硅基光电子发光材料与器件

曹佳浩, 李东升*, 皮孝东, 马向阳, 杨德仁*

浙江大学材料科学与工程学院, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027

* E-mail: mselds@zju.edu.cn; mseyang@zju.edu.cn

收稿日期: 2017-01-03; 接受日期: 2017-05-25; 网络出版日期: 2017-09-05

国家重点基础研究发展计划(编号: 2013CB632102)资助项目

摘要 用光子作为信息载体的光互连是硅集成电路的发展趋势之一, 而硅基光互连的实现, 必须发展与当前集成电路制造工艺兼容的高效硅基光源. 本文概述了近年来国际上硅基光源的主要研究成果, 重点介绍了我们研究组在硅量子点、硅晶体缺陷、硅基氮氧化物薄膜和硅基氧化物半导体薄膜发光材料与器件等方面的研究进展.

关键词 硅基光电子, 光源, 发光材料与器件

1 引言

20世纪, 集成电路的出现和迅猛发展使得人类社会逐步迈入了“信息时代”. 1965年, Inter的创始人之一Moore提出了摩尔定律(https://en.wikipedia.org/wiki/Moore%27s_law), 对集成电路的发展趋势进行了预言式的描述. 在过去的50多年中, 随着集成电路芯片的规模和集成度不断提升, 微电子产业快速发展, 已经成为了现代科技产业的象征. 2015年7月, IBM公司首次报道了7 nm制程的芯片处理器, 将芯片制造工艺又向前推进了一步. 然而, 当代社会信息数据爆炸性增长的特性对微电子产业提出了更大的挑战, 未来集成电路的发展将不可避免地遭遇许多困难: 随着晶体管特征尺寸的不断减小和器件互连所需金属导线的增加, 电互连将面临功耗增加、信号延迟和串扰大等困难. 这也促使着人们开始寻求新的技术途径和解决方案.

硅基光电集成^[1]以光子为信息的主要载体, 将现有成熟的微电子与光电子技术结合起来, 拥有速度快、功耗低、干扰小等优点, 已成为超大规模集成(ULSI)电路未来发展的重要方向之一. 硅基光电集成系统主要包括硅基光源、SOI波导、调制器、光电探测器、封装以及智能化控制等部分(<http://techresearch.intel.com/articles/Tera-Scale/1419.htm>). 到目前为止, 硅基上低损耗的波导^[2-4]、调制器^[5-8]、放大器^[9-11]、光开关^[12]、探测器^[13-16]等均已陆续实现, 为硅基单片光电集成奠定了基础, 唯有单色性好且发光效率高的硅基光源, 仍在不断探索之中.

目前, 国际上实现硅基光源主要有3种途径^[17]: (1) 外置激光光源; (2) 片上集成III-V族化合物半导体; (3) 制备硅基发光材料. 三种途径中, 外置激光元件的尺寸较大, 工艺复杂, 且需要高精度的光对准, 无法满足硅基单片光电集成的最终目标. 硅基III-V族混合激光采用外延生长或键合技术^[18-21], 将光学性能优异的

引用格式: 曹佳浩, 李东升, 皮孝东, 等. 硅基光电子发光材料与器件. 中国科学: 技术科学, 2017, 47: 1001-1016
Cao J H, Li D S, Pi X D, et al. Silicon-based optoelectronic luminescent materials and devices (in Chinese). Sci Sin Tech, 2017, 47: 1001-1016, doi: 10.1360/N092017-00005

III-V族材料与硅衬底结合, 利用III-V族材料发光效率高、阈值电压低和功耗低的优点, 实现硅基光源。然而, III-V族材料常常与硅衬底存在晶格失配, 外延生长易产生高密度位错, 与互补金属氧化物半导体(CMOS)工艺不兼容; 如果采用键合技术, 又存在芯片尺寸大、对准困难、仅能应用在芯片间的光互连等难题; 因此, 尽管目前硅基III-V族混合光源最接近实际应用, 但芯片内的光互连依然没有实现。

相比于上述几种途径, 制备硅基发光材料与器件更加适用于芯片内部的光互连, 它与现有的工艺兼容性更好, 商业化成本更加低廉。因此, 从长远角度看, 最理想的光源依然是全硅基光源。目前, 国际上关于硅基锗材料的研究就是一大热点。同为间接带隙半导体, 硅基锗薄膜具有电子和空穴迁移率较高、吸收系数大、与硅的晶格失配小、与CMOS工艺兼容和其发光波段(1.3~1.6 μm)在石英光纤的低损耗区域等优点。因为锗的能带结构中直接带隙导带底 Γ 点与间接带隙导带底L点在室温下仅相差136 meV, 通过引入张应变和n型高浓度掺杂等方法^[22,23], 可以调控硅基锗材料的能带结构, 期望实现锗的直接带隙发光。但是, 目前硅基锗薄膜的最大应变值仅为0.25%, 仍无法实现准直接带隙结构; 高浓度掺杂也存在阈值电流大、自由载流子吸收引起的效率低的问题。最近, 国际上的主要研究方向是通过制备具有低维量子效应的硅基锗量子点阵列结构、硅基锗多量子阱结构和引入一定组分的Sn元素等方法, 期望形成具有直接带隙结构的硅基Ge和GeSn发光材料与器件, 实现电致发光。除此之外, 硅量子点、硅晶体缺陷、硅基氮氧化物薄膜和硅基氧化物半导体发光也是硅基光源研究的主要方面。

本文结合本研究组的硅基光电子发光材料和器件的研究结果, 综述了硅量子点、硅晶体缺陷、硅基氮氧化物薄膜和硅基氧化物半导体发光等硅基光电子发光材料与器件的研究结果, 阐述了近年来国内外在这些方向上存在的主要问题和重要研究进展。

2 硅量子点发光

1990年, Canham^[24]在阳极刻蚀的p-Si中发现室温下可见波段(1.4~1.6 eV)的发光, 引发了硅基发光研究的热潮。2000年, Gelloz和Koshida^[25]制备了外量子效率超过1%、功率效率达到0.37%的多孔硅发光器件。

2008年, Macedo等人^[26]将掺杂氟的氧化锡(FTO)沉积在多孔硅表面形成肖特基结, 一定程度上提高了电致发光器件的稳定性。虽然多孔硅发光一度引起了人们广泛的关注, 但是其加工困难, 器件发光存在注入效率低及稳定性不高的问题, 因此, 多孔硅发光器件的实际应用还有很大的困难。

