 红外光谱与傅里叶变换光谱	(85)
3.2.3 拉曼光谱	(96)
3.2.4 荧光光谱	(115)
3.2.5 电子能谱	(121)
3.3 多孔硅的微结构与形貌表征	(133)
3.3.1 电子显微方法	(133)
3.3.2 扫描探针显微方法	(144)

参考文献	(154)
------	-------

第四章 多孔硅的钝化理论与技术

4.1 引言	(160)
4.2 多孔硅表面的氧钝化	(162)
4.2.1 多孔硅的干氧氧化钝化	(162)
4.2.2 多孔硅的湿氧氧化钝化	(166)
4.3 多孔硅的氮钝化	(174)
4.3.1 概述	(175)
4.3.2 钝化方法与结果表征	(176)
4.4 多孔硅 Al_2O_3 膜钝化	(181)
4.4.1 概述	(182)
4.4.2 结果与表征	(184)
4.5 多孔硅的硫钝化	(190)
4.5.1 引言	(190)
4.5.2 多孔硅的硫钝化实例	(194)
参考文献	(200)

第五章 多孔硅微腔效应理论及应用

5.1 微腔效应的一般理论	(203)
5.1.1 引言	(203)
5.1.2 微腔中的自激辐射	(205)
5.1.3 腔极化激元和 Rabi 分裂	(207)
5.1.4 腔极化激元的色散关系	(211)

5.1.5	腔极化激元对微腔光学性质的影响	(213)
5.1.6	小结	(215)
5.2	多孔硅微腔的制备及其微结构	(216)
5.2.1	概述	(216)
5.2.2	多孔硅微腔的制备(一)	(226)
5.2.3	多孔硅微腔的制备(二)	(243)
	参考文献	(258)

第六章 纳米 β -SiC 薄膜、注 Si^+ 热氧化 SiO_2 薄膜的制备及其发光特性

6.1	多孔纳米 β -SiC 薄膜的制备及形成机理	(260)
6.1.1	引言	(260)
6.1.2	薄膜的制备方法	(262)
6.1.3	纳米 β -SiC 薄膜多孔结构的形成机理	(264)
6.2	多孔纳米 β -SiC 薄膜的光致发光特性及其机理	(265)
6.2.1	引言	(265)
6.2.2	光致发光特性	(266)
6.2.3	光致发光的稳定性	(271)
6.2.4	光致发光的激发特性	(276)
6.2.5	光致发光机理	(277)
6.3	多孔纳米 β -SiC 薄膜的电致发光特性及其发光机理	(282)
6.3.1	概述	(282)
6.3.2	样品的制备和测量	(283)
6.3.3	电致发光特性	(283)

6.3.4 电致发光机理的初步讨论	(287)
6.4 注 Si ⁺ 热氧化 SiO ₂ 薄膜的光致蓝光发射及其退火特性	(291)
6.4.1 引言	(291)
6.4.2 注 Si ⁺ 热氧化 SiO ₂ 薄膜的制备与测量	(293)
6.4.3 实验结果与讨论	(293)
6.5 硅基薄膜的光致发光与电致发光研究的其他结果 ...	(300)
6.5.1 多孔硅中两种不同的光致发光谱	(300)
6.5.2 注 Si ⁺ 热氧化 SiO ₂ 薄膜的光致全色发光	(301)
6.5.3 注 Si ⁺ 热氧化 SiO ₂ 薄膜的电致发光	(302)
6.5.4 多孔硅中准自由 Si 团簇表面膜的实验观察	(304)
参考文献	(307)

绪 论

随着硅集成电路以及半导体分立发光元件的不断发展,人们希望实现硅基光电子集成,使光子和电子一样成为信息的载体,从而在信息处理和通信中实现更高速度、更大容量。发光多孔硅的发现为硅基发光材料的研究带来了希望,同时也给了人们很大的启示。研制硅基蓝光发射材料是一个意义深、难度大的新课题,本书旨在阐述多孔硅与全硅基纳米薄膜发光的理论及应用,介绍作者在此研究领域已取得的结果。

0.1 半导体分立发光器件的发展过程

发光现象和发光材料是历史悠久而又不断推陈出新的研究课题。早在公元前 384 ~ 322 年, Aristotels 就已观察到朽木、鱼鳞等在暗处发光的现象^[1]。1852 年, G. G. Stokes 首次对光致发光(PL)现象进行了系统的研究^[2]。1907 年, H. J. Round 观察到金刚石晶体可以产生电致发光(EL)^[3]。随后人们对 SiC、Ge、Si、GaAs、GaP、GaAsP、ZnTe、ZnS 和 GaN 等半导体材料的 PL 和 EL 现象进行了探索和研究。1960 年, H. G. Grimmeiss 等人观测到 GaP 发光二极管特性和光生伏特效应。1962 年, GaAs 半导体激光器问世。1970 年前后, GaAsP 红色发光二极管、GaP 红色和绿色发光二极管开始投放市场。从此,半导体分立发光器件在光显示、光信息处理和光通信等方面发挥了巨大的作用。

