

• 研究论文 •

脉冲阳极氧化条件对多孔硅法布里-珀罗干涉特性影响

黎学明* 杨金瑞 陈建文 杨文静

(重庆大学化学化工学院 重庆 400030)

摘要 采用电化学脉冲阳极氧化法制备具有干涉效应的多孔硅. 研究电流密度、有效阳极氧化时间、电解液组成对多孔硅法布里-珀罗(F-P)干涉特性的影响, 利用光纤光谱仪测量多孔硅反射光谱并计算其光学厚度. 结果表明, 当阳极氧化电流密度 $78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、有效阳极氧化时间 5 min、氢氟酸与乙醇体积比 $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}}=2:1$ 时, 制备的多孔硅法布里-珀罗干涉条纹均匀, 膜层性质稳定; 当与饱和乙醇气体接触时, 多孔硅反射光谱吸收峰位由 612 nm 红移到 637 nm, 光学厚度由 5864 增加到 6296 nm, 表明利用多孔硅法布里-珀罗干涉效应检测乙醇气体思路是可行的.

关键词 多孔硅; 法布里-珀罗干涉; 光学厚度; 传感

Effect of Pulse Anodizing Conditions on Fabry-Pérot Interference Characteristics of Porous Silicon

Li, Xueming* Yang, Jinrui Chen, Jianwen Yang, Wenjing
(College of Chemistry & Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030)

Abstract Porous silicon with interference characteristics was prepared by the pulsed electrochemical anodization method. The influences of current density, effective anodization time and electrolyte composition on the Fabry-Pérot (F-P) interference characteristic of porous silicon were investigated. Interferometric reflectance spectra of the porous silicon were measured using a fiber spectrometer and the corresponding optical thickness was calculated. The results show that the porous silicon can produce uniform F-P interference rings, under the condition of current density $78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, effective anodization time 5 min and $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}}=2:1$. The property of the films prepared under the conditions is very stable. The reflectance spectra of the porous silicon also were red-shifted from 612 to 637 nm, and the corresponding optical thickness was increased from 5864 to 6296 nm upon exposure to saturated ethanol vapor. It is feasible that ethanol vapor can be detected by F-P interference effect of the porous silicon.

Keywords porous silicon; Fabry-Pérot interference; optical thickness; sensor

自 1990 年, Canham^[1]首次报道多孔硅室温光致发光现象以来, 多孔硅引起人们广泛关注. 有关多孔硅光致发光特性及其在光电子器件、生物反应器、传感器等领域研究成为当今纳米结构功能材料研究热点之一.^[2-5]

制备多孔硅最常用的方法是电化学腐蚀, 即把硅片作为阳极, 在 HF 酸溶液中通以电流进行阳极氧化. 硅

在 HF 酸溶液中由于所加电压的不同会出现两种情况, 在电流密度大于某个临界值 J_{ps} (与硅片的类型、电阻率以及腐蚀液浓度和成分等因素有关)时, 硅片将会被电剥离, 而低于此临界值时, 硅表面将由无数纳米级的不规则的硅柱来构成, 也就是所谓的多孔硅层^[6]. 阳极氧化制备多孔硅最常用的两种方法是直流腐蚀法与脉冲腐蚀法, 到目前为止, 绝大多数研究小组都采用直流腐

* E-mail: xuemingli@cqu.edu.cn

Received July 30, 2008; revised November 17, 2008; accepted December 3, 2008.

国家自然科学基金(No. 10476035)资助项目.

蚀的方法制备多孔硅, 有研究^[7,8]表明, 采用脉冲腐蚀方法制备的多孔硅具有表面平滑、均匀, 性能稳定的特点.

由于多孔硅具有比表面积大、光致发光等特性, 多孔硅在化学传感方面发挥重要作用^[9]. 目前, 研究人员已经开展了基于多孔硅电导率、电容、介电常数等电学参量或荧光猝灭、颜色变化、折射系数变化、法布里-珀罗(F-P)干涉条纹移动等光学参量变化的化学传感器. 如 Baratto 等^[10]将多孔硅从单晶硅上剥离下来并沉积到 Al 基底上构成电类传感器, 利用电流、电导率或阻抗谱特征的变化确定 NO₂ 的浓度; Sailor 等^[11]通过多孔硅光致荧光猝灭效应来检测环境中 NO、NO₂ 含量, NO 和 NO₂ 的检出限分别为 2×10^{-3} 和 7×10^{-5} mL·L⁻¹, 但是其稳定性和抗 CO、O₂ 干扰的能力仍有待进一步提高; Bjorklund 等^[12]采用椭圆法研究了多孔硅吸附待测物质时光学参量变化, 分析了可见光区和近紫外区的响应特性.

