

## 一、引言:

1990年 Canham 报道,室温下多孔硅有很强的光荧光现象,发光波长在可见光范围,肉眼可见。这一发现在科技界引起了极大的反响,大批科技人员蜂拥而上投入研究。世上光荧光材料很多,何以对多孔硅如此重视,这是因为,作为微电子学的基础——集成电路已高度发展,不足  $1\text{cm}^2$  的硅片上可制作数百乃至上亿只元器件,器件的线条尺寸小于  $1\mu\text{m}$ ,正向物理极限  $0.1\mu\text{m}$  逼近。可是电子计算机的发展要求集成电路的速度更快,集成度更高,集成电路中信息的传输、处理和存贮都是靠电子来进行。如果能将世界上传播速度最快的光引进来,不但可以作光连接,代替原来的金属连线,还可以直接参与信息处理和存贮,把集成电路变为光电子集成。可是硅晶体是一种非直接能隙材料,只能在红外区 ( $1.1\text{eV}$ ) 发射极微弱的光,所以通常认为硅不是一种发光材料,但它却是集成电路的基本材料;而具有发光性能的半导体材料,如 GaAs, InP 等又不是理想的集成电路材料,人们曾想将 GaAs 等发光材料作到 Si 上以完成光电子集成,虽长期努力却效果不佳。突然发现将硅制成多孔状,却能发射很强的可见光,自然引起轰动,认为这是给以硅为基底的光电子学奠定了基础,可以在硅基底上直接完成光电子集成,开辟一代光电子计算机。此外,发光多孔硅可以在显示器件、发光器件、传感器件等方面得到应用。

其实,早在 50 年代 Uhler 和 Turner 等就已发现,在 HF 溶液中对硅作电化学阳极腐蚀,硅将变为多孔状,称为多孔硅。多孔硅很容易经氧化变为有绝缘性质的氧化硅,当时主要用作集成电路的器件隔离和 SOI(Silicon on Insulator) 材料的绝缘衬底,早期研究主要集中于低孔度多孔硅。所谓孔度,是指电化学处理时被腐蚀掉的硅的百分比。低孔度(低于 60%)没有光荧光现象,只有高孔度(高于 70%)才能发光,而且孔度越高,发射光的波长越短。

90 年代高孔度多孔硅光荧光现象的发现,使多孔硅的研究进入了一个新阶段。研究的焦点集中于发光机理,微观结构(包括形貌——是晶丝还是晶粒,原子相结构——是晶体还是非晶体)和形成机理。

### 二、多孔硅的结构:

多孔硅结构是了解发光机理的基础,对多孔硅结构的认识有许多争议。早期研究表明,低孔度多孔硅基本上保持原衬底的单晶结构框架,只是在硅中形成许多孤立的孔洞,主要孔洞平行于腐蚀方向,主孔洞又不断产生枝杈。



Canham 等指出,当孔度达到 80%, 相邻的孔将连通,留下一些孤立的晶柱或晶丝,称为量子线 (quantum wire), 如图 1 所示。晶丝的结构是有序的。Raman 散射研究和光荧光测量也支持多孔硅的结构是有序晶体这一观点。但是 Vasquez 和 George X 射线光电子能谱 (XPS) 分析和电子衍射结果表明,多孔硅主要表现了非晶体特性。

透射电子显微镜 (TEM) 对于材

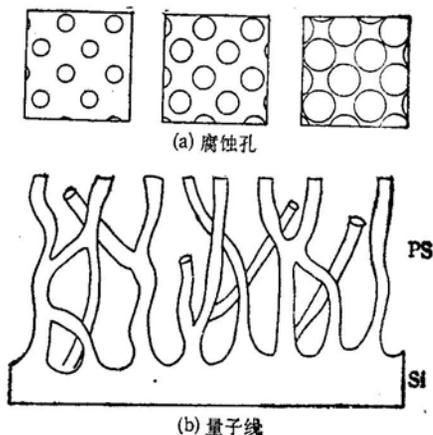


图 1 多孔硅量子线结构示意图

料结构分析是一种直观而有效的方法。Cullis 和 Canham 首先对高孔度多孔硅作了 TEM 分析,发现高孔度多孔硅总体上呈现为无规则珊瑚状,其中包含了一些丝状物,认为这就是量子线。

