

文章编号: 1000-7032(2012)12-1357-05

## 黑硅材料的制备及其光学特性

邵长金<sup>1</sup>, 何 静<sup>1,2</sup>, 刘邦武<sup>2\*</sup>, 夏 洋<sup>2</sup>, 李超波<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学, 北京 102249; 2. 中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

**摘要:** 采用金催化化学腐蚀和钝化两个过程成功制备了黑硅。利用原子力显微镜、分光光度计、红外光谱仪和光致发光光谱仪分别对黑硅的微观结构、反射率、表面状态和发光性能进行了研究。结果表明:黑硅表面呈现山峰状的微观结构,其平均反射率可低至3.31%。光致发光光谱上出现了3个发光峰,分别由量子限制效应、硅氧烯、杂质和缺陷引起。

**关键词:** 黑硅; 微观结构; 反射率; 红外光谱; 光致发光光谱

中图分类号: O641; O443 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123312.1357

## Preparation and Optical Characterization of Black Silicon Materials

SHAO Chang-jin<sup>1</sup>, HE Jing<sup>1,2</sup>, LIU Bang-wu<sup>2\*</sup>, XIA Yang<sup>2</sup>, LI Chao-bo<sup>2</sup>

(1. China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Institute of Microelectronics of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

\* Corresponding Author, E-mail: liubangwu@ime.ac.cn

**Abstract:** The black silicon has been successfully produced by Au particle-assisted chemical etching. The microstructure, reflectance, surface morphology and photoluminescence properties of black silicon have been investigated by atomic force microscope, spectrophotometer, infrared spectrometer and photoluminescence spectrometer, respectively. The results show that the obtained black silicon exhibits a mountain-like structure with the average reflectance of 3.31%. The mechanism of black silicon produced by Au particle-assisted chemical etching is the combination of etching effect and passivation effect. The photoluminescence spectrum can be separated into three peaks which results from quantum confinement effect, siloxene, impurity and defect, respectively.

**Key words:** black silicon; microstructure; reflectivity; infrared spectroscopy; photoluminescence spectroscopy

## 1 引 言

黑硅作为一种低反射率的材料,几乎可以全部吸收近紫外至近红外波段的光,在太阳能电池<sup>[1]</sup>、光电探测器和发光器件<sup>[2]</sup>等领域有着广泛的用途。目前制备黑硅的方法有很多,主要有飞

秒激光脉冲<sup>[3]</sup>、反应离子刻蚀法(RIE)<sup>[4-5]</sup>、电化学腐蚀法<sup>[6-7]</sup>和金属催化化学腐蚀法<sup>[8-10]</sup>等。这些方法中,金属催化化学腐蚀方法的过程最为简单,并且成本相对较低。在金属催化化学腐蚀过程中被用作催化剂的主要有金、钯、铂和铜等金属,腐蚀溶液主要有 HF/K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/H<sub>2</sub>O 溶液<sup>[9]</sup>、

收稿日期: 2012-07-19; 修订日期: 2012-10-08

基金项目: 国家自然科学基金(61106060); 中国科学院知识创新工程重大项目(Y2YF028001); 国家高技术研究发展计划(2012AA052401)资助项目

作者简介: 邵长金(1964-), 男, 山东费县人, 主要从事物理原理在采油中的应用的研究。

E-mail: liubangwu@ime.ac.cn, Tel: (010)82995758

HF/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}$  溶液、HF/ $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$  溶液<sup>[10]</sup>和 HF/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  溶液等。

本文用金作催化剂、用 HF/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液作为腐蚀溶液制备黑硅,研究了 HF 的体积分数对黑硅的结构和性能的影响。

## 2 实 验

实验采用的硅片为直径 ( $100 \pm 0.3$ ) mm、(100) 晶向的 N 型抛光硅片,厚度为 ( $520 \pm 20$ )  $\mu\text{m}$ ,电阻率为  $2 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。腐蚀过程中所用的 HF 体积分数为 40%, $\text{H}_2\text{O}_2$  体积分数为 30%,实验用水为去离子水。首先将硅片放在 4% 的 HF 溶液中去除表面氧化物;然后采用离子溅射的方法在硅片表面溅射一层 20 nm 厚的金颗粒,将溅射完全的硅片浸入 HF、 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液中进行湿法腐蚀,腐蚀溶液中 HF 的体积分数分别为 6.25%、7.70% 和 9.10%;最后用王水去除金颗粒。

