

# 声空化物理化学综合法制备 发光多孔硅薄膜的微结构与发光特性<sup>\*</sup>

刘小兵<sup>1,2)</sup> 史向华<sup>1,2)</sup> 廖太长<sup>4,5)</sup> 任鹏<sup>6)</sup> 柳 毅<sup>2)</sup> 柳 毅<sup>2)</sup> 熊祖洪<sup>3)</sup> 丁训民<sup>2)</sup> 侯晓远<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> 长沙理工大学物理与电子科学系, 长沙 410077)

<sup>2)</sup> 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

<sup>3)</sup> 西南师范大学物理系, 重庆 400715)

<sup>4)</sup> 湖南大学化学生物传感与计量学国家重点实验室, 长沙 410082)

<sup>5)</sup> 长沙理工大学计算机与通信工程学院, 长沙 410076)

<sup>6)</sup> 长沙理工大学期刊中心, 长沙 410076)

(2004 年 3 月 4 日收到, 2004 年 4 月 9 日收到修改稿)

声空化所引发的特殊的物理、化学环境为制备高效发光的多孔硅薄膜提供了一条重要的途径. 实验结果表明, 声化学处理对于改善多孔硅的微结构, 提高发光效率和发光稳定性都是一项非常有效的技术. 超声波加强阳极电化学腐蚀制备发光多孔硅薄膜, 比目前通用的常规方法制备的样品显示出更优良的性质. 这种超声的化学效应源于声空化, 即腐蚀液中气泡的形成、生长和急剧崩溃. 在多孔硅的腐蚀过程中, 孔中的氢气泡, 由于超声波的作用增加了逸出比率和塌缩, 有利于孔沿垂直方向的腐蚀.

关键词: 声空化方法, 微结构, 发光特性, 多孔硅

PACC: 7830, 7855, 8104, 8160, 8265

## 1. 引 言

多孔硅是一种易于制备且成本低的纳米发光材料, 在光电子领域有潜在的应用前景. 因此引起了科学家浓厚兴趣与关注, 国内外有一些研究小组正在坚持不懈地进行研究和探索<sup>[1-6]</sup>. 制备多孔硅薄膜的方法有许多种, 而采用最多的是直流电化学腐蚀<sup>[7,8]</sup>, 脉冲电化学腐蚀的方法主要由 Hou 小组所采用<sup>[9,10]</sup>. 在电化学腐蚀过程中, 反应产物——硅的氟化物易于沉积于孔洞的前端和底部. 由于界面间的张力作用, 氢气泡被吸附在纳米硅柱的柱表面上, 硅的氟化物易于堵塞孔洞, 从而使孔中的氢氟酸 (HF) 浓度降低, 腐蚀速度随之减慢. 同时, 溶解的物质将会增加硅单晶片的阻力, 从而减少腐蚀流密度, 引起腐蚀速度下降. 脉冲电化学腐蚀的方法实际上是一种间歇性的阳极腐蚀法<sup>[11]</sup>, 这种方法的优点是在间歇期内使腐蚀产物从孔中扩散运输出来, 从而增加腐蚀电流密度, 因而是一种更为优越的制备发

光多孔硅的方法. 然而, 硅氟化物和氢气气泡的自然扩散速度仍很慢. 因此, 发现一种能够促进多孔硅孔内的硅氟化物和孔内外的 HF 扩散速度加快, 将会极大地改善腐蚀环境与条件.

在制备纳米材料的过程中, 声化学的应用有很大的新进展. 超声的化学效应源于声空化, 即腐蚀液中的气泡的形成、生长和急剧崩溃. 这些气泡的突然崩溃会产生局部热点, 它是通过塌缩气泡气相中的绝热压缩或冲击波所导致的结果<sup>[12,13]</sup>. 有一些文献报道<sup>[14,15]</sup>, 实验测定热点中的瞬态温度约为 5000K, 压力约为  $18 \times 10^7$  Pa, 冷却率大于  $10^{10}$  K·s<sup>-1</sup>. 这些由气泡塌缩过程中所产生的特殊条件用于制备多孔硅薄膜得到了非常理想的效果.

