

## 阳极氧化与超临界干燥结合制备多孔硅

郭国霖 徐东升 桂琳琳

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

马书懿 林 军 张立东 秦国刚

(北京大学物理系, 北京 100871)

**关键词:** 超临界干燥, 高多孔度多孔硅, 光致发光

多孔硅 (PS) 在室温下发射强可见光, 这一发现在国际上引起极大关注, 成为材料科学、半导体物理和化学以及信息科学领域研究的热点<sup>[1,2]</sup>. 最近三、四年, 国内外对 PS 制备工艺、影响 PS 发光的因素、PS 发光机制、PS 应用前景等方面进行了广泛的研究<sup>[2]</sup>, 但有一些基本问题仍待解决, 如关于 PS 发光机制尚存在分歧; PS 电致发光效率低, 离应用差距甚远; 高多孔度 PS 微孔结构不稳定等.

PS 微孔内溶剂蒸发过程中, 由于毛细管张力的存在, 造成微孔骨架受力不均. 强的应力使 PS 骨架脆弱, 甚至微孔结构坍塌, 从而导致 PS 结构不稳定. 对于高多孔度 PS, 这种应力不均造成的结构不稳定更为严重. 虽能由阳极氧化制得高多孔度 PS, 但过去仅能稳定存在于溶液中, 在空气中自然干燥 (AD) 时, 其微孔骨架将受毛细管张力而坍塌剥落. 这种情形极大地限制了 PS 的应用及其发光机制的深入研究. 如何制备不坍塌高多孔度 PS, 已成为 PS 研究急待解决的问题之一.

Kistler 于本世纪三十年代应用溶胶 - 凝胶法和超临界干燥 (Supercritical Drying, SD) 技术首次制备出气凝胶 (Aerogel), 其多孔度可达 80%~99.8%. 1985 年来, 气凝胶材料引起科学与技术界关注, 已召开四次专门的国际会议, 研制出几十种气凝胶<sup>[3,4]</sup>. 1994 年 Canham 等用超临界干燥 (SD) 法来处理阳极氧化后的 <100> 硅片, 成功地制得了高多孔度 (>90%) 的 PS, 并称其为硅气凝胶<sup>[5]</sup>. 此后国内外尚未见有关这方面的进一步研究报导. 我们推广了 Canham 的工作, 将阳极氧化与超临界相结合, 系统地制备了不同晶向, 不同多孔度的 PS. 实验证实了 SD 法在制备 PS, 特别是高多孔度 PS 的优势.

SD 就是使处于临界温度以下的液体, 升高温度和压力, 让其避开气液平衡线, 达到超临界状态, 然后在超临界温度下降低压力, 排放物质, 实现干燥. 选用 CO<sub>2</sub> 作为 SD 的溶剂, 先用 CO<sub>2</sub> 置换 PS 微孔中的乙醇, 然后实现 CO<sub>2</sub> 的超临界状态, 在超临界温度下除去 PS 微孔中的 CO<sub>2</sub>, 可得无坍塌的多孔硅. 实验步骤如后.

首先是单晶硅片的阳极氧化. 用电阻率为 0.01~0.02Ω·cm 的 p 型 <100> 和 <111> 取向的单晶硅片, 在 HF:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:1.5 溶液中, 电流密度为 50mA·cm<sup>-2</sup> 的条件下, 阳极氧化

5min, 然后再进行 5min 化学溶解, 制得 PS. 为除去阳极氧化电解液在 PS 中的残余, 需用无水乙醇洗涤阳极氧化后刚取出的 PS 数次, 或将其在无水乙醇中浸泡 24h, 备作 SD 用.

迅速转移经洗涤、浸泡的 PS 到高压釜, 在  $15.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$  恒温条件下充  $\text{CO}_2$  气至  $60 \times 10^5 \text{Pa}$ , 使  $\text{CO}_2$  保持在液体状态. 让  $\text{CO}_2$  在该压下置换 PS 中的乙醇, 交换速度约每分钟 60 毫升  $\text{CO}_2$  气体, 流出的  $\text{CO}_2$  流体中醇含量用气相色谱分析. 醇含量低于 10ppm 时, 可认为置换完全. 整个交换时间约 8h.

然后, 实现  $\text{CO}_2$  的超临界状态. 加热升温至  $\text{CO}_2$  临界温度以上, 升温速度  $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . 待温度达到  $45^\circ\text{C}$ 、压力  $110 \times 10^5 \text{Pa}$  时, 在此超临界状态下保持 2-3h. 最后保持温度在  $45^\circ\text{C}$  下缓慢放气, 直至压力降到  $10^5 \text{Pa}$  为止, 完成超临界干燥. 开启高压釜, 取出干燥的 PS.