研究表明, 多孔硅的发光与硅量子点的量子限域效应密切相关。当硅晶体在三维空间的尺度接近或小于硅中激子的玻尔半径(约5 nm)时, 载流子的强烈的量子限域效应就会发生, 从而导致电子空穴辐射复合的几率明显上升。具有量子限域效应的硅晶体称为硅量子点。1993年, Wison等人^[27]报道了硅量子点的可见光发射。进一步地, 人们通过控制硅量子点的尺寸、形状和结构, 能够调节其禁带宽度和发光峰位, 以适应不同的需求^[28]。目前国际上制备硅量子点的方法可以分为固相法、液相法和气相法。硅量子点具有很强的表面效应, 会引起表面原子输运、表面电子自旋和电子能谱的变化, 而且表面缺陷的存在可能会成为电荷非辐射复合中心, 引起非线性光学效应和发光性质的变化。因此, 对硅量子点表面状态的研究是一个重要的科研方向。近年来, 结合量子限域效应和表面效应对硅量子点光学性能的影响, 我们研究组在这一方面做了一系列的研究工作: 通过第一性原理计算, 发现氮主要以双间隙N对(DINP)的形式在硅量子点表面成键, 并在带边附近引入了局域缺陷电子态, 导致束缚激子的复合^[29]; 理论计算了掺杂的B, P在硅量子点中可能存在的位置, 并对其引起的红外波段的吸收及对硅量子点发光性能的影响进行了研究^[30,31]; 结合密度泛函理论和实验, 研究了硅烷化、烷化、烷氧基化及胺化这4种表面改性对氯钝化硅量子点电子结构和光学性能的影响^[32~34]。结果表明, 胺化反应引发的表面化学效应能够显著降低硅量子点的激发能和发射能, 并对硅量子点的分子轨道能级产生影响。此外, 我们制备了尺寸在2~10 nm的氢化硅烷化改性的硅量子点^[35], 利用密度梯度离心法进行了尺寸分选, 通过光致发光谱(PL)的测量和计算, 结合国内外研究者的成果, 得到了各个尺寸的硅量子点的禁带宽度, 如图1(a)所示。图中曲线运用了有效质量近似模型(EMA)对数据进行了拟合, $E_g = E_0 + Ad^2 + Bd^{-1}$, 该拟合函数中 $E_0 = 1.12 \text{ eV}$, $A = 2.56 \text{ eV nm}^2$, $B = 0.83 \text{ eV nm}$ 。图1(b)和(c)为不同禁带宽度的十二烯氢化硅烷化改性的硅量子点的光致发光

图1 (网络版彩图) (a) 硅量子点的禁带宽度和尺寸对应关系图; (b) 十二烯氢化硅烷化改性的硅量子点的光致发光(PL)量子产率; (c) 不同尺寸硅量子点的荧光寿命; (d) 辐射/非辐射复合概率与禁带宽度的关系^[35]

(PL)量子产率和荧光寿命变化图。从图中可以看到,随着硅量子点尺寸的减小,量子产率呈现出先增大后减小的趋势,并在~1.67 eV($d=2.8$ nm)处存在一个最大值。根据光致发光(PL)量子产率(发射光子数与吸收光子数之比)和衰减时间,我们计算了辐射复合概率 K_r 和非辐射复合概率 K_{nr} ,如图1(d)所示。对 K_r-E_g (1.19~1.67 eV)和 $K_{nr}-E_g$ 曲线进行拟合,我们得到 $K_r=51.6\exp[(E_g-1.12)/0.14]$ 和 $K_{nr}=0.75\exp(E_g/0.18)$ 。当 E_g 较小时,硅量子点表面状态引发的能量势垒能够有效地限制电子和空穴, K_r 与 E_g 的关系符合量子限域效应;当 E_g 进一步增大时,电子获得更高的能量,电子隧穿的概率增加,导致 K_r 有所下降,示意图如图2(a)。 K_{nr} 与 E_g 的关系与之前已被证实的多孔硅中硅量子点表面的悬挂键与非辐射复合相关的结论类似^[36,37]。因此,我们对硅量子点进行了电子顺磁共振谱的测试,结果如图2(b)所示。插图中3510 G($g\approx 2.004$)的信号对应于硅量子点表面的悬挂键,可

以看到,在该尺寸范围内硅量子点表面悬挂键的面密度随着禁带宽度的增大而升高,这在一定程度上很好地解释了 K_{nr} 和 E_g 的变化关系。综上所述,我们认为量子产率出现最佳值是量子限域效应和表面效应共同作用的结果,随着尺寸的减小,硅量子点的量子限域效应增强,但同时表面的悬挂键的密度也相应地增加,当量子点的尺寸足够小时,表面的电子能够通过隧道效应穿过表面的能量势垒,因此其量子产率反而有所下降。值得注意的是,获得最佳量子产率的硅量子点的尺寸(禁带宽度)与量子点的表面状态导致的能量势垒有关,实验中采用己烯改性的硅量子点出现最佳量子产率所对应的禁带宽度约为1.70 eV。

在对硅量子点的发光性能和物理机制的研究基础上,人们结合微纳加工技术,设计制备了相应的硅量子点的发光器件。2010年,荷兰Walters等人^[38]制备了基于硅量子点的金属-氧化层-半导体-场效应晶体管

图2 (网络版彩图) (a) 硅量子点表面能量势垒和电子隧穿效应示意图; (b) 硅量子点表面悬挂键的面密度和数量随禁带宽度的变化^[35]

(metal-oxide-semiconductor field effect transistor, MOS-FET)发光二极管新结构器件, 并利用CMOS工艺结合硅量子点发光和表面等离激元实现了硅上的电泵浦. 2016年, 北京大学秦国刚课题组与本研究组合作, 报道了具有倒置结构的高效的有机无机杂化电致硅量子点发光二极管^[39], 发光波长在~700 nm, 最大外量子效率(EQE)达到2.7%, 最大光功率密度达到0.11 mW/cm². 基于硅量子点有机杂化的器件结构充分利用了有机物对载流子良好的传输能力. 相比镶嵌在基质中的硅量子点发光器件, 电荷注入势垒更小, 注入过程更容易控制, 性能更优, 发展势头很快. 在以后的工作中, 可以着重研究电子/空穴传输层与硅量子点层、电极之间如何形成良好的能级匹配, 使得电荷在注入时无明显势垒, 也要寻求硅量子点层两侧的传输层中电子/空穴的注入尽可能平衡, 避免某一种载流子注入过快产生电荷堆积导致器件性能的下降.

以硅量子点为代表的硅基纳米结构材料被认为是有可能在未来硅基光源中应用的候选对象之一, 在近些年的研究中表现出了强大的潜力, 但其发光效率和光增益仍需进一步提高. 在未来的研究中, 关于硅基纳米结构材料的制备、表面改性以及发光器件结构的设计和优化仍是关键.

3 硅晶体缺陷发光

自20世纪50年代以来, 硅晶体中缺陷的发光性能和机理逐渐受到人们广泛的关注, 包括了硅晶体中点缺陷发光和位错发光. 一般认为, 点缺陷引入的发光

中心的光致发光峰(零声子线)通常较为狭窄, 跃迁过程无声子参与. 近年来研究较热的点缺陷分别是G中心和W中心.

G中心^[40]由两个碳原子和一个间隙硅原子组成, 并以两种不同的结构存在, 如图3所示, 其中只有B结构能作为发光中心. G中心通常以离子注入的方式引入, 在1.28 μm(0.97 eV)处有尖锐的发光峰, 其发光性能受碳浓度、结构和费米能级的影响^[41]. 2012年, Berhanuddin等人^[42]通过离子注入碳和退火处理, 得到含位错环的样品, 利用其增强发光效率和降低温度猝灭的效应, 得到较高温度下G中心的高效发光.

