

2008-08-28

Formation of Copper Microcrystals on Porous Silicon Films

Lan-li CHEN

Fu-fang ZHOU

Bao-gai ZHAI

Yuan-ming HUANG

Recommended Citation

Lan-li CHEN, Fu-fang ZHOU, Bao-gai ZHAI, Yuan-ming HUANG. Formation of Copper Microcrystals on Porous Silicon Films[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(3): 284-287.

DOI: 10.61558/2993-074X.1907

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss3/11>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

多孔硅薄膜上铜微晶的形成

陈兰莉¹, 周甫方², 翟保改², 黄远明^{2*}

(1. 南阳理工学院电子系, 河南 南阳 473004;

2. 云南师范大学物理与电子信息学院, 云南 昆明 650092)

摘要: 以氯化铜水溶液作电解液, 在发光多孔硅薄膜表面上电沉积铜. SEM 观测和计算机图像处理结果表明: 电沉积之后, 在多孔硅薄膜上形成了一些或实心或中空的等边三角形铜微晶, 沉积后的多孔硅薄膜的分形维数从 2.608 降为 2.252, 其表面由粗糙变为光滑. 与物理方法制作相比, 这是一种机械强度和导电性能都更加良好的多孔硅薄膜.

关键词: 电沉积; 多孔硅; 微晶; 纳米材料; 分形维数

中图分类号: O 472

文章标识码: A

多孔硅作为一种典型的纳米材料, 在过去的 20 年中引起了广泛的关注, 人们期待它能在全硅光电子器件方面拥有广阔的应用前景^[1-6]. 但是, 由于多孔硅分形生长的本质和硅片上纳米尺寸硅粒子的复杂界面特征, 使得在多孔硅薄膜上难以形成良好的微晶^[7]. 这就限制了它在电子器件和电子装置中的普遍应用.

本文应用电沉积方法在发光多孔硅表面沉积铜, 得到了表面光滑的铜微晶, 并由扫描电子显微镜研究了在多孔硅薄膜表面形成的电沉积铜层的微观形貌.

1 实验

1.1 多孔硅薄膜制备

采用硼掺杂的 P 型硅片, ((111) 面取向, 电阻率为 $8 \sim 13 \Omega \cdot \text{cm}$), 经电化学腐蚀制成多孔硅薄膜. 步骤如下: 在真空镀膜机中, 将硅片背面镀上一层铝膜, 以此实现低电阻的欧姆接触. 镀铝后的硅片随即在 550°C 的炉中退火. 以一片整齐切割的圆形硅片 (半径大约是 0.56 cm , 面积约为 1 cm^2) 作阳极置于电解液中, Pt 片为阴极, 电解液是组成为

$\text{HF} (40\%) : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (95\%) : \text{H}_2\text{O} = 1:1:1$ (by volume) 的溶液. 接通电源, 在恒定 3 mA 电流下腐蚀约 60 min , 即得多孔硅薄膜.

1.2 多孔硅薄膜表面电沉积铜

电沉积所用分析试剂均为广东光华化学厂生产. 以上述经腐蚀后的多孔硅片作阴极, Pt 为阳极, 在质量浓度为 6% 的氯化铜水溶液中, 通以 $10 \mu\text{A}$ 的稳恒直流电流电沉积铜之后取出硅片, 蒸馏水洗净备用. 以下分别把经过 6 h 电沉积的多孔硅称作轻度电沉积多孔硅, 而将经过 28 h 电沉积的多孔硅称为适度电沉积多孔硅.

1.3 薄膜微结构的表征和分形处理

用 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜 (SEM) (JEOL Technics Ltd, Akishima-Shi Tokyo Japan) 表征多孔硅薄膜的微结构, 电子束加速电压约 10 kV . 根据 SEM 图像计算多孔硅的分形维数, 图形处理使用 “Fractal Analysis for Windows” 软件, 由 Sasaki 博士 (日本) 提供^[14], 版权为日本 “National Agriculture and Bio-oriented Research Organization” 3.4.5. 该软件可以对彩色、黑白、灰色照片进行计

收稿日期: 2007-10-11, 修订日期: 2007-11-26 * 通讯作者, E-mail: dongshanisland@126.com

国家自然科学基金 (No. 10674091); 教育部 “留学归国人员科研启动基金” (教外司留 2005-546 号); 教育部科学技术研究重点项目 (No. 12061100); 河南省科技攻关项目 (No. 0624250022); 河南省基础与前沿基础研究项目 (No. 072300410310); 南阳市科技发展计划项目 (No. 2005PT109) 资助

算机处理,然后用盒计数方法自动算出该图片的分形维数.