随着经济快速发展, 进入大气中的有机污染物越来越多, 主要涉及易挥发的可燃有毒有害物质, 如醇、醛、烷烃和芳烃及衍生物等, 不仅严重危害人体健康, 还会引起爆炸事故, 故研究有机气体监测技术具有重要意义. Sailor 等^[13]用正弦电流作为激励方式, 通过电化学阳极氧化法制备多孔硅, 发现当多孔硅与乙醇蒸汽接触时, F-P 干涉条纹会产生移动的现象, 有作为乙醇传感器的潜力, 但该方法需变频的交流信号电流源, 推广应用困难. 而直流腐蚀法制备多孔硅的法布里-珀罗(F-P)干涉现象又鲜有报道.

与交流电流激励方式相比, 脉冲电流阳极氧化更容易实现, 且同样可以得到表面平整的多孔硅膜. 因此, 拟采用电化学脉冲阳极氧化法制备多孔硅, 研究制备条件对多孔硅法布里-珀罗干涉效应影响, 获取优化条件, 并探索多孔硅对乙醇的传感特性, 以期用于驾驶员安全监测.

1 实验

1.1 仪器、试剂与材料

Autolab 电化学工作站(PGSTAT30, 荷兰 Eco chemie BV 公司), USB-2000 光纤光谱仪和 DH-2000 白光光源(Ocean optics 公司), AFM 原子力显微镜(AFM.IPC-208B, 重庆大学).

氢氟酸、盐酸、无水乙醇、丙酮、氨水、双氧水、氢氧化钠均为分析纯; p 型单晶硅片(<100>晶向, 电阻率为 $5 \sim 8 \Omega \cdot \text{cm}$, 厚度为 $493 \sim 523 \mu\text{m}$)由中国洛阳 MCL 电子材料有限公司提供.

1.2 电化学脉冲阳极氧化法制备多孔硅

采用无水乙醇、丙酮除去单晶硅片表面油渍与灰尘, 10% HF 溶液浸泡 3~5 min 除去表面氧化物; 用 $V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 5$ 和 $V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1 : 5$ 于 80 °C 分别处理 5~15 min, 除去单晶硅表面有机和无机污物. 以单晶硅片为阳极, 铂网为阴极, 氢氟酸和无水乙醇的混合液为电解液, 采用电流密度为 $10 \sim 110 \text{ mA/cm}^2$ 的脉冲阳极氧化制备多孔硅, 其中, 脉冲阳极氧化采用的频率为 10 Hz, 占空比为 0.5, 脉冲阳极氧化的有效阳极氧化时间等于占空比与氧化时间的乘积.

1.3 多孔硅反射光谱测量与光学厚度计算

建立由 DH-2000 白光光源、USB-2000 光纤光谱仪和反射探针组成的反射光谱测试系统, 具体见文献^[14]. 将不同脉冲阳极氧化条件制备的多孔硅置于气室, 在同一位置处测量多孔硅反射光谱.

将测量的反射光谱数据导入到 IGOR 程序(Wavemetrics 公司)中, 进行快速傅立叶变换(FFT)^[15], 从而得到光学厚度(OT)的值.

在本文中 nL 指的是光学厚度, 由法布里-珀罗关系确定^[16]:

$$m\lambda = 2nL \quad (1)$$

其中, λ 为最大相干干涉条纹数 m 所对应的波长, n 为多孔层的有效折射率, L 为多孔层的厚度.

1.4 传感实验

将上述脉冲阳极氧化法制备的多孔硅置于密闭的气室中, 通入高纯 N₂ 5 min 后, 测量多孔硅反射光谱直至稳定; 将无水乙醇加热至 78 °C 产生蒸汽, 用注射器抽取无水乙醇蒸汽并注入至测试气室中, 同时测量反射光谱直至稳定, 记录光学厚度变化.