W峰的光致发光峰位于1.218 μm处的零声子线, 其来源目前有多种猜测, 目前认可度较高的是三间隙硅原子基团^[44]. W中心可通过离子注入硅引入, 经过后续热处理激活, 因此不会产生其他杂质.

位错是硅材料中最为常见的准一维线缺陷, 1976年, Drozdov等人^[45]通过在850℃下四点弯曲塑性变形引入位错, 并首次在低温下发现硅中位错在红外波段的4个特征光致发光峰(D₁~D₄). 值得一提的是, D₁峰(~0.812 eV)恰好位于光纤通信低损耗波段. 1996年, Sveinbjörnsson和Weber^[46]利用激光照射引入大量位错, 在制得的发光二极管中首次获得室温位错发光, 外量子效率为10⁻⁶. 目前, 人为引入位错的方法主要有以下几种: 塑性变形、激光照射、离子注入、硅片键合、氧沉淀诱生、锗硅外延等.

不同于上述的方法, 我们创新性地通过电子束辐照在硅中可控地引入了位错^[47-49]. 电子束诱生位错来源于高能电子束的热应力引起的硅晶格的膨胀收缩,

图3 (网络版彩图)G中心的A(a), B(b)结构模型^[43]

通过控制电子束辐照的位置和角度等参数,可以选择性地在样品所需特定区域产生局部的、碎片化的位错,位错密度可达 10^7 cm^{-2} 量级. 图4为样品经电子束单点辐照后不同区域在择优腐蚀后获得的光学显微形貌图. 可以明显地看到,在电子辐照中心区域的位错密度较高(图4(a)),并贯穿硅片,沿厚度方向分布较均匀(图4(c)),在表面则以同心圆状向外辐射,呈现出一定的梯度变化(图4(d)),同时能保证非辐照区域处于无损状态(图4(b)).

此外,我们还对电子束诱生位错的发光性能进行了系统的研究. 硅中位错在低温下存在 $D_1 \sim D_4$ 共4个特征发光峰,这4个发光峰具有独特的光致发光特性,其中最典型的是温度淬灭效应. D_1 峰的淬灭温度最高($\sim 200 \text{ K}$),但在室温下也难以测到其发光信号. 如何提高 D_1 峰的淬灭温度和发光强度是研究的核心和关键. 我们在实验中优化了高温热处理工艺(1050°C , 12 h),

使得 D_1 发光中心的淬灭温度大幅度提高,获得了稳定的 D_1 峰的室温发光,如图5(a)所示. 另外,我们还发现在特定温度区间内 D_1 的光致发光峰位存在异常移动现象. 图5(b)为两步热处理后电子束辐照诱生位错的硅样品的 D_1 峰位和硅禁带宽度随温度变化的关系图,可以观察到随着温度的升高, D_1 峰位和禁带宽度均向低能端红移,这表明 D_1 发光中心确实会在禁带中引入缺陷能级;当温度在 $170 \sim 210 \text{ K}$ 时,热处理后的硅样品的 D_1 峰位保持在 $\sim 0.802 \text{ eV}$,不再向低能端移动. 为了探究热处理后 D_1 峰的稳定室温发光和峰位反常移动现象的物理机制,我们对点缺陷浓度、缺陷结构物理信息等进行了表征和分析,结果如图6所示. 通过透射电子显微镜(TEM)图,我们观察到经高温热处理后,位错的交叠和扭折明显增多,且位错间的角度多为 45° , 90° , 135° , 180° ,这是因为位错在硅晶体中的滑移面为 $\{111\}$,其在 $\{100\}$ 面上的截线为 45° . 通过傅里叶红外

图4 (网络版彩图)电子束辐照后硅单晶的不同区域经择优腐蚀的光学显微形貌图. (a) 电子束辐照区域; (b) 未经电子束辐照区域; (c) 电子束辐照区域横截面; (d) 表面不同区域^[47]

图5 (网络版彩图)未经电子束辐照、电子束辐照诱生位错硅样品经1050℃,12 h热处理前后的变化曲线。(a)室温光致发光谱(808 nm激光激发);(b)样品的D₁峰位和禁带宽度随温度变化的关系^[48]

图6 (网络版彩图)电子束辐照诱生位错硅样品经1050℃, 12 h热处理前后的图像。(a)透射电子显微镜图;(b)傅里叶红外光谱;(c)倒易点阵空间图^[48]

光谱(FTIR)和倒易点阵空间图(RSM),我们发现经过长时间的高温热处理,辐照区域的间隙氧浓度明显下降,RSM图中 ω 方向马赛克结构表明样品内部出现亚晶组织,并形成大量的面缺陷。有文献报道,CZ硅中的氧原子在高温热处理时可以快速扩散至位错周围^[50],这在我们实验得到的FTIR图中也得到了证实。我们推测

正是由于D₁中心在长时间高温热处理发生了特定的重构现象,导致峰位出现反常移动,并能在室温下稳定发光。

尽管硅中缺陷的电致发光已经实现,但由于目前其发光强度较弱,可控性和重复性较差,其应用前景比较暗淡。因此,近年来关于硅中缺陷发光的研究逐

渐减少,关于位错发光机制的研究和发光效率的提升仍有很长的路要走.

4 硅基氮氧化硅薄膜发光

除了独立硅纳米晶发光的研究,镶嵌硅纳米晶的氮氧化硅薄膜发光也是硅基发光的重要方向之一. 通常,镶嵌硅纳米晶的氮、氧化硅薄膜是通过化学气相沉积等方法制备,通过后续高温热处理工艺促进硅纳米晶在薄膜基质中析出,形成镶嵌硅纳米晶薄膜发光体系. 氧化硅和氮化硅是常用的薄膜基质,主要作为势垒层,其主要差别在于其电子和空穴的注入势垒高度不同.

目前,关于镶嵌硅纳米晶氧化硅薄膜的发光机理仍有争议,主要的两种物理模型分别认为其发光来源于量子限域效应和基体中的缺陷(亦或是硅纳米晶和二氧化硅表面的界面效应). 基于此,我们系统研究了(掺硼)富硅氧化硅(SRSO)薄膜的光电性能和物理机制^[51-53]. 首先,通过富硅层沉积和热处理分相的方法得到了不同富硅量和掺硼量的富硅氧化硅薄膜,实验中我们发现富硅量的不同会导致薄膜中硅纳米晶尺寸和形态的差异,并观测到了硅纳米晶的重叠现象和晶面间距的收缩. 薄膜中硼(B)除了替代Si的晶格位

置,还可能位于SiO₂基体中或者Si聚集体与SiO₂基体的界面处. 图7为不同掺硼量的样品的Si 2p核心能级谱及其亚氧化态分峰拟合,在富硅氧化硅薄膜中, Si通常具有5种价态,分别代表Si, Si₂O, SiO, Si₂O₃, SiO₂这5种化学结构^[54]. 图7(a)为未掺杂样品的Si 2p核心能级谱,其中Si-Si键的峰位约为99.5 eV. 随着掺硼量的增加, Si 2p核心能级谱中主峰间的间距从3.4 eV减少至1.7 eV, 如图7(b)和(c), 这表明硼的掺杂行为对Si的亚氧化态造成了影响. 此外,实验发现通过硼、硅的含量的调节,可以调控薄膜发出不同波长的可见光,特别是其在一定比例的条件下可实现白光发光,分峰后得到中心峰位在633, 537和481 nm的亚峰,分别对应红、绿、蓝三原色(图8). 通过对其发光机理的研究,我们进一步发现硅纳米晶镶嵌富硅氧化硅薄膜的发光是受基体中硅纳米晶界面处杂质浓度和缺陷种类(缺氧中心和非桥键氧空穴中心)的影响;薄膜中硅纳米晶掺杂浓度的变化,可引起的界面缺陷种类及其密度的变化,而这一变化也导致薄膜的光致发光波长的变化.