在长期的研究中,人们发现蓝色发光材料一直是研究的难点。

虽然研制了 6HSiC 蓝色发光二极管,但发光极弱。1993 年,日本的日亚公司在 GaN 发光材料的研究中,终于取得了突破性的进展^[4],并研制出高亮度的 GaN 蓝色发光二极管,从而使半导体分立器件实现了高亮度的全色显示。目前,人们正在采用 ZnSe、GaN 和 SiC 进一步研制实用的蓝光激光器,期望在光信息处理和光通信等方面有更新的突破。

0.2 硅基发光材料的探索

自从 1984 年 W. Shockley, W. H. Brattain 和 J. Bardeen 发明晶体三极管,以及 1985 年半导体硅集成电路问世以来,固态电路不断微型化、集成化。到目前为止,在不到 1cm^2 的硅片上可以制作数亿个集成元件,线条宽度已达到深亚微米量级。超大规模集成电路已经在计算机中得到了应用。众所周知,集成电路以电子作为信息载体。与光子相比,电子的传输速度极低,且受到很多因素的限制。由于计算机向高速度、大容量发展,而硅平面工艺和微细加工技术的进一步发展受到了一定的限制,加上器件尺寸变小,出现了很多新的效应,其中有些效应不利于电路的工作,因此,要再提高集成电路的工作速度十分困难。在这种情况下,人们希望以高速发展的微电子技术为基础,在相同的半导体材料上同时将电路和光路集成在一起,把光子引进来也作为信息的一种载体。这样就有可能大大突破目前集成电路工作速度和信息存储量的限制。亦即,人们希望发展集成光电子学。

可是,硅是一种间接带隙材料,它的禁带宽度约为 1.12eV ,仅在低温下才有极弱的光致发光。因此,硅不是一种合适的发光材料,直接在硅材料上实现光电子集成是一件几乎不可能的事情。于是,多年来,世界上许多科学家把注意力集中到 GaAs 这一直接带隙材料上,将其作为一种重要的发光材料和光电子材料加以研

究。

由于硅的资源广,价格廉,纯度高,加上硅平面工艺精细,它将是目前相当长时间内不可取代的微电子学材料。因此,人们仍然没有放弃实现硅基光电子集成的努力,多年来,一部分科学家坚持不懈地在为之奋斗。

为了使硅能够发光,人们尝试了多种方法。例如,利用蒸发、溅射或分子束外延(MBE)生长等方法在硅衬底上进行发光材料的异质生长;根据缺陷工程的概念,在硅中人为地引入诸如 C、Ge、Sn、Pb 的等电子陷阱,或掺入稀土金属 Er;根据能带工程的概念,制作了 Ge-Si 应变超晶格,通过改变材料结构来改变硅的能带结构等等。从可见发光特性的角度来看,以上方法都不甚理想。

0.3 发光多孔硅为硅基发光材料研究带来希望

1990年,L. T. Canhan 首先发现孔度高于 80% 的多孔硅(PS)在室温下可以产生很强的光致可见光^[5],并观察到 PS 的结构是由一些直径小于 5nm 的晶丝所组成^[6]。正是由于晶丝的二维量子限制效应才导致了可见光的发射,其发射能量大于块体单晶硅的带隙宽度。PS 在室温下可以发射很强的可见光,这引起了人们极大的兴趣,人们认识到,这不仅可能制作出廉价的发光器件,更重要的是可能为 Si 基集成光电子学打开大门^[7,8],于是世界上立刻兴起了发光 PS 的研究热潮。

到目前为止,人们已在 PS 发光机理的基础研究及其可能的技术应用两方面作了大量工作。在发光机理的研究方面,尽管对 PS 发光的起因未形成一致的看法,但越来越多的实验表明,PS 的光激发与量子限制效应有关,而 PS 的辐射复合主要与表面态或表面发光中心有关,于是相应地提出了量子限制-表面态模型^[9,10],量子限制-发光中心模型^[11,12]和综合发光模型^[13]。在应

用研究方面,对于 PS 的光致发光,人们可以很容易地获得红光、黄光和绿光,这已有大量报道;获得蓝光较不容易,但也有一些报道^[14-18]。对于 PS 的电致发光,人们在 p - 型、n - 型或已形成 pn 结单晶 Si 上制作 PS,然后用 Au、Al、ITO、SiO 和导电聚合物等制成电极,来进行研究,获得了可见的 EL^[15,19-39]。值得一提的是, P. M. Fauchet 小组在研究了亚微米 PS 区域的制作方法后,正在单晶 Si 片上研究微小 PS 发光二极管与普通亚微米电子元件的集成芯片^[40]。因此,可以看出发光 PS 的确给硅基集成光电子学带来了希望。

