

催化剂。利用控制 C_{60} 的生成条件,可使 C_{60} 分子笼内包裹其它原子,或利用离子注入法将其它原子注入到 C_{60} 分子的笼内,而形成各种 C_{60} 的衍生物。据报道已成功地将氮原子注入到 C_{60} 分子的笼内,如将锂原子注入到 C_{60} 分子笼内,形成 $C_{60}\langle Li \rangle$ (表示 A 原子位于 C_{60} 分子笼内),则可用它于制造抗大气腐蚀的高效能锂电池;由于 C_{60} 具有抗辐照性能,有人设想将放射性元素置于 C_{60} 分子笼内,然后将它注射到癌病变部位,则可大大提高放射治疗的效力并减少其副作用;也有人设想利用 $C_{60}\langle A \rangle$ 的多种电子结构特性,来做成分子器件。

最近美国明尼苏达大学的研究者在 $GaAs_3$ (110) 基片上制成功 $C_{60}-K_3C_{60}$ 异质结膜,由于 K_3C_{60} 是一种稳定的相,故在 C_{60} 和 K_3C_{60} 之间有非常稳定的和清晰的界面,即在 C_{60} 和 K_3C_{60} 之间不存在 K 的扩散。这是一种新型的绝缘体-超导体异质结膜,将在微电子器件上获得重要的应用。

- [1] E. A. Rohlfing et al., *J. Chem. Phys.*, **81**(1984), 3322.
- [2] H. W. Kroto et al., *Nature*, **318**(1985), 162.
- [3] H. W. Kroto et al., *Chem. Rev.*, **91**(1991), 1213; R. F. Curl et al., *Sci. Amer.* No. 10 (1991), 32.
- [4] W. Kratschmer et al., *Chem. Phys. Lett.*, **170**(1990), 167; *Nature*, **347**(1990), 354.
- [5] R. E. Haufler et al., *MRS Symp Proc.*, **206**(1991), 627.
- [6] Q. M. Zhang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2633
- [7] R. D. Johnson et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(1991), 8983.
- [8] C. S. Yannoni et al., *J. Phys. Chem.*, **95**(1991), 9.
- [9] J. M. Hawkins et al., *Science*, **252**(1991), 312
- [10] P. A. Heiney et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2911.
- [11] S. Saito and A. Ohtsuyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(1991), 2637
- [12] Y. Guo et al., *Nature*, **351**(1991), 464.
- [13] A. F. Hebard et al., *Nature*, **350** (1991), 600.
- [14] M. J. Rosseinsky et al., *Phys. Rev. Lett.*, **66**(1991), 2830
- [15] K. Holczer et al., *Science*, **252**(1991), 1154.
- [16] S. P. Kelty et al., *Nature*, **352**(1991), 223.
- [17] K. Tanigaki et al., *Nature*, **352**(1991), 222.
- [18] Z. Iqbal et al., *Science*, **254**(1991), 826.
- [19] C. C. Chen et al., *Science*, **253**(1991), 886.
- [20] R. Tycko et al., *Science*, **253**(1991), 884.

硅的可见光发射——通向全硅光电子集成之途

王 迅 侯晓远 郝平海

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室,上海 200433)

由于 Si 是一种禁带宽度只有 1.1eV 的间接带隙材料,其发光效率极低,因此长期以来 Si 被认为是一种不可能用于制作可见光区光电器件的材料。但近一两年才出现的多孔硅光致发光现象,对人们的这种传统概念产生了巨大的冲击,一股多孔硅的研究热潮也正在兴起。本文将结合作者在多孔硅方面的工作,对多孔硅光致发光现象的研究背景、现状和潜在的应用作了较详细的介绍。

Abstract

Silicon is not considered to be a suitable material in optoelectronics because of its indirect and relatively small band gap. After the first report on the porous silicon photoluminescence, the study of porous silicon has become a fever-like activity in the field of semiconductors. In this paper, the background, progress, and promising applications of the visible light emission from porous Si, including some of our preliminary results, are reviewed in more detail.