多孔硅孔洞中 HF 溶液中的声化学过程发生在三个不同的区域, 第一个区域: 气相区, 即崩溃气泡的内部环境, 具有极高的温度和压力, 是加速 HF 酸溶液向多孔硅的孔洞内扩散的源泉; 第二个区域: 空化泡与 HF 酸溶液的边界区域, 这个区域的温度较气相区低, 但仍能诱发声化学反应的进行; 第三个区

<sup>\*</sup> 湖南省自然科学基金(批准号 04JJ3030)和国家自然科学基金(批准号:19525410)资助的课题.

域为本体溶液(HF 酸溶液)区,处于环境温度条件,电化学腐蚀过程主要发生在这一区域。

用声空化物理化学综合法即超声波电子蚀刻制备发光多孔硅薄膜,其微结构与发光特性都有显著改观。用场发射扫描电子显微镜(SEM),原子力显微镜(AFM)和对光致发光谱的研究表明,用超声波电子腐蚀制备的多孔硅和用常规直流电化学腐蚀及脉冲电化学腐蚀制备的多孔硅样品比较,其表面形状,界面间的光滑度,蚀刻速率和光学性质方面更加优越。把这种方法和脉冲电化学腐蚀法相结合,将是一种制备多孔硅,尤其是多层多孔硅的简便有效的新方法。

## 2. 实验方法与过程

制作多孔硅所用的材料是掺硼的 p 型单晶硅

片(100)晶向,电阻率为  $0.01\Omega\cdot\text{cm}$ ,背面蒸镀铝膜,并在  $400^\circ\text{C}$  下退火以形成良好的欧姆接触。腐蚀液的配比为  $\text{HF}(40\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}=1:1:2$  混合液作电解液。为了便于比较,把大单晶硅片分割为一系列小单晶硅片用四种方法进行腐蚀制备多孔硅薄膜。1)直流电化学腐蚀 2)脉冲电化学腐蚀 3)超声波加强的直流电化学腐蚀 4)用超声波加强的脉冲电化学腐蚀。为了简便起见,把用这四种腐蚀方法制备的多孔硅样品分别标记为 A, B, C 和 D。四种腐蚀方法的参数列于表 1。在同样的腐蚀电流密度条件下, B 和 D 样品的脉冲周期选用  $0.5\text{ms}$ , 占空比为 1:2, 腐蚀的时间是 A, C 样品的 2 倍, 即四组样品的有效腐蚀时间均为 180s, 超声频率为  $33\pm 3\text{kHz}$ 。样品制备好以后,用去离子水清洗并烘干。

样品的表面结构用 PHILIPS 公司的 L30FEG 型

表 1 四种样品的腐蚀制备参数

样品	腐蚀方法	腐蚀电流密度/( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	腐蚀时间/s	占空比
A	直流电化学腐蚀	50	180	-
B	脉冲电化学腐蚀	50	360	1:2
C	超声加直流电化学腐蚀	50	180	-
D	超声加脉冲电化学腐蚀	50	360	1:2

场发射扫描电子显微镜作为主要手段进行观察分析,它的加速电压是  $0.2\text{—}30\text{kV}$ 。用 P47-SPM-MDT 型原子力显微镜(AFM)分析与计算样品的表面形状。光致发光谱(PL)的测量使用 He-Cd 激光器的  $441.6\text{nm}$  的光做激发光源。

## 3. 结果与讨论

为了弄清楚不同制备方法对多孔硅微结构的影响,本文在其他相同的腐蚀条件下,对于用不同腐蚀方法制备的多孔硅样品用 SEM 进行了观察分析,图 1(a)是分别用 4 种方法制备的多孔硅样品的 SEM 像。图上的黑点为多孔硅的孔洞。仔细分析图 1 可以发现,样品 A 的气孔分布无序而且形状不同,大多数孔的孔径比较大,并且有的孔看起来像是 2 个或 2 个以上孔连接而成。图 1(b)所显示的是样品 B 的形貌,从图上可以看出,多孔硅的孔的直径有所减小,孔的分布也有了一定改善,表明用脉冲电化学腐蚀制备的多孔硅与直流电化学方法制备的多孔硅相比,其均匀性较好。以这两种方法为基础再加上超声