在 PS 的研究中,人们也同时发现,制作 PS 主要是用电化学腐蚀的方法,这不利于与硅平面工艺相互兼容;PS 的发光易受环境影响,稳定性较差,EL 强度极弱;此外 PS 的蓝光发射不太容易获得^[18,41]等等。这些问题一方面促使人们对 PS 进行深入研究,另一方面也激励人们在 PS 研究的启发下,去探索新的硅基发光材料,其中包括探索稳定的硅基蓝光发射材料。

0.4 研究硅基蓝光发射材料的意义

蓝光无论在光显示、光信息处理还是光通信等方面都是极为重要的。从集成光电子学的要求来看,在硅基上实现蓝光发射则意义更大。

在光显示中,蓝色、绿色和红色是全色显示的三基色。全色显示在工业、商业、交通、医疗以及国防等部门有着广泛的应用,因此人们一直希望实现固态全色显示。为了实现硅基的全色显示,蓝光发射就显得十分必要了。一旦蓝光发射能在硅基上实现,并使显示技术集成化,一个最直观的应用就是使电视机全固态化、薄片化,其意义不言而喻。

在光信息处理中,数据的存储量正比于 $1/\lambda$ 。目前采用红色

激光器来制作光盘中存储信息的凹坑,它的聚焦束斑较大,蓝色激光束可产生更小更密的存储凹坑。因此,有人预测,将来采用蓝色或紫外光源后,写入光盘的数据将增至 6 倍甚至高于 10 倍。

在光通信方面,由于蓝光在海水中不易被吸收,因此在水下通信中如采用蓝光可以满足空间分辨率高、探测范围广的要求。在光纤通信中,如采用蓝光,目前的石英光纤有可能被普通廉价的塑料光纤所取代。

蓝光器件在生物医疗仪器、环境监测学方面也将有重要应用。

此外,目前研制成功的 GaN 的制备需要 MBE 设备或金属有机物化学汽相沉淀(MOCVD)设备,成本高、技术难度大,远不能满足巨大的市场需求。如果能找到亮度可满足要求的廉价硅基蓝光材料,所获得的经济价值将是非常可观的。

当然,纵观发光二极管研制的发展过程,人们不难看出,在经过数十年的历程之后,人们才真正在蓝光材料中有了重大突破。所以,蓝光发射材料的研究,其难度是可想而知的。因而,在硅基上研究蓝光发射材料将是一项艰巨任务。

0.5 多孔硅及多孔硅基光电子器件和光子器件的研究历程

多孔硅,顾名思义是多孔的硅材料。多孔硅受科学界重视的一个非常重要的原因是它具有不同于单晶硅的光学特性:在被光或电激励时多孔硅能在室温下发射强的可见光^[5]。

众所周知,硅基超大规模集成电路的发现造就了今天的信息时代。到目前为止,在不到 1cm^2 的硅片上可能制作数亿个集成元件,线条宽度已达到深亚微米量级。但是,随着时代的发展,计算机(或微处理器)需要更快速地进行更大容量数据的处理与传输,而硅平面工艺和微细加工技术的进一步发展受到了很大限制,想进一步提高超大规模集成电路的集成度则变得十分困难。在这

种情况下人们才认识到:若把光子作为一种信息载体引入到发展得非常成熟的微电子电路里,实现光子和电子的集成,即硅基光电子集成,则有可能突破目前集成电路的工作速度和信息存储量的限制。

但是,广泛应用于微电子电路的单晶硅是间接带隙半导体,其发光因需要第三者——声子的参与而十分微弱(发光效率约为 10^{-6}),而且这微弱的发光还处于人眼不灵敏的红外光波段。因此,长期以来硅作为发光材料在光电子领域的应用显得十分渺茫。1990年,英国科学家 Canham 发现的室温高效率发射可见光的多孔硅很有可能改变硅在光电子领域的不足,很快在科学界引起了一个研究热潮。因为它不仅打破了人们原来认为硅作为间接带隙半导体难于实现高效发光的思想禁锢,而且若能实现有效的硅可见发光二极管(LED)^[43-45],并将它和硅超大规模集成工艺相结合,就可望实现低成本的全硅基光电子集成。这将会是微电子和光电子技术领域中的一次新的飞跃。

