Si 基纳米发光材料的研究进展

彭英才^{①②} X. W. Zhao^③ 傅广生^④

①河北大学电子信息工程学院, 保定 071002; ②中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京 100083;

③Department of Physics, Faculty of Science, Tokyo University of Science, 1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, 162-8601, Tokyo, Japan;

④河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002. E-mail: ycpeng2002@163.com)

摘要 Si 基纳米材料是近年迅速发展起来的一类新型光电信息材料, 在未来的 Si 发光二极管、Si 激光器以及 Si 基光电子集成技术中具有潜在的重要应用. 这些材料主要包括纳米多孔硅, 由 SiO_2 膜、 SiO_x ($x < 2.0$) 膜与氢化非晶 $\text{Si}(\text{a-Si:H})$ 膜镶嵌或覆盖的 Si 纳米微粒, Si 纳米量子点以及 Si/SiO₂ 超晶格等. 目前的研究迹象预示, 一旦这些材料能够实现高效率和高稳定度的光致发光(PL)或电致发光(EL), 很有可能在 21 世纪初引发一场新的信息革命. 主要介绍了过去 10 年中各类 Si 基纳米材料在制备方法、结构特征和发光特性方面的研究进展, 并初步预测了这一研究领域在今后 10 年内的发展趋势.

关键词 Si 基纳米材料 制备方法 结构特征 发光机制 Si 基光电器件

自从 1990 年英国科学家 Canham^[1]首次发现电化学阳极氧化多孔 Si 的强室温光致发光现象以来, 各类 Si 基纳米材料的结构制备与发光特性的研究, 一直为各国材料物理学家所广泛关注. 这种强大的吸引力与原动力来自于人们想借助于已成熟的 Si 集成电路工艺实现全 Si 光电子集成, 从而为现代光通信技术和光电子计算机技术开辟一条新的发展途径. 1996 年, 美国学者 Hirschman 等人^[2]将部分氧化的多孔 Si 制成发光二极管, 并与标准的 Si 微电子器件集成于一体形成了阵列式和集成化的首例 Si 基光电器件, 由此表明利用多孔 Si 实现全 Si 光电子集成在工艺技术上可行的. 最近, 意大利 Pavesi 等人^[3]的研究小组证实, 在高纯石英或热生长 SiO_2 衬底上利用高剂量 Si 离子注入形成的 Si 纳米晶粒具有光放大和光增益特性, 这意味着 Si 激光器的实现也已开始成为可能. Canham^[4]对此项工作给予了积极评价和充分肯定, 同时提出了采用 Si 纳米晶粒或纳米细线作为发光有源区的电注入式 Si 激光器方案, 并希望这种激光器能于 2010 年前后被研制成功. 这些研究迹象预示, 目前 Si 基纳米材料正处于一个由基础研究开始逐步转入应用开发的重要过渡阶段. 基于这样一种认识和考虑, 本文将主要介绍近 10 年来各种 Si 基纳米材料在制备方法、结构特征与发光特性研究方面的若干重要进展, 并初步预测这类材料今后 10 年内在 Si 基光电器件与集成技术应用方面的一些发展趋势. 鉴于纳米多孔 Si 的研究已有专门的系统论述^[5], 本文将不再作重点介绍.

1 制备方法

具有高质量的 Si 基纳米材料的制备, 对于实现高效率和高稳定度的发光是非常重要的. 迄今, 人们已发展了各种生长技术, 并在 Si 基纳米材料的制备中获得了成功应用. 一般而言, 这些低维材料的生长方法可以分为两类: (1) 利用物理气相蒸发的生长, 如激光烧蚀沉积和射频磁控溅射等. (2) 利用化学气相沉积的生长, 如等离子体化学气相沉积(PECVD)和低压化学气相沉积(LPCVD)等. 原则上讲, 这些成膜技术都可用于 Si 基纳米材料的制备. 但不管采用哪种生长方法, 均应具备两个基本前提条件. 一是应满足纳米材料形成的生长机理; 二是应满足纳米材料形成的工艺参数.

1.1 等离子体化学气相沉积

PECVD 是在高真空条件下, 利用射频辉光放电作用所产生的等离子体, 使参与反应的气体分子发生气相分解和表面反应, 在衬底表面上形成纳米薄膜的方法. 这种成膜方法又可分为以下两种情形: 一种是利用由 H_2 稀释的 SiH_4 气体直接分解而获得; 另一种则是先由 SiH_4 和 O_2 等混合气体的分解沉积亚化学计量的 SiO_x ($x < 2.0$) 膜层, 然后通过热退火再结晶形成具有镶嵌结构的 Si 纳米薄膜.

我们采用高 H_2 稀释的 SiH_4 ($\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2) = 0.5\% \sim 2.0\%$), 利用膜层沉积过程中 H 等离子体对价键网络的不断蚀刻作用, 在 PECVD 系统中直接生长了高质量纳米 $\text{Si}(\text{nc-Si:H})$ 膜^[6]. 高分辨率电子显微镜

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-10-721>

(HREM)的观测证实, Si 纳米晶粒的平均粒径尺寸为 3~6 nm, 界面非晶区宽度为 2~4 个单原子层. Tong 等人^[7]采用 2% 的高 H_2 稀释 SiH_4 , 在 100~300℃ 衬底温度下, 于玻璃以及石英表面上 PECVD 生长了 α -Si:H:O 薄膜. Raman 散射测量表明, Si 晶粒尺寸随衬底温度而变化. 当衬底温度为 100 和 350℃ 时, 其晶粒尺寸分别为 2.6 和 3.5 nm.

当采用 PECVD 所形成的膜层为非晶态结构时, 一般还要通过高温退火后处理工艺, 才能实现膜层由非晶态向纳米相的转变. Kenyon 等人^[8]采用 SiH_4 - N_2O 作为反应气体, 在 100 ~ 200℃ 较低的衬底温度下由 PECVD 生长了硅氧化物材料, 然后由 Ar 气保护在 200 ~ 1000℃ 的退火温度下形成了富 Si 的氧化物膜层. 而 Inokuma 等人^[9]利用 SiH_4 - O_2 混合气体的射频辉光放电分解, 在 300℃ 的较高衬底温度下沉积了 SiO_x 薄膜, 接着于 750 ~ 1100℃ 的温度下由纯度为 99.95% 的 N_2 气保护进行热退火处理, 获得了由 SiO_x 镶嵌的 Si 纳米晶粒.