在研究中,我们通过交替沉积富硅氧化硅和二氧化硅(厚度为2~4 nm)至5个周期,高温热处理后形成Nano-Si量子阱(MQW)结构^[55]. 研究发现,热处理过程中析出的硅纳米晶被有效限制在富硅氧化硅层,其尺寸主要受富硅氧化硅的厚度影响,部分Si原子会扩散

图7 (网络版彩图)掺硼富硅氧化硅薄膜X射线光电电子能谱(XPS)Si 2p核心能级谱及其亚氧化态分峰拟合^[53]

图8 (网络版彩图)样品Si80B30-1100的PL谱分峰^[53]

至界面处. 在此基础上, 我们制备了LED发光器件, 并对其 I - V 曲线进行拟合, 置于F-N图中比较, 发现 I - V 曲线与F-N公式吻合(图9), 这表明器件的电学输运有F-N隧穿机制主导. 与单层富硅氧化硅器件相比, Nano-Si MQW发光器件具有驱动电压低、发光效率高的优点. 在低注入小电压的条件下, 作用在SRSO/SiO₂结构上的电场强度较小, 远低于F-N隧穿的范围, 电子和空穴直接隧穿进入硅纳米晶复合是主要的发光机制; 而在大注入大电压下, F-N隧穿主导了器件的导电, 硅纳米晶的热电子离化机制占据主导.

通过改变薄膜基体, 人们将富硅氧化硅的研究推广至氮化硅(SiN_x)和碳化硅(SiC)薄膜发光材料与器件. 与氧化硅薄膜类似, 氮化硅薄膜内部具有许多的缺陷(主要为带尾态和载流子陷阱中心^[56]), 组成了缺陷能级. 同时, 氮化硅的禁带宽度比氧化硅更小, 更加有利于载流子在基质中的传输. 2011年, Monroy等人^[57]采

用飞秒激光泵浦在硅纳米晶镶嵌氮化硅薄膜体系中实现了52 cm⁻¹的光增益. 为了进一步探索氮化硅薄膜器件的发光来源和载流子输运机制, 实现器件电致发光波长的调制, 我们制备了ITO/SiN_x(50 nm)/p-Si结构的MIS器件, 并提出了氮化硅薄膜基质中电致发光的具体来源^[58-62], 相应的能带结构如图10所示. 实验制备的氮化硅薄膜基器件存在两个电致发光峰, 短波长的峰(P₁峰)位于~2.2~2.5 eV, 来源于陷阱在K中心的电子和位于=N⁻尾态上的空穴之间的复合; 长波长的峰(P₂峰)位于~1.8~1.9 eV, 来源于导带带尾态的电子和局域在≡Si⁰中心的空穴之间的复合.

我们将局域表面等离子激发共振(LSP)效应用来增强硅基氮化硅的电致发光. 在上述器件结构的氮化硅薄膜上, 我们可控沉积了银纳米颗粒, 并通过调节银纳米颗粒尺寸和注入电流/电压, 实现了硅基氮化硅薄膜器件电致发光波长的调制. 图11为加入银纳米颗粒前后氮化硅薄膜基器件的电致发光谱, 可以明显地看到, 通过引入特定尺寸的银纳米颗粒, 器件的电致发光效率得到了近一个数量级的提升. 另外, 在Percell效应的研究基础上, 我们绘制了硅基氮化硅薄膜中激子与局域表面等离子体之间的耦合模型示意图, 探讨了局域表面等离子引起的电极表面粗糙化、局域电磁场增强等效应与器件外量子效率的相互影响, 耦合示意图如图12所示. 耦合过程可分为两步: (1) 首先当氮化硅中激子能量与LSP中电子的振动能量相近时, 激子将能量传递给LSP模式, 这一过程伴随着与非辐射复合衰减过程的竞争; (2) 随后, LSP的能量以辐射光子的形式耦合出去, 这一过程伴随着与Ag纳米颗粒的吸收过程的竞争.

图9 Nano-Si MQW器件的 I - V 曲线及F-N公式拟合结果^[55]

图 10 (网络版彩图)正向偏置条件下硅基氮化硅电致发光器件的能带结构示意图^[61]

硅基氮氧化物薄膜发光机制的研究和器件光增益的实现为其在硅基光电子应用提供了可能,但目前器件电致发光的外量子效率还有待进一步提升。在未来的研究中,关于介质层和电极材料的选择、局域表面等离子体的影响机制、器件结构的设计和优化仍需加深理解。

5 硅基氧化物半导体薄膜发光

近年来,硅基氧化物半导体薄膜发光材料与器件引起了人们关注,特别是硅基宽禁带氧化物半导体TiO₂和ZnO。其中,TiO₂是间接带隙半导体,性能独特,

内部的点缺陷能够作为载流子辐射复合的深能级中心^[63,64]。1978年,Noufi^[65]在电解液中首次实现了TiO₂的电致发光,但溶液法制备的器件封装困难,限制了其应用。于是,人们采用导电的有机、无机或者复合薄膜取代电解液体接触,实现了固态TiO₂以及掺杂TiO₂的电致发光^[66],但是硅基TiO₂的电致发光一直没有实现。2009年,我们利用直流磁控反应溅射、电子束蒸发和热氧化法制备了p⁺-Si上的异质结器件,首次实现了硅基TiO₂器件的电致发光,其发光波长位于可见光波段,并经过了600 h的时效试验证明了其优异的发光稳定性^[67,68]。研究认为,其发光来源于氧空位相关缺陷,实验进一步利用氩等离子体处理增加了TiO₂薄膜中的氧空位浓度,使得相关的电致发光明显增强,如图13所示。从图中可以看出,硅基TiO₂薄膜经氩等离子体处理后,其硅基器件的电致发光强度得到了明显地提升,并且发光增强因子随着注入电流的增大而增大,最终趋于饱和。发光增强因子的最大值与氩等离子体处理前后的氧空穴浓度之比相当,也表明了该器件的电致发光性能受到薄膜中氧空穴浓度的制约。

由于硅基TiO₂器件的发光效率较低,人们对其进行了稀土掺杂的研究。众所周知,稀土元素具有优异的发光性能,发光特征峰常表现出尖锐的特性,且不同稀土元素的发光波长可以从紫外到红外波段进行调节,非常适用于硅基光源的制备。而TiO₂和ZnO对可见光和红外光透明,且其富氧环境和基体中的发光中心有利于稀土离子的激发,因此是实现稀土发光的理想基体材料。然而,在过去多年的研究中,报道多集中于稀土掺杂的TiO₂(TiO₂:RE)的光致发光性能,少有稀土掺杂的TiO₂的电致发光的相关报道。

图 11 (网络版彩图)加入银纳米颗粒前后硅基氮化硅薄膜基器件的电致发光谱^[58]

图 12 (网络版彩图)硅基氮化硅中电子和空穴复合以及激子和局域表面等离子之间耦合机理示意图^[59]

近年来, 我们对基于稀土掺杂的TiO₂的硅基异质结电致发光器件进行了系统的研究, 主要分以下3个方面.