波声空化方法可以取得更为理想的效果。图 1(c)和 (d)是样品 C 和 D 的 SEM 照片,和样品 A, B 相比,其孔径小了很多,且更接近圆形,有更多形状类似的孔均匀分布,其密度更高。表面孔洞的面积从样品 A 的  $886\text{nm}^2$  到样品 C 的  $320\text{nm}^2$ , 从 B 的  $563\text{nm}^2$  到 D 的  $191\text{nm}^2$ 。另外,如果用肉眼观察,新制备的样品 B, C, D 发出相同的颜色的光,然而样品 A 的发光颜色从中心到边缘一直在变化。这说明 B, C, D 具有相同的多孔层厚度,而 A 的厚度是很不均匀的。关于多孔硅层的厚度可以用多孔硅层的纵向 SEM 图像表征。4 种样品沿孔洞纵向的 SEM 图像示于图 2(a)~(d)中。样品 A, B, C, D 的多孔层厚度分别是  $4.45\text{A}$ ,  $5.7\text{A}$ ,  $0.86$  和  $5.34\mu\text{m}$ 。在相同的腐蚀液和相同的有效腐蚀时间条件下,可得两个明显的结论:1)附加超声波制备的样品(C 和 D)的多孔层厚度比用正常的腐蚀方法(直流电化学腐蚀和脉冲电化学腐蚀)制备的样品(A 和 B)的厚度要厚。2)脉冲电化学腐蚀制备的多孔硅样品的多孔层厚度比直流电化学腐蚀方法制备的多孔硅样品的多孔层厚度厚,即 B 比 A 的厚度大, D 比 C 的厚度大。如图 2 的 4 张 SEM 照

片显示的那样. *D* 样品的孔在表面更加一致且分布均匀, 有最小的孔径.