1.2 高剂量 Si 离子注入

这是一种采用 Si 衬底表面上的热生长 SiO_2 层和石英晶片作为靶材料, 利用高剂量和高能量的 Si 离子注入, 然后由高温退火处理形成 Si 纳米晶粒的方法. 它的主要工艺特点是, 只要精密控制 Si 离子的注入剂量、注入能量与退火温度, 便分别可以控制膜层中的 Si 原子含量、注入深度以及粒径尺寸等. Iwayama 等人^[10]在室温条件下, 将能量为 1 meV 和剂量为 $(1\sim4)\times 10^{17} cm^{-2}$ 的 Si 离子注入到富 Si 的 SiO_2 层中, 并经 1100℃ 的高温退火处理制备了 Si 纳米晶粒, 其注入深度为 1.35 μm , 粒径尺寸为 2.0 ~ 1.5 nm. 采用 50 keV 的注入能量和 $(1\sim5)\times 10^{16} cm^{-2}$ 的注入剂量向 SiO_2 层中注入 $^{28}Si^+$ 离子, 再经过 1000℃ 的高温退火可获得剖面深度为 100 nm 的 Si 纳米膜层. 透射电子显微镜(TEM)的观测指出, 当注入剂量为 $5\times 10^{16} cm^{-2}$ 时, 其平均晶粒尺寸为 3 ~ 1 nm^[11]. 采用负 Si 离子注入的方法, 选择 80 keV 注入能量, $1\times 10^{17} cm^{-2}$ 的注入剂量和 1100℃ 退火温度的工艺条件, 在超高纯石英和热生长 SiO_2 层中实现了晶粒尺寸约为 3 nm 的 Si 纳米膜层^[3], 其折射率和填充因子分别高达 1.89% 和 9.7%.

1.3 激光烧蚀沉积

采用具有一定波长和功率的脉冲聚焦激光束,

辐照处于真空系统或具有一定压力环境气氛中的单晶 Si 靶或含有其他原子的复合 Si 材料靶, 使载能激光束与固体靶表面产生相互作用而形成的粒子基团喷射到衬底表面, 亦可形成具有一定粒径大小和密度分布的 Si 纳米微粒或团簇. 该方法以其具有加热速度快、粒子基团蒸气浓度高和衬底表面沾污小的特点, 正在受到人们的重视.

Werwa 等人^[12]以惰性气体 He 作为环境气氛, 利用波长为 532 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光, 辐照纯度为 99.9999% 的多晶 Si 棒沉积生长了精细 Si 纳米微粒. Zhao 等人^[13]利用 KrF 激光在真空系统中烧蚀含有 Er 原子的 Si:Er 复合靶材料, 先在 SiO_2 或石英表面上沉积非晶态 Si:Er 膜层, 然后通过快速红外加热退火结晶的方法, 制备了具有趋于均匀尺寸的纳米 Si:Er 薄膜.

弄清激光烧蚀沉积的动力学过程, 是激光烧蚀沉积 Si 纳米微粒研究中的一个重要侧面. Yoshida 等人^[14]运用流体模型计算了形成 Si 纳米晶粒所需的内聚能与惰性气体 He 压力之间的关系, 发现二者具有一种近似正比例的依存性. 这意味着一旦选定激光波长和功率密度之后, 通过调节反应室中惰性气体的压力便可以控制 Si 纳米晶粒的尺寸及分布. 新近, Lee 等人^[15]利用时间分辨的暗影像和条纹像测定了微球状玻璃的 Nd:YAG 激光烧蚀机理, 指出粒子的碰撞速率依赖于激光能量密度, 且正向碰撞过程快于反向碰撞过程. 此外, 他们还数值模拟了微球状玻璃的烧蚀击穿动力学以及其后的粒子浓度和温度分布以及质量速度剖面等, 为生长高质量的 Si 纳米膜层提供了极富价值的参考依据.

1.4 自组织化生长

纳米半导体量子点的自组织生长是近年发展起来的一项新工艺, 它是以固体表面上具有一定能量的价键结合状态作为反应活性位置或优先成核中心为生长前提的. Nakagawa 等人^[16]采用低压化学气相沉积(LPCVD)技术, 利用纯 SiH_4 气体的表面热分解反应, 在由 Si—O—Si 键终端的 SiO_2 表面上自组织生长了半球状 Si 纳米量子点, 为了获得具有更高密度和更小尺寸 Si 纳米量子点的自组织生长, 该小组^[17]采用浓度为 0.1% 的 HF 溶液对热生长的 SiO_2 表面进行化学腐蚀, 以使其成为以 Si—OH 键为终端的活性表面. 由 Fourier 红外光谱(FTIR)和原子力显微镜

(AFM)观测确认,经化学调整后的 SiO_2 表面具有更高密度的反应活性位置和高达 1.75 eV 的反应激活能,所以使得 LPCVD 生长的 Si 纳米量子点密度得以大幅度提高(约 $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$),而且量子点尺寸进一步缩小(约 2 nm).与此同时,Yasuda 等人^[18]利用含 Cl 的化合物 SiH_2Cl_2 对超薄层 SiO_2 进行表面处理,并利用纯 Si_2H_6 气体的 LPCVD 热分解反应,自组织生长了密度为 $1.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 的 Si 纳米量子点.这种自组织生长方法适于大面积衬底上的纳米量子点形成,而且具有工艺灵活、易于与氧化、退火、掺杂和电极制备等工艺相兼容的特点.

1.5 射频磁控溅射

射频磁控溅射是一种典型的物理气相沉积方法,在复合纳米膜层材料和 Si/SiO₂ 量子阱与超晶格结构的制备中具有明显的工艺优势.Takeoka 等人^[19,20]在惰性气体 Ar 气氛中利用 Si, Ge 和 SiO₂ 靶的磁控溅射,其后由 N₂ 气保护在 1100℃ 的高温下进行热退火处理,制备了尺寸为 4~5 nm 的镶嵌于 SiO₂ 中的 nc-Si_{1-x}Ge_x 膜.由于膜层中 Ge 含量的变化会引起 Si_{1-x}Ge_x 合金禁带宽度的变化,从而对其发光特性产生影响.此外,采用射频磁控溅射和后真空退火技术可以制备埋入 SiO₂ 薄膜中的 nc-Si/SiO₂ 复合膜层.由 Raman 散射测量可知,由于 Si 原子在真空退火过程中的扩散与凝聚而形成了 nc-Si 微粒^[21].为了研究 Si 纳米晶粒的 EL 特性,Heng 等人^[22]在 ION Tech INC MPS-300FC 磁控溅射系统中,利用 Si 靶和 SiO₂ 靶的交替溅射,在 p-Si(100)衬底上制备了 Au/SiO₂/α-Si/α-SiO₂/p-Si(Au/ASSOSL/p-Si)超晶格结构.由 HREM 观测证实,所沉积的 Si 层和 SiO₂ 层均为非晶态,α-Si 层厚度为 1~3 nm,α-SiO₂ 层厚度为 1.5 nm.

