

# 用脉冲腐蚀制备发光多孔硅\*

范洪雷 侯晓远 李喆深 张甫龙 俞鸣人 王 迅

(复旦大学表面物理国家重点实验室 复旦大学李政道物理学综合实验室 上海 200433)

**摘要** 采用脉冲腐蚀方法,研究多孔硅的动态腐蚀过程,测定了动态电流和时间的关系,提出并讨论了动态腐蚀机理.用脉冲腐蚀制备得到发光多孔硅,与直流腐蚀相比较,脉冲腐蚀能得到均匀性更好、发光更强的多孔硅,而且PL峰位有一定的蓝移,我们认为脉冲腐蚀是一种更优秀的制备方法,并对此作了初步的讨论.

PACC: 8160, 7855

## 1 引言

自从Canham发现多孔硅室温下高效率的光致发光以来<sup>[1]</sup>,多孔硅的发光现象已经引起了人们的广泛兴趣,对多孔硅的光致发光和电致发光的研究也日益深入.

多孔硅的制备方法很多,最常用的方法是电化学腐蚀,把硅片作为阳极在HF酸溶液中通以电流进行阳极氧化.最近的研究表明<sup>[2]</sup>,多孔硅的结构是不规则的,是由无数纳米量级的硅粒组成的不规则结构.我们认为,多孔硅结构的不规则的一个原因可能是由于腐蚀的随机性造成的.

到目前为止,绝大多数小组都采用直流腐蚀方法制备多孔硅.一般认为<sup>[3-6]</sup>,在腐蚀过程中,反应集中在孔的底部,即溶液与衬底的界面上.孔内,特别是孔的底部的HF酸反应的强烈,HF酸浓度很快下降,而孔外HF酸又不能及时补充以使孔内HF酸浓度保持恒定.所以,孔内HF酸分布是不均匀的,HF酸对硅的腐蚀也是不均匀的,这很可能使一部分尺寸较小的硅粒或硅柱被腐蚀掉,因此多孔硅层要到一定的厚度才能使可发光的硅柱或硅粒达到一定的密度而观察到光致发光现象.同时,腐蚀过程中不断产生的H<sub>2</sub>吸附在孔壁上或多孔层外表面,局部阻碍了多孔硅的形成.

基于直流腐蚀的这些缺点,本文采用脉冲腐蚀方法<sup>[7]</sup>,研究多孔硅的动态腐蚀过程,测定了腐蚀电流和时间的关系.我们认为这是HF酸在孔内的化学反应和孔外的HF酸向孔内扩散的动态过程的反映,并讨论了新腐蚀机理.用脉冲腐蚀制备得到的发光多孔硅,与直流腐蚀得到的多孔硅相比较,脉冲腐蚀能得到均匀性更好<sup>[7]</sup>、发光更强的多孔硅,而且PL峰位有一定的蓝移,我们认为脉冲腐蚀是一种更优秀的制备方法,我们也

\* 国家自然科学基金资助课题

范洪雷 男,1970年生,硕士生,主要从事凝聚态表面物理研究  
张甫龙 男,1968年生,助教,主要从事凝聚态表面物理研究  
1993年7月31日收到初稿,1994年1月30日收到修改稿

对此作了初步的讨论.

## 2 实验结果

本实验使用  $p\langle 100\rangle(1-1.5 \Omega \cdot \text{cm})$  单晶硅片, 背面蒸铝作欧姆接触. 腐蚀液是 49% 的 HF 与无水乙醇 1:1 的混合液. 实验装置如图 1. 由计算机命令单片机产生一定的方脉冲信号, 经功率放大后作为脉冲电源, 脉冲的电压幅度与脉冲的宽度可调. 我们用此脉冲电源来电化学腐蚀制备发光多孔硅. 同时, 把一阻值为  $1 \Omega$  的标准电阻与腐蚀槽串联起来, 由此标准电阻两端的电压值就可以得到腐蚀的电流值, 经放大后由单片机采集得到电流数据, 并把数据送到计算机处理.

