

# 多孔硅的制备方法和成核机制

吴现成<sup>1</sup>, 闫大为<sup>1</sup>, 徐大印<sup>1</sup>, 甄聪棉<sup>2</sup>

(1 烟台大学光电学院物理系, 烟台 264005; 2 河北师范大学物理系, 石家庄 050000)

**摘要** 目前多孔硅研究已经成为众多研究者关注的热点之一, 它在微电子机械、激光器、探测器、传感器、燃料电池, 太阳能电池等许多领域具有巨大的应用潜力。首先陈述了常见的多孔硅制备方法, 其中超声声空化物理化学综合法将光致发光峰半峰宽压缩至 3.8nm 的报告振奋人心。随后引出比较流行的 3 种多孔硅成核机制模型, 量子限制模型得到大多数的认可。最后, 分析了最近国内外多孔硅的研究和应用情况, 并指出尺寸厚度精确可控、机械硬度高、孔隙分布均匀、发光稳定性高的多孔硅依然是制备工艺追求的目标。

**关键字** 多孔硅 成核机制 制备方法 制备工艺

**中图分类号**: O 471. 1

**文献标识码**: A

## Preparation Methods and Nucleation Mechnisms of PS

WU Xiancheng<sup>1</sup>, YAN Dawei<sup>1</sup>, XU Dayin<sup>1</sup>, ZHEN Congmian<sup>2</sup>

(1 Department of Opto-electronics, Yantai University, Yantai 264005; 2 Department of Physics, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050000)

**Abstract** At present, porous silicon(PS) has become a hot research subject all over the world, because of its potential application value in MEMS, laser devices, detector, sensor, fuel battery, solar battery fields. The common preparation methods are introduced, among which the ultrasonic cavitation physicochemical synthesis method makes the full width at halfmaximum (FWHM) less than 3.8nm, which is very inspiring. Subsequently, three nucleation mechnisms are brought up, and the quantum confined model is recognized by most researchers. Finally, the domestic and international study and application situation are analyzed. It's pointed out that the control of pore size and thickness, high mechanical rigidity, uniform distribution of porosity and steady photoluminescence are still the aim of preparation technique.

**Key words** porous silicon, nucleation mechnisms, preparation methods, preparation technique

### 0 引言

光电集成是信息科技发展的必然趋势, 然而支柱材料体硅的禁带宽度窄小(约 1.12eV), 又是间接带隙半导体, 使其不能直接应用于光电器件<sup>[1]</sup>。直到 1990 年, Canham 发现多孔硅室温下强烈光致发光现象, 才再一次引发硅基发光材料的研究热潮<sup>[2]</sup>。近十几年来, 多孔硅的研究主要集中在成核机理、微结构特征和发光机理 3 方面, 正确认识这些问题对于实现硅基材料光电集成和新型光电器件的开发有重要意义。在微电子机械系统中, 多孔硅层表面经常沉积功能薄膜材料, 作为优良的牺牲层和热绝缘层<sup>[3]</sup>。徐东升利用多孔硅为模板制备了取向性好的碳纳米管阵列, 对实现碳纳米管的应用具有重大价值<sup>[4]</sup>。最近, 张乐欣等研究了多孔硅的光子晶体效应, 并计算模拟了多孔硅光子晶体的典型反射谱, 其在波导、微腔、滤波器、传感器、高效率的发光二极管等很多方面都具有潜在的应用<sup>[5,6]</sup>。本文阐述了常用的几种多孔硅制备方法并阐述其成核原理, 以便进一步了解多孔硅微结构的形成过程。

### 1 多孔硅的制备方法

1956 年 Uhlir 在 HF 电解液中电化学腐蚀制备多孔硅<sup>[7]</sup>, 之后陆续出现了化学腐蚀、电偶腐蚀、脉冲电化学腐蚀、激光引导电化学腐蚀<sup>[8]</sup>、等离子体刻蚀、水热腐蚀<sup>[9]</sup>、超超声空化物理化学综合法<sup>[10]</sup>等, 制备手段形成多样化和特性化。

### 1.1 电化学腐蚀

图 1 为电化学腐蚀装置<sup>[11]</sup>。槽材料选用不受 HF 腐蚀的聚四氟乙烯或有机玻璃<sup>[12]</sup>。图 1(a)中, 贵金属 Pt 作阴极, 环氧树脂密封 HF/Si 接触面, 乙醇作为电解液载体(多孔硅具有显著的疏水性和亲有机性)<sup>[11-13]</sup>; 基片背面蒸镀电导率高的金属(如 Al) 形成欧姆接触, 防止腐蚀电流密度局部不均匀。图 1(b)为双腔结构, 低阻硅基片不需欧姆接触处理; 电解液的循环系统促使气泡快速逸出和溶液及时更新, 保持腐蚀速度稳定。

