

## 一、振奋人心的发现

单晶硅是半导体器件和大规模集成电路的重要材料,几十年来,对其结构和物理性能已研究得相当充分.过去的研究认为,由于硅单晶的能隙很窄,而且是间接能级,以致硅的发光局限于红外波段范围,而且发光效率低,响应慢,不可能应用于光电器件.但是,1990年英国科学家堪汉(L. T. Canham)发现,当用短波长的光照射多孔硅(porous silicon)时,从硅中能发出输出水平相当高的可见光.这一发现在光电子学领域引起轰动,因为它可能打开以硅为基础的光电子学的大门,开辟用硅来制作先进显示元件和计算机存贮元件的应用前景.这一发现引起了从事光学研究的学者极大兴趣,美国1991年材料研究学会会议有关多孔硅的论文数在春季会议(4月)时只有两篇,但到秋季会议(11月)时却猛增到40多篇就是一个明证.目前,在学术刊物上发表的有关多孔硅的论文数急剧上升.

其实,1956年美国贝尔实验室的尤利(A. Uhlir)为发展半导体器件的成形技术而探索硅片抛光工艺时,就意外地在硅片表面看到了与明亮抛光面不同的无光泽的黑色、棕色或红色的薄层.1958年贝尔实验室的特纳(D. Turner)曾发表一篇专门论述硅抛光的论文,第一次详述了这种薄层的形成条件和多种性质.遗憾的是,他们都没有把这种薄层称为多孔硅.因为他们都没有发现这种硅的奇特的结构特性,即多孔隙性.70年代后期,由于发展大规模集成电路的需要,对多孔硅进行了比较深入的研究,但真正引起人们充分注意的即是80年代后期.



## 二、多孔硅的制备

以堪汉为首的英国国防部研究署的研究小组用缓慢的氢氟酸电化学过程产生一个自由竖立的硅柱阵

列,硅柱的宽度为纳米数量级.用氩离子激光器产生的488或514.5纳米波长的激光激发,可使多孔硅在室温下发红光.这一现象得到世界多个实验室的验证.目前已知,多孔硅可用电化学阳极氧化或化学腐蚀的方法获得.奇怪的是,在某些情况下,阳极氧化时并不产生象通常那样的均匀腐蚀(使硅片的表面平滑光亮),而是形成直径从几纳米到1微米,深度约几微米的洞,相对这些孔隙是未被溶解的宽度为纳米数量级的硅柱阵列.多孔硅的发光性能与这种多孔结构的孔隙率有关.孔隙率则与硅单晶的掺杂类型、溶液中pH值、电流密度等因素有关.

## 三、多孔硅的光学性质 ——量子尺寸效应

与单晶硅的褐黑色外观不同,多孔硅表面可呈现红、橙或黄等颜色,其色调似乎与孔隙率有关.

多孔硅另一个奇特的光学性质是在可见光区域出现强烈的荧光,甚至当微瓦级蓝色或绿色激光照射时,在室温就可用肉眼觉察出荧光的发光强度.有人报导了下列结果,(1)对一定的氧化电流密度,多孔硅发光的积分强度与阳极氧化的时间(即不同孔隙率)有关.图1是发光积分强度与阳极氧化时间的关系曲线.其实验条件是在1M硝酸钾水溶液中,电流密度为1mA/

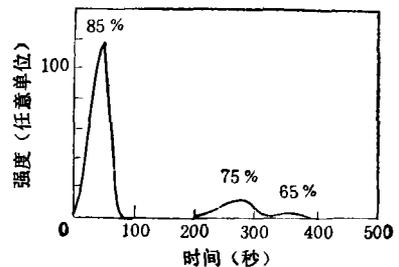


图1 多孔硅荧光积分强度与阳极氧化时间的关系.

及的“电子简并态”所能耐受的极限——这一点通称为昌德拉塞卡第一崩溃点或固体物体极限——,于是,中心崩溃了.从这一刹间起,星体便由缓慢的“演化”转为爆炸性的“突变”而急转直下.