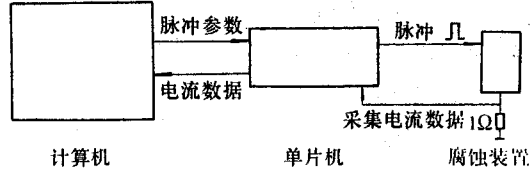


图 1 实验装置示意图

图 2 是腐蚀电流和时间的关系曲线. 可以看出电流强度随时间很快下降, 最后达到平衡值, 平衡时间近 10 毫秒. 图 3 是脉冲腐蚀多孔硅时的电流时间关系曲线, 使用的脉

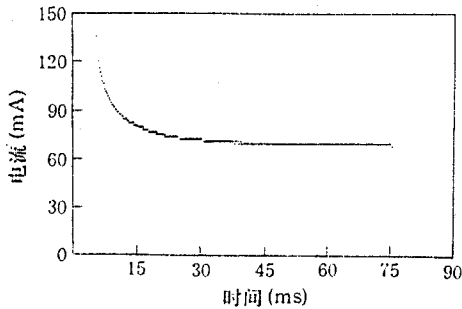


图 2 腐蚀电流和时间的关系曲线  
恒电压 0.4 V, 平衡电流密度约  $5 \text{ mA/cm}^2$

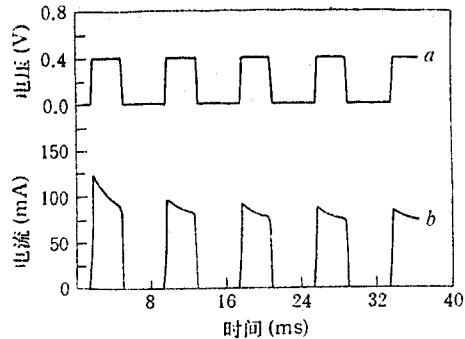


图 3 (a) 电压脉冲波形, 频率为 100 Hz,  
脉冲宽度为 4 ms 脉冲幅度 0.4 V  
(b) 脉冲腐蚀电流波形

冲频率是 100 Hz, 脉冲宽度 4 ms. 从图中可以看到, 两脉冲之间有一段空闲时间, 一个脉冲的电流上升沿比前一个的低, 而比后一个的下降沿略高. 用平行板模型估算腐蚀槽的电容, 算得电极充放电时间是皮秒数量级, 比腐蚀电流平衡时间小几个数量级, 可以忽略电极的充放电效应. 所以, 腐蚀电流和时间的关系完全是由动态腐蚀的内在因素决定的.

我们发现用直流腐蚀常得到表面粗糙的多孔硅, 而脉冲腐蚀的多孔硅比直流腐蚀容易得到表面更均匀多孔硅, 并且更容易发光. 许多用脉冲腐蚀得到的多孔硅, 即使很薄 (多孔硅表面有明显的干涉颜色, 估计在  $1 \mu\text{m}$  以下) 能在紫外光照射下发出很强的荧光.

用氩离子激光器 488 nm 的激光作为激发光, 激光功率为 30 mW, 测得分别用脉冲和直流腐蚀的多孔硅的 PL 谱 (图 4). 样品 a、b 是用脉冲腐蚀的多孔硅, 脉冲频率分别为 10 Hz 和 20 Hz, 占空比分别是 0.1 和 0.2, 电流密度约  $10 \text{ mA/cm}^2$ . 腐蚀时间分别为