2 结果和讨论

图 1 分别示出刚制作的多孔硅样品在实验室普通光源的照射 (a) 下和在 365 nm 紫外光的照射 (b) 下,用 DS-400 型 (Sony Ltd) 数码相机拍摄的照片,如图所示.由于普通光照在多孔硅薄膜表面发生干涉现象,因而使其表面呈现美丽的色彩 (原照片是彩色的),但在紫外光的照射下,多孔硅片则发出强烈的红色荧光.

作者之前的研究表明:多孔硅中存在大量的纳米尺度的硅晶粒^[8-9].最近又发现多孔硅的微结构具有典型的分形特性.图 2 分别给出未经电沉积的和经过轻度电沉积铜 (电沉积的时间为 6 h) 的多孔硅薄膜的 SEM 照片.如图,二者表面形貌截然不

同.而更多的研究表明:在多孔硅中,不管是表面粗糙的还是孔洞的,其内部都具有典型的分形结构^[7, 9-14].从图 2 可以看出:未经电沉积的多孔硅薄膜上存在大量密集分布的孔洞,而对经过轻度电沉积铜的多孔硅薄膜,它的表面较之前者光滑了许多,其表面突出的部分大都被金属铜覆盖,只暴露出部分未被覆盖的大孔洞,但孔洞的平均尺度也变小了.

实验表明,延长电沉积时间,多孔硅表面上的孔洞将进一步被电沉积的金属铜微晶覆盖,表面愈加光滑.图 3 是电沉积时间为 28 h 的多孔硅薄膜的扫描电镜 (SEM) 照片.照片显示:在其光滑的金属铜 (颗粒尺寸约 $0.5\mu\text{m}$) 的晶床上,还出现了一些或实心或中空的等边三角形微晶颗粒,该三角微晶的外边长约 $4\mu\text{m}$,内边长约 $1.5\mu\text{m}$.

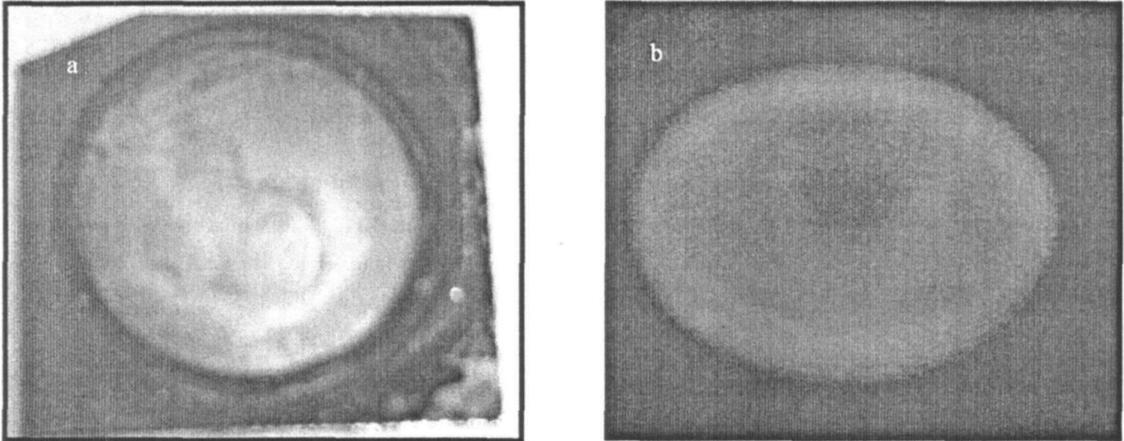


图 1 实验室普通光 (a) 和 365nm 紫外光 (b) 照射下发光多孔硅薄膜

Fig. 1 Photographs of the light-emitting porous silicon film excited respectively, by (a) regular lab illumination and (b) the 365nm ultraviolet light