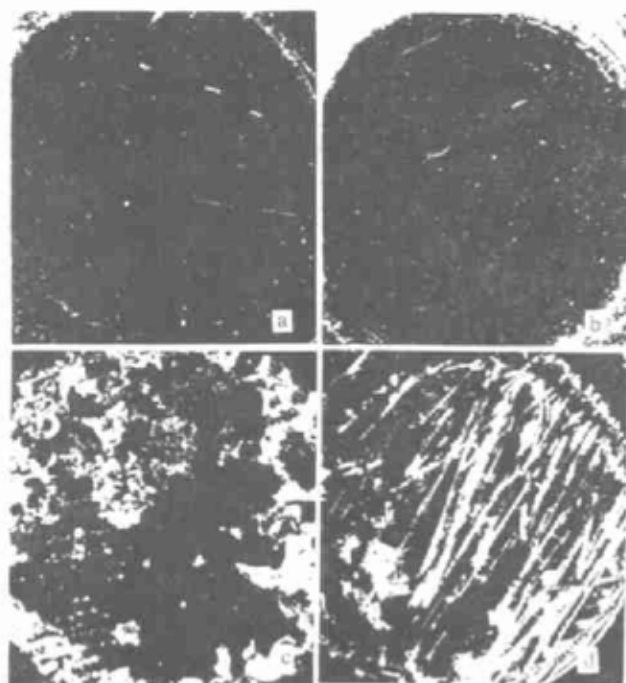


图 1 PS 的光学显微镜像

Fig.1 Optical micrography of PS

(a)  $\text{Si} \langle 100 \rangle$ , SD; (b)  $\text{Si} \langle 111 \rangle$ , SD; (c)  $\text{Si} \langle 100 \rangle$ , AD; (d)  $\text{Si} \langle 111 \rangle$ , AD

图 1 给出了由 SD 和 AD 两种干燥法, 从  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  单晶硅制得的 PS 的光学显微镜像. 图像清晰地显示了高多孔度 PS 的形貌. 图 1(a) 和 (b) 分别用 SD 法制得的  $\langle 100 \rangle$  和  $\langle 111 \rangle$  的高多孔度 PS 的像, (c) 和 (d) 则是用 AD 法由相应硅片所得的高多孔度 PS 的像. (a)、(b) 与 (c)、(d) 两组样品的阳极氧化条件相同, 唯一的差别是采用了不同的干燥步骤, 而所得 PS 的形貌却极不相同. AD 法所得样品 (c)、(d), 其照片上亮度高的碎裂形状为少部分残留的 PS 骨架, 大部分骨架坍塌脱落, 暴露出硅衬底, 这就是照片上的暗区. PS 的边缘部分相对中心脱落较少, 这一结果也很自然. (a)、(b) 样品的像亮度整体均匀, 与 (c)、(d) 样品像形成了鲜明的对比, 表现了 SD 法制得的高多孔度 PS 骨架结构完好, 未有坍塌与脱落. 两组样品在光学显微镜下形貌的极大差别, 说明了两种方法得到的 PS 在宏观尺度上的结构

就存在着显著的差异. 这些结果显示了 SD 法在制备 PS 的优越性和潜力, 它是迄今唯一能获得不坍塌完整的高多孔度 PS 的方法.

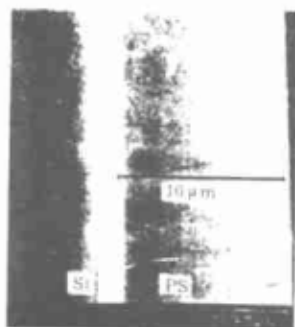


图 2 <100>PS 侧面的 SEM 像  
Fig.2 SEM of cross-section image of porous Si<100>

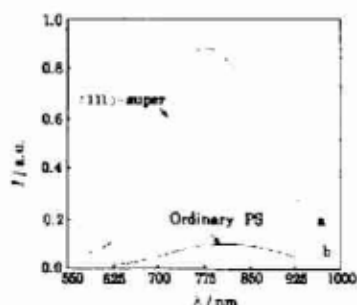


图 4 PS 的光致发光谱  
Fig.4 PL of as-prepared Si aerogel <111>

- a) Si aerogel formed with anodization using a mixture of 48% HF and ethanol (1:1.5)  
b) Ordinary PS formed with anodization using a mixture of 48% HF and ethanol (1:1.0)

得的 PS 的 PL 谱皆具有干涉花样 (见图 3), 由此可以推断, PS 表面和 PS/Si 界面皆是光滑表面, 甚至到几百纳米尺度上. 这与图 2 给出的 SEM 结果是一致的.

SD 法制备的高多孔度 PS 在发光方面也显现出了诱人的性质. 图 4 给出了 PS 的光致发光 (PL) 谱. 曲线 a 是 SD 法得到的高多孔度 <111>PS 的 PL. 为了对比, AD 法制得的中多孔度 <111>PS 的 PL(b) 也一并给出. 这是两种方法的典型结果. 虽然影响 PS 发光强度的因素是多样的, 统计意义上, SD 法制得的高多孔度 PS 的发光强度较 AD 法获得样品 PL 强度明显增强. 这与 Canham 在 <100>PS 的结果是一致的. 为能获得稳定而高的发光强度, 有关工艺条件及提高发光效率的机制尚待进一步探索研究.