我们对高孔度多孔硅作了系统的 TEM 分析。图 2 是 P 型 (100) 硅单晶上用电化学方法生长的多孔硅的 TEM 照片及电子衍射图。多孔硅呈珊瑚状,由大量颗粒组成,颗粒的尺寸一般为  $20\sim 30\text{\AA}$ 。图中还可以看到一些枝状物,但它们似乎也是一些颗粒连成,所以可以

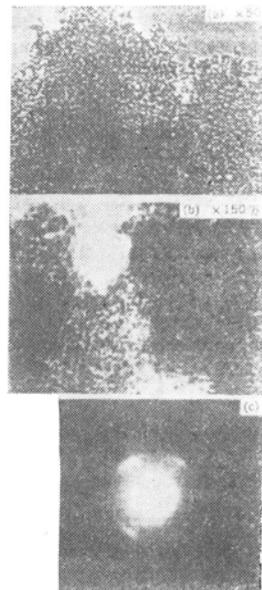


图 2 多孔硅 TEM 照片 (a,b) 和电子衍射图 (c)

作者,南京大学物理系教授,邮政编码: 210008

说 TEM 观察没有提供直接证据证明多孔硅是由晶柱或晶丝构成。从图 2 (c) 的电子衍射图中可以看到 4 个沿一定弧度弥散开来的斑点。这说明高孔度多孔硅仍然保持了原有的晶向为 (100) 的单晶衬底的晶体框架, 但又含有一定的无序成分。真正要确定多孔硅的微观结构, 应借助于高分辨率电子显微镜 (HREM)。图 3 给出了 HREM 照片。可以看到, 无序区中镶嵌着许多有序小区域, 颗粒尺寸一般为 20.4 左右。这和图 2 的 TEM 分析是一致的。各有序区的晶格排列基本上保持了 (100) 衬底的晶向。HREM 分析也没明确地观察到较长的晶丝。

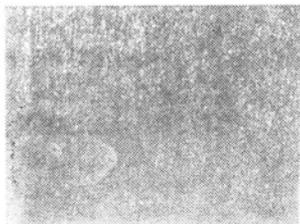


图 3 多孔硅 HREM 照片

根据上述 TEM 和 HREM 分析, 可以认为多孔硅是由许多小颗粒组成, 颗粒的内核是有序的, 外面覆盖一个无序壳层, 这些颗粒在空间堆成无规则的珊瑚状。有序晶核的排列基本上保持原来单晶体的晶向。

多孔硅的结构对环境敏感, 制成后在保存过程中会有某些变化, 变化还随环境不同而异。

我们用电子衍射对多孔硅结构的变化进行了研究。图 4 是一组多孔硅的电子衍射图。(a) 是刚制备的多孔硅的电子衍射图, 表明样品的有序性较明显, 但是在空气中保存 20 天之后样品的有序性明显下降, 无序性增加。当在 HF 浸泡 30s 后, 衍射图表明样品的有序性有所恢复。氧化引起的无序化是可恢复的, 但是有一些结构变化是不可恢复的。我们在作 TEM 观察时, 提高电子束流强度 (约 4 倍) 对刚制备的多孔硅照射 20 分钟, 样品已变为无序且不能用 HF 浸泡恢复。

一系列研究表明: 刚腐蚀好的多孔硅, 晶粒表面的硅键是被 H 纯化的, H 的纯化对发光有重要影响, 在空气中硅会自然氧化, 形成硅-氧键, 它在硅粒表面形成应力, 使晶粒的有序度下降, 如果用 HF 将自然氧化层去掉, 其有序度能有所恢复。