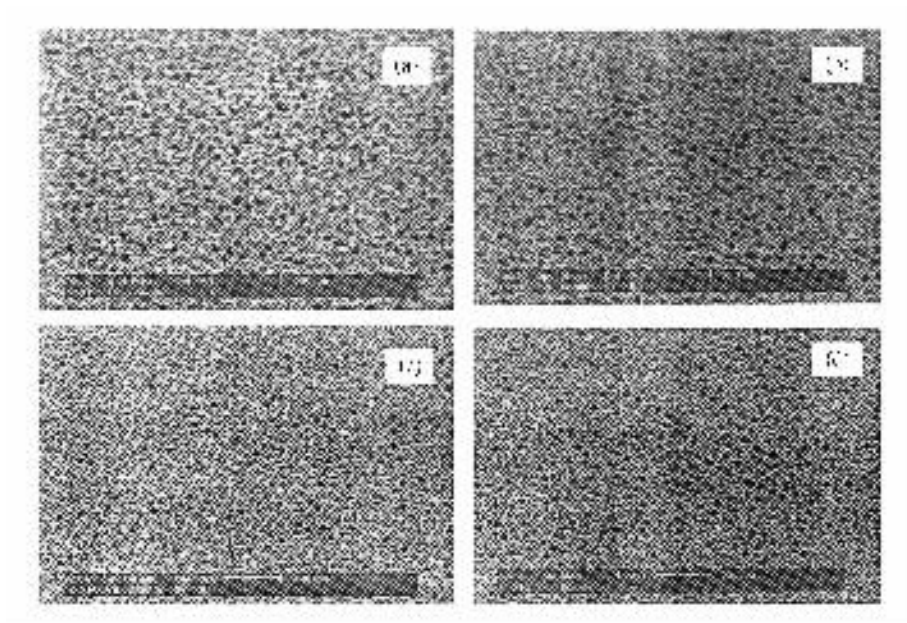


图 1 4 种多孔硅样品的表面 SEM 像

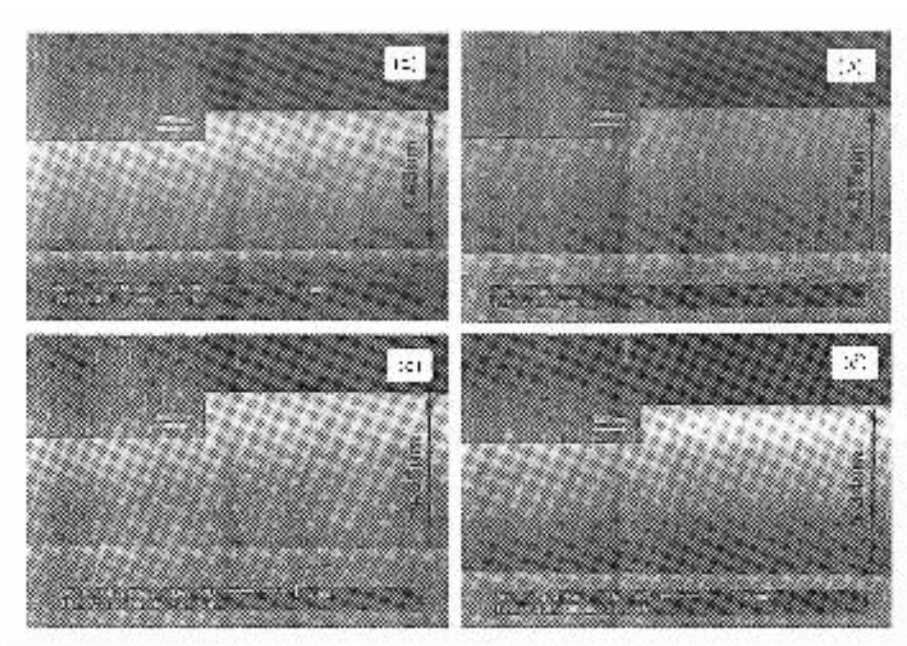


图 2 4 种样品的沿多孔层厚度方向的 SEM 像

为了在多孔硅中实现光局域和光放大, 一般通过制备 Bragg 反射层和多孔硅的多层结构来实现. 因此多层多孔硅的表面和界面间的光滑度是一个主要因素, 决定其光学性质. 这四种样品的平整度(光滑程度)可以通过 AFM 来测量分析. 如图 3, 在 AFM 照片上所表现的最明显的特征是纳米硅粒的直径从 *D* 到 *A* 渐增, 然而其相似性渐不同, 样品表面的

(RMS) 分别是  $17.324\text{nm}$  (*A*),  $9.505\text{nm}$  (*B*),  $3.799\text{nm}$  (*C*),  $2.430\text{nm}$  (*D*).

以上对样品表面形状和结构的研究说明, 在已经普遍采用的多孔硅制备方法的基础上, 再把超声波的声空化方法结合进来, 所制备的多孔硅的多孔层的相似性增加而且硅孔洞更小, 并且腐蚀速度加快. 其物理机理可以表述如下: 在采用直流电化学腐