2 结构特征

迄今的大量研究指出,Si 基纳米材料是一类结构形态非常复杂的零维小量子体系,这是由制备方法不同和工艺条件相异所造成的一个必然结果.但就一般的镶嵌于 SiO₂ 或 SiO_x 膜层中的 Si 纳米微粒而言,它包含 3 个基本的结构层次,即表面、界面与 Si 晶粒.为了进一步深化对 Si 基纳米材料发光特性的认识与理解,需要我们弄清这些低维材料的结构特征.

2.1 Si 晶粒尺寸

Si 晶粒的尺寸与分布是实现并支配量子限制效应发光的一个重要结构参数,一般说来它由各种工

艺条件,如衬底温度、载能束能量密度、气体流量比、反应室气压以及后退火处理等决定.而对于由 SiO₂ 或 SiO_x 镶嵌的 Si 纳米晶粒而言,其粒径尺寸的大小主要取决于膜层中 Si 原子的百分比含量和退火晶化温度,即 Si 晶粒尺寸和数量将随着 Si 原子浓度的增加和退火温度的升高而变大和增多.因为这两个条件的存在都有利于 Si 原子从膜层中析出而结合成纳米晶粒,或由较小的 Si 纳米团簇发生聚合而形成纳米晶粒.

Zhu 等人^[23]采用 HREM 研究了 SiO₂ 层中 Si 晶粒尺寸与退火温度的关系.指出在一定的 Si 浓度下,其粒径尺寸随退火温度的增加而迅速变大.如当退火温度变为 1000 和 1100℃ 时, Si 晶粒尺寸分别为 3 和 6 nm.而 SiO_x 膜层中的氧原子百分比含量对 Si 晶粒的尺寸亦有明显的影响.研究发现,氧原子含量的增加将使得 Si 晶粒尺寸减小.如当退火温度为 1100℃ 时, SiO_{1.30} 和 SiO_{1.65} 两种膜层中的平均 Si 晶粒尺寸分别为 3.4 和 2.7 nm.晶粒形状一般为半球形,但也偶尔见椭圆形晶粒的存在^[9].为了考察 Si 纳米晶粒的 PL 特性与 Si 晶粒尺寸之间的相关性,Iacona 等人^[24]同时研究了退火温度和 Si 原子的百分比含量与 SiO_x 膜层中 Si 晶粒尺寸的关系.实验发现,当 Si 原子的百分比含量为原子分数 44% 时,随着退火温度由 1100℃ 升高到 1250℃, Si 晶粒尺寸将从 1.0 nm 增加到 2.1 nm;当退火温度为 1250℃ 时,随着 Si 原子的百分比含量从原子分数 37% 增加到原子分数 44%, Si 晶粒尺寸将由 1.1 nm 增大至 1.7 nm.除此之外,退火时间也对 Si 晶粒尺寸有一定影响.一般而言,退火时间的增加将导致晶粒尺寸的变大.

与上述诸情形有所不同,对于由薄 SiO₂ 膜覆盖的 Si 纳米晶粒而言,随着退火温度的升高 Si 晶粒尺寸将进一步减小.Hirano 等人^[25]研究了 LPCVD 自组织生长半球状 Si 纳米量子点的退火处理对其晶粒尺寸的影响.结果指出,当样品在由 N₂ 气保护的 1000℃ 温度下进行热退火处理后,其晶粒尺寸由 1.3 nm 减小到了 0.8 nm.很显然,这是由于表面 SiO₂ 层中的氧原子在退火过程中逐渐扩散到了 Si 纳米量子点中的缘故.

2.2 与氧有关的缺陷

目前所制备的各种 Si 基纳米材料,多系由 SiO₂, 含 H 的 SiO_x 以及 α-Si:H 包围的镶嵌式结构.因此膜层中除了 Si 纳米晶粒之外,其中的氧原子将与 Si 原

子或 H 原子以各种价键形式相结合, 并产生各类与氧相关的缺陷. 这些新生缺陷将在 SiO_2 或 SiO_x 禁带中引入相应的局域能级, 从而对其发光特性产生重要的影响.

那么这种与氧相关的缺陷具体又是什么呢? 早期的一些工作中人们发现, 当用 γ 射线辐照高纯 Si 玻璃表面时, 将在材料中产生两个由非桥键氧缺陷中心(NBOHC)引起的能量吸收带. Munekuni 等人^[26]认为, 负荷电的非桥键氧($\equiv\text{SiO}^-$)是形成 4.8 eV 光吸收带的主要原因, 而 1.9 eV 的 PL 带则是通过两个相邻 NBOHC 之间能量转移所产生的激发所导致, 这种缺陷对的前驱物可能是过剩氧的价键链($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$). 但 Awazu 等人^[27]则认为 4.8 eV 的光吸收带是通过从玻璃 Si 网络中分离出的间隙氧分子的辐照分解产生的间隙臭氧分子所引起. 此外, 他们还发现在玻璃态中的 O_3 分子还有一个峰值能量十分接近于 4.8 eV 的光吸收带. 关于 1.9 eV 的 PL 带, 则认为是由 O_3 分子的光分解在激发态中形成的一个间隙氧原子所引起. 其后, Skuja 等人^[28]系统分析了辐照诱导

的本征 4.8 和 2.0 eV 光吸收带与 1.9 eV 的 PL 带之间的相关性, 指出这两个能量带实际上起因于一个单缺陷中心, 即 NBOHC 上的电子跃迁.

鉴于 Si 纳米晶粒的发光特性密切依赖于与氧相关的缺陷这一事实, Kenyon 等人^[8]给出了 PECVD 生长 SiO_x 膜层中与氧相关的缺陷模型, 如图 1 所示. 图 1(a)是初始的氢化 SiO_x 膜层结构. 当将样品在低于 500℃ 的温度下退火时, H 原子迅速被释放同时留下 Si 悬挂键, 如图 1(b)所示. 当将样品在高于 500℃ 的温度下退火时, 间隙的和非键合的氧原子或水分子将扩散到如图 1(c)所示的氧空位处, 并填补满悬挂键位置, 如图 1(d)所示. 迄今人们之所以对这个问题长期争论不休, 主要是对于由具有不同性质吸收带无规则重叠导致的复杂性, 和由无序性玻璃非均匀展宽效应引起的吸收带强度之间相关性的认识还不够清楚. 为了进一步澄清与氧相关缺陷的起因、类型与性质, 还需要借助于电子自旋共振(ESR)等技术做更多的实验研究.