尽管硅是最重要的半导体材料，在微电子器件的领域中占有不可动摇的统治地位，但在光电子器件的应用方面，它无法同 III-V 族，II-VI 族等化合物半导体材料相匹敌。因为硅是一种间接能隙材料，发光效率极低，带间跃迁的量子效率只有 10^{-5} 。另一方面，它的禁带宽度是 1.1eV，对应的光子能量在近红外区域。虽然用硅做成了近红外探测器和光波导，但作为光电子器件中最核心的激光器和发光二极管，迄今还不能用硅来做。在可见光区域工作的光电子器件，主要还是采用 III-V 族和 II-VI 族半导体材料。但这些材料的质量和器件制造工艺远不如硅来得完善，大规模集成则更为困难。硅的超大规模集成技术可以说是达到了登峰造极的地步，如果能使硅在可见光范围内具有良好的发光特性，即无疑将推动光电子集成的发展进入一个崭新的阶段。但是受到硅本身光电特性的限制，这似乎是一种不可能实现的梦想。

过去也曾经尝试过一些提高硅发光量子效率的方法，但成效甚微。例如，在硅中掺入稀土、能发光的缺陷-杂质络合中心和制成超晶格等，但它们只能在很长的波长和极低的温度下具有发光特性。

1990年美国皇家信号和雷达研究院(Royal Signals and Radar Establishment, 简称 RSRE)的 Canham 等人发明了一种方法^[1]，他们将单晶硅在电化学腐蚀液中进行多孔化，使表面生成一层多孔硅，在 Ar^+ 激光的照射下，多孔硅可以发射红光。对于发光机理，他们的解释为：硅的多孔化过程造成在表面附近的一薄层材料中形成许多沿垂直于表面方向延伸的柱形孔，这已为过去很多透射电镜的实验观察所证实。当多孔度达到约 65% 以上时，这些孔柱互相连通，使剩余的硅成为许多直径只有几个纳米的细柱体，长度则在微米的量级。这些硅柱表面被氧化或被空气所包围，就成为一维的量子线。由于量子约束效应，其子带间的能量差可以远大于硅的禁带宽度，因而使对应的发光波长移到可见光的范围。

以后，法国的 Halimaoui 等人也用电化学

方法制备了多孔硅，并且观察到了在电解液中阳极氧化过程中的电致发光^[2]。

图 1 是我们对 Si(111) 晶片表面进行多孔化后测得的光致发光谱。所用的激发光是氩离子激光器的 488nm 线。多孔硅发射的是一个很宽的谱线，中心波长为 700nm，即在红光区域，半高宽度约为 160nm。如果多孔硅的一维量子线模型是正确的话，这一半宽意味着多孔硅柱的直径有一定的分布范围，大约在 2—4nm 之间。

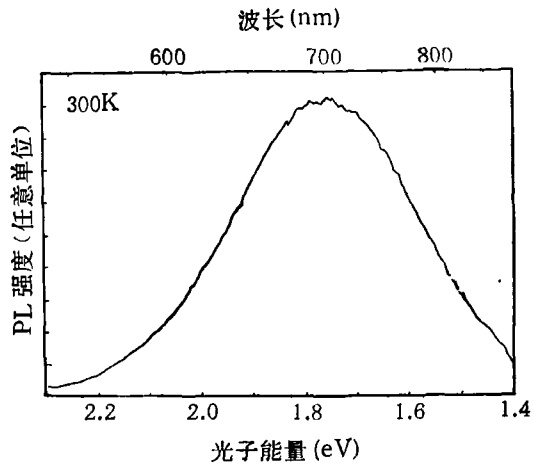


图 1 Si(111) 表面多孔硅的光致发光谱 (300K)

多孔硅的发光存在着老化的现象，就是它会随时间而变化。图 2 是我们对一个阳极氧化所形成的多孔硅样品，测量其光致发光谱的峰值强度随时间的变化。样品是置于空气之中任其自然氧化。虽然峰值强度随着自然氧化的时间而增强，但发光谱的峰值波长只有很微小的移动。如果按照一维量子线的模型，信号强度的增大意味着量子线的数目在增加，而峰值波长不变意味着量子线的直径分布没有随氧化时间而改变。对这个现象现在还无法作出确切的解释，有一种可能性是：多孔硅的孔壁并不平滑，有许多“小芽”^[3]，使各单晶柱之间互相连接，没有形成独立的量子线。空气中存放使“小芽”被氧化，使原来互相连通的量子线隔离开来，因而发生强度迅速上升。但这种解释也还存在一些可疑之处，并不能同其他实验事实相符。