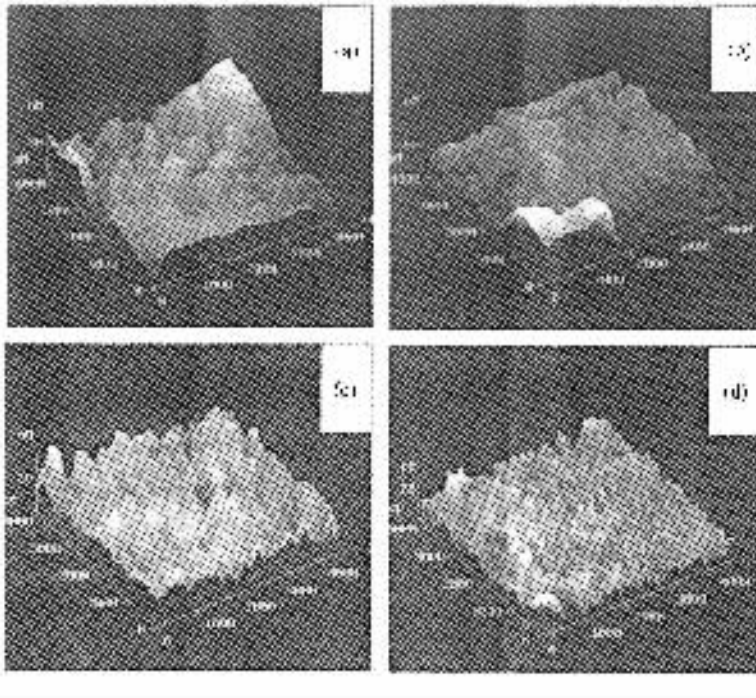


图3 4种样品的 AFM 像

蚀方法制备多孔硅时,在腐蚀过程中,反应产物将沉积于多孔硅的孔中,并会优先聚集于孔洞的腐蚀前端,从而阻止向纵深方向的腐蚀,增加向侧面腐蚀的概率.当把超声波施于腐蚀过程时,大量的微小气泡将出现在电解液里.这些气泡在多变的声波的压力下,将反复收缩、膨胀,并导致最终洗涤硅柱里释放出化学物质.这种制备多孔硅的方法是一种物理化学综合方法,可以把其定义为脉冲电化学腐蚀与超声声空化法.后者的化学效应源于声空化,即多孔硅孔洞中腐蚀液中的气泡的形成、生长和急剧崩溃.气泡的突然崩溃会产生局部热点,它是通过塌缩气泡气相中的绝热压缩或冲击波所导致的结果.有关文献称:实验测定热点中的瞬态温度约为 5000K,压力约为  $18 \times 10^7 \text{ Pa}$ ,冷却率大于  $10^{10} \text{ Ks}^{-1}$  [11,12].实验结果表明,这对于多孔硅的纵向生长是非常有利的.当多孔硅孔洞中的气泡崩溃时,将产生巨大的压力,这个压力将把沿积于孔中的反应产物排出孔外.另外由于超声波的振动作用,将加快化学物质的扩散速度.以上诸因素的综合作用使腐蚀集中于孔的前端,减少或抑制侧面腐蚀,改善了样品的均匀及平整度和腐蚀效率.

由光致发光谱线中的多峰值,可以评价多孔硅界面的平整度.图4是4种样品的光致发光谱线,B、C和D的PL谱线中摆动的峰值,说明三种样品

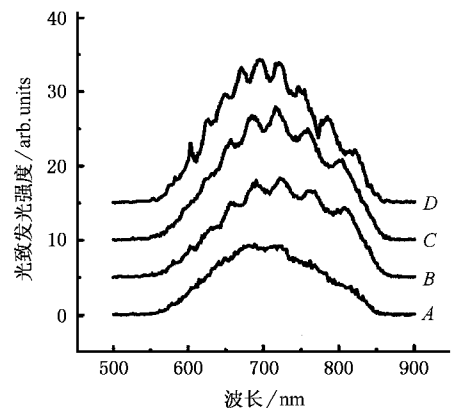


图4 4种样品的 PL 谱

的多孔层平整度要比 A 好,结果表明,摆动峰位的幅度越大,多孔层的平整度越好.因此,样品 D 具有最好的平整度而样品 A 的平整度最差.优越的光学特性取决于样品良好的结构.根据光干涉的理论,摆动的峰值是由入射光的变化决定的.因此,有

$$2nd = k\lambda = (k-1)\lambda'$$

这里  $n$  是多孔硅的折射率, $d$  是厚度,可由以前的 SEM 像得到, $k$  是光波的级数, $\lambda, \lambda'$  是不同峰的干涉波波长. $n$  的值可由下式计算得到:

$$n = \frac{\lambda\lambda'}{(\lambda' - \lambda) \cdot 2d}$$

在这里,可计算出 4 种样品的折射率,分别是 1.38(A), 1.55(B), 1.51(C), 1.69(D). 很显然,样品 D 有最小的孔径率而样品 A 最大. 为了进一步研究多层多孔硅的界面平整或光滑度,我们还制备了多孔硅微腔. 多孔硅微腔的光致发光峰的半宽高可以做为表征多层多孔硅界面质量的重要参数. 图 5(a) 是用脉冲电化学腐蚀制备的多孔硅微腔光致发光谱,其半宽高为 8nm. 而用超声波与脉冲电化学腐蚀相结合的方法制备的多孔硅微腔的光致发光谱如图 5(b),其峰值转移到 794nm,而且其半宽高压缩到 3.8nm. 有关文献报道的最小值为 4nm. 图 5(b) 中变窄的光致发光峰被认为是由于增加多孔硅层的界面的平整度同时通过在腐蚀过程中增加超声波改进多孔硅微腔的调幅. 在腐蚀过程中增加超声波使多孔硅的层厚明显增加而且折射率  $n$  升高,这就导致多孔硅微腔的波长移向长波区域,致使光致发光峰出现在红外区域,这里的  $Q$  值大于 200,这是目前报道的最好结果. 这些结果是开发多孔硅器件的基础,尤其重要的是,这种方法提供了实现多孔硅激光的潜在途径. 单层多孔硅和多孔硅微腔的光致发光谱研究表明,在已经比较完善的脉冲电化学腐蚀的基础上,增加超声波声空化的方法,所制备的多孔硅的光学特性会显著提高. 同时,从图 5(b) 与图 5(a) 比较光致发光在 600—700nm 区间的发光强度有所下降,究其原因是由于多孔硅的发光效率受量子尺寸效应和表面效应两个因素的影响<sup>[16,17]</sup>. 一方面,超声声空化的引入,使多孔硅中纳米硅柱和纳米颗粒的量子尺寸进一步减小,会增强量子效应,使发光增强,另一方面尺寸减小,其比表面积也随之增大,表面和界面对发光的影响会增大. 已有的研究表明,由于多孔硅微腔由多层多孔硅组成,其表面层中的纳米微粒和纳米细柱被氧化会增加非辐射复合中心,从而降低光致发光强度. 关于这种现象的进一步的分析研究结果,本课题组正在整理有关数据,将另文报道.

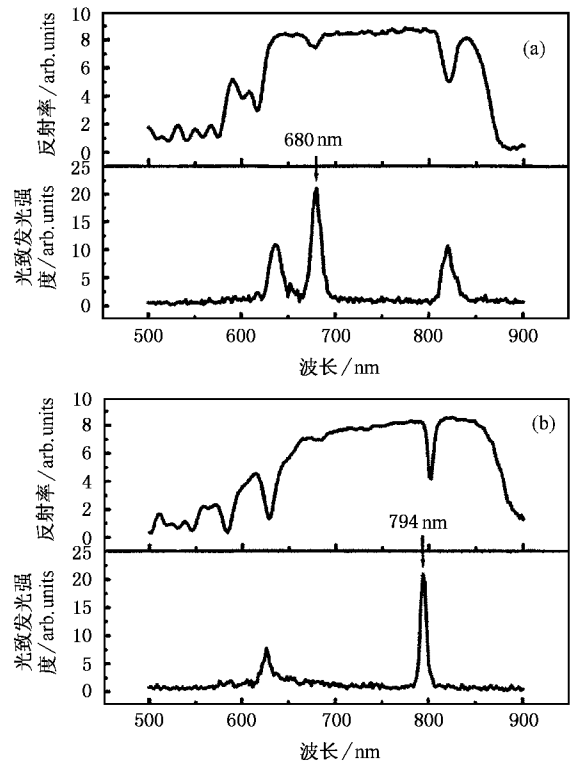


图 5 两种方法制备的多孔硅样品的 PL 谱比较 (a) 脉冲电化学腐蚀 (b) 超声波声空化加脉冲电化学腐蚀

## 4. 结 论

超声波声空化所引发的特殊的物理、化学环境为制备优质的多孔硅和多孔硅微腔提供了一条重要途径,为实现多孔硅激光奠定了基础. 本研究的结果表明,在保持其他参数相同的条件下,用超声声解法制备的多孔硅其层厚有明显的增加,而且其多孔层中的孔、纳米硅柱等更加均匀相似,具有更为优良的表面与微结构. 多孔层中的孔的直径变小而且呈垂直向下的趋向,避免了常规制备方法中孔的弯曲连通的不利影响. 多孔硅和多孔硅微腔的微结构研究表明,超声声空化的引入使其光学特性有显著改进,朝着多孔硅纳米发光材料的应用又迈进了一大步.