$\text{cm}^2$ ,多孔硅层厚度为1.5微米.由图1可见,孔隙率为85%时,发光强度最大.(2)对一定的孔隙率和



人类对电现象的认识始于静电。从古希腊哲学家塞利斯记载的木头摩擦琥珀能吸引草屑，到十六世纪英国的吉尔伯特的各种摩擦电实验，基本上都是对静电现象的观察和定性的总结。定量研究则始于十八世纪英国的卡文迪许和法国的库伦。自从1800年意大利的伏打发明电堆、获得了持续、稳定的电流之后，静电似乎已完成了历史的使命而与技术无缘。然而进入二十世纪，特别是50年代以来，随着石油化工的兴起，高分子绝缘材料的涌现，静电科学逐渐转向静电技术，其应用领域日趋扩大，静电已成为物理学领域中既古老而又年轻的一门分支学科。

### 一、静电的产生

一切物体，不论是导体还是绝缘体，不论是固体、液体或气体，经过接触、摩擦、分离、破碎或者冻结等相

对运动，都能产生静电。物体产生静电并不意味着物体就带有静电。众所周知，绝缘体上能长期保留静电，而各种导体上几乎都不能带有静电。其原因并不在于导体不能产生静电，而是导体产生的静电泄漏太快。

固体、液体、气体产生静电的机理是不相同的。固体介质产生静电有如下几种形式：

1. 两种不同金属体接触带电。1796年伏打发现两种不同的金属A、B接触后，产生电势差 $U_{AB}$ ，其值在十几伏到几伏之间。同时还发现不同金属的带电极性存在一定的关系，排成一个序列为：(+)铝、锌、锡、镉、铅、铋、铊、黄铜、汞、铁、钢、铜、银、金、铂、钨、二氧化铅(-)。按此序列，前后两种固体接触时，前者带正电，后者带负电。

人们一般以为两种物体只有摩擦时才能产生电。其实摩擦只不过是接触的一种特殊形式。因为摩擦能增加两物体间的接触面积。

为什么不同金属体接触能带电？从微观机理看，金属中的价电子在金属内部具有的势能比在金属外要小，这种势能差称为势阱。不同金属的势阱深度不同。当两种不同金属接触时，势阱浅的金属中电子势能高于另一种金属，从而引起金属间电子的转移，在不同金属间形成一定的电势差。

2. 绝缘体与导体的接触带电。绝缘体与金属一样存在着势阱，因而与其他材料(金属或其他绝缘体)接触也能带电。只是绝缘体上能带电荷通常只局限于部分表面。如果发生摩擦，则绝缘体带电更为显著。

某些绝缘体与金属间发生摩擦时其带电符号会随压力而变化。如人造纤维与不锈钢摩擦时，压力小时

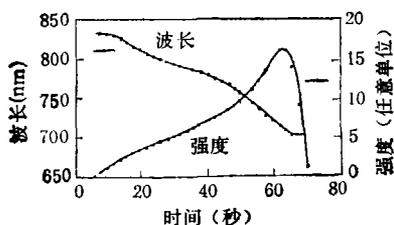


图2 多孔硅荧光波长和强度与阳极氧化时间的关系。

极氧化时间的关系。实验条件是在1M盐酸水溶液中，电流密度为 $1\text{ mA/cm}^2$ ，多孔硅层厚度为2微米。从图2可看到，发光波长从氧化过程开始时的830 nm移到氧化结束时的700 nm。英国的研究小组称，他们观测到绿色的发光。目前，还没有文献报导多孔硅发光效率水平的精确数据。

关于多孔硅的荧光和吸收谱的兰移现象、荧光强度、喇曼光谱等光学特性已有不少研究，从理论上应用量子线模型可以对这些现象进行较好的解释，理论计算与实验符合较好。

氧化电流密度，随着阳极氧化时间增长，发光波长向短波方向兰移，而且强度增加。图2是多孔硅荧光波长和强度与阳

### 四、多孔硅的应用前景

尽管目前对多孔硅的形成机制还不清楚，多种制备方法还在探索，物理性质还有待深入认识，但多孔硅发光现象的发现本身就已引起人们的极大关注。如果能用硅来制作发光二极管，将会产生一个很大的突破。它对光电子存储系统及显示系统两者都有很大意义。一个有效的电泵浦的新设计方案可能会使发光二极管工艺的成本大大降低。但要制造一个实用的光电子系统，不只可以采用激光激发的方法，也可用电流注入的方法。目前，究竟能否用电学方法来泵浦系统还是一个未解决的问题。法国一个研究小组报导，他们在用电化学方法腐蚀材料并通以电流时，曾观测到发光，但当腐蚀停止时，发光也停止了。究竟采取哪种有效的方法，还有待进一步探索。

可以预言，多孔硅的研究将是凝聚态物理研究的一个新的生长点，它将开辟单晶硅材料应用的新领域，同时也将促进低维系统理论的发展。