利用原子力显微镜(型号为 Veeco Dimension D3100)对黑硅的表面形貌进行表征。采用带积分球的紫外可见近红外分光光度计(型号为 Cary 500)对黑硅的反射率进行测量。利用红外光谱仪(型号为 VEXTER 70V)对黑硅的红外光谱进行测量。利用光致发光光谱仪(型号为 Jobin

Yvon Horiba FluoroMAX-3)对黑硅的光致发光光谱进行测量。

## 3 结果与讨论

图 1 为湿法腐蚀后黑硅的表面形貌图,黑硅表面的纳米结构呈山峰状。当 HF 的体积分数为 6.25% 时,黑硅表面的山峰状结构的深度值为 30 ~ 50 nm,直径在 500 nm 左右,峰与峰之间的间距为 300 ~ 400 nm;当 HF 的体积分数为 7.70% 时,黑硅表面的山峰状结构的深度值为 70 ~ 100 nm,直径在 800 nm 左右,峰与峰之间的间距在 400 ~ 600 nm 之间;当 HF 的体积分数为 9.10% 时,黑硅表面的山峰状结构的深度值为 100 ~ 150 nm,直径在 1  $\mu\text{m}$  左右,峰与峰之间的间距为 900 ~ 1 000 nm。

从图 1 可以看出,随着 HF 体积分数的增加,黑硅表面山峰状结构的密度逐渐减小。这主要是由于在增加 HF 体积分数的过程中,黑硅表面一部分很细小的山峰状结构逐渐被腐蚀掉,剩余的部分则与大的山峰状结构合并变成大山峰状结构的一部分,使得这些大山峰状结构的直径逐渐增加;并且由于这些小山峰状结构被腐蚀掉,因而相邻两个大山峰状结构之间的间距增大并且山峰状结构的高度逐渐加深。

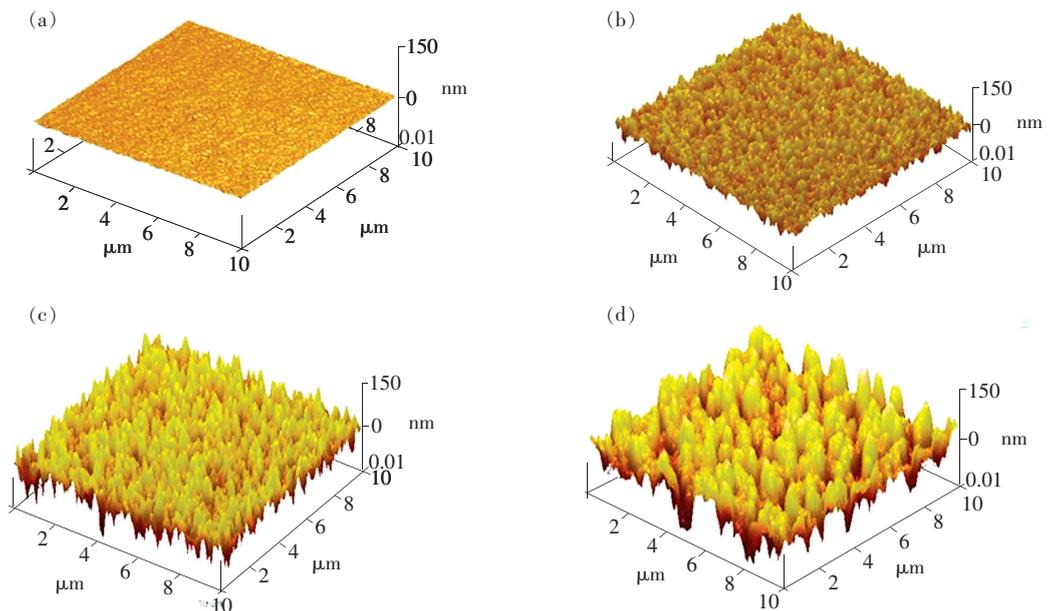


图 1 黑硅材料的原子力显微镜图。(a) 抛光硅片;(b) HF 的体积分数为 6.25%;(c) HF 的体积分数为 7.70%;(d) HF 的体积分数为 9.10%。

Fig. 1 AFM of black silicon. (a) Polished silicon. (b) HF volume fraction of 6.25%. (c) HF volume fraction of 7.70%. (d) HF volume fraction of 9.10%.