[1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046

[2] Pavese L and Pellegrini V 1999 *Growth and Physics. J. Luminescence* **80** 43

[3] Lin S Y, Chow E and Hietala V 1998 *Science* **282** 274

[4] Levi B G 1999 *Phys. Today* **320** 17

[5] Gu L L et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 383 [in Chinese] 顾岚岚等 2000 物理学报 **49** 383

[6] Chen X B et al 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1180 [in Chinese] 陈晓波等 2000 物理学报 **49** 1180

[7] Noda S, Chutnhan A and Imada M 2000 *Nature* **407** 608

[8] Liu X B et al 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1543 [in Chinese] 刘小兵等 1997 物理学报 **46** 1543

[9] Hou X Y et al 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2323

[10] Xiong Z H, Liao L S and Ding X M 2002 *Appl. Phys. A* **74** 807

- [ 11 ] Kenneth S et al 1999 *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29** 295
- [ 12 ] Dhas N A et al 1999 *Chem. Mater.* **9** 3144
- [ 13 ] Kenneth S S et al 1996 *Chem. Mater* **8** 2172
- [ 14 ] Salkar R A et al 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 893
- [ 15 ] Mizukoshi Y et al 2000 *J. Phys. Chem* **104** 6028
- [ 16 ] Liao L S et al 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1223 [ in Chinese ] 廖良生等 1997 物理学报 **46** 1223 ]
- [ 17 ] Liu X B et al 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1391 [ in Chinese ] 刘小兵等 1998 物理学报 **47** 1391 ]

## The microstructure and characteristics of luminescent porous silicon film prepared by the physicochemical sonic-vacating method

Liu Xiao-Bing<sup>1 2)</sup> Shi Xiang-Hua<sup>1 2)</sup> Liao Tai-Chang<sup>4 5)</sup> Ren Peng<sup>6)</sup> Liu Yue<sup>2)</sup>  
Liu Yi<sup>2)</sup> Xiong Zu-Hong<sup>3)</sup> Ding Xun-Min<sup>2)</sup> Hou Xiao-Yuan<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics and Electronic Science ,Changsha University of Science and Technology ,Changsha 410077 ,China )

<sup>2)</sup> State Key Laboratory of Surface Physics ,Fudan University ,Shanghai 200433 ,China )

<sup>3)</sup> Department of Physics ,Southwest Normal University ,Chongqing 400715 ,China )

<sup>4)</sup> State Key Laboratory of Chemo/Biosensing and Chemometrics of Hunan University ,Changsha 410082 ,China )

<sup>5)</sup> School of Computer and Communication Engineering ,Changsha University of Science and Technology ,Changsha 410076 ,China )

<sup>6)</sup> Center of Journal ,Changsha University of Science and Technology ,Changsha 410076 ,China )

( Received 4 March 2004 ; revised manuscript received 9 April 2004 )

### Abstract

The special physicochemical environment caused by sonic-vacating provides an important outlet for the preparation of highly efficient luminescent porous silicon films. Experimental results show that sonic-chemical treatment is an effective technology for the improvement of the microstructure of porous silicon and the luminescent efficiency and stability thereof. Luminescent porous silicon films prepared by ultrasonic-enhanced anode electrochemical etching display better qualities than the samples prepared by conventional methods widely used at present. This ultrasonic-chemical effect roots in sonic-vacating, i. e. the generation, formation and rapid collapse of bubbles in the etching solution. In the process of the porous silicon being etched the escape rate and caving-in of hydrogen bubbles in the pores is increased as a result of the work of the ultrasonic waves, which is helpful to the vertical etching of the pores.

**Keywords** : sonic-vacating method , microstructure , characteristics of luminescent , porous silicon

**PACC** : 7830 , 7855 , 8104 , 8160 , 8265