(1) 在TiO₂/p⁺-Si异质结器件的基础上, 分别以TiO₂:Er/p⁺-Si, TiO₂:Nd/p⁺-Si, TiO₂:Eu/p⁺-Si和TiO₂:Tm/p⁺-Si异质结器件实现了低电压驱动的稀土

电致发光^[69~71]. 器件均采用射频溅射法制备, 其电致发光光谱中均存在与TiO₂基体中氧空位相关的宽发光峰以及与稀土离子相关的尖锐发光峰. 同时, 随着TiO₂:RE薄膜的热处理温度的升高或稀土元素含量的增加, TiO₂基体中氧空位的浓度也相应地改变, 在一定的正向偏压下, 器件的源自稀土离子的近红外波段的发光增强, 而氧空位相关的发光减弱, 在这里TiO₂基体向稀土离子的能量传递机制起了重要的作用. 当共掺稀土元素和氟元素时, 由于F的存在能显著降低氧空位浓度, 器件在所有波段的发光均受到了抑制, 这也侧面印证了以氧空位为敏化中心的能量机制的存在. 以TiO₂:Er/p⁺-Si为例, 器件的电致发光光谱和TiO₂基体中与氧空位相关的束缚激子复合以及与Er³⁺离子之间的能量传递机制示意图如图14所示. 当TiO₂基体的氧空位相关缺陷能级与Er³⁺的部分激发态能级相匹配时, 氧空位能级上的电子跃迁到价带, 释放的部分能量激发邻近Er³⁺的基态电子的退激发过程.

(2) 我们在n⁺-Si硅衬底上热氧化形成一层SiO₂薄膜, 制备了结构为ITO/TiO₂:RE/SiO₂/Si的硅基异质结器

图 13 (网络版彩图) (a) Ar等离子体处理前后的硅基TiO₂薄膜器件的电致发光谱, 插图为器件结构示意图; (b) 电致发光增强因子随注入电流的变化情况, 插图为两种器件的电致发光积分强度随电流的变化情况^[68]

图 14 (网络版彩图) (a) TiO₂:Er/p⁺-Si异质结器件经450和550℃热处理后的电致发光谱; (b) 器件受能量传递支配的与Er相关的电致发光的示意图^[69]

件, 实现了稀土(Eu, Er, Tm和Nd)相关的三基色和近红外电致发光^[72], 如图15(a)~(d)所示. 实验发现, 器件电致发光的强度随着电压的升高而显著增强, 且未检测到与TiO₂基体中的缺陷相关的背景发光. 与之前的研究相比, ITO/TiO₂:RE/SiO₂/Si器件的差异在于引入了极薄的SiO₂层, 在电场作用下对热电子进行加速, 具体的器件能带结构和发光机制如图15(e)所示. n⁺-Si中的电子在靠近Si/SiO₂界面的缺陷能级时通过隧穿效应进入SiO₂层中, 在电场的作用下被加速并获得一定的动量. 同时, 由于SiO₂和TiO₂之间存在导带能量差, 当电子穿过SiO₂层进入TiO₂:Er层时, 可以额外获得~4 eV的能量, 成为高能热电子. 最终, 热电子碰撞并激发Er³⁺ 4f能级中的基态电子, 产生铒的特征发光峰.

(3) 我们还分别在n⁺-Si和p⁺-Si上沉积Tb₄O₇薄膜, 以禁带宽度相对较小的Tb₄O₇薄膜为发光层, 制备了相应的MOS器件, 实现了Tb³⁺离子内4f跃迁产生的绿光电致发光^[73]. 与ITO/TiO₂:RE/SiO₂/Si器件类似, 电子(空穴)通过缺陷辅助隧穿机制进入Tb₄O₇的导带(价带)中, 碰撞激发Tb³⁺中的电子, 发出Tb³⁺相关的绿色特征发光, 器件的开启电压低于10 V.

除了TiO₂之外, 稀土掺杂ZnO薄膜器件的电致发光性能也得到了广泛的研究. 近年来, Jang等人^[74]、Lee和Kim^[75]通过不同的方法制备了掺Er的ZnO薄膜, 分别研究了热处理温度、结晶性和掺杂量等多个因素对器件发光性能的影响, 证实了良好的结晶性与掺杂量、晶型以及Er³⁺离子周围晶体场对称性对Er³⁺发

光性能的积极作用, 实验观察到1.54 μm发光峰附近出现多个肩峰, 说明位于不同晶格位置的Er³⁺离子均具有光学活性. 2012年, Francesco Pecora等人^[76]报道了富硅-ZnO:Er/p⁺-Si异质结器件在~1540 nm的红外发光, 但是所需正向偏压达15 V以上. 我们利用射频溅射法制备了ZnO:Er/p⁺-Si异质结器件, 在不超过6 V的正向偏压下实现了Er³⁺离子相关的~1540 nm的红外发光, 同时在荧光光谱中观测到了源于ZnO基体的近带边复合紫外发光和缺陷态可见发光以及Er的浓度淬灭效应^[77].

另外, 我们还提出了一种简单新颖的器件结构^[78]: 利用射频溅射法在硅衬底上沉积稀土掺杂的ZnO(ZnO:RE)薄膜作为发光层, 其上覆盖禁带宽度更大的Mg_{1-x}Zn_xO薄膜, 以此势垒层作为热载流子的产生层. 当采用ZnO:Eu, ZnO:Er和ZnO:Tm薄膜作为发光层时, 相应地获得了红、绿和蓝三基色的电致发光; 当采用ZnO:Nd和ZnO:Er薄膜作为发光层时, 我们还获得了近红外波段不同波长(~910, 1090和1540 nm)的电致发光, 电致发光谱和能带图如图16所示. 一方面, 空穴从Au电极注入到Mg_{1-x}Zn_xO层随后进入ZnO:RE层. 由于Mg_{1-x}Zn_xO薄膜的电阻远大于ZnO:RE薄膜, 大部分的偏压降落在Mg_{1-x}Zn_xO层上. 在足够高的正向偏压下, 注入到Mg_{1-x}Zn_xO层中的空穴在电场的作用下得到充分加速, 获得足够高的动能, 达到了激发RE³⁺离子所需的阈值能量, 成为所谓的热空穴. 当这些热空穴进入到ZnO:RE层中, 碰撞激发RE³⁺离子, 产生特征发光.