图 2 为黑硅的反射率曲线图, 测量范围为 300 ~ 1 100 nm。可以看到黑硅的反射率比抛光硅片大大降低。利用下面的公式可以对抛光硅片和黑硅的平均反射率进行计算<sup>[11]</sup>:

$$R_a = \frac{\int_{300}^{1100} R(\lambda) N(\lambda) d\lambda}{\int_{300}^{1100} N(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

其中  $R(\lambda)$  为不同波长下黑硅的反射率,  $N(\lambda)$  为以 AM1.5 为标准的太阳通量。抛光硅片和湿法制备黑硅的平均反射率分别为 36.27%, 7.09%, 3.92% 和 3.31%。可以看出, 与抛光硅片相比, 黑硅的反射率大大降低, 这主要是由于黑硅山峰状结构的陷光作用所造成的。当光线入射到黑硅的山峰状结构中时, 光线在黑硅内部形成多次传播, 增加了对光线的吸收。随着 HF 体积分数的增加, 黑硅的反射率逐渐降低。这是因为随着 HF 体积分数的增大, 黑硅表面的山峰状结构的高度逐渐加深, 使光线在黑硅内部的传播次数增加, 陷光作用逐渐增强。

图 3 为黑硅的红外光谱图。可以看出, 抛光

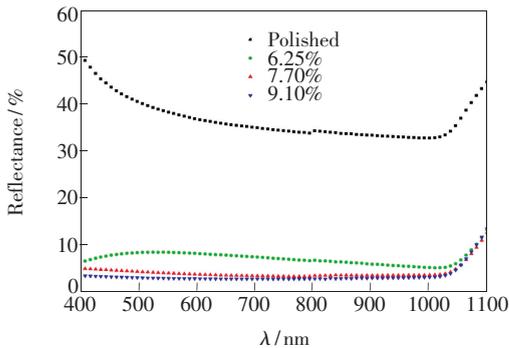


图 2 黑硅材料的反射率

Fig. 2 Reflectivity of black silicon

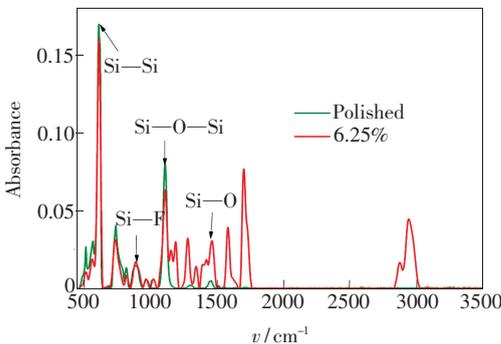


图 3 黑硅材料和抛光硅片的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of black silicon and polished silicon

硅片表面具有 Si—O—Si、Si—O 和 Si—F 键, 而黑硅表面具有 Si—O—Si、Si—H、Si—F 和 Si—O 等化学键<sup>[12-14]</sup>, 并且黑硅表面的 Si—O 和 Si—F 键的分数多于抛光硅片上这两种化学键的数量。

图 4 为不同 HF 体积分数下制备的黑硅的红外光谱图。可以看出, 随着 HF 体积分数的增加, 黑硅表面的 Si—O—Si、Si—F 和 Si—H 键的数量逐渐增加, 而 Si—O 键的含量随着 HF 体积分数的增加而减小。

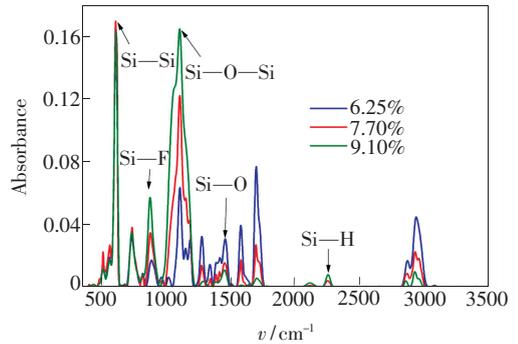
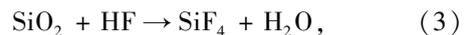


图 4 黑硅材料的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectra of black silicon

根据上面的分析, 可以得到金做催化剂、利用 HF 和  $H_2O_2$  溶液制备黑硅的机理如下:



在以上化学反应中, 反应(2)和反应(3)起腐蚀作用; 反应(4)形成的  $H_2SiF_6$  会在硅片表面形成局部的保护膜, 起到钝化作用。腐蚀与钝化竞争, 形成了黑硅表面的山峰状结构。

图 5 为黑硅的光致发光光谱图。其中图 5(a) 为不同 HF 体积分数的黑硅的光致发光光谱。可以看出, 随着 HF 体积分数的增加, 黑硅的发光峰强度逐渐增大。发光谱上出现了多峰结构, 并且随着 HF 体积分数的增加, 发光峰出现了红移现象。