2 结果与讨论

2.1 脉冲阳极氧化电流密度对多孔硅干涉特性影响

图 1 给出不同电流密度下脉冲阳极氧化法制备的多孔硅反射光谱图, 其中电解液组成 $V_{\text{HF}} : V_{\text{EtOH}} = 2 : 1$, 有效阳极氧化时间 5 min. 由图可知, 在电流密度为 10, 40, 78, 95 和 $110 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 条件下获得多孔硅的反射光谱具有明显的干涉条纹, 其干涉产生的原因是, 由于空气/多孔硅界面与多孔硅/硅基体界面均为平面, 当光在这两个界面反射时就产生法布里-珀罗干涉效应. 当电流密度较低时, 虽然能观察到多孔硅的干涉现象, 且反

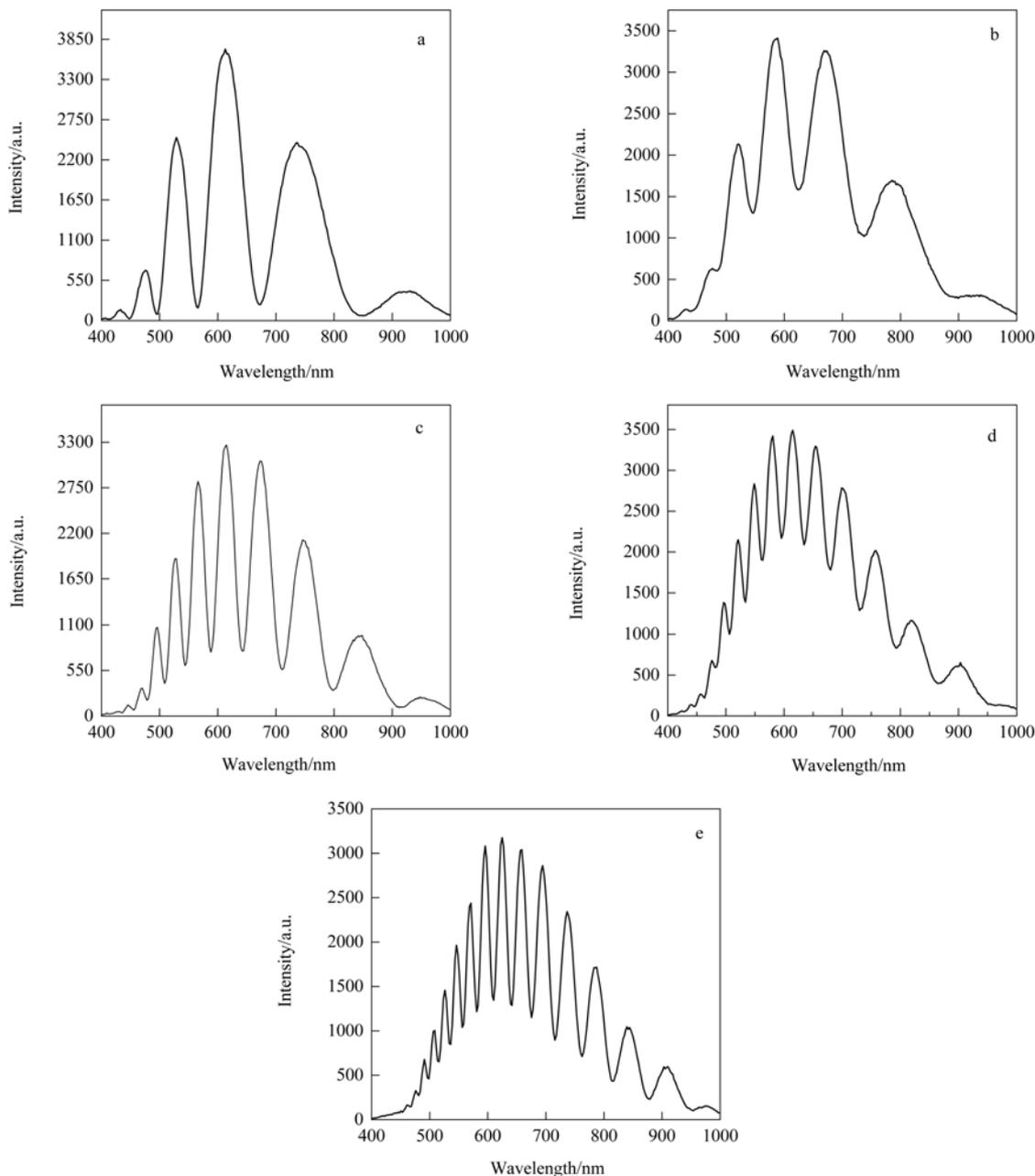


图 1 不同电流密度下多孔硅的反射光谱图

Figure 1 Reflectance spectra of porous silicon layers formed at different current density (a) 10, (b) 40, (c) 78, (d) 95, (e) 110 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