高多孔度 PS 的发光强度虽然比中多孔度 PS 的 PL 提高了近一个量级, 但其发光峰位却

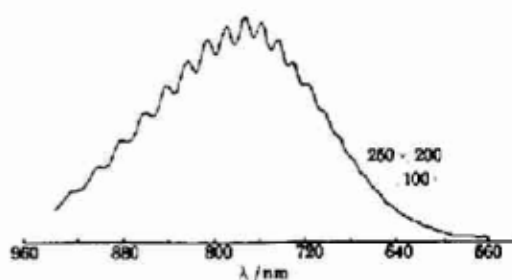


图 3 <100>PS 的 PL 谱的干涉条纹  
Fig.3 Interference patterns of PL spectra for PS <100>

仔细观察照片, 还可发现 AD 法所得 Si<100> 和 Si<111> 残留部分形貌的明显不同. Si<111> 残留物呈细长针状, 并近乎平行. Si<100> 却是以小片残存. 两种晶向残留物形貌的这一差异, 可能是两种取向的单晶结构在不同方向的局部腐蚀速度差异所造成的. 两种晶向单晶硅片制得的 PS 在结构上的差异, 在电子衍射中亦有所反映<sup>[6]</sup>.

由称重法测得由阳极氧化与 SD 相结合, 从 <100> 和 <111> 单晶硅片制得的 PS 的平均多孔度为 87% 至 94%. 图 2 是从 <111> 单晶硅制得的高多孔度 PS 侧面的扫描电子显微镜 (SEM) 像. 在 5200 倍时, PS 和硅衬底的界面清晰可见, 界面平滑规整, 未观察到任何脱落坍塌所造成的缺陷, 从侧面给出了 PS 的完整形貌. 由 SEM 还得到了 PS 的平均厚度为 10 μm, 与称重法所得该样品的平均厚度一致. 另外所有 SD 法制

几乎未变, 这为发光机制的研究又提供了一条线索, 有待追踪这一现象<sup>[6]</sup>. 在一些样品的高多孔隙度 PS 的 PL 谱中观察到多峰的精细结构, 这一多峰结构室温下就能发生, 随温度变化很小. 虽然 AD 法制得的 PS, 其 PL 谱偶尔也可出现多峰结构, 但一般在低温下获得, 随温度变化也较大. 这也显示了两种 PS 在发光性质上的差异, 有待进一步揭示其本质.

上述实验表明阳极氧化与 SD 相结合可制备无明显应力、不坍塌的多孔硅. 对于高多孔隙度, 这是迄今唯一能获得完整多孔硅材料的方法. 该法对改进多孔硅发光性能方面也显示了诱人的潜力, 将为发光多孔硅的制备与性质研究带来新的机会.

### 参 考 文 献

- 1 Canham L T. *Appl. Phys. Lett.*, **1990**, **57**:1046
- 2 Zhechuan Feng, Raphael Tsu eds. "Porous Silicon", Singapore: World Scientific, 1994
- 3 Fricke J ed. "Aerogels", Berlin: Springer-Verlag, 1986
- 4 Scherer G W. *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, **145**:33
- 5 Canham L T, Cullis A G, Pickering C, et al. *Nature*, **1994**, **368**:133
- 6 Guo Guolin, Xu Dongsheng, Qin Guogang, et al. *Chinese Physics Letters*, to be published

### Preparation of Porous Silicon Using Anodizing and Supercritical Drying

Guo Guolin Xu Dongshen Gui Linlin  
(Department Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Ma Shuyi Lin Jun Zhang Lidong Qin Guogang  
(Department Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract** Porous silicon (PS) fabricated by anodizing have recently become the subject of intense interest due to their room temperature visible light emission properties. However, highly porous silicon made by electrochemical etching is fragile and tends to craze during normal drying in air after taken out from HF based solution. The preparation of highly porous materials by sol-gel processing followed by supercritical drying was carried out by Kistler in 1931. Since 1985, the supercritical drying (SD) has been used successfully to prepare a variety of aerogels, comprising a void fraction of more than 90%. This technique has now been applied to prepare luminescent porous silicon on both <100> and <111> C-Si substrates. Porosities up to 94% have been achieved, which were determined by gravimetric measurement. Its morphological feature, microstructure and photoluminescence properties exhibit novel characteristics from those conventionally anodized porous silicon. It has been demonstrated that anodization and supercritical drying can yield ultra-high porous luminescent PS with minimal damage and much higher degree of perfection than that of previously attained. It is very interested that the PL intensity may be improved by SD method.

**Keywords:** Supercritical drying, Ultra-high porous silicon, Photoluminescence