图15 (网络版彩图) (a)~(d) 不同正向偏压下基于TiO₂:RE (RE=Eu, Er, Tm和Nd)薄膜的LED的电致发光谱, (d)中插图为器件结构示意图; (e) 一定正向偏压下, 基于TiO₂:Er薄膜的器件的能带结构示意图^[72]

图 16 (网络版彩图) (a)~(d) 基于掺Eu (a), Er (b)和Tm (c)的ZnO薄膜的 $\text{Mg}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{O}/\text{ZnO}:\text{RE}$ (1%)异质结器件在不同正向偏压下的可见和近红外电致发光谱; (e) 器件在正向偏压下的能带图^[78]

另一方面, 电子通过隧穿机制从 $n^+\text{-Si}$ 衬底注入到ZnO:RE薄膜中, 但由于没有足够高的电场强度而不能被加速成为热电子, 因此不能碰撞激发 RE^{3+} 离子. 该实验设计和采用了将热载流子的产生层和对 RE^{3+} 离子的碰撞激发层相分离的器件结构, 一定程度上克服了传统基于碰撞离化的器件需要较高电压的缺点, 实现了低电压驱动的由碰撞激发机制支配的硅基氧化物薄膜稀土离子的电致发光.

传统理论认为, 当光增益介质中存在光散射时会增加光损耗, 不利于激光的产生. 然而, 1968年, Letohkov^[79]通过对增益介质中的光散射特性的计算, 预言了随机激光现象. 随后, Gouedard等人^[80]和Lawandy等人^[81]用一定强度的激光分别激发激光晶体粉末和悬浮于激光染料的 TiO_2 微粒, 实现了随机激光. 几年后, Cao等人^[82,83]则利用ZnO多晶薄膜和粉末实现了光致随机激光, 打破了传统理论的局限, 证实了Letohkov的预言, 但是硅基ZnO的电致随机激射一直没有实现.

2007年, 我们提出一种新的思路, 通过在p型硅单晶上生长n型ZnO, 利用金属-氧化物-半导体(MOS)结构, 实现了硅基ZnO薄膜的室温电抽运随机激光^[84]. 如图17所示, 当正向偏压较低($\sim 3.5\text{ V}$)时, 电致发光谱中只存在源于ZnO近带边自发辐射的发光峰($\sim 381\text{ nm}$), 且随着电压的增大, 自发辐射发光峰的强度增大, 半高宽减小; 当电压达到一定值($\sim 7.0\text{ V}$)时, 在电致发光谱中出现尖锐的发光峰, 整体发光强度迅速增大, 且随着电压增大, 发光继续增强, 尖锐发光峰数目增多. 实验发现, 当注入电流大于68 mA时, 器件在该波段的

图 17 (网络版彩图) (a) 硅基ZnO薄膜MOS器件在不同正向偏压下的室温电致发光谱; (b) 器件在紫外区发光峰的积分强度随注入电流的变化曲线^[84]

发光峰积分强度迅速增长, 这是典型的激射特征.

此外, 我们利用能带工程, 通过ZnO-MgO和ZnO-CdO的合金化首次实现以硅基MOS器件从红光到较深紫外区域波长可调的电抽运随机激光, 其中心波长范围为356~660 nm^[85-87]. 显然, 硅基ZnO电抽运随机激

光的实现为硅基光源的研究提供了一种新的方向和途径.

上述研究工作中, 硅基 TiO_2 和 SnO_2 器件的发光主要来源于缺陷发光, 光电效率较低; 硅基 ZnO 器件随机激光的光输出功率很小, 与实际应用的要求还有较大的差距, 未来还需着眼于降低多重散射过程中的光损耗, 同时优化器件结构实现单模输出; 稀土掺杂硅基氧化物半导体发光器件虽然在实现低压驱动上有着较大的优势, 但是发光强度和电致发光效率离实际应用仍有差距. 因此, 在今后关于硅基稀土掺杂发光的研究中, 一方面要提高稀土离子的激活效率以及基体和稀土离子间的能量传递效率, 另一方面还需提高器件的光抽取效率, 优化器件结构, 提高稳定性, 在发挥稀土掺杂在低压驱动方面的优势的同时, 进一步提高器件的发光强度和效率, 为实际应用奠定基础.

6 总结与展望

硅基光电子集成是一项革命性的技术, 而硅基光源是关键. 近年来, 许多国内外的科学家都致力于硅基光源的探索, 在量子阱和量子点发光、硅晶体缺陷

发光、硅基氮氧化物薄膜发光、硅基稀土发光、硅基锗材料发光、硅基化合物异质结发光、硅基有机发光、硅的受激拉曼散射(SRS)等领域取得了重要进展, 硅基光电子发光材料和器件的性能和效率得到不断的突破, 但要最终解决室温硅基高效电致发光/电泵激光的问题, 真正实现硅基光电集成仍然面临着巨大的挑战. 目前正在研究的多种硅基光电子发光材料和器件在制备技术、发光机理和效率等方面都还存在着一定的局限, 如纳米结构硅激光器的室温连续激光的实现、硅拉曼激光器的电抽运、锗硅激光器的发光效率和硅基III-V族混合集成激光器在光电集成时的晶格失配、对准问题. 要解决上述问题, 实现高效的硅基光源还需在以下几个关键科学问题上有所建树: (1) 高效率发光中心的设计与构建; (2) 界面的光电热性能调控和匹配; (3) 增强电致发光和实现电泵激光的机制.

高效硅基光源是目前实现硅基光电集成的核心要素, 一旦在其关键问题上取得突破, 硅基光电子学的时代将到来, 这必将为人类信息社会的产业革命带来又一轮重大的飞跃.

参考文献

- 1 Soref R A, Lorenzo J P. Single-crystal silicon: A new material for 1.3 and 1.6 μm integrated-optical components. *Electron Lett*, 1985, 21: 953–954
- 2 Lee K K, Lim D R, Kimerling L C, et al. Fabrication of ultralow-loss Si/SiO₂ waveguides by roughness reduction. *Opt Lett*, 2001, 26: 1888–1890
- 3 Dumon P, Bogaerts W, Wiaux V, et al. Low-loss SOI photonic wires and ring resonators fabricated with deep UV lithography. *IEEE Photon Technol Lett*, 2004, 16: 1328–1330
- 4 Vlasov Y A, McNab S J. Losses in single-mode silicon-on-insulator strip waveguides and bends. *Opt Express*, 2004, 12: 1622–1631
- 5 Vlasov Y, Green W M J, Xia F. High-throughput silicon nanophotonic wavelength-insensitive switch for on-chip optical networks. *Nat Photon*, 2008, 2: 242–246
- 6 Liu A S, Jones R, Liao L, et al. A high-speed silicon optical modulator based on a metal-oxide-semiconductor capacitor. *Nature*, 2004, 427: 615–618
- 7 Xu Q F, Schmidt B, Pradhan S, et al. Micrometre-scale silicon electro-optic modulator. *Nature*, 2005, 435: 325–327
- 8 Green W M J, Rooks M J, Sekaric L, et al. Optical modulation using anti-crossing between paired amplitude and phase resonators. *Opt Express*, 2007, 15: 17264–17272
- 9 Green W M, Rooks M J, Sekaric L, et al. Ultra-compact, low RF power, 10 Gb/s silicon Mach-Zehnder modulator. *Opt Express*, 2007, 15: 17106
- 10 Espinola R L, Dadap J I, Osgood Jr R M, et al. Raman amplification in ultrasmall silicon-on-insulator wire waveguides. *Opt Express*, 2004, 12: 3713–3718
- 11 Xu Q, Almeida V R, Lipson M. Time-resolved study of Raman gain in highly confined silicon-on-insulator waveguides. *Opt Express*, 2004, 12: 4437–4442
- 12 Jones R, Rong H S, Liu A S, et al. Net continuous wave optical gain in a low loss silicon-on-insulator waveguide by stimulated Raman scattering. *Opt Express*, 2005, 13: 519–525
- 13 Oehme M, Werner J, Kasper E, et al. High bandwidth Ge p-i-n photodetector integrated on Si. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 071117