射峰强度也较大, 但形成的多孔硅膜层较薄、孔径较小(图 2a), 导致干涉条纹较少且不规整, 随着电流密度增加, 多孔硅膜层厚度也随之增加(图 2b), 干涉条纹数目也增多、规整性也逐渐提高; 然而, 过高的电流密度会促使阳极氧化速率加快, 形成的膜层厚度不均匀、易脱落(图 2c), 使干涉条纹反而不规整. 因为高电流密度时制备的多孔硅孔隙率较高填充了更多的空气, 根据“有效介质理论”, 光的折射率与反射率会随空气含量升高而下降, 且高电流密度还会导致多孔硅表面变粗糙, 这

也抑制干涉的产生; 当电流密度为 $78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 制备的多孔硅膜层稳定且干涉条纹质量较高.

2.2 有效阳极氧化时间对多孔硅干涉特性影响

图 3 为不同有效阳极氧化时间下多孔硅的反射光谱, 其中电解液组成为 $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}}=2:1$, 电流密度为 $78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 分析表明, 随着有效阳极氧化时间增加, 多孔硅干涉条纹数量逐渐增加, 但干涉峰规整性变小, 强度也随之减弱. 当有效阳极氧化时间小于 5 min 时, 得到的多孔硅膜层较薄, 孔小且浅, 因此获得的多孔硅

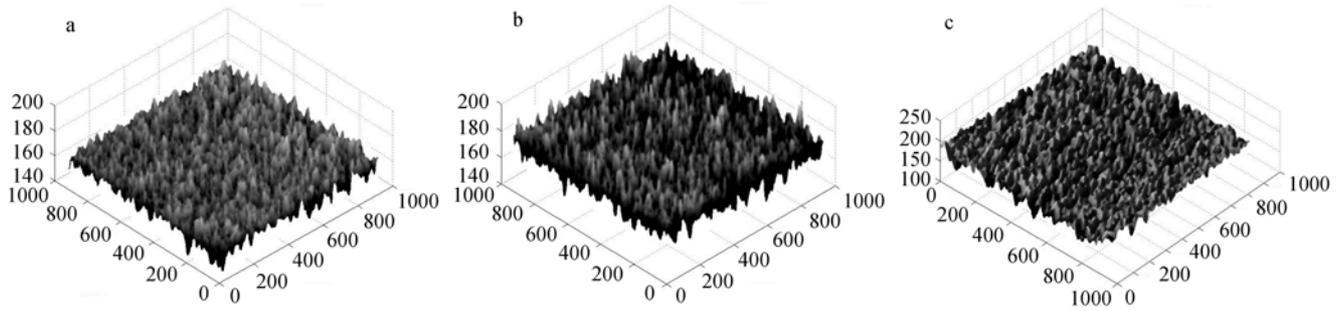


图2 不同电流密度下多孔硅的AFM照片

Figure 2 AFM microphotograph of porous silicon layers formed at different current density
(a) 10, (b) 78, (c) 110 mA·cm⁻²