### 三、多孔硅发光机理:

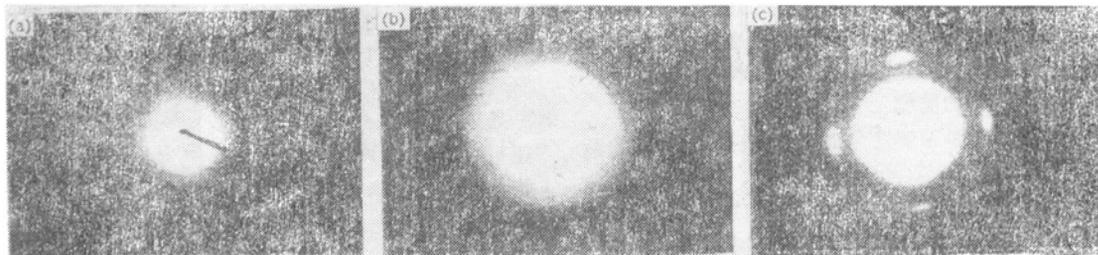


图 4 多孔硅电子衍射图——反映多孔硅结构稳定性

(a) 多孔硅制成后 2 小时 (b) 多孔硅在空气中存放 20 天 (c) 多孔硅在空气中存放 3 个月后用 HF 腐蚀

对于多孔硅, 大家最感兴趣的还是它的发光性质。只能发射微弱的红外光的硅, 经阳极氧化处理后却能发射很强的可见光, 波长可以从红、橙、黄、绿到兰色。图 5 是孔度为 77% 的多孔硅的光荧光谱线。曲线右段 1.15eV 处的小峰  $BE_{T_0}$ , 是单晶硅带间复合发射的谱峰, 而左段 1.42eV 处大的谱峰  $PS_1$  则是多孔硅引入的光荧光谱峰, 可以看到多孔硅光荧光谱不但光子能量比原单晶高, 而且强度也大得多。

多孔硅的发光现象, 是一个有趣而又十分重要的问题。人们提出了许多解释, 至今仍争论不休, 没有定论。把已经提出来的十余种发光模型归纳起来可分为三类:

第一类是量子限制模型: 从量子理论得知, 当晶体的尺寸在某一维度上足够小 (一般小于 5nm), 这一维度将产生量子限制效应, 使禁带或能级间距增大, 辐射复合的发光将移向高能量。Canham 提出的发光量子线可称为二维量子线, 近来的 TEM 分析表明, 多孔硅更可

可能是由量子点构成, 那就是三维量子限制系统。还有些研究表明, 在晶粒中, 被激发的电子和空穴并不直接

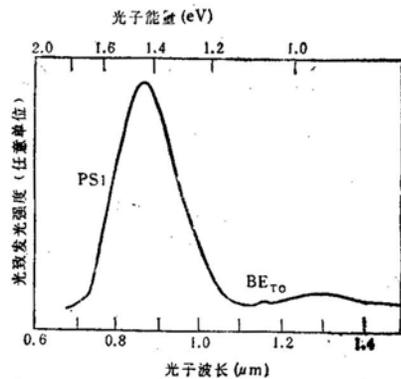


图 5 多孔硅的荧光光谱

复合, 而是通过表面态间接复合。复合过程中还有激子或声子参与。

第二类是非晶发光模型: Pickering 等报道, 多孔硅中含有较多的氧, 形成无序混合相  $a\text{-Si:O}$ , 其发光光谱也与非晶硅相似。发光光谱是由悬挂键缺陷态及带边跃迁引起, 但 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析表明多孔硅中含氧并不多, 仅是一层表面的自然氧化层, 但多孔硅的光电子谱却与非晶硅相同, 认为对于发光,

有序晶体不是必需的。Pearsall 等用电子衍射确定, 多孔硅是非晶结构, TEM 分析也发现多孔硅有无序成分, 而荧光光谱也具有某些类似非晶谱的特征。多孔硅荧光光谱与温度的关系也与非晶硅有相似之处。由此推论多孔硅发光是非晶发光。对于非晶模型来说, 应当讨论一下非晶的产生。关于非晶相的产生, 基本上有两类看法, 其一, 认为多孔硅晶粒表面应力引起无序化。多孔硅的晶格常数比原衬底硅大, 会产生较大的应力。过大的应力可使晶粒崩塌; 其二, 自然氧化过程也在多孔硅表面引起应力, 也会引起表面层甚至整个晶粒无序化。