除了上述的非桥键氧缺陷中心之外, 还有另一

图 1 SiO_x 膜层中的缺陷中心形成过程

类与氧相关的缺陷,即 Si/SiO₂ 界面局域态. 这类缺陷主要存在于经表面氧化的 Si 纳米晶粒、由 SiO₂ 层覆盖的 Si 纳米量子点以及 Si/SiO₂ 超晶格等的界面区域内,它们也是一类值得重视的发光中心. 虽然目前关于这方面的系统研究还相对较少,但一般认为它们的产生与界面晶格失配或由硅与氧富集形成的硅氧基团相关. Wolkin 等人^[29]实验和理论研究了多孔硅纳米量子点中氧的作用. 结果表明,当 Si 纳米晶粒被暴露在氧气氛中之后,一个稳定的电子态,或者一个被俘获的激子可以形成在 Si=O 双键态上,该双键态在小于 3 nm 的 Si 纳米晶粒带隙中将产生局域能级. 其电子态是 p 型态,局域在 Si 原子上,空穴态是 p 型态,局域在氧原子上. 关于氧对其 PL 特性的影响将在下文讨论.

3 发光机制

制备高质量的 Si 基纳米材料和弄清这类材料的结构特征,主要目的是为了实**现**高效率和高稳定度的光致发光和电致发光. 围绕着这一重要课题,10 余年来国内外学者进行了大量富有成效的探索性研究. 尽管目前人们对其发光机制仍未获得一个十分清晰而完整的物理图像,但归纳起来大体可分为以下 3 种发光模型,即量子限制效应发光、与氧相关的缺陷发光和量子限制效应-发光中心复合发光. 而具体到某一种材料的发光属于何种模型,应视其发光波长范围、峰值能量移动、发光强度变化和材料结构特征而进行具体分析.

3.1 量子限制效应发光

该模型认为,纳米晶粒的光致发光或电致发光源自于膜层中具有纳米尺寸量级的 Si 晶粒对光生或

电注入载流子所具有的量子限制效应作用. 它所描述的物理事实是,当 Si 晶粒尺寸逐渐减小到几个纳米量级时,由于周期性晶体中平移对称性的丧失,使得间接能隙对于发光的选择定则不再适用. 就能带结构而言,粒径尺寸小到几个纳米的 Si 晶粒,其禁带宽度将会明显变宽,同时由于能级分裂将会在导带和价带中出现量子化的能级. 而且粒径尺寸越小,量子化能级的分裂越加显著. 能带结构的这一实质性变化将会对其发光特性产生重要影响,即随着 Si 晶粒尺寸的减小不仅可以使发光强度增加,而且还可以出现明显的谱峰蓝移现象. 可以说,带隙的宽化和谱峰的蓝移是量子限制效应在 Si 基纳米材料中的两个具体表现^[30,31]. 图 2(a)和(b)分别示出了 Si 纳米晶粒的带隙能量和 PL 峰值能量随其尺寸的变化关系.

关于量子限制效应发光的早期具有代表性的工作,是 1990 年 Takagi 等人^[32]对镶嵌于 SiO₂ 中的 Si 纳米晶粒的室温 PL 特性随 Si 晶粒尺寸的变化关系的研究. 实验发现其发光特性和峰值能量均强烈依赖于 Si 晶粒尺寸. 如当晶粒尺寸从 5 nm 减小到 2.8 nm 时,其峰值能量大约从 1.40 eV 蓝移至 1.60 eV,而且蓝移能量与晶粒尺寸平方的倒数严格呈正比例依存关系. Kanazawa 等人^[33]研究了埋入 SiO₂ 层中 Si 纳米晶粒的 PL 峰值能量与其晶粒尺寸的变化关系. 指出当膜层中 Si 原子的含量发生改变,使晶粒尺寸从 3.8 nm 减小到 2.7 nm 时,PL 峰值能量由 1.42 eV 蓝移到了 1.54 eV,此起因于量子封闭在 Si 纳米晶粒内电子与空穴的辐射复合. 由 SiO_x 膜的高温退火形成 Si 纳米晶粒的 PL 特性与其退火温度之间的关系研究指出,

图 2 Si 纳米晶粒的带隙能量(a)与 PL 峰值能量(b)随晶粒尺寸的变化

当 SiO_x 膜层中 Si 的百分比含量为原子分数 37% 时, 随着退火温度从 1100℃ 升高至 1300℃, 其峰值波长从 770 nm 红移至 880 nm. 容易理解, 这是由于退火温度升高使 Si 纳米晶粒尺寸变大的缘故^[24].

量子限制效应在 Si/SiO₂ 和 nc-Si/ α -Si 超晶格中的体现, 则是随着其中 Si 层厚度的减小而出现峰值能量蓝移现象. Tong 等人^[34]考察了 nc-Si:H/ α -Si:H 多层膜结构的室温 PL 特性. 结果表明, 随着 nc-Si:H 膜层厚度从 3.4 nm 减小到 2.1 nm, PL 峰位从 750 nm 蓝移到 708 nm. Lockwood 等人^[35,36]研究了室温条件下 Si/SiO₂ 超晶格的 PL 特性. 实验结果指出, 当超晶格中的非晶 Si 层厚度 d_{Si} 在 1~3 nm 之间变化时, PL 峰值能量随层厚减薄而显著增加. 当 $d_{\text{Si}} = 1.63$ nm 时其稳定的 PL 峰值能量为 1.86 eV. 而当 Si 层厚度 $d_{\text{Si}} > 3$ nm 时则未观测到任何 PL 特性, 这是因为随着 Si 层厚度的增加其量子封闭作用将急剧消失. 进一步的理论分析证实, PL 峰值能量很好地符合 $E_{\text{PL}}(\text{eV}) = 1.6 + 0.7/d_{\text{Si}}^2$. 按照有效质量的量子限制效应理论, 1.60 eV 相应于体材料的带隙能量, 显然此值远大于体单晶 Si 的 1.12 eV, 但与 α -Si:H 的 1.5~1.6 eV 带隙值符合甚好. 这些结果确证了在 Si/SiO₂ 超晶格中, 量子限制效应发光或起因于直接带隙间复合的发光占据着支配地位. 与此同时, 关于 α -Si/SiO₂ 和 c-Si/SiO₂ 量子阱 PL 特性的研究结果也支持了这一观点^[37].