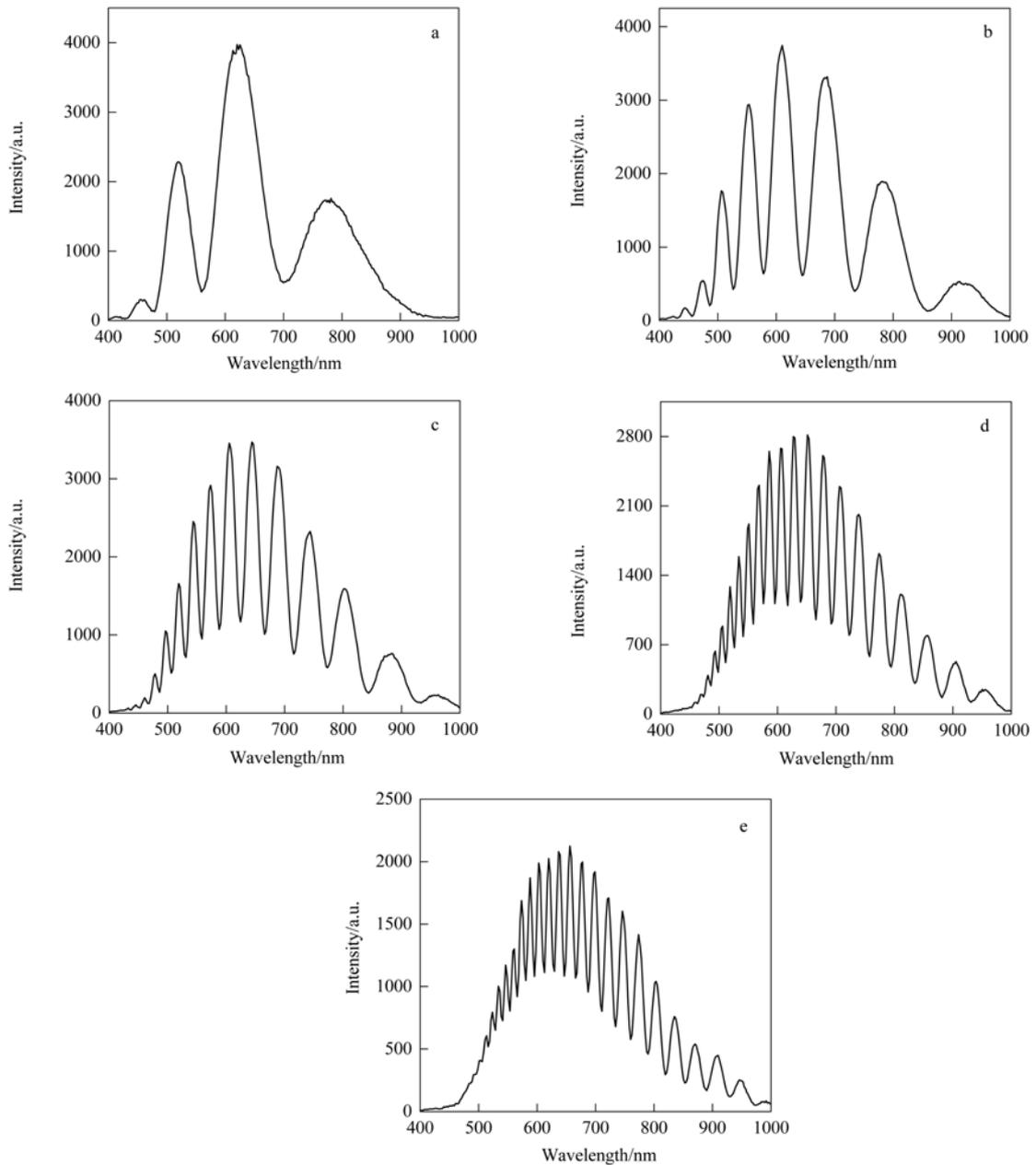


图3 不同有效氧化时间下多孔硅的反射光谱图

Figure 3 Reflectance spectra of porous silicon layers formed at different effective anodization time
(a) 1 min, (b) 2.5 min, (c) 5 min, (d) 7.5 min, (e) 10 min

干涉条纹较少, 但分布比较均匀; 而当有效阳极氧化时间大于 5 min 时, 多孔硅表面变得粗糙, 膜层不稳定且易脱落, 不利于干涉过程的产生. 因此, 最佳的有效阳极氧化时间为 5 min.

2.3 电解液组成对多孔硅干涉特性影响

图 4 给出不同组成电解液中脉冲阳极氧化时制备的多孔硅反射光谱, 其中有效氧化时间 5 min, 电流密度 $78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. 结果表明, 当 $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}} < 2:1$ 时, 多孔硅的干涉效应不明显, 干涉条纹分布也不均匀, 并且最大反射峰的干涉强度也很低, 分析原因认为当 HF 浓度很低时, 电解液中 F^- 很少, 在电化学阳极氧化过程中,