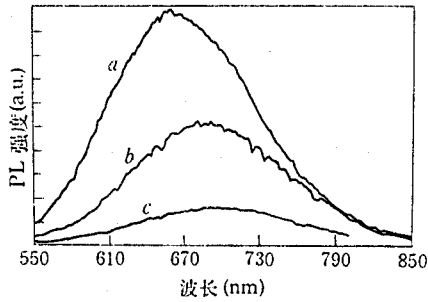


图4 脉冲腐蚀(a,b)和直流腐蚀(c)制备的多孔硅的PL谱

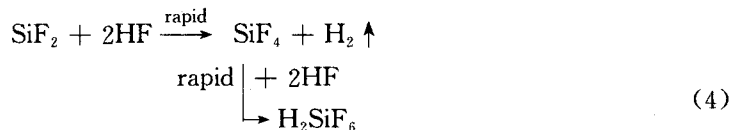
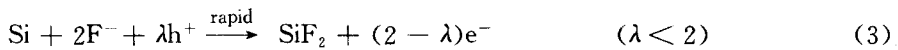
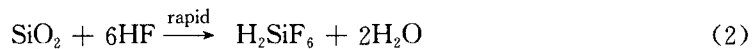
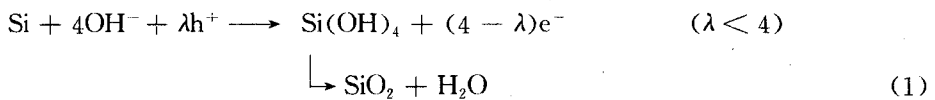
- a 脉冲频率 10 Hz, 脉冲宽度 10 ms 腐蚀时间 100 分钟  
 b 脉冲频率 20 Hz, 脉冲宽度 10 ms 腐蚀时间 50 分钟  
 c 直流腐蚀 10 分钟  
 三种样品的腐蚀平衡电流密度约为  $10 \text{ mA/cm}^2$ ,  
 等效腐蚀时间均为 10 分钟

小, 发光峰值波长的蓝移也就越大。

### 3 讨论与分析

关于多孔硅的形成机理, 目前有许多报道. Beal 等<sup>[3,4]</sup>认为, 多孔硅即使在 HF 酸溶液中也是完全耗尽的. 这种耗尽使多孔硅层表面费米能级钉扎在禁带中央附近; 同时, 耗尽也使得多孔硅中的载流子浓度远低于硅衬底, 所以多孔硅的电阻率很大, 一般在  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[3-6]</sup>左右. 载流子只能通过孔的根部流入 HF 溶液, 因此 HF 酸对硅的溶解集中发生在孔的根部. 用 R. L. Smith 等<sup>[5,6]</sup>的关于 cluster 生长的载流子有效扩散长度模型也能很好地描述多孔硅的生长机理. R. L. Smith 认为注入的载流子从硅衬底扩散到硅表面, 孔的根部是载流子扩散进入 HF 酸溶液的最可能的部位, 因此腐蚀集中在孔的根部.

但这些模型都忽略了 HF 酸的作用, 我们在上述理论上, 考虑了 HF 酸的作用. HF 酸溶解 Si 的反应式如下:<sup>[6,8-11]</sup>



由反应式可以看出, Si 在 HF 酸中阳极氧化需要空穴, 同时产生  $\text{H}_2$ . 由于 HF 酸对 Si 的腐蚀集中发生在孔的底部 (Si 衬底与多孔硅层的交界面), 所以纳米硅被腐蚀的机会就小

得多。在孔的底部 HF 酸反应速度很快,而孔外的 HF 酸通过扩散补充孔底部的 HF 酸需一定的时间。因此,孔底部 HF 酸浓度迅速下降,形成孔底部附近的高阻区,阻碍了阳极氧化,在恒压下表现为电流的迅速下降。这时,一部分空穴可能注入多孔硅层,使多孔硅层与 HF 酸的反应大大加强了,于是大量的较细的 Si 柱或 Si 颗粒被腐蚀掉了。这样,一方面, HF 酸在孔的底部不断被反应掉,另一方面,孔外的 HF 酸不断地通过扩散来补充孔底部的 HF 酸,最后达到动态平衡。电流强度也就表现为如图 2 所示的从一开始的最大值很快衰减,最后到平衡值。

我们采用脉冲腐蚀方法,使多孔硅在腐蚀一段时间后,暂停一段时间,让孔外的 HF 酸能及时补充到孔的底部,使 HF 酸仍集中在对孔的底部的腐蚀,减小了由于孔底 HF 酸浓度变小而引起的对阳极氧化的阻碍,在相同的条件下,即相同的平衡电流密度和等效的腐蚀时间,脉冲腐蚀的多孔硅层比直流腐蚀的厚。由于一部分 HF 酸补充到孔内,恒压下电流强度也相应地变大,这表现为图 3 所示的后一脉冲上升沿比前一个脉冲下降沿高。脉冲腐蚀减小了较细的多孔硅被腐蚀掉的可能性,尺寸较细的硅也就能更多的保留下来,这使得厚度较薄的多孔硅层中在可见光范围内的 Si 柱或 Si 粒就能达到一定的密度,在光致发光中较薄的多孔硅就可能得到较强的发光,同时 PL 光谱有一定的蓝移。

