

电化学阳极氧化时间对多孔硅表面形态及孔隙率影响

黎学明* 许林 刘强

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

多孔硅是一种新型纳米结构材料, 在光子器件、光电子器件、传感器、载体介质等领域具有应用潜力, 引起人们极大关注^[1-2]。多孔硅的表面形态和孔隙率是影响多孔硅理化性质的主要因素, 而电化学阳极氧化条件则是影响多孔硅形态和孔隙率的关键。对此, 本文拟研究阳极氧化时间对多孔硅的形态和孔隙率影响规律, 为进一步制备高质量多孔硅提供技术支持。

1 实验

1.1 仪器、试剂与材料

CHI 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)、XL30-TMP 型扫描电子显微镜(荷兰 PHILIPS 公司)、CSPM-2000WE 型原子力显微镜(中国科学院化学研究所本原纳米仪器有限公司)、p 型单晶片(掺 B, 晶面方向(100), 电阻率 $7 \sim 13 \Omega \cdot \text{cm}$, 德国 Waker 化学公司); HF、HCl、无水乙醇、丙酮、氨水、 H_2O_2 等均为分析纯。

1.2 实验过程

单晶硅片经无水乙醇、丙酮、10%HF 溶液清洗后, 用 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ (体积比) 混合液和 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=1:1:5$ (体积比) 混合液于 80°C 分别处理 $5 \sim 15\text{min}$; 以硅片作阳极, 铂网作阴极, 氢氟酸:乙醇=3:1(体积比) 为电解液在室温下进行电化学阳极氧化, 电流密度 $20\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 氧化不同时间后取出多孔硅片, 经去离子水和乙醇清洗后, 放入惰性环境中保存备用。

2 结果与讨论

2.1 阳极氧化时间对多孔硅表面形态影响

图 1 为不同腐蚀时间处多孔硅的 AFM 图像。从图中可以看出, 当 $t=5\text{min}$ 时表面凹凸且已形成大量的微型腐蚀孔, 有的已经连在一起构成空间的网状结构, 这些网状体现硅表面的晶格特征; 而 $t=15\text{min}$ 时表面网状膜层的突起开始变高, 形成更尖锐的硅柱, 表明随阳极腐蚀时间增加, 多孔硅开始变厚逐渐增厚。

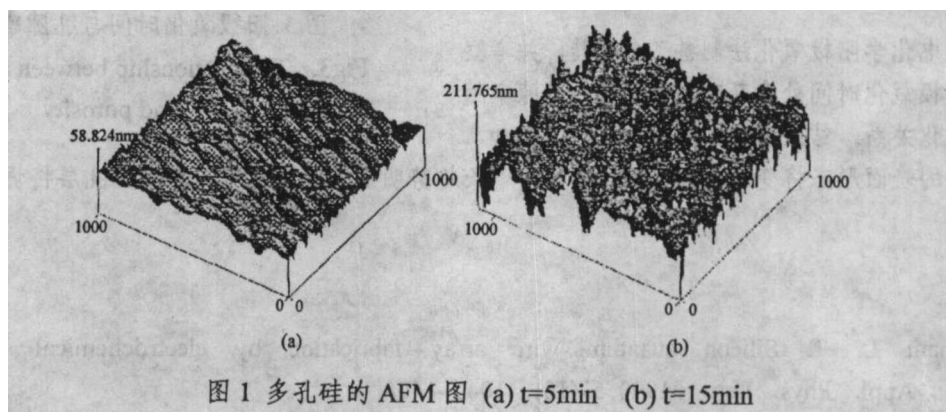


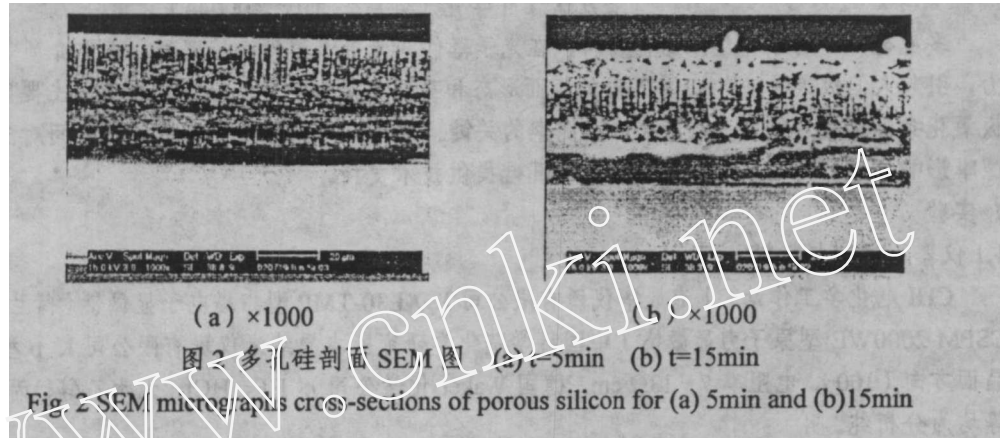
Fig.1 AFM images of porous silicon produced from p-type silicon for (a)5min, (b)15min