第三类是与表面相关的发光模型: 这类模型有数种, 有的与多孔硅的晶体结构有关, 有的则无直接关系。其中较重要的有:

(1) Siloxene 衍生物发光模型: 从化学上早已知道, Siloxene ( $\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$ ) 是一类具有荧光性质的物质。测量表明, 化学合成的 Siloxene 与阳极处理生成的多孔硅, 具有类似的光荧光谱, 红外吸收谱和 Raman 谱。由此认为, 多孔硅表面具有 Siloxene 的衍生物  $\text{Si-O-H}$ , 并产生荧光。但是人们很快发现, 多孔硅上形成了 Siloxene 确实能发光, 即使没有 Siloxene 生成也能发光, 看来多孔硅发光另有原因。

(2)  $\text{SiH}_2$  模型: 红外吸收光谱分析表明, 多孔硅表面存在  $\text{Si-H}_2$ 。升温退火  $\text{H}$  解吸,  $\text{HF}$  浸泡又可恢复。这些变化与光荧光谱的变化有对应关系, 从而认为多孔硅发光是由  $\text{SiH}_2$  引起。

(3) 表面吸附分子发光模型: 多孔硅荧光谱的温度关系既与单晶硅不同, 也有别于非晶硅。而且对环境敏感, 故认为多孔硅巨大的表面积所吸附的某些分子是荧光的起因, 例如氢、氟、氧、碳等。在多孔硅表面这些分子的存在业已证明。

这许多发光模型的存在都有其实验根据, 而不同的条件下制备的多孔硅性质不同, 不同的测试条件观察到的性能也有差异, 所以至今对发光模型尚不能舍此取彼给予定论。不过, 随着研究的深入人们逐渐地有一种倾向性的看法, 即多孔硅是一些纳米尺寸的小晶粒, 由于量子尺寸效应, 能隙加大, 激发的电子空穴有较高的能量, 它们经表面态复合而发光, 复合过程有声子或激子参与。环境对表面态, 同时也对发光过程有直接而重要的影响。

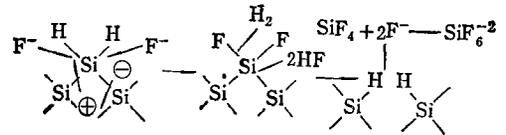
以上介绍的发光过程, 是用蓝、紫光照射激发多孔硅发光, 故称光致发光。如果在多孔硅表面制作一个透明导电层作为电极, 以硅衬底为另一电极对多孔硅层加电压, 将有载流子从电极注入到多孔硅, 复合发光, 这是一种电致发光, 是一种更有应用价值的发光方式。只是电致发光研究尚不深入。

#### 四、多孔硅的形成机理:

最早提出的, 也是至今最常用的制取多孔硅的方

法是电化学腐蚀法。一般腐蚀槽用聚四氟乙烯制成, 把样品 Si 片接电源阳极, 用铂片或硅片作阴极。最常用的电解液为  $\text{HF}$ , 或  $\text{HF}$  加乙醇。多孔硅的生长与许多因素有关, 如样品的型号, 电阻率和晶向, 溶液的成分和浓度, 电流密度和环境温度, 此外生长对光照敏感。

多孔硅生长的化学反应过程较复杂, 至今并不完全清楚, 但有一些基本过程已有较一致的看法。在  $\text{HF}$  溶液中, 硅的化学腐蚀速度(无电场作用)是极慢的, 其表面硅键被氢钝化, 可以组成  $\text{Si-H}$  和  $\text{Si-H}_2$  两种键。多孔硅形成的电化学过程如下:



被氢钝化的硅表面在电化学腐蚀过程中, 必须从样品体内获得一个空穴,  $\text{F}^-$  才能置换一个  $\text{H}$ 。失掉了一个  $\text{H}$  后, 硅上的另一个  $\text{H}$  稳定性下降, 另外的  $\text{F}^-$  可以取而代之, 并向样品释放一个电子。放出的两个  $\text{H}$  构成一个  $\text{H}_2$ 。失掉了  $\text{H}$  钝化的  $\text{Si}$ , 被  $\text{HF}$  溶解。