形成的 Si—F 键相对很少, 从而没有较大的极化作用降低 Si—Si 骨架上的电荷密度, 使得该硅原子与骨架相连的 Si—Si 键被 F^- 断开以 SiF_4 分子游离出去, 形成的多孔硅膜太薄, 因此干涉现象不明显; 随着 HF 的含量逐渐增加, 电解液中的 F^- 较多, 电子和孔穴的交换速度加快, 形成的 Si—F 键较多, 极化作用大, Si—Si 键很容易被 F^- 断开以 SiF_4 分子游离出去, 从而形成的多孔硅膜增厚, 干涉条纹增多. 随着 HF 含量的增加, 当 $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}} = 2:1$ 时, 多孔硅的干涉现象比较明显, 干涉条纹也较为均匀, 最大反射峰的干涉强度最大; 而当 $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}} > 2:1$ 时, 干涉现象虽然明显, 但是干涉条纹的形

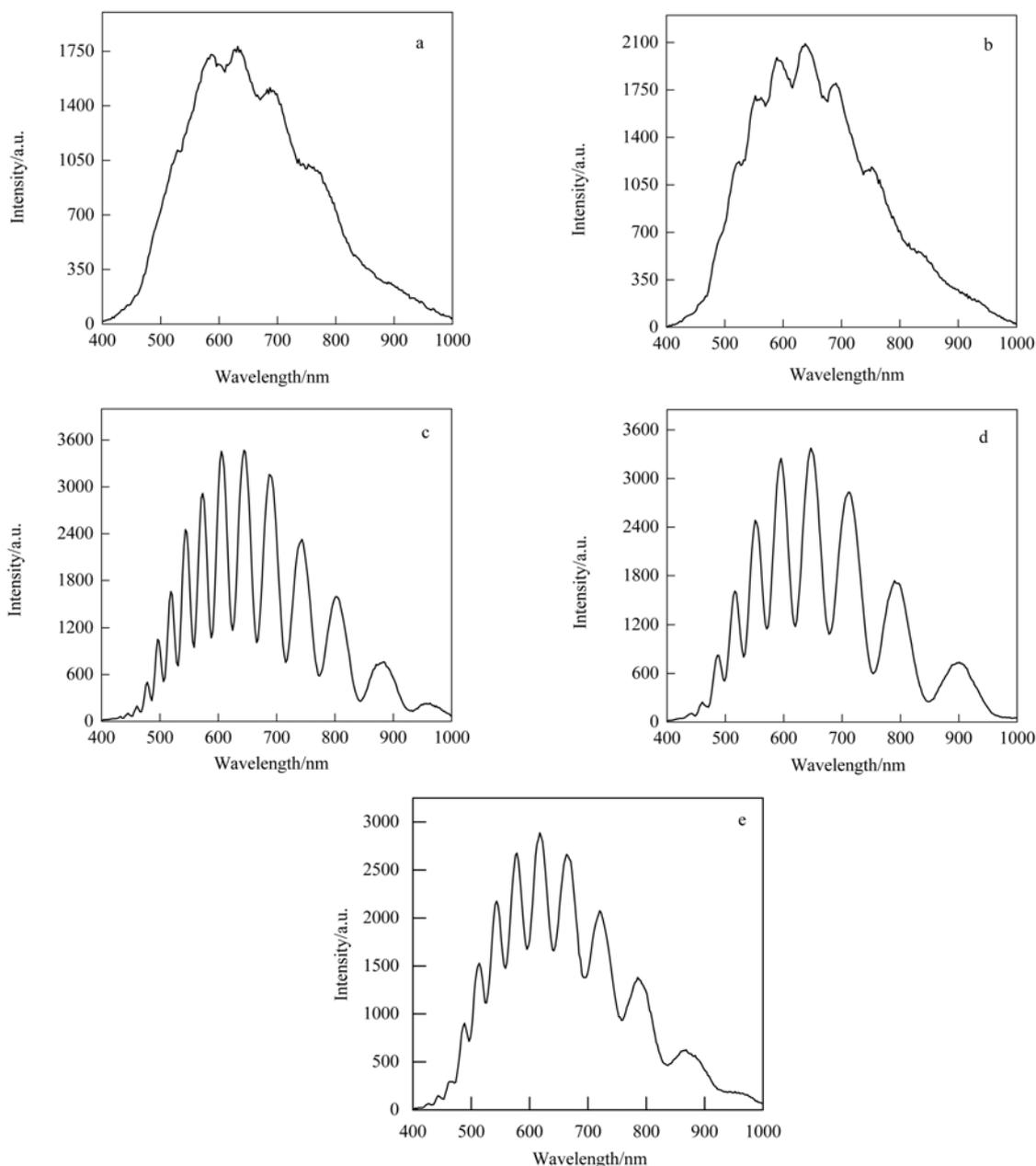


图 4 不同组成电解液($V_{\text{HF}}/V_{\text{EtOH}}$)下制备的多孔硅反射光谱

Figure 4 Reflectance spectra of porous silicon layers formed at different electrolyte composition of $V_{\text{HF}}/V_{\text{EtOH}}$