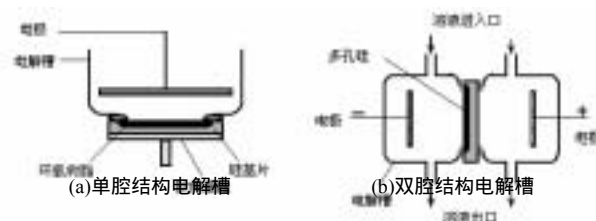
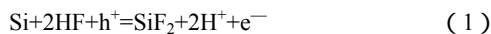


图 1 电化学腐蚀装置

Fig. 1 The devices of electrochemistry corruption

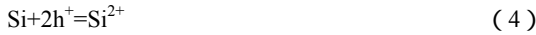
电流流经硅片引发阳极氧化还原反应, 方程为:



由此得出：第一，硅溶解必须有空穴参与，浓度越大溶解速度越快，没有空穴参与腐蚀也停止<sup>[14]</sup>；第二，氢气产生于阳极接触面，易被吸附在孔隙内表面，但其绝缘效果导致孔隙度分布变宽；第三，存在 2 种反应竞争，一种是硅溶解，另一种是硅氟化物溶解，硅溶解速度小于硅氟化物溶解速度是多孔硅产生的前提。

1.2 化学腐蚀

化学腐蚀将硅片浸入在一定浓度 HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 混合液中，利用形成的局部电解池产生腐蚀电流<sup>[15-17]</sup>。本质上，化学腐蚀是各向同性自催化氧化化学反应，方程为：



腐蚀过程中，虽然氢气吸附导致颗粒尺寸分布变大，但有研究表明，化学腐蚀光发射颗粒区域分布比较集中<sup>[18]</sup>，有利于研究粒子尺寸和发光波长的关系。

1.3 激光辅助化学腐蚀

Vincent V. Doan 报道短波长 (425nm) 激光照射比无光照射制备的多孔硅光致发光强度大 1~2 个数量级<sup>[19]</sup>。基本原理可用太阳能电池原理解释。以下分别以蓝光和红光照射 P 型硅衬底耗尽层说明激光辅助化学腐蚀原理。

(1) 太阳能电池原理

如图 2，短波光照射 PN 结，激发耗尽层中大量电子产生电子空穴对。内建电场作用下，电子向 N 区漂移并在耗尽层边缘外积累，空穴向 P 区漂移积累。结果扩大了 PN 结耗尽层，增强内建电场，P 区和 N 区形成了电荷贮存，产生电势差。从外端口看，可以作为电源，且电势差随光子频率和光强的增大而变大。

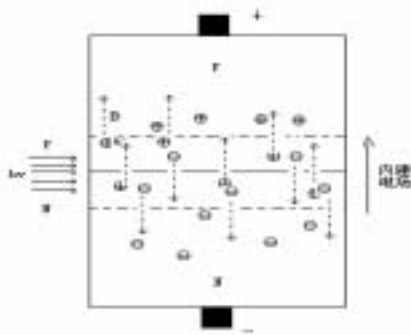


图 2 太阳能电池的基本原理示意图

Fig.2 The sketch scheme for solar cell's basic principle

(2) 红光和蓝光照射的影响

红光光子能量较小，主要多孔层底部激发电子空穴对，如图 3 所示。Beale 认为 HF/Si 接触面能够形成类肖特基势垒。根据太阳能电池原理，内建电场作用下，耗尽层中载流子受电场力漂移，并在耗尽层边缘两侧不断积累，基本原理如图 4，电子向界面运动，孔穴向体硅内部运动，结果使表面处空穴浓度减小，化学腐蚀被钝化。蓝光光子能量较

高，在硅柱表面附近可以激发电子空穴对。由于空穴能量较高，容易摆脱内建电场束缚，并跃迁至硅柱表面引发阳极腐蚀反应，进一步减小硅柱尺寸。因此，红光照射钝化化学腐蚀，蓝光照射可再次引发阳极反应并减小硅柱尺寸。