由以上的介绍可以看出, 改变 Si 纳米晶粒的尺寸和 Si/SiO₂ 超晶格中 Si 层的厚度都可以显著影响其 PL 特性, 此主要由带隙能量的改变所导致. 除此之外, Ge 原子的掺杂也将引起材料禁带宽度的变化. Si_{1-x}Ge_x 合金材料特性的研究指出, 当摩尔分数 x 从 0 到 1 之间改变时, 其合金带隙能量将在 1.12 和 0.67 eV 之间连续变化. 文献[19]考察了 Ge 原子掺杂对 Si 纳米晶粒 PL 特性的影响, 发现当样品中不含 Ge (即 $x = 0$) 原子时, PL 峰值能量约为 1.45 eV. 随着 Ge 原子的掺入和不断增加, PL 峰值能量则漂移到低能端. 如当合金膜层为 nc-Si_{0.73}Ge_{0.27} 时, PL 峰值能量为 1.27 eV.

Ge 纳米晶粒的发光特性是 Si 基纳米发光材料研究中的一个重要方面. Kanemitsu 等人^[38]研究了镶嵌于 SiO₂ 膜中 Ge 纳米晶粒的近红外光致发光特性. 结果表明, 当 Ge 纳米晶粒平均尺寸为 5 nm 时, 在低温 10 K 下的 PL 峰值能量范围在 0.9~1.0 eV 之间, 此值

与该温度下体 Ge 单晶的直接跃迁 $E_0 = 0.88$ eV 相接近, 因此他们认为 Ge 纳米晶粒中的直接光跃迁是导致光致发光的重要起因. 最近, Huang 等人^[39]利用超高真空化学气相沉积在多孔硅上制备了 Ge 纳米量子点, 并在 10 K 温度下观测了其 PL 特性. 发现当 Ge 纳米晶粒尺寸为 6 nm 时, PL 峰值能量相对于体 Ge 单晶发生了约 136 meV 的蓝移, 而且峰值半宽 (FWHM) 仅有 1.23 meV, 这一结果定量地符合 $\Delta E = \pi\eta^2/2\mu R^2$. 式中 μ 为电子-空穴对的有效折合质量, η 为普朗克常数, R 为 Ge 量子点的半径.

3.2 与氧有关的缺陷发光

起因于与氧有关的缺陷发光是一种十分重要的发光现象. 凝聚态物质发光特性的研究指出, 存在于半导体材料中的缺陷会在禁带中引入相应的能级. 由光激发或电注入所产生的电子在与空穴发生复合之前将首先落入这些能级, 而后再跃迁到价带与空穴复合而发光, 其发光峰值能量与缺陷能级的位置密切相关. 就 Si 纳米晶粒而言, 这种缺陷主要是指产生于 SiO₂ 或 SiO_x 膜中的非桥键氧缺陷中心 (NBOHC). 图 3 示出了各种氧缺陷中心在 SiO₂ 带隙中的能量位置.

图3 各种缺陷中心在 SiO₂ 带隙中的能级位置

Dinh 等人^[40]研究了粒径尺寸为 3~5 nm 的 Si 纳米团簇的发光特性, 发现对于真空中原位氧化形成的 SiO_x 样品未观测到任何可变的 PL 特性, 而对于因长时间暴露在大气中表面形成 SiO₂ 的样品, 观测到了从红外光到绿-蓝光的强光发射. 他们将这种发光归因于被氧化了的 Si 纳米团簇中与氧相关的缺陷, 该解释定性地符合 Prokes^[41]的实验结果.

朱美芳等人^[42]采用对 α -Si:H 膜退火处理的方法获得了纳米晶 Si 的镶嵌结构, 并在 600~1100℃ 温度范围内系统研究了退火温度对 PL 特性的影响. 结

果指出, 当 $T_a > 500^\circ\text{C}$ 时, 逐渐观察到了峰位在 2.42 eV 的很宽发光带. 随着退火温度增加, PL 谱的峰值半宽减小, 而且发光强度增加. 发光峰位从 2.42 eV 红移到了 2.28 eV. 当 $T_a > 800^\circ\text{C}$ 时, PL 谱强度将明显增加. 他们认为 Si 平均晶粒尺寸为 4.1 ~ 8.0 nm 的 Si 纳米晶粒的蓝光发射不能由量子限制效应发光模型进行解释, 而是源自于与氧有关的缺陷, 如 NBOHC 或某些氧空位等. 宋海智等人^[43]用光致发光激发谱 (PLE) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了 Si^+ 离子注入的热生长 SiO_2 膜在未经退火和退火后的 PL 特性. 指出位于 470 nm 波长的蓝光发射带是由在缺氧的均匀 SiO_x 网络中形成的 $\text{O}_3 \equiv \text{Si}-\text{Si} \equiv \text{O}$ 氧空位缺陷所产生, 而且该带的光吸收和辐射复合主要发生在同一缺陷位上.

最近, Yao 等人^[44]采用 Sol-gel 工艺制备了多孔硅样品, 在室温条件下观测到了波长为 330 nm 的强紫外光, 并认为这种强光发射来自于由表面氢氧化物所形成的 NBOHC. Zhang 等人^[45]研究了 Ge^+ 注入 SiO_2 薄膜的 PL 特性, 观测到了 Ge-SiO₂ 结构中主要有紫光、黄光和红光 3 个 PL 峰. 他们认为, 紫光发射来自于 GeO 发光中心, 黄光发射起因于与 Ge 有关的缺陷, 而红光发射则是由于 Ge 纳米晶粒的量子尺寸效应所导致. 而董业民等人^[46]采用射频磁控溅射技术制备了 Ge-SiO₂ 膜, 同样在室温下观测到了很强的紫外光及黄光 PL 谱. 分析认为紫光发射是源自于 GeO 缺陷中心, 而黄光的出现是与 Ge 纳米晶粒的形成相联系. 虽然其强度随退火温度升高而不断增强, 但谱峰位置不发生移动, 因此可以判断是 Ge 纳米晶粒与 SiO_2 界面处的某种发光中心引起了黄光发射.

3.3 量子限制效应-发光中心复合发光

这种模型主要用于解释由 SiO_2 膜覆盖的 Si 纳米晶粒, 以及由薄 α -Si 层与 SiO_2 层形成的超晶格或量子阱的发光特性. 很多情形下, 这种 Si 基纳米结构的 PL 或 EL 特性, 不是单由量子限制效应或氧缺陷发光中心所支配, 而是由两者共同决定. 但应该指出的是, 这种结构中, 与氧相关的缺陷发光中心通常是指位于 Si/SiO₂ 界面区域内与氧相关的局域态, 此时它们对 Si 基纳米材料发光的贡献, 更多的是起着一种辐射复合中心的作用.