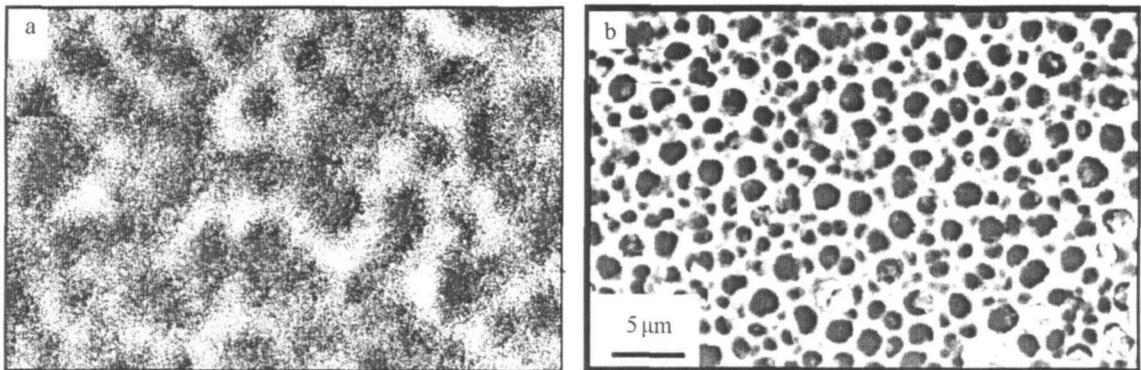


图 2 扫描电镜 (SEM) 未经电沉积的 (a) 和经过轻度电沉积的 (b) 多孔硅薄膜照片

Fig. 2 (SEM micrographs of porous silicon (a) before and (b) after the lightly electrochemical deposition

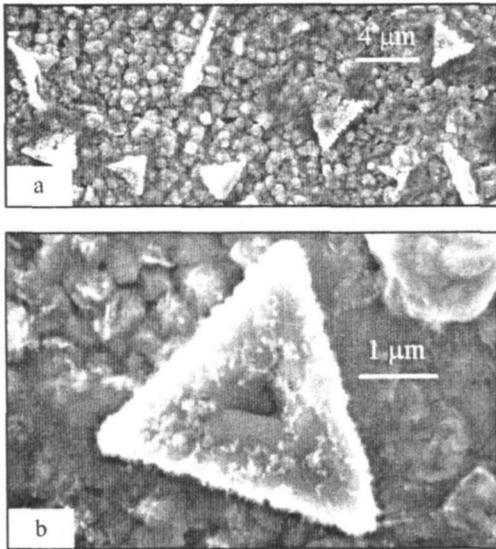


图3 多孔硅薄膜表面形成铜微晶的SEM照片
Fig. 3 SEM micrographs of copper micro-crystals formed on the surface of porous silicon film
a) general, b) detailed features

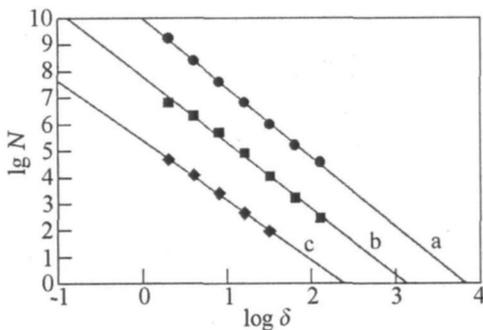


图4 未经电沉积 (a)、轻度电沉积 (b) 和适度电沉积的(c)的多孔硅薄膜的盒计数对盒边长的依赖关系
Fig. 4 Log-log plots for the calculation of the fractal dimensions of porous silicon films
a) the original porous silicon film, b) the lightly deposited porous silicon film, c) the well-deposited porous silicon film

以上(图 2,图 3)表明:对经过不同程度电沉积的多孔硅薄膜,其表面的粗糙程度是十分不同的.而根据表面的分形维数可以定量说明样品材料的粗糙程度^[7].分形维数的定义如下:

$$D = - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\log N}{\log \delta} \quad (1)$$

式中 N 和 δ 分别是盒计数和盒边长.理想的平面分形维数是 2,而立体空间的分形维数是 3.就本实

验而言,其多孔硅薄膜的分形维数应当介于 2 和 3 之间.用图形处理软件分别对图 2a, b和图 3 SEM照片作计算机处理^[14],可以得到它们的盒计数对盒边长的依赖关系,其结果如图 4所示.据式(1)即可从图 4的曲线斜率算出图 2a, b及图 3的分形维数,依次为 2.608, 2.487, 和 2.252.由此可见,对适度电沉积(沉积时间为 28 h)的多孔硅薄膜,其分形维数最小、表面也最光滑,因而更容易形成导电性良好的铜微晶.