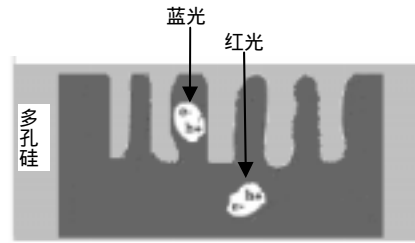


图 3 红光/蓝光照射制备多孔硅

Fig.3 The preparation of PS under red/blue light' irradiation

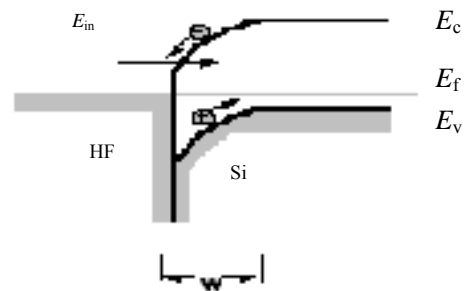


图 4 肖特基势垒模型中耗尽层中载流子的运动

Fig.4 The transport of carriers with the model of Schottky barrier

1.4 超声声空化物理化学综合法

廖家欣等利用超声声空化物理化学综合法，有效地将多孔硅光致发光峰的半峰全宽压缩至 3.8 nm，对研制多孔硅激光器有重要意义。超声声空化物理化学综合法即将常规的电化学腐蚀在超声波环境下进行，利用气泡局部受力不均，在孔底触发一个快速膨胀-崩溃过程，即像气球受挤压爆破一样，气泡塌缩体积集聚减小，邻域溶液受到压力，携带反应物快速流出孔外；超声波能够加速电解液粒子的扩散速度，气泡塌缩时更容易流入孔隙，及时更新孔底电解液粒子。实验证明，该方法能加快纵向腐蚀速度，有效实现光致发光的半峰压缩。

1.5 水热腐蚀法

1997 年，陈乾旺教授小组报道了一种新型多孔硅制备方法—水热腐蚀法。该方法将硅片置于水热釜内衬中，在一定浓度的 LiF 和 HNO<sub>3</sub> 溶液中高温水热处理 1~3h，自然冷却干燥。腐蚀过程在高压液相体系中进行，依靠单晶硅局部区域形成阳极和阴极。该方法制备的多孔硅可发射红光，具有较低的孔隙度，升高温度和延长腐蚀时间有利于提高多孔硅的孔隙度。该法制备的多孔硅样品具有以下特点：(1)与电化学腐蚀相比，样品呈现相似的表面腐蚀形貌；(2)发光比较稳定，重复性也好，表面光洁且具有较高的强度；(3)由于超临界气氛能够加速氢气的外逸，制备出的样品尺寸均匀；(4)氧化气氛的存在，使硅柱表面形成薄氧化层。

## 2 多孔硅的成核机制

### 2.1 多孔硅的成核机制

#### (1) 扩散限制模型

Witten 和 Sanders 提出扩散限制模型<sup>[21]</sup>。电场下, 阳极体内空穴不断向 Si/HF 界面随机扩散, 由于界面微坑与溶液接触面积大, 电场线密集, 因此微坑捕获空穴的几率较大, 腐蚀速率快。微坑处的快速腐蚀进一步扩大了与腐蚀液的接触面积, 持续下去形成硅溶解正反馈。然而, 腐蚀厚度越深, 电场分布变化越大, 不利于空穴向孔壁内部的扩散, 致使孔壁内空穴浓度不断减少, 最终横向反应几近停止, 孔壁厚度便达到极值, 只剩下纵向腐蚀延续。

#### (2) Beale 耗尽模型

Beale 认为, 在硅/电解液界面处能够形成一个类肖特基势垒的内建电场和一定厚度的耗尽层, 并且只有能量大于此势垒的空穴进入孔壁的几率才比较大<sup>[22]</sup>。Beale 也认为初始时刻阳极氧化反应起始于密布的小孔, 电流密度大的区域硅溶解的速度快。然而, 横向腐蚀使孔壁变薄导致费米能级向价带不断靠近, 孔壁减小至与耗尽层厚度相同时, 大部分空穴因无法占据高能级, 致使孔壁内空穴浓度极小甚至为零, 横向腐蚀停止。

#### (3) 量子限制模型

Lehman 认为微孔的形成过程是量子尺寸效应导致的自限制过程<sup>[14]</sup>。首先, HF 钝化 Si 基片表面悬键形成 Si-H、Si-H<sub>2</sub>; 然后, 内部空穴受电场作用漂移至界面, 使 Si-H<sub>2</sub> 中 1 个氢被 F 原子取代, 同时降低了另一个氢原子稳定性继续被取代, 产生 1 个 SiF<sub>2</sub> 和 1 个氢分子。SiF<sub>2</sub> 的极化作用令 Si-Si 键断裂, 生成 SiF<sub>4</sub> 游离出硅表面。同时, 该处电场强度分布随之改变, 促使空穴扩散速度加快, 从而进一步加速了该处硅溶解。由于电场驱动下空穴可以不断在孔底积累, 纵向腐蚀始终是持续过程; 横向腐蚀初期, 空穴容易进入孔壁, 厚度不断变薄, 但当厚度减小至量子限制效应十分显著, 孔壁禁带就明显变宽, 此时硅内部空穴便无法占据能量更高的价带致使横向腐蚀停止。