张亚雄等人^[47]采用磁控溅射方法在 p-Si 衬底上沉积了超薄层的 SiO_2 膜, 并实验观测到强 EL 发光.

其后, 该小组又采用这种技术制备了 (Au/ASSOSL/p-Si) 结构, 并研究了具有不同 Si 层厚度情形下的 EL 特性. 指出当正向偏置电压为 0.8 V 时, 发现了峰值能量为 1.82 和 2.22 eV 的两个发光带^[22]. 他们采用量子限制效应-隧穿-发光中心复合发光模型解释了这种发光现象, 即金属电极中的电子和 p 型 Si 衬底中的空穴分别隧穿到 SiO_2 膜层的发光中心上, 并由电子-空穴对复合而发光. 在有纳米 Si 晶粒存在的条件下, 金属电极中的电子和 p 型 Si 衬底中的空穴分别隧穿到 SiO_2 薄膜的发光中心上复合而发光. 由于 Si 纳米晶粒的存在, 电子和空穴隧穿的距离明显缩短, 使得隧穿到发光中心的概率大大增加. Heikkilä 等人^[48]研究了在 p 型 Si 衬底上形成的 Si/SiO₂ 多层结构, 观察到了在 660 nm 波长附近的 EL 特性. 他们采用图 4 所示的模型解释了这种发光现象: 在一定的负偏置电压条件下, 电子将从金属电极被注入到 SiO_2 层中. 此后, 这些电子中的大部分将以隧穿方式进入 p 型 Si 衬底的导带中, 而只有一小部分被 SiO_2 中的缺陷能级所俘获. p 型 Si 衬底中的空穴也可以注入到 SiO_2 层中, 并被较低的缺陷能级所俘获. 当 SiO_2 层中的上缺陷能级和下缺陷能级被足够数量的电子和空穴所占据时, 二者便发生辐射复合并产生光发射. 最近, 我们实验研究了 LPCVD 自组织生长 Si 纳米量子点的光致发光特性, 并对其发光机制进行合理解释, 即光激发载流子首先从较高的量子化能级热弛豫到较低的量子化能级上, 然后再弛豫到位于 Si 纳米量子点/ SiO_2 层界面区域内的局域能级上, 经辐射复合而产生发光效应^[49].

Wolkin 等人^[29]通过对 Si 纳米晶粒电子结构的理论计算, 很好地解释了表面由氧钝化多孔硅量子点的光致发光特性. 我们可以借助图 5 加以说明. 在 I 区, 辐射复合是通过自由激子发生的, 随着晶粒尺寸减小 PL 峰值能量增加. 在 II 区, 辐射复合包括了一个俘获的电子和一个自由空穴. 随着晶粒尺寸减小, PL 发射能量将稍许增加. 此时由于被俘获的电子态能量与晶粒尺寸无关, 所以峰值能量的增加没有量子限制效应预期的那样快. 在 III 区, 辐射复合则是通过被俘获的激子完成的. 随着晶粒尺寸减小, PL 峰值能量保持一常数. 而这种起俘获作用的陷阱中心即是位于 Si/SiO₂ 界面区域中的局域态. Photopoulos 等人^[50]关于 Si/ SiO_2 超晶格中 Si 纳米晶粒的 PL 特性研

究结果支持了上述发光模型. 他们发现当因顶层 Si 表面被氧化使得 Si 纳米晶粒尺寸减小时出现了谱峰蓝移. 但随着氧化时间再加长, 最低发光波长却被限制在 680~700 nm 范围之内, 由此认为此时处于 Si/SiO₂ 界面的局域态充当了一个俘获载流子的陷阱中心作用, 辐射复合是通过俘获激子而发生的. Kane-mitsu 等人^[51]研究了 α -Si/SiO₂ 量子阱的光致发光动力学, 指出当 PL 峰值能量低于 2.30 eV 时, PL 寿命则与阱层厚度无关, 他们将此归因于 SiO₂ 层中或 Si/SiO₂ 界面的缺陷. 这一实验结果同样也支持了由 Wolkin 等人所提出的发光模型, 即对于因表面氧化形成的

图 4 金属 SiO₂-Si 结构的能带模型与 EL 发光过程

图 5 Si 纳米晶粒中的电子态与粒径尺寸的关系

Si 纳米晶粒而言, 由于界面局域态的存在会使其 PL 峰值能量蓝移至一定能量范围之内之后而不再发生变化.

4 研究展望

人们经过 10 余年的不懈努力, 已在 Si 基纳米材料的结构制备与发光特性的研究方面取得了显著进展. 但若要使这一领域的研究迈上一个新的台阶, 尤其要想在器件应用开发方面取得重要突破, 仍需在各方面进行大量探索性研究.

(i) 实现尺寸可控 Si 纳米晶粒的沉积与生长: 粒径尺寸一致和密度分布均匀的 Si 纳米晶粒的形成, 是使其获得高效率、高强度和高稳定度发光的关键. 一般而言, Si 纳米晶粒的制备包括晶核形成与晶粒长大两个过程, 因此需要从生长机理和工艺条件方面同时加以控制. 目前人们正在对此进行积极探讨, 并开始获得某些新的进展. 如利用人工设计的原子结构表面, 如台阶表面、再构表面、吸附表面和选择表面等控制纳米晶粒的初期成核位置, 而后采取有效的工艺手段, 如施加电场或磁场能量作用, 并辅以 STM, AFM, 以及反射高能电子衍射(HREED)等原位监测手段以合理控制其后的晶粒生长, 可以作为解决上述问题的一个选择方案^[52,53]. 而最近, Zacharias 等人^[54]利用 SiO/SiO₂ 超晶格的相分离和热晶化技术, 成功地制备了晶粒尺寸一致和密度分布均匀的 Si 纳米晶粒, 并在红外与近红外区域获得了强光致发光, 这些初步的研究结果表明, 尺寸可控 Si 基纳米晶粒的实现, 无论在生长机理上还是在工艺技术上都是可行的.

(ii) 深化对 Si 基纳米材料发光机制的认识与理解: 澄清 Si 基纳米材料的发光机制, 为设计和制作 Si 基光电子器件所必需. 而解决这个问题的前提是对各种 Si 基纳米材料的结构形态与电子性质具有足够的认识, 这需要同时从实验和理论方面加以探讨. 通过以上对 Si 基纳米材料发光机制的评论, 我们可以获得这样一种基本认识: 如果 PL 峰值能量范围落在红外与近红外区域, 而且随 Si 晶粒尺寸变化出现峰值能量移动, 则光致发光多系由粒径尺寸大于 3 nm 的 Si 纳米晶粒所引起. 如果 PL 峰值能量范围落在蓝-紫光区域, 或者随退火温度变化仅引起发光强度的改变, 则光致发光多系由与氧有关的缺陷(如 NBOHC)或粒径尺寸小于 3 nm 纳米晶粒的量子限制

效应所支配; 而如果 PL 峰值能量开始随晶粒尺寸减小出现谱峰蓝移, 但蓝移至一定值后便不再发生变化, 这种情况多归因于量子限制效应-界面发光中心复合发光. 上述认识的理论依据是, 这些光致发光特性都与不同粒径尺寸下的 Si 晶粒禁带宽度、SiO₂ 带隙中 NBOHC 的能级位置以及 Si/SiO₂ 界面的局域能级位置密切相关.