3 结 论

在 6% (by mass)的氯化铜水溶液中于多孔硅薄膜表面电沉积铜的导电薄膜,该薄膜不仅使多孔硅粗糙的表面变为光滑,而且还形成了一些或实心或中空的等边三角形铜微晶.对应的分形维数介于 2~3之间.本法在多孔硅薄膜上形成了导电性良好的铜微晶,比用物理方法直接在多孔硅表面上镀膜(如真空镀膜)有更大的机械强度和更好的导电性能.相关结果对多孔硅在电子器件中的应用有着十分重要的意义.

参考文献 (References):

- [1] Canham L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafer [J]. Appl Phys Lett 1990, 57(10): 1046-1048.
- [2] Yang Y J(杨亚军), Li Q S(李清山), Liu X Y(刘宪云). Effect of preparation conditions on electroluminescence of porous silicon[J]. Electrochemistry (in Chinese), 2006, 12(2): 210-213.
- [3] Zhang Z J(张占军), Li J J(李经建), Zhang B(张波). Further evidence for surface properties of porous silicon resulting in electroluminescence[J]. Electrochemistry (in Chinese), 2002, 8(1): 9-14.
- [4] Huang Y M. Photoluminescence of copper-doped porous silicon[J]. Appl Phys Lett 1996, 69(19): 2855-2857 ~4511.
- [5] Huang Y M. Positron irradiation: A technique for modifying the photoluminescent structures of porous silicon [J]. Appl Phys Lett 1997, 71(26): 3850-3852.
- [6] Huang Y M(黄远明), Chen L L(陈兰莉). Mechanisms on the photoluminescence of carbazole molecules embedded in sol-gel derived SiO₂ Films [J]. Micro-nanoelectronic Technology (in Chinese), 2006, 349(43): 279-283.
- [7] Zhong F D, Huang Y M. Fractal microstructures of light emitting porous silicon films [J]. Appl Surf Sci 2007,

- 253(10); 4507-4511.
- [8] Martin-Palma R J, Pascual L, Lande A, et al. High-resolution transmission electron microscopic analysis of porous silicon interface [J]. *Appl Phys Lett* 2004, 85(13): 2517~2519.
- [9] Huang Y M. Laser light scattering characterization of particle size distribution in porous silicon [J]. *Solid State Communications* 1996, 97(1): 33-37.
- [10] Huang Y M (黄远明), Zhou F F (周甫方). Excitation wavelength dependent photoluminescence from porous silicon [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis (in Chinese)*, 2007, 27(4): 761-763.
- [11] Aleksandrov L N, Novikov P L. Morphology of porous silicon structures formed by anodization of heavily and lightly doped silicon [J]. *Thin Solid Films* 1998, 330(2): 102-107.
- [12] Aroutiounian V M, Ghoolian M Z, Tributsch H. Fractal model of a porous semiconductor [J]. *Appl Surf Sci* 2000, 162(6): 122-132.
- [13] Buchin E Y, Churilov A B, Prokaznikov A V. Different morphology aspects of n-type porous silicon [J]. *Appl Surf Sci* 1996, 102: 431-435.
- [14] Sasaki H, Shibata S, Hatanaka T. An evaluation method of ecotypes of Japanese lawn grass for three different ecological functions [J]. *Bull Natl Grassl Res Inst* 1994, 49: 17-21.

Formation of Copper Microcrystals on Porous Silicon Films

CHEN Lan-li¹, ZHOU Fu-fang², ZHAI Bao-gai², HUANG Yuan-ming^{2*}

(1. Department of Electronics Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, Henan, China;

2. College of Physics and Electronic Information, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

Abstract: Microcrystals of metallic copper were electrochemically deposited onto the surface of porous silicon films in the aqueous electrolyte of copper (II) chloride. The microstructures of electrochemically deposited copper microcrystals on the porous silicon films were characterized by using scanning electron microscopy. The results have demonstrated that both center-hollowed and center-solid equilateral triangles in the sizes of several micrometers can be formed on the smooth bed of copper microcrystals. As the deposition duration increased from 0 to 28 hours, the fractal dimensions of the porous silicon was decreased from 2.608 to 2.252, suggesting that the electrochemical deposition can smooth the rough surface of porous silicon films. Compared to the physically deposited metallic films on porous silicon, the electrochemically deposited ones have larger mechanical strength and better electrical conductivity.

Key words: electrochemical deposition; porous silicon; microcrystal; nanostructured materials; fractal dimension