## 3 结语

多孔硅逐渐引起国际重视, 尤其在纳米科技影响下, 将成为一种潜力巨大的新材料。目前已有研究者用多孔硅膜制作的光子晶体作为化学物质探测器<sup>[23]</sup>, 它具有对某些粒子很高的灵敏度(如镉)。多孔硅在燃料电池方面的应用也很值得关注, 美国 NeahNovelus 公司已经开始开发多孔硅甲醇燃料电池。不仅如此, 在太阳能电池方面, 多孔硅材料也将展露头角。多孔硅制备方法基本上实现多样化和特性化, 但要制备出尺寸厚度精确可控、机械硬度高、孔隙分布均匀、发光稳定性高的多孔硅依然不是容易的事情。这要求制备工艺方面和后处理方面的改进。王水凤提出酸处理和阴极还原改善多孔硅的发光特性<sup>[24]</sup>, 徐东升也利用超临界干燥技术制备出孔隙度大于 90% 且没有塌缩的自支撑多孔硅膜<sup>[25]</sup>。日本佳能公司利用计算机模拟优化氧化体系, 精确控制多孔硅的厚度和强度, 该体系制备的样品可以用作特殊多功能材料外延

层衬底, 具有极大的工业价值。

### 参考文献

- 1 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生, 等. 半导体物理学[M]. 第 6 版. 北京: 电子工业出版社, 2006.17
- 2 Chanham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Appl Phys Lett, 1990, 57(10): 1046.
- 3 Ye Shu Ying, Tanaka Shuji, Eaashi, et al. Thin palladium membrane microreactors with oxidized porous silicon support and their application[J]. J Micromechanics and Microengineering, 2005, 10(11): 2011
- 4 徐东升, 郭国霖, 等. 以多孔硅为模板制备取向碳纳米管[J]. 中国科学(B 辑), 2000, 8: 289
- 5 张乐欣, 张冉, 李志全. 一维多孔硅光子晶体反射特性及制作的理论研究[J]. 光学技术, 2007, 7: 584
- 6 Balucani M, Bondarenko V, Klusko A, et al. Ferrari recent progress in integrated waveguides based on oxidized porous silicon[J]. Opt Mater, 2005, 27(5): 776.
- 7 Uhlir A. Electrolytic shaping of germanium and silicon[J]. The Bell System Technical J, 1956, 35: 333
- 8 Vincent V Doan, et al. Enhanced photoemission from short-wavelength photochemically etched porous silicon. J Phys Chem, 1993, 97: 4505
- 9 Chen Qianwang, Qian Y T. Visible luminescence from silicon wafers subjected to stain etches Appl Phys Lett, 1995, 66: 1608
- 10 廖家欣, 任鹏, 史向华, 等. 多孔硅的半峰全宽小于 3.8 nm 的针形发光峰长沙电力学院学报[J], 2006, 21(3): 77
- 11 Halimaoui A. Porous silicon: material processing, properties and applications, in JC Vial and J Derrien (editors), Porous silicon science and technology, Springer Verlag, 1995.
- 12 Halimaoui A. In: L.T.Canham(Ed.), Properties of Porous Silicon, London: EE INSPEC, 1997. 12
- 13 Canham L T. Laser dye impregnation of oxidized porous silicon on silicon wafers. Appl Phys Lett, 1993, 63(3): 337
- 14 Lehmann V, Goele U. Porous silicon formation: a quantum wire effect. App Phys Lett, 1991, 58(8): 856
- 15 Beckmann K H. Investigation of the chemical properties of stain films on silicon by means of infrared spectroscopy. Surf Sci, 1965, 3: 324
- 16 Lin T, Sixta M E, Cox J N, et al. Optical studies of porous silicon. Mat Res Soc Symp Proc, 1993, 298: 379
- 17 Shih S, Jung K H, Hsieh T Y, et al. Photoluminescence and structure of chemically etched Si, Mat Res Soc Symp Proc, 1992, 256: 27
- 18 Thomas Research Group. Chemical Etching of Porous Silicon, TRG Porous Silicon Project, 1998
- 19 Vincent V Doan, et al. Enhanced. photoemission from Short-Wavelength Photochemically Etched Porous Silicon.

- J Phys Chem , 1993 , 97 : 4505
- 20 陈乾旺,周贵恩,等. 水热腐蚀制备多孔硅的研究. 自然科学进展, 1997, 7(6):749
- 21 Witten, Sander L M. Diffusion-limited aggregation Phys Rev B , 1983 , 27 : 5686
- 22 Beale M I J , Benjamin J D, Uren M J, et al. Cullis. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon. J Crystal Growth , 1985 , 73 : 622
- 23 Link J R , Sailor M J. Doping mesoporous materials with multicolor quantum dots. Proc Nat Acad Sci , 2003 , 100 : 10607
- 24 王水凤,姜乐,等. 多孔硅的后处理及其发光特性. 发光学报, 2006, 27(2) : 118
- 25 徐东升,郭国霖,等. 高多孔度多孔硅自支撑膜的制备及表征. 物理化学学报, 1998 , 7 : 577