另外,在这一段空闲时间里,孔外 HF 酸大量补充到孔内,使 HF 酸在孔内分布趋向均匀,对多孔硅的腐蚀也趋向一致。在这段时间内,附着在孔壁上的和吸附在多孔硅外表面的  $H_2$  也能大量地跑掉,大大减小由于吸附了  $H_2$  而局部阻碍对多孔硅腐蚀的影响。这些都减小了多孔硅局部被腐蚀到一定尺寸后引起的塌陷,因此,脉冲腐蚀较易得到外表面很均匀的多孔硅。

## 4 结 论

用脉冲腐蚀多孔硅,研究多孔硅的动态腐蚀过程;并用脉冲腐蚀制备发光多孔硅。阐述了以 HF 酸扩散为基础的动态腐蚀过程,初步解释了图 2 和图 3 所示的电流和时间关系,并在此基础上讨论了脉冲腐蚀的优点。大量的实验现象表明,脉冲腐蚀的多孔硅表面均匀性好,容易发光。比较了直流和脉冲腐蚀的多孔硅的 PL 谱,脉冲腐蚀制备的多孔硅发光强度大,且 PL 峰位有一定的蓝移。我们认为脉冲腐蚀制备发光多孔硅是一种很好的方法。更进一步的研究正在进行之中。

**致谢** 感谢黄大鸣和杨敏同志帮助测量了样品的 PL 谱。

## 参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**: 1064.
- [2] S. Shih, K. H. Jung, R. -Z. Qian Jung and D. L. Kwong, Appl. Phys. Lett., 1993, **62**(5): 467.
- [3] M. I. J. Beal, J. D. Benjamin, M. J. Uren, N. G. Chew and A. G. Cullis, J. Cryst. Growth, 1985, **73**: 622.
- [4] M. I. J. Beal, N. G. Chew, M. J. Uren, A. G. Cullis and J. D. Benjamin, Appl. Phys. Lett., 1985, **46**: 86.
- [5] R. L. Smith and S. D. Collins, Phys. Rev., 1989, **A39**: 5409.

- [ 6 ] R. L. Smith and S. D. Collins, J. Appl. Phys. , 1992, **71**(8) : 15.
- [ 7 ] G. Bomchil, R. Herino, K. Barlo and J. C. Pfister, J. Electrochem. Soc. , Solid State Science and Technology, 1983, **130** : 1611.
- [ 8 ] R. Memming and G. Schwandt, Surf. Sci. , 1966, **4** : 109.
- [ 9 ] X. G. Zhang, S. D. Collins and R. L. Smith, J. Electrochem. Soc. , 1989, **138** : 1561.
- [10] Yoshinobu ARITA, J. Cryt. Growth, 1978, **45** : 383.
- [11] M. J. Eddowes, J. Electrochem. Soc. , 1990, **137** : 3514.

## Preparation of Porous Silicon by Pulse Etching Method

Fan Honglei, Hou Xiaoyuan, Li Zheshen,  
Zhang Fulong, Yu Mingren and Wang Xun

*(Surface Physics Laboratory and Fudan-T. D. Lee Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)*

Received 31 July 1993, revised manuscript received 30 January 1994

**Abstract** Pulse etching method is adapted to study the dynamical etching process in preparing porous silicon. The relationship between the dynamical current and etching time is measured and is supposed to be due to the dynamical process of the reduction of HF in the etching holes and the diffusion of HF outside. Porous silicon samples prepared by pulse etching process have better uniformity, stronger luminescence intensity and some blueshift in PL spectra compared to that of the samples prepared by constant current etching process. It is suggested that pulse etching is a better method in preparing porous silicon.

**PACC:** 8160, 7855