图 5(b) 为利用分峰软件将 HF 的体积分数为 9.10% 时的黑硅的光致发光光谱进行分峰处理后的谱图, 可以看出, 黑硅的光致发光光谱上有 3 个发光峰, 中心分别在 588, 619, 657 nm。其中 588 nm 处的发光峰是由杂质和缺陷所引起的<sup>[15-17]</sup>。由红外光谱可以看出, 黑硅表面含有 Si—O—Si 和 Si—F 等化学键, 在黑硅的光致发光

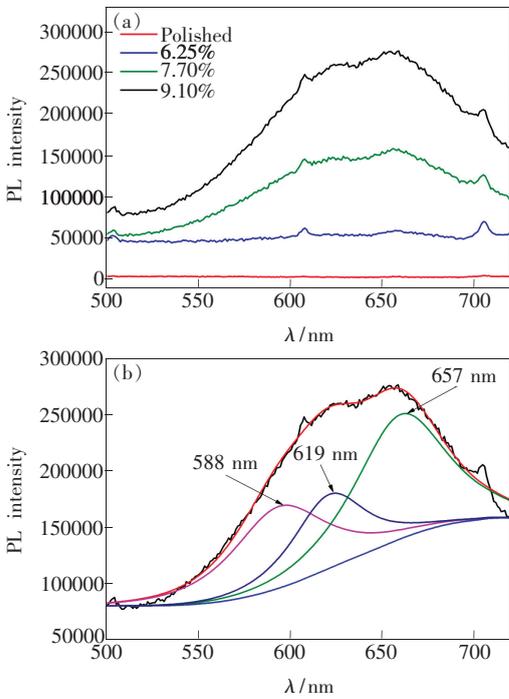


图 5 黑硅材料的光致发光光谱图。(a) 不同 HF 体积分数下黑硅材料的光致发光光谱图;(b) HF 体积分数为 9.10% 时,黑硅材料光致发光光谱的分峰结果图。

Fig. 5 Photoluminescence spectra of black silicon. (a) PL spectrogram of black silicon under different HF volume fraction. (b) PL spectral peak spectrogram of black silicon under HF volume fraction of 9.10%.

过程中,这些杂质和缺陷起到了发光中心的作用,导致了黑硅材料的发光效应。

619 nm 处的发光峰是 Si—O、Si—H 和 Si—Si 键共同作用的结果。根据硅氧烯发光模型<sup>[18-19]</sup>,

假制备黑硅的过程中产生了一种硅氧烯(即 Si:H:O 的聚合物),该聚合物被认为是光发射的起源,它拥有可见至红外的发光区,具有 Si—O、Si—H 和 Si—Si 键的振动能带,导致了黑硅的发光。根据红外光谱测试结果,黑硅表面含有 Si—O 和 Si—H 等化学键,并且硅片本身含有 Si—Si 键,这些化学键的同时存在起到了硅氧烯的作用,导致了黑硅的发光。

657 nm 处的发光峰是由量子限制效应所引起的<sup>[20-22]</sup>,并且根据量子限制效应公式<sup>[22]</sup>:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{4m_e q^2} + \frac{\hbar^2}{4m_h q^2}, \quad (5)$$

其中  $\Delta E_g$  为有效禁带宽度, $\hbar$  为普朗克常量, $m_e$  为电子有效质量, $q$  为量子线度。当黑硅表面的山峰状结构随着 HF 体积分数的增加而减少时,硅衬底上量子线的线度  $q$  增大,这时有效禁带宽度就会增加,使发光峰红移。

## 4 结 论

利用金催化化学腐蚀的方法成功制备了黑硅材料。黑硅表面的微观结构呈山峰状,随着 HF 体积分数的增加,山峰状结构的高度逐渐加深,直径逐渐增大,黑硅的反射率逐渐降低。金催化化学腐蚀制备黑硅的机理分为腐蚀和钝化两个过程,腐蚀和钝化竞争,形成了黑硅表面的山峰状结构。光致发光光谱上出现了由杂质和缺陷、硅氧烯和量子限制效应所引起的 3 个发光峰,随着 HF 体积分数的增加,发光峰的强度逐渐增大,峰位红移。