一般人们了解的电化学阳极腐蚀是一种抛光过程。在加了电场后, 作为阳极的样品(金属或半导体)上凸出的部位电力线最集中, 首先受到腐蚀, 因而起到抛光作用。对于金属确实如此, 对于半导体硅在较大的电流作用下也有抛光作用, 但是在较小的电流下硅电化学腐蚀时却形成多孔状结构。为了解这一现象, 已经提出了许多解释和模型。例如, 反应产生的  $\text{H}_2$  气泡掩盖了某些区域的腐蚀, 反应过程中产生并沉积于孔壁上的绝缘层阻止了继续腐蚀。众多的模型中有三种是较受重视的。

1) Beale 耗尽模型。阳极腐蚀过程必须不断地向腐蚀界面提供空穴, 一旦硅表面某一个点开始腐蚀形成了凹坑, 腐蚀液面向下推移, 此处将优先从体内获得空穴, 加速腐蚀, 逐渐形成孔。当孔与孔之间的壁层厚度小于耗尽层的厚度, 孔壁中的载流子全部耗尽, 它不能再向  $\text{Si}/\text{HF}$  界面提供空穴, 腐蚀停止, 孔壁将不再继续腐蚀。残留下的孔壁即是多孔硅。

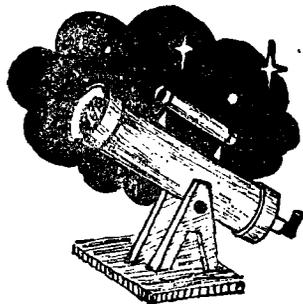
2) 扩散限制模型。空穴参与多孔硅形成过程, 在样品中特别是在高阻样品中, 空穴浓度低, 要维持电化学过程不断进行, 要依靠体内一个扩散长度内的空穴不断产生并向  $\text{Si}/\text{HF}$  界面扩散, 空穴一旦扩散到  $\text{Si}/\text{HF}$  界面, 立即与界面上的  $\text{Si}$  反应, 腐蚀过程被空穴的扩散过程所控制, 如果界面不平, 那些凹陷处获取空穴的几率最大, 增强了腐蚀, 并形成孔。根据这一模型, 孔与孔之间残留的壁层厚度约为 2 倍的扩散长度。

3) 量子模型。该模型认为, 当晶丝或晶粒尺寸减

# 中子星上的 $\gamma$ 射线爆

## ——典型习题中的现代物理知识

杨 大 卫



第五届全国中学生物理竞赛中有一试题,涉及到高能天体物理的一件有趣事例。该题说:“1979年,7颗人造卫星同时接收到来自远方的中子星发射的 $\gamma$ 射线,经分析确认,这些 $\gamma$ 光子是电子-正电子对湮灭时放出的,即 $e^- + e^+ \rightarrow n\gamma$ ,其中 $n$ 表示光子数目。已知电子、正电子的静止质量 $m_0 = 8.2 \times 10^{-14} \text{J}/c^2$ ,静止质量为 $m_0$ 的粒子其能量 $E$ 和动量 $P$ 满足 $E^2 = c^2P^2 + m_0^2c^4$ ,光子的动量 $=h\nu/c$ 。1.试证明 $n \neq 1$ ; 2.若电子、正电子动量为零, $n = 2$ ,求 $\gamma$ 光子的频率。”

题中叙述的事件是指1979年3月5日发现的 $\gamma$ 射线爆——GB790305。所谓 $\gamma$ 射线爆是能量约为兆电子伏特(MeV)的高能光子流在极短时间(十分之几秒至几十秒)内流量陡增的现象。由于 $\gamma$ 射线是波长短于 $10^{-12}$ 米的电磁波,被地球大气吸收严重,因而要直接探测,只能利用高空探测器、人造卫星或行星际飞行器。GB790305就是由九颗分布在太阳系不同轨道上的飞行器(不仅仅是7颗卫星)探测到的。根据它们各自探测记录的差异,可判断出这些 $\gamma$ 射线来自大麦哲伦云中的一个超新星遗迹。