室温下发射强可见光的多孔硅是在1990年发现的,可它并非是一种新材料。早在20世纪50年代,贝尔实验室的 Uhlir^[46]在研究硅的电化学抛光时就发现若将硅片浸泡在一定浓度的 HF 酸溶液中并通以一定电流密度的腐蚀电流,其表面不是被抛光,而是出现一层红色、棕色或黑色的膜层,这就是我们现在所说的多孔硅。不过当时人们并没有意识到这层膜具有多孔的特性。直到20世纪70年代,这种具有多孔特性的膜结构才被 Watanabe 等人^[47]发现。由于多孔硅的比表面积很大,极易被氧化,所以20世纪70~80年代人们主要利用多孔硅的这种性质把它应用到集成电路中做 SOI(Silicon-On-Insulator)结构的隔离层^[48,49]。在长达40年的时间里,文献中发表的相关文章不超过200篇。因此,在20世纪90年代以前多孔硅的研究并没有受到很大关注。

自1990年多孔硅室温下发射强可见光的光学特性被报道以

后,人们对其量子海绵的微结构、形成机理,与量子限制和表面态有关的发光机制、电致发光(LED),改进发光稳定性的后处理,以它为发光器件的硅基光电子集成、引导裁剪和探测以及调制光的光子器件(如光波导、布拉格反射镜、滤色片、微腔、探测器、调制器等)和多种传感器等方面进行了广泛深入的研究。这些研究在几篇综述性文献^[50~52]中有详细的报道。当然,在其结构、形成和发光等方面多孔硅的研究还存在许多争议,还没有取得一致看法。20世纪90年代前几年SCI(Scientific Citation Index)收录的关于多孔硅的文章就多达数千篇。

0.5.1 多孔硅基光电子和光子器件

多孔硅基器件主要有两大类:光电子器件和电子器件。图0-1给出的是多孔硅器件的分类图。多孔硅光电子器件是指多孔

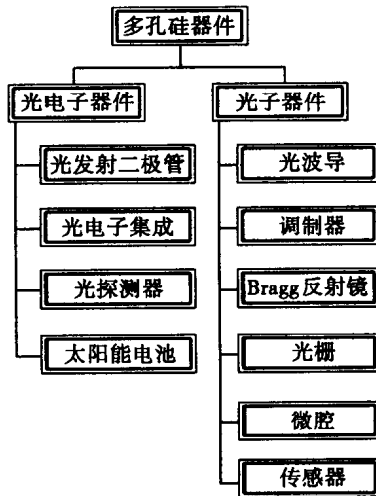


图0-1 多孔硅器件的分类

硅在光或电的激励下产生电子和空穴,这些载流子可以辐射复合发光(如多孔硅光发射二极管^[43-45,53-55]),也可以在电场作用下定向移动产生电信号(如光探测器^[56-58]),或以电能形式储存起来(多孔硅太阳电池,如图 0-2 所示^[59])。多孔硅光子器件则是指

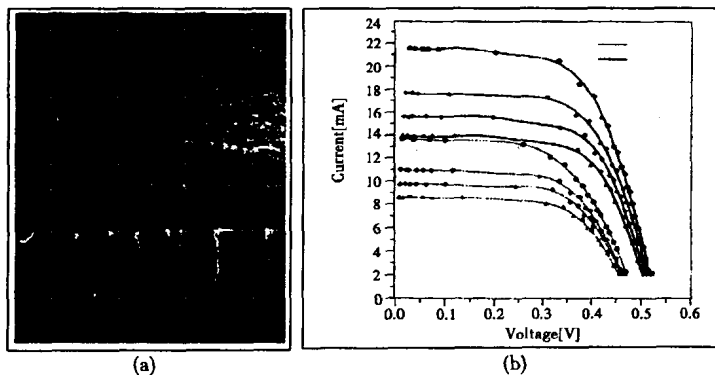


图 0-2 多孔硅太阳电池的 SEM 剖面图与 I - V 图

把多孔硅作为一种光学介质,它既可以传导、分解光(多孔硅光波导,如图 0-3^[60]和图 0-4^[61]所示),也可使之发生作用的光在某些方向上得到增加或减弱(横向多孔硅超晶格^[62],如图 0-5 所示;Bragg 反射镜,滤光片或微腔^[63-66];多孔硅光干涉生物传感器,如图 0-6 所示;气体传感器等^[67,68])。

目前研究主要集中在多孔硅光电子器件方向上,如光发射二极管、光电子集成和光探测器。

一、多孔硅光发射二极管

自 1990 年发现多孔硅在室温下强可见光发射后,人们对其结构、形成和发光进行更深入研究的同时,还在研究制备多孔硅光发射二极管(PS-LEDs)。因为只有首先实现了单个的 PS-LED 后,才可能谈及廉价的全硅基光电子集成及其在光互联和显示方面的应用。关于多孔硅光发射二极管的各种器件结构和性能参数在文