## 参 考 文 献:

- [1] Li Y H, Pan M, Pang A S. The application of electroluminescence image to detection the hidden defects in silicon solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 32(4):378-382 (in Chinese).
- [2] Han L, Zhang S L, Guo W L. Design and fabrication of three-terminal carrier-injection-type Si-LED with standard COMS technology [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2012, 33(4):444-448 (in Chinese).
- [3] Barada K N, Mool C G, Kurt W K. Spontaneous formation of nanospiked microstructures in germanium by femtosecond laser irradiation [J]. *Nanotechnology*, 2007, 18(19):195302-1-4.
- [4] Lin G R, Lin C J, Kuo H C. Anomalous microphotoluminescence of high-aspect-ratio Si nanopillars formatted by dryetching Si substrate with self-aggregated Ni nanodot mask [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90(14):143102-1-3.
- [5] Mehran M, Mohajezadeh S, Sanaee Z. Controllable silicon nano-grass formation using a hydrogenation assisted deep reactive ion etching [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2011, 14(3-4):199-206.
- [6] Becker C R, Miller D C, Stoldt C R. Galvanically coupled gold/silicon-on-insulator microstructures in hydrofluoric acid electrolytes: Finite element simulation and morphological analysis of electrochemical corrosion [J]. *J. Micromech.*

- Microeng.*, 2010, 20(8):085017-1-12.
- [ 7 ] Peng K, Lu A, Zhang R. Motility of metal nanoparticles in silicon and induced anisotropic silicon etching [J]. *Adv. Func. Mater.*, 2008, 18(19):3026-3035.
- [ 8 ] Chern W, Hsu K, Chun I S. Nonlithographic patterning and metal-assisted chemical etching for manufacturing of tunable light-emitting silicon nanowire arrays [J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(5):1582-1588.
- [ 9 ] Hadjersi T, Gabouze N, Yamamoto N. Blue luminescence from porous layers produced by metal-assisted chemical etching on low-doped silicon [J]. *Vacuum*, 2005, 80(4):366-370.
- [ 10 ] Hadjersi T, Gabouze N, Kooij E S. Metal-assisted chemical etching in HF/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> OR HF/KMnO<sub>4</sub> produces porous silicon [J]. *Thin Solid Films*, 2004, 459(1-2):271-275.
- [ 11 ] Liu L, Yang Q Y, Wang D X, *et al.* Dielectric barrier discharge deposition of porous silicon based nanoparticle films: The optical emission spectrum and Fourier transform infrared spectrum [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2010, 31(6):904-907 (in Chinese).
- [ 12 ] Zhou Y P, Probst D, Thissen A. Hard silicon carbonitride films obtained by RF-plasma-enhanced chemical vapour deposition using the single-source precursor bis(trimethylsilyl) carbodiimide [J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26(8):1325-1335.
- [ 13 ] Xin Y, Ning Z Y, Ye C S. The structural and dielectric properties of SiO<sub>x</sub>/a-C,F/SiO<sub>x</sub> multi-layer thin films deposited by microwave electron cyclotron resonance plasma method [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1-5):44-48.
- [ 14 ] Santra T S, Bhattacharyya T K, Patel P. Structural and tribological properties of diamond-like nanocomposite thin films [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, 206(2-3):228-233.
- [ 15 ] Toshihiro N, Sadao A, Minoru F. Phosphorus and boron codoping of silicon nanocrystals by ion implantation: Photoluminescence properties [J]. *Phys. Rev.*, 2012, 85(4):045441-1-7.
- [ 16 ] Gartia M R, Chen Y, Liu G L. Photoluminescence and cathodoluminescence from nanostructured silicon surface [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 99(15):151902-1-3.
- [ 17 ] Hirasawa M, Orii T, Seto T. Effect of insitu annealing on physical properties of Si nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 79(4-6):1421-1423.
- [ 18 ] Zhao M H. *The Studies on Preparation and Spectral Properties of Si Nanomaterials* [M]. Beijing: Capital Normal University, 2007.
- [ 19 ] Bisi O, Ossicini S, Pavesi L. Porous silicon: A quantum sponge structure for silicon based optoelectronics [J]. *Surf. Sci. Rep.*, 2000, 38(1-3):1-126.
- [ 20 ] Li Y H, Pan M, Pang A S, *et al.* The application of electroluminescence imaging to detection the hidden defects in silicon solar cells [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):378-382 (in Chinese).
- [ 21 ] Kim J H, Jeon K A, Lee S Y. Formation mechanism and optical properties of nanocrystalline silicon in silicon oxide [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 98(1):014303-1-3.
- [ 22 ] Zhu L B. *The Research on Preparation and Photoluminescence of Porous Silicon Fabricated by Non-acid Hydrothermal Method* [D]. Changsha: Hunan University, 2006 (in Chinese).