大麦哲伦云距太阳系约 $1.6 \times 10^{21}$ 米,若 $\gamma$ 爆的辐射是各向同性的,则依这次爆发持续的时间(仅0.12秒!)以及探测器记录的流量(~光子数/厘米<sup>2</sup>·秒)和光子能谱(~兆电子伏),即可算出它的总能量竟高达 $5 \times 10^{37}$ 焦耳,相当太阳在4000年里所释放的能量( $4.8 \times 10^{37}$ 焦耳)!这是目前探测到的最强的 $\gamma$ 爆。

科学家们是如何分析出这些高能 $\gamma$ 光子是由电子-正电子对湮灭产生的呢?

(1)要同时满足能量守恒和动量守恒定律,每对

小至数十埃,发生量子尺寸效应,硅的带隙变宽,载流子的浓度随即下降,晶丝或晶粒的载流子将耗尽,从而限制了小尺寸晶粒继续腐蚀。这一模型将多孔硅的形成机理与发光机理统一起来。

电化学腐蚀是形成多孔硅的主要方法,但是在一定条件下用 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 溶液直接进行纯化学腐蚀,也可形成多孔硅,这种方法又称染色法。此外,用化学气相淀积生长的纳米硅薄膜也有荧光现象。这也可以用量子限制效应解释,但发光体已不是

自由的电子-正电子在湮灭过程中产生的 $\gamma$ 光子数就只能为2,即 $e^- + e^+ \rightarrow 2\gamma$ 。

(2)若电子-正电子对的总动量为零( $P_- + P_+ = 0$ ),那么湮灭后产生出的两个光子的总动量也一定为零,进而可知原来电子和正电子的能量相等( $=m_0c^2$ ),后来两光子的能量也相等( $=h\nu_\gamma$ ),所以 $m_0c^2 = h\nu_\gamma$ (式中 $m_0 = m_0/\sqrt{1-v^2/c^2}$ ),由此可得 $\gamma$ 射线的频率 $\nu_\gamma \geq m_0c^2/h = 1.24 \times 10^{20}$ 赫兹,其能量大于或等于 $8.19 \times 10^{-14}$ 焦耳,即0.511兆电子伏特。

(3)正、负电子的相对速度 $v$ 越小,湮灭的几率就越大,即湮灭时产生0.511兆电子伏射线几率最大。

(4)电子-正电子对的总动量一般不是零,湮灭时产生的两个光子实际上并不等频。如以电子为参照,正电子速度为 $v$ ,在极端相对论的情况下,向前射出的光子能量 $h\nu_1 \sim m_0c^2$ ,而向后射出的另一个光子能量 $h\nu_2 \sim m_0c^2$ 。这就是说,即使正、负电子对总动量不为零的情况下也会产生能量为0.511兆电子伏的谱线。

总之,能谱中0.511兆电子伏谱线就是正、负电子湮灭的特征谱线。通过分析探测器记录的能谱,只要发现这条特征谱线,就可以确认那些高能 $\gamma$ 光子是由正、负电子湮灭产生的。回顾原题,可以看出该题实际上是要求在湮灭几率最大条件下计算特征谱线频率。

为了进一步解释GB790305为什么会释放出惊人的能量,科学家们又提出了星震模型。他们认为,这次强大的 $\gamma$ 爆可能是来自前述超新星遗迹内的一颗中子星。由于中子星内部发生剧烈震动,其震动能量以激波形式传到中子星表面,在那里产生由正、负电子组成的等离子体,随即湮灭并发射大量的高能 $\gamma$ 光子。

多孔状材料,在结构和发光性质上更稳定,但目前发光效率还较低。

自1990年开始,多孔硅研究进入了一个新阶段,即高孔度发光多孔硅研究阶段。近三年的研究,已有了很大进展,但是至今在应用方面尚未突破。在机理研究方面也还有待深入。无论在理论研究和应用研究方面,都还有很长的路要走,有待突破。人们对非常诱人的多孔硅应用前景充满信心,研究的热潮方兴未艾。