(a) 1 : 1, (b) 1.5 : 1, (c) 2 : 1, (d) 2.5 : 1, (e) 3 : 1

状和干涉强度都比 $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}}=2:1$ 时要差得多. 同时实验还发现 HF 含量高时制备的多孔硅, 孔穴细小, 易被氧化、内压力大、空气中有炸裂现象等特点.

2.4 乙醇气体对多孔硅干涉特性影响

图 5 给出有效氧化时间 5 min、电流密度 $78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、电解液组成 $V_{\text{HF}}:V_{\text{EtOH}}=2:1$ 条件下, 脉冲阳极氧化法制备的多孔硅反射光谱随乙醇气体变化情况. 由图可知, 通入乙醇气体(500 ppm)后, 多孔硅反射谱上的吸收峰由 612 nm 红移到了 637 nm.

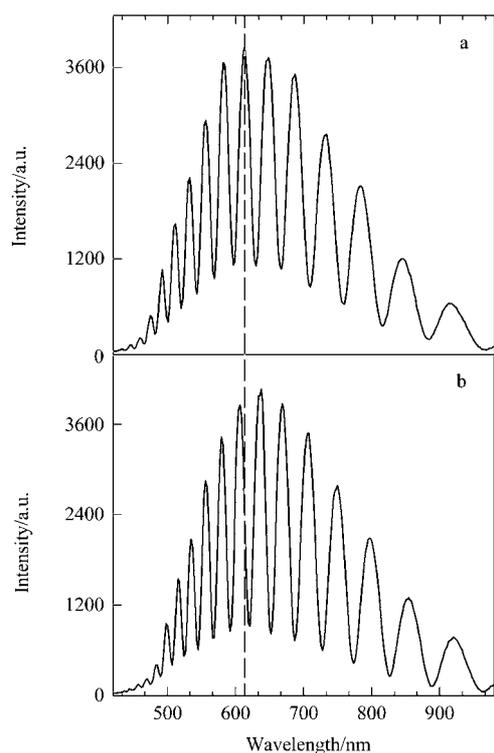


图 5 多孔硅与乙醇气体接触前(a)、后(b)反射光谱的变化
Figure 5 Variation of reflectance spectrum of porous silicon (a) and the sample exposed to saturated ethanol vapor (b)

由于干涉条纹比较均匀, 故利用 IGOR 软件将图 5 反射光谱进行 FFT 变换后, 均得到一个单峰(图 6), 峰所对应的横坐标即为光学厚度.

由图中可以看出, 在与乙醇蒸汽接触后, 多孔硅的光学厚度由 5864 nm 增加到 6296 nm, 且峰强度变大, 表明乙醇蒸汽通入气室后能迅速吸附到多孔硅表面, 发生毛细冷凝作用, 乙醇气体取代了低折射率的空气, 进而引起多孔硅层的折射率增加, 使多孔硅反射光谱吸收峰发生红移, 进而导致多孔硅光学厚度增加.

按照相同的条件, 往气室中分别通入丙酮和甲醇蒸汽, 得到其反射光谱及光学厚度的变化(见表 1). 实验发现, 该条件下制备的多孔硅对丙酮和甲醇蒸汽反应迟钝, 而对乙醇蒸汽反应很灵敏. 从而说明多孔硅对乙醇

的选择性较好, 有望对乙醇气体进行检测.