图 2 进一步给出了硅片在不同腐蚀时间处的 SEM 图。分析可知, 随着腐蚀时间增加, 腐蚀孔的孔径变大, 多孔层也在增厚。在图 2(a)中, 腐蚀最初是沿着在腐蚀液中形成的电场线进行的, 由于腐蚀空间小电场线近似为直线, 腐蚀孔主要体现硅基的晶格特征; 而且由于腐蚀过程中孔内外 HF 的转移平衡(HF 的消耗和补给速度相当), 形成的多孔层的分布比较均匀, 孔径相差不大。图 2(b)为腐蚀 15min 后的图像, 多孔层表面腐蚀更加深入, 孔深是 5min 时的 2~4 倍, 并出现大孔套小孔的现象。在腐蚀过程中, 反应初始硅片表面有细小密集的气泡溢出; 延长氧化时间, 溢出气泡的程度变大并生成大气泡, 继续反应大气泡间歇溢出。这表明随着最初的小孔孔径不断增长, 腐蚀液可在孔内进一步腐蚀, 孔向基底继续生长。腐蚀中表面形貌的破坏的主要原因在于孔内外 HF 溶液转移平衡被破坏导致孔底部的腐蚀速度不一致(产

*联系人简介: 黎学明(1967-), 教授, 主要从事材料化学、腐蚀与防护、光纤传感等方面研究。

基金资助: 国家自然科学基金(20007006 和 10476035) 资助项目

生了侧向腐蚀), 同时腐蚀过程中产生的 H_2 在溢出和绝缘作用产生的表面应力会使部分多孔层塌陷或者脱落, 使剖面形貌更加不规则^[3]。



2.2 阳极氧化时间对孔隙率的影响

多孔硅孔隙率可以通过称重法来测定^[4]。图 3 为不同阳极氧化时间的多孔硅孔隙率变化。从图中可以发现, 随着腐蚀时间的增加, 孔隙率呈增大趋势, 特别是在腐蚀开始阶段, 孔隙率增大较明显; 而随着氧化时间进一步增加, 孔隙率的增加趋势有所减缓, 这主要由于腐蚀液的消耗、气泡绝缘作用和孔深增长使孔底 F 缺少补充, 使腐蚀程度变小; 同时由于强的侧向腐蚀和应力作用导致的多孔剥落塌陷, 使孔隙率增长减缓。

3 结论

采用电化学阳极氧化法制备了多孔硅, 并考察了不同阳极氧化时间处多孔硅表面形态和孔隙率随时间的变化关系。结果表明, 随着氧化时间增加, 多孔硅片的表面形态将变的无序尖锐, 孔隙率增长趋势明显; 继续氧化, 表面多孔层将坍塌, 孔隙率的增长变缓。

参考文献:

- [1] Canham L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical dissolution of wafers[J]. Appl. Phys. Lett., 1990, 57(10): 1046~1408
- [2] 刘小兵, 史向华. 多孔硅与全硅基纳米薄膜发光理论及应用[M]. 湖南: 国防科技大学出版社, 2002: 3~7
- [3] Dian J., Macek A., Vrkoslav V. SEM and HRTEM study of porous silicon-relationship between fabrication, morphology and optical properties[J]. Applied Surface Science, 2004, 238: 169~174
- [4] Bouchaour M., Ould-Abbas A. Effect of drying on porous silicon[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, 76: 677~684

Effect of electrochemical anodized time on the porosity and morphology of porous silicon

Li Xue-ming Xu lin Liu Qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, ChongQing University, ChongQing 400044)

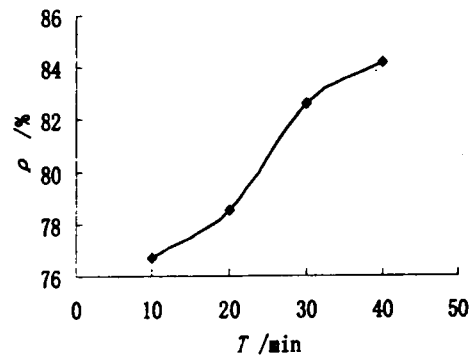


图 3 阳极氧化时间与孔隙率关系曲线
Fig3. The relationship between anodized times and porosity