- 14 Vivien L, Rouvière M, Fédéli J M, et al. High speed and high responsivity germanium photodetector integrated in a silicon-on-insulator microwaveguide. *Opt Express*, 2007, 15: 9843–9848
- 15 Wang J, Loh W Y, Chua K T, et al. Low-voltage high-speed (18 GHz/1 V) evanescent-coupled thin-film-Ge lateral PIN photodetectors integrated on Si waveguide. *IEEE Photon Technol Lett*, 2008, 20: 1485–1487
- 16 Michel J, Liu J F, Kimerling L C. High-performance Ge-on-Si photodetectors. *Nat Photon*, 2010, 4: 527–534
- 17 杨德仁. 硅基光电子发光材料与器件. 北京: 科学出版社, 2016
- 18 Liu H, Wang T, Jiang Q, et al. Long-wavelength InAs/GaAs quantum-dot laser diode monolithically grown on Ge substrate. *Nat Photon*, 2011, 5: 416–419
- 19 Liang D, Bowers J E, Oakley D C, et al. High-quality 150 mm InP-to-silicon epitaxial transfer for silicon photonic integrated circuits. *Electrochem Solid-State Lett*, 2009, 12: H101–H104
- 20 Liang D, Bowers J E. Highly efficient vertical outgassing channels for low-temperature InP-to-silicon direct wafer bonding on the silicon-on-insulator substrate. *J Vac Sci Technol B*, 2008, 26: 1560
- 21 Roelkens G, Van Thourhout D, Baets R, et al. Laser emission and photodetection in an InP/InGaAsP layer integrated on and coupled to a silicon-on-insulator waveguide circuit. *Opt Express*, 2006, 14: 8154–8159
- 22 Liu J, Sun X, Pan D, et al. Tensile-strained, n-type Ge as a gain medium for monolithic laser integration on Si. *Opt Express*, 2007, 15: 11272
- 23 Camacho-Aguilera R E, Cai Y, Patel N, et al. An electrically pumped germanium laser. *Opt Express*, 2012, 20: 11316–11320
- 24 Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl Phys Lett*, 1990, 57: 1046–1048
- 25 Gelloz B, Koshida N. Electroluminescence with high and stable quantum efficiency and low threshold voltage from anodically oxidized thin porous silicon diode. *J Appl Phys*, 2000, 88: 4319–4324
- 26 Macedo A G, de Vasconcelos E A, Valaski R, et al. Enhanced lifetime in porous silicon light-emitting diodes with fluorine doped tin oxide electrodes. *Thin Solid Films*, 2008, 517: 870–873
- 27 Wilson W L, Szajowski P F, Brus L E. Quantum confinement in size-selected, surface-oxidized silicon nanocrystals. *Science*, 1993, 262: 1242–1244
- 28 Pi X D, Liptak R W, Deneen Nowak J, et al. Air-stable full-visible-spectrum emission from silicon nanocrystals synthesized by an all-gas-phase plasma approach. *Nanotechnology*, 2008, 19: 245603
- 29 Pi X, Chen X, Ma Y, et al. Optical absorption and emission of nitrogen-doped silicon nanocrystals. *Nanoscale*, 2011, 3: 4584–4588
- 30 Pi X, Chen X, Yang D. First-principles study of 2.2 nm silicon nanocrystals doped with boron. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 9838–9843
- 31 Chen X, Pi X, Yang D. Critical role of dopant location for P-doped Si nanocrystals. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 661–666
- 32 Wang R, Pi X D, Yang D R. Surface modification of chlorine-passivated silicon nanocrystals. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 1815
- 33 Pi X D, Wang R, Yang D R. Quantum confinement and surface chemistry of 0.8–1.6 nm hydrosilylated silicon nanocrystals. *Chin Phys B*, 2014, 23: 076102
- 34 Wang R, Pi X D, Yang D R. First-principles study on the surface chemistry of 1.4 nm silicon nanocrystals: Case of hydrosilylation. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 19434
- 35 Liu X K, Zhang Y H, Yu T, et al. Optimum quantum yield of the light emission from 2 to 10 nm hydrosilylated silicon quantum dots. *Part Part Syst Charact*, 2016, 33: 44–52
- 36 Delerue C, Allan G, Lannoo M. Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon. *Phys Rev B*, 1993, 48: 11024–11036
- 37 Pi X D, Mangolini L, Campbell S A, et al. Room-temperature atmospheric oxidation of Si nanocrystals after HF etching. *Phys Rev B*, 2007, 75: 085423
- 38 Walters R J, van Loon R V A, Brunets I, et al. A silicon-based electrical source of surface plasmon polaritons. *Nat Mater*, 2010, 9: 21–25
- 39 Yao L, Yu T, Ba L, et al. Efficient silicon quantum dots light emitting diodes with an inverted device structure. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 673–677
- 40 Rotem E, Shainline J M, Xu J M. Enhanced photoluminescence from nanopatterned carbon-rich silicon grown by solid-phase epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 051127
- 41 Song L W, Zhan X D, Benson B W, et al. Bistable interstitial-carbon–substitutional-carbon pair in silicon. *Phys Rev B*, 1990, 42: 5765–5783
- 42 Berhanuddin D D, Lourenço M A, Jeynes C, et al. Structural analysis of silicon co-implanted with carbon and high energy proton for the formation of the lasing G-centre. *J Appl Phys*, 2012, 112: 103110
- 43 Shainline J M, Xu J. Silicon as an emissive optical medium. *Laser Photon Rev*, 2007, 1: 334–348
- 44 Giri P K, Coffa S, Rimini E. Evidence for small interstitial clusters as the origin of photoluminescence *W* band in ion-implanted silicon. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 291–293
- 45 Drozdov N A, Patrin A A, Tkachev V D. Recombination radiation on dislocations in silicon. *JETP Lett*, 1976, 23: 597–599