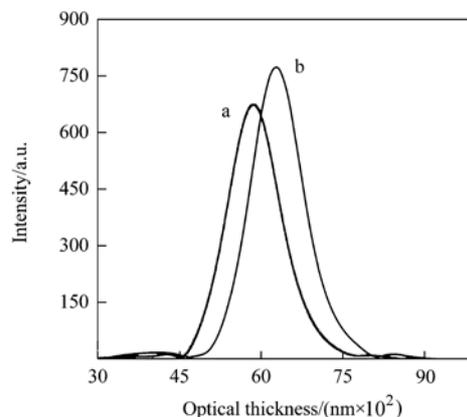


图 6 多孔硅与乙醇气体接触前(a)、后(b)光学厚度的变化
Figure 6 Variation of optical thickness of porous silicon (a) and the sample exposed to saturated ethanol vapor (b)

表 1 多孔硅与不同有机气体接触后反射光谱及光学厚度的变化量
Table 1 Variation of reflectance spectrum and optical thickness of porous silicon samples exposed to different organic gas

Organic gas	Variation of reflectance spectrum/nm	Variation of optical thickness/nm
Ethanol vapor	25	432
Acetone vapor	5	89
Methanol vapor	3	52

3 结论

采用电化学脉冲阳极氧化制备对乙醇蒸汽具有响应特性的多孔硅. 当电流密度 $78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、有效阳极氧化时间 5 min、氢氟酸与乙醇的体积比 2:1 时, 制备的多孔硅具有良好的法布里-珀罗干涉效应, 多孔硅膜层稳定.

当乙醇蒸汽与多孔硅接触时, 多孔硅反射光谱吸收峰由 612 nm 红移到 637 nm, 光学厚度由 5864 nm 增加到 6296 nm, 表明通过多孔硅法布里-珀罗干涉效应检测有机气体的思路是可行的.

References

- Canham, L. T. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 1046.
- Yang, Y. J.; Li, Q. S.; Liu, X. Y.; Zhang, N.; Zhao, B.; Zheng, X. G.; Shi, M. J.; Chen, D.; Wang, J. J. *Electrochemistry* **2006**, *12*, 210 (in Chinese). (杨亚军, 李清山, 刘宪云, 张宁, 赵波, 郑学刚, 石明吉, 陈达, 王璟璟, 电化学, **2006**, *12*, 210.)
- Hirschman, K. D.; Tsybeskov, L.; Duttagupta, S. P.;

- Fauchet, P. M. *Nature* **1996**, 384, 338.
- 4 Li, H. L.; Xu, D. S.; Guo, G. L.; Gui, L. L.; Qin, G. G. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 28 (in Chinese).
(李洪亮, 徐东升, 郭国霖, 桂琳琳, 秦国刚, 化学学报, **2001**, 59, 28.)
- 5 Sailor, M. J.; Lee, E. J. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 783.
- 6 Jia, R. B.; Wang, S. X.; Li, G. Z. *Acta Chim. Sinica* **1995**, 53, 417 (in Chinese).
(贾瑞宝, 王士勋, 李国铮, 化学学报, **1995**, 53, 417.)
- 7 Fan, H. L.; Hou, X. Y.; Li, Z. S.; Zhang, F. L.; Yu, M. R.; Wang, X. *Chin. J. Semicon.* **1995**, 16, 113 (in Chinese).
(范洪雷, 侯晓远, 李喆深, 张甫龙, 俞鸣人, 王迅, 半导体学报, **1995**, 16, 113.)
- 8 Li, Z. Q.; Qiao, S. X.; Cai, Y. N.; Zhang, R. *J. Atmos. Environ. Optics* **2006**, 1, 151 (in Chinese).
(李志全, 乔淑欣, 蔡亚楠, 张冉, 大气与环境光学学报, **2006**, 1, 151.)
- 9 Stewart, M. P.; Buriak, J. M. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 859.
- 10 Baratto, C.; Faglia, G.; Comini, E.; Sberveglieri, G.; Taroni, A.; La Ferrara, V.; Quercia, L.; Di Francia, G. *Sens. Actuators, B* **2001**, 77, 62.
- 11 Sailor, M. J.; Trogler, W. C.; Stephane, C.; Sonia, L.; Honglae, S.; Yeshaiahu, F.; Paul, S. *Proceedings of SPIE* **1999**, 3713, 54.
- 12 Bjorklund, R. B.; Zangoie, S.; Arwin, H. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 69, 301.
- 13 Salem, M. S.; Sailor, M. J.; Sakka, T.; Ogata, Y. H. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101, 063503.
- 14 Pacholski, C.; Sartor, M.; Sailor, M. J.; Cunin, F.; Miskelly, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11636.
- 15 Pacholski, C.; Yu, C.; Miskelly, G. M.; Godin, D.; Sailor, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4250.
- 16 Collins, B. E.; Dancil, K.-P.; Abbi, G.; Sailor, M. J. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 187.

(A0807302 Cheng, F.; Lu, Z.)