(iii) 加强 Si 基纳米器件应用的研制与开发: 为了实现 Si 基光电子集成, 必须能制备出具有高效率和高稳定度发光的光电子器件, 如发光二极管和 Si 激光器等. 就人们所期望的以 Si 纳米晶粒或纳米细线作为发光有源区的 Si 激光器而言, 应采用以下 4 个步骤实现. 第 1 步是要用最成熟的工艺制备出粒径尺寸小于 3 nm 且分布均匀的 Si 纳米晶粒. 理论计算证实, 如果实现真正意义上的蓝光发射, Si 纳米晶粒尺寸应减小到约 1 nm. 最近, Mitas 等人采用某种化学工艺制备出了尺寸为 1 nm 的超精细 Si 纳米微粒, 并观测到了波长为 365 nm 的强蓝光发射^[55,56]. 第 2 步是能够实现室温条件下的稳定发光, 并澄清其发光机制. 第 3 步, 至关重要的是要实现 Si 纳米晶粒的光放大与光增益, 这需要从理论和实验上做大量尝试性研究^[3, 57-60]. 第 4 步是要解决制备 Si 激光器的相关工艺与器件, 如光波导、光反射、光共振、电极形成以及阵列化等. 我们有理由相信, 随着理论手段的不断完善和工艺技术的不断提高, Si 基纳米发光材料的研究会迈上一个新的台阶, 并且实现全 Si 光电子集成的一天也将不再是太遥远的事情.

致谢 本工作为河北省自然科学基金(批准号: 500084)和中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室资助项目.

参 考 文 献

- 1 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57(10): 1046~1048
- 2 Hirschman K D, Tsybeskov L, Dutta Gupta S P, et al. Silicon-based visible light-emitting devices integrated into microelectronic circuits. *Nature*, 1996, 384: 338~341
- 3 Pavesi L, Negro L D, Mazzoleni C, et al. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 2000, 408: 440~444
- 4 Canham L T. Gaining light from silicon. *Nature*, 2000, 408: 411~412
- 5 Bisi O, Ossicini S, Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics. *Sur Sci Rep*, 2000, 38: 1~126

- 6 彭英才, 何宇亮, 刘明. PECVD 生长 nc-Si:H 膜的沉积机理分析. *真空科学与技术学报*, 1998, 18(4): 283~288
- 7 Tong S, Liu X N, Gao T, et al. Intense violet photoluminescence at room temperature in as-deposited α -Si:H:O films. *J Non-crystal solids*, 1998, (227-230): 498~502
- 8 Kenyon A J, Trwoga P F, Pitt C W, et al. The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica. *J Appl Phys*, 1996, 79(12): 9291~9299
- 9 Inokuma T, Wakayama Y, Muramoto T, et al. Optical properties of Si clusters and Si nanocrystallites in high-temperature annealed SiO_x films. *J Appl Phys*, 1998, 83(4): 2228~2233
- 10 Iwayama T S, Fujita K, Nakao S, et al. Visible photoluminescence in Si⁺ implanted silica. *J Appl Phys*, 1994, 75(12): 7779~7783
- 11 Min K S, Shcheglov K V, Yang C M, et al. Defect-related versus excitonic visible light emission from ion beam synthesized Si nanocrystals in SiO₂. *Appl Phys Lett*, 1996, 69(14): 2033~2035
- 12 Werwa E, Seraphin A A, Chiu L A, et al. Synthesis and processing of silicon nanocrystallites using a pulsed laser ablation supersonic expansion method. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(14): 1821~1823
- 13 Zhao X W, Isshiki H, Aoyagi Y, et al. Formation and device application of Er-doped nanocrystalline Si using laser ablation. *Mater Sci Eng B*, 2000, 74: 197~201
- 14 Yoshida T, Takeyama S, Yamada Y, et al. Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(13): 1772~1774
- 15 Lee J, Becker M F, Keto J W. Dynamics of laser ablation of microparticles prior to nanoparticle generation. *J Appl Phys*, 2001, 89(12): 8146~8152
- 16 Nakagawa K, Fukuda M, Miyazaki S, et al. Self-assembling formation of silicon quantum dots by low pressure chemical vapor deposition. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1997, 452: 243~248
- 17 Miyazaki S, Hamamoto Y, Yoshida E, et al. Control of self-assembling formation of nanometer silicon dots by low pressure chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2000, 369: 55~59
- 18 Yasuda T, Nishizawa M, Yamasaki S, et al. Controlled bond formation between chemical vapor deposition Si and ultrathin SiO₂ layers. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18(3): 1752~1756
- 19 Takeoka S, Toshikiyo K, Fujii M, et al. Control of photoluminescence energy of Si nanocrystals by Ge doping. *J Lumine*, 2000, (87-89): 350~352
- 20 Toshikiyo K, Tokunaga M, Takeoka S, et al. Electron spin resonance study of defects in Si_{1-x}Ge_x alloy nanocrystals embedded in SiO₂ matrices: Mechanism of luminescence quenching. *J Appl Phys*, 2001, 89(9): 4917~4920
- 21 王印月, 杨映虎, 郭永平, 等. 埋入 SiO₂ 薄膜中纳米 Si 的 Raman 散射和室温可见光致发光. *科学通报*, 1997, 42(15): 1618~1621
- 22 Heng C L, Chen Y, Ma Z C, et al. Electroluminescence from semitransparent Au films/SiO₂/(amorphous-Si/SiO₂) superlattice /p-Si structure. *J Appl Phys*, 2001, 89(10): 5682~5686
- 23 Zhu J G, White C W, Budai J D, et al. Growth of Ge, Si, and SiGe nanocrystals in SiO₂ matrices. *J Appl Phys*, 1995, 78(7): 4386~4389