- 46 Sveinbjörnsson E Ö, Weber J. Room temperature electroluminescence from dislocation-rich silicon. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 2686–2688
- 47 项略略. 电子束诱导硅中位错的发光性质及其物理结构研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2014
- 48 Xiang L L, Li D S, Jin L, et al. Enhancement of room temperature dislocation-related photoluminescence of electron irradiated silicon. *J Appl Phys*, 2013, 113: 033518
- 49 Xiang L L, Li D S, Jin L, et al. Dislocation-related electroluminescence of silicon after electron irradiation. *Solid State Commun*, 2012, 152: 1956–1959
- 50 Hu S M, Patrick W J. Effect of oxygen on dislocation movement in silicon. *J Appl Phys*, 1975, 46: 1869–1874
- 51 Xie M, Li D S, Wang F, et al. Luminescence properties of silicon-rich silicon nitride films and light emitting devices. *ECS Trans*, 2011, 35: 3–19
- 52 Xie M, Li D, Chen L, et al. The location and doping effect of boron in Si nanocrystals embedded silicon oxide film. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 123108
- 53 谢敏. 本征和掺硼硅纳米晶的制备、性能及其在硅光子学领域的应用. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2013
- 54 Yerci S, Doğan I, Seyhan A, et al. Characterization of Si Nanocrystals. Mannheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2010. 583–611
- 55 Wang M, Anopchenko A, Marconi A, et al. Light emitting devices based on nanocrystalline-silicon multilayer structure. *Physica E*, 2009, 41: 912–915
- 56 Robertson J, Powell M J. Gap states in silicon nitride. *Appl Phys Lett*, 1984, 44: 415–417
- 57 Monroy B M, Crégut O, Gallart M, et al. Optical gain observation on silicon nanocrystals embedded in silicon nitride under femtosecond pumping. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 261108
- 58 Wang F, Li D S, Yang D R, et al. Enhancement of orange-yellow electroluminescence extraction from SiN_x light-emitting devices by silver nanostructures. *Opt Express*, 2013, 21: 846–854
- 59 Wang F, Li D S, Yang D R, et al. The coupling between localized surface plasmons and excitons via Purcell effect. *Nanoscale Res Lett*, 2012, 7: 669
- 60 Li D S, Wang F, Yang D R. Evolution of electroluminescence from silicon nitride light-emitting devices via nanostructural silver. *Nanoscale*, 2013, 5: 3435–3440
- 61 Li D S, Wang F, Yang D R, et al. Electrically tunable electroluminescence from SiN_x-based light-emitting devices. *Opt Express*, 2012, 20: 17359–17366
- 62 王锋. 局域表面等离子体增强的氮化硅器件电致发光性能研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学, 2014
- 63 Plugaru R, Cremades A, Piqueras J. The effect of annealing in different atmospheres on the luminescence of polycrystalline TiO₂. *J Phys-Condens Matter*, 2004, 16: S261–S268
- 64 Könenkamp R, Word R C, Godínez M. Electroluminescence in nanoporous TiO₂ solid-state heterojunctions. *Nanotechnology*, 2006, 17: 1858–1861
- 65 Noufi R N. Semiconductor electrodes. *J Electrochem Soc*, 1978, 125: 246
- 66 Qian L, Zhang T, Wageh S, et al. Study of blue electroluminescence from titania nanotubes doped into a polymeric matrix. *Nanotechnology*, 2006, 17: 100–104
- 67 Zhang Y, Ma X, Chen P, et al. Electroluminescence from TiO₂/p⁺-Si heterostructure. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 061115
- 68 Zhang Y, Ma X, Chen P, et al. Enhancement of electroluminescence from TiO₂/p⁺-Si heterostructure-based devices through engineering of oxygen vacancies in TiO₂. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 252102
- 69 Yang Y, Jin L, Ma X, et al. Low-voltage driven visible and infrared electroluminescence from light-emitting device based on Er-doped TiO₂/p⁺-Si heterostructure. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 031103
- 70 Yang Y, Lv C, Zhu C, et al. Near-infrared electroluminescence from light-emitting devices based on Nd-doped TiO₂/p⁺-Si heterostructures. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 201109
- 71 Zhu C, Lv C Y, Wang C X, et al. Color-tunable electroluminescence from Eu-doped TiO₂/p⁺-Si heterostructured devices: Engineering of energy transfer. *Opt Express*, 2015, 23: 2819–2826
- 72 Zhu C, Lv C Y, Gao Z F, et al. Multicolor and near-infrared electroluminescence from the light-emitting devices with rare-earth doped TiO₂ films. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 131103
- 73 Zhu C, Lv C Y, Jiang M M, et al. Green electroluminescence from Tb₄O₇ films on silicon: Impact excitation of Tb³⁺ ions by hot carriers. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 051113
- 74 Jang Y R, Yoo K H, Ahn J S, et al. 1.54 μm emission mechanism of Er-doped zinc oxide thin films. *Appl Surface Sci*, 2011, 257: 2822–2824
- 75 Lee J S, Kim Y J. Infra-red emission properties of ZnO:Er thin films prepared on the sapphire substrates. *Ceramics Int*, 2012, 38: S585–S588
- 76 Francesco Pecora E, Murphy T I, Dal Negro L. Rare earth doped Si-rich ZnO for multiband near-infrared light emitting devices. *Appl Phys Lett*,

- 2012, 101: 191115
- 77 Yang Y, Li Y E, Xiang L L, et al. Low-voltage driven $\sim 1.54\ \mu\text{m}$ electroluminescence from erbium-doped ZnO/p⁺-Si heterostructured devices: Energy transfer from ZnO host to erbium ions. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 181111
- 78 Yang Y, Li Y, Wang C, et al. Rare-earth doped ZnO films: A material platform to realize multicolor and near-infrared electroluminescence. *Adv Optical Mater*, 2014, 2: 240–244
- 79 Letokhov V S. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *JETP*, 1968, 26: 835–840
- 80 Gouedard C, Husson D, Sauteret C, et al. Generation of spatially incoherent short pulses in laser-pumped neodymium stoichiometric crystals and powders. *J Opt Soc Am B*, 1993, 10: 2358–2363
- 81 Lawandy N M, Balachandran R M, Gomes A S L, et al. Laser action in strongly scattering media. *Nature*, 1994, 368: 436–438
- 82 Cao H, Zhao Y G, Ong H C, et al. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 3656–3658
- 83 Cao H, Zhao Y G, Ho S T, et al. Random laser action in semiconductor powder. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 2278–2281
- 84 Ma X Y, Chen P L, Li D S, et al. Electrically pumped ZnO film ultraviolet random lasers on silicon substrate. *Appl Phys Lett*, 2007, 91: 251109
- 85 Tian Y, Ma X, Chen P, et al. Electrically pumped wavelength-tunable ultraviolet random lasing from Mg_zZn_{1-z}O films on Si. *Opt Express*, 2010, 18: 10668–10673
- 86 Tian Y, Ma X, Xiang L, et al. Electrically pumped simultaneous ultraviolet and visible random laser actions from ZnO-CdO interdiffused film. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 261111
- 87 Tian Y, Ma X, Jin L, et al. Electrically pumped wavelength-tunable blue random lasing from CdZnO films on silicon. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 231101

Silicon-based optoelectronic luminescent materials and devices

CAO JiaHao, LI DongSheng, PI XiaoDong, MA XiangYang & YANG DeRen

State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Optical interconnection using photons as information carriers is one of the trends in silicon integrated circuits. However, the realization of silicon-based optical interconnection must be dependent of efficient silicon-based light sources that are compatible with current IC manufacturing processes. In this paper, our research results of silicon-based light sources in recent years are summarized with special emphasis on the latest progress in silicon-based luminescent materials and devices, including silicon quantum dots, silicon crystal defects, silicon-based nitrogen oxide films and silicon-based oxide semiconductor films.

silicon-based optoelectronics, light sources, luminescent materials and devices

doi: 10.1360/N092017-00005