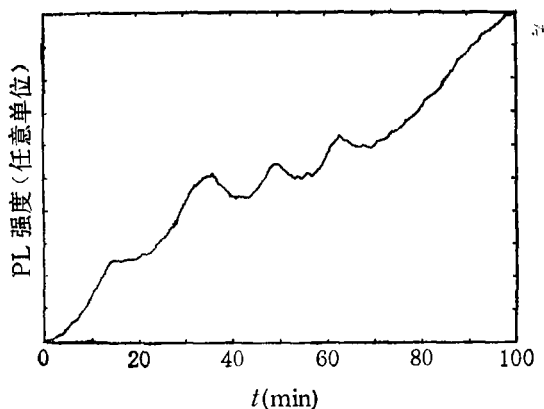


图2 多孔硅发光谱的峰值强度随空气中存放时间的变化

改变阳极氧化的条件,即改变多孔度,可以使发光谱的峰值波长由700nm移到更短的波长。RSRE的Leong在1991年美国材料学会春季会议上曾显示了用绿色激光束激发多孔硅产生红光发射和用蓝色激光束激发绿色光发射的照片这两块样品的多孔度显然是不同的,所以发光波长不同。更为甚者,由于多孔硅发光可做到大面积的均匀性,同时利用不同的多孔度可以发不同颜色的光。他们在一块直径为3英寸的硅圆片上制成了具有不同发光颜色的图形和字样,这是用紫外灯照射下所发的可见光辐射。这些美丽的发光照片在会议上引起了相当大的轰动,有500多人参加了会议专门为这个题目所组织的一个加场,从晚上开始一直讨论到深夜。英国的《物理世界》杂志和美国材料学会的刊物还专门对此作了报道^[4,5]。目前世界上已经有很多个组在进行这方面的研究,虽然公开发表的论文还不多,但是在与我们的私人接触中得知,在美国材料学会1991年春季会议以后,原来只有少数欧洲人所知道的这一新发现,已经受到美国、日本等国很多人的关注,即将成为一个极为热门的课题。

用多孔硅实现了在可见光范围的光发射,据估计其外部量子效率可超过1%,是以同

AlGaAs异质结构的发光效率相比较,并且由于多孔硅具有比体材料低得多的折射率,其内部所发射光中的大部分可以逸出表面。

多孔硅光发射的高效、均匀、多色和室温工作等特点,使它在显示技术和超高速信号处理技术中具有潜在的应用价值。它的发展有可能导致全硅的光电子电路的实现,对原来统治着光电器件领域的III-V族和II-VI族半导体材料提出了强有力的挑战。如果它能做成发光二极管或激光器用在数字电路中,用光子来代替电子传输信号,这时不存在影响信号传输速度的连线,因而可以大大缩小计算机的体积和提高其速度。有人甚至预言,将来有可能将超级计算机做成只有鞋盒的大小。

但是在实现这一目标之前,还有相当长的一段路程。目前对于多孔硅的发光机理,虽然许多实验事实都倾向于认为是一维量子线的约束效应,但对此并不是没有疑问的,所以对它的详细机理还需要进一步弄清。其次,需要解决老化现象。大多数的实验都观察到由于空气中氧化而造成的发光强度变化,而且不像我们在前面图2中所描述的那样,一般都是强度随时间的衰减和峰值的移动。这种不稳定性是制造器件之前所必须解决的问题。第三,作为发光器件或激光器,必须用电注入来激发,但迄今所观察到的电致发光是用电解液作为接触而产生的,只有在解决了多孔硅上制备p-n结成其他形式的电注入接触,才有可能制成为实用的器件,这些问题从原则上来说,都不是不可克服的。所以,可以预计在通向全硅光电子集成的道路上已经出现了曙光。

- [1] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990),1046.
- [2] A. Halimaoui et al., *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 304.
- [3] M.I.J. Beale et al., *Appl. Phys. Lett.*, **46**(1985), 86.
- [4] T. Peaker, *Physics World*, No. 7 (1991), 17.
- [5] R.F.C. Farrow, *MRS Bulletin*, **16-7** (1991),55.