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/eshb2002-47-10-721>

- 24 Iacona F, Franzö G, Spinella C. Correlation between luminescence and structural properties of Si nanocrystals. *J Appl Phys*, 2000, 87(3): 1295~1303
- 25 Hirano Y, Sato F, Saito N, et al. Fabrication of nanometer sized Si dot multilayers and their photoluminescence properties. *J Non-crystal Solids*, 2000, (266-269): 1004~1008
- 26 Munekuni S, Yamanaka T, Shimogaichi Y, et al. Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass. *J Appl Phys*, 1990, 68(3): 1212~1217
- 27 Awazu K, Kawazoe H. O₂ molecules dissolved in synthetic silica glasses and their photochemical reaction induced by ArF excimer laser radiation. *J Appl Phys*, 1990, 68(7): 3584~3591
- 28 Skuja L, Tanimura K, Itoh N. Correlation between the radiation and 1.9 eV photoluminescence bands in glassy SiO₂. *J Appl Phys*, 1996, 80(6): 3518~3525
- 29 Wolkin M V, Jorne J, Fauchet P M, et al. Electronic states and luminescence in porous silicon quantum dots: The role of oxygen. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(1): 197~200
- 30 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学新论. 上海: 上海科学技术出版社, 1992. 411~413
- 31 张立德, 牟季美. 纳米材料与纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001. 79~85
- 32 Takagi H, Ogawa H, Yamazaki Y, et al. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(24): 2379~2381
- 33 Kanazawa Y, Kageyama T, Takeoka S, et al. Sized-dependent near-infrared photoluminescence spectra of Si nanocrystal embedded in SiO₂ materials. *Solid State Communications*, 1996, 102(7): 533~537
- 34 Tong S, Liu X N, Bao X M, et al. Study of photoluminescence in nanocrystalline silicon/amorphous silicon multilayers. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(4): 469~471
- 35 Lu Z H, Lockwood D J, Baribeau J M. Quantum confinement and light emission in SiO₂/Si superlattices. *Nature*, 1995, 378: 258~260
- 36 Lockwood D J, Lu Z H, Baribeau J M. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices. *Phys Rev Lett*, 1996, 76(3): 539~541
- 37 Kanemitsu Y, Liboshi M, Kushida T. Photoluminescence spectrum of α -Si/SiO₂ and c-Si/SiO₂ quantum well. *J Lumine*, 2000, (87-89): 463~465
- 38 Kanemitsu Y, Masuda K, Yamamoto M, et al. Near-infrared photoluminescence from Ge nanocrystals in SiO₂ matrices. *J Lumine*, 2000, (87-89): 457~459
- 39 Huang J Y, Ye Z Z, Zhao B H, et al. Photoluminescence of Ge quantum dots prepared on porous silicon by ultrahigh vacuum chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(3): 1858~1860
- 40 Dinh L N, Chase L L, Balooch M, et al. Photoluminescence of oxidized silicon nanoclusters deposited on the basal plane of graphite. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(24): 3111~3113
- 41 Prokes S M. Light emission in thermally oxidized porous silicon: Evidence for oxide-related luminescence. *Appl Phys Lett*, 1993, 62(25): 3244~3246
- 42 朱美芳, 陈国, 许怀哲, 等. 镶嵌在氧化硅薄膜中的纳米晶硅的可见光荧光光谱与发光机制的研究. *物理学报*, 1997, 46(8): 1645~1651
- 43 宋海智, 鲍希茂. Si⁺注入热生长 SiO₂ 的光致发光激发谱与光电子能谱. *半导体学报*, 1997, 18(11): 820~824
- 44 Yao B D, Shi H Z, Zhang X Y, et al. ultraviolet photoluminescence from nonbridging oxygen hole centers in porous silicon. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(2): 174~176
- 45 Zhang J Y, Bao X M, Yan F, et al. Violet light-emission from Ge⁺-implanted SiO₂ films on Si substrate. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 1790~1792
- 46 董业民, 陈静, 汤乃云, 等. Ge-SiO₂ 薄膜的光致发光及其机制. *科学通报*, 2001, 46(6): 525~528
- 47 张亚雄, 李安平, 陈开茅, 等. N⁺-Si 与 p-Si 衬底上含纳米 Si 的 SiO₂ 膜电致发光. *物理学报*, 1997, 46(5): 1011~1014
- 48 Heikkilä L, Kuusela T, Hedman H P. Electroluminescence in Si/SiO₂ layer structures. *J Appl Phys*, 2001, 89(4): 2179~2183
- 49 彭英才, 竹内耕平, 稻毛信弥, 等. SiO₂ 膜的薄层化对自组织生长 Si 纳米量子点发光特性的影响. *半导体学报*, 2002, 23(3): 267~270
- 50 Photopoulos P, Nassiopoulou A G, Kouvatso D N, et al. Photoluminescence from nanocrystalline silicon in Si/SiO₂ superlattices. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(24): 3588~3590
- 51 Kanemitsu Y, Liboshi M, Kushida T. Photoluminescence dynamics of amorphous Si/SiO₂ quantum wells. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(16): 2200~2202
- 52 Kanayama T, Watanabe M O, Bolotov L, et al. Nanofabrication using structure controlled hydrogenated Si clusters deposited on surfaces. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18(6): 3497~3500
- 53 Jin G, Liu J G, Wang K L. Regimented placement of self-assembled Ge dots on selectively grown Si mesas. *Appl Phys Lett*, 2000, 76(24): 3591~3593
- 54 Zacharias M, Heitmann J, Scholz R, et al. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(4): 661~663
- 55 Mitas L, Therrien J, Twesten R, et al. Effect of surface reconstruction on the structural properties on ultrasmall ultrabright Si₂₉ nanoparticles. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(13): 1918~1920
- 56 Rogozhina E, Belomoin G, Smith A, et al. Si-N linkage in ultrabright, ultrasmall Si nanoparticles. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(23): 3711~3713
- 57 Kovalev D, Diener J, Heckler H, et al. Optical absorption cross section of Si nanocrystals. *Phys Rev B*, 2000, 61(7): 4485~4487
- 58 Zhao X W, Kumuro S, Isshiki H, et al. Fabrication and stimulated emission of Er-doped nanocrystalline Si waveguides formed on Si substrates by laser ablation. *Appl Phys Lett*, 1999, 74: 120~122
- 59 Khriachtchev L, Räsänen M, Novikov S, et al. Optical gain in Si/SiO₂ lattice: Experimental evidence with nanosecond pulses. *Appl Phys Lett*, 2001, 79(9): 1249~1251
- 60 Blood P. On the dimensionality of optical absorption, gain, and recombination in quantum-confined structures. *IEEE J. Quantum Electronics*, 2000, 36(33): 354~362

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2002-47-10-734>

(2002-01-07 收稿, 2002-03-29 收修改稿)