

文献编号:1000-582X(2003)03-0039-04

化学浸蚀温度对多孔硅粉理化性质的影响^{*}

黎学明,潘进¹,杜军¹,郁卫飞²,聂福德²

(1.重庆大学 化学化工学院,重庆 400044;2.中国工程物理研究院 化工材料研究所,绵阳 621900)

摘要:多孔硅是一种由纳米硅原子簇为骨架构成的海绵状结构,具有比表面积高、生物相容性好等特征,能够应用于光电子器件、化学传感、生物医学等领域。笔者以金属硅粉作为研究对象,采用化学浸蚀工艺制备多孔硅粉,利用比表面积测定仪、扫描电子显微镜、扫描隧道显微镜等研究了不同浸蚀温度制备的多孔硅粉比表面积、孔径分布、表面形貌及微结构的变化。结果表明:化学浸蚀方法能够在金属硅粉表面形成含较多纳米尺寸孔洞的多孔硅粉;随着化学浸蚀温度升高,所形成的多孔硅粉比表面积明显增大。

关键词:化学浸蚀;多孔硅;纳米结构材料

中图分类号:O649.4;TQ560.1

文献标识码:A

自1990年Canham L T首次报道由单晶硅片经电化学阳极氧化法制备的多孔硅具有室温光致发光性质以来^[1],人们对多孔硅的结构、理化性质、发光机理等进行了广泛研究^[2-3]。结果表明,除采用电化学阳极氧化工艺外,采用化学浸蚀工艺处理单晶硅片也能得到具有纳米尺寸孔洞的多孔硅,同样具有室温光致发光性质^[4-6]。2001年,Kovalev D和Sailor M J等^[7-8]相继发现多孔硅具有低温和常温的爆炸性能,这预示多孔硅能够用于含能材料的研究与开发中。金属硅粉作为一种重要的化工原料,已广泛用于高技术陶瓷、半导体等行业。笔者拟以金属硅粉为原料,采用化学浸蚀工艺制备具有纳米尺寸孔洞、比表面积高的多孔硅粉,以期应用于含能材料中。

1 实验

1.1 多孔硅粉制备

称取一定量的金属硅粉(纯度99%,12~24目),依次用无水乙醇、丙酮、氢氟酸溶液(10%)清洗,然后采用氨水:过氧化氢:蒸馏水=1:1:5(体积比)混合液和盐酸:过氧化氢:蒸馏水=1:1:5(体积比)混合液中各浸泡5~10 min,以除去硅粉表面的氧化膜及有机污染物。将清洗后的硅粉置于聚四氟乙烯(PTFE)反应容器中,加入一定量的含HF、H₂SO₄、NaNO₂、H₂O的反

应液,在一定温度下搅拌,化学浸蚀30 min。反应完成后,用冰乙酸和无水乙醇清洗,氮气干燥即可。实验中所用化学药品均为MOS级试剂。

1.2 多孔硅粉理化性质表征

采用XL30-TMP扫描电子显微镜(SEM)测定多孔硅粉表面形貌,测试条件为:激发电压17 kV,放大倍数600倍。采用IPC-205B扫描隧道显微镜(STM)表征多孔硅粉中纳米尺寸孔洞的形貌,测试条件为:激发电压17 mV。采用Micromeritics ASAP2010比表面积测试仪(美国)测定多孔硅粉的比表面积,以液氮作为吸附剂,冷却阱温度77.2 K。

2 结果与讨论

2.1 化学浸蚀温度对多孔硅粉比表面积的影响

表1给出了3种不同温度条件下制备的多孔硅粉比表面积的变化情况。

表1 不同浸蚀反应温度条件下硅粉的比表面积变化

浸蚀温度/°C	BET比表面积/cm ² ·g ⁻¹
未浸蚀	122.6
20	359.9
28	416.6
36	463.4

由表1可以看出:金属硅粉经化学浸蚀后,比表面积明显增大;在所讨论温度范围内,随着温度升高,所

* 收稿日期:2003-01-18

基金项目:国家自然科学基金(20007006)、中国博士后科学基金及中国工程物理研究院化工材料所资助项目。

作者简介:黎学明(1967-),男,重庆人,重庆大学博士后,副教授。主要研究方向:应用电化学和材料化学。

形成多孔硅粉的比表面积增大。造成该现象原因可能与温度越高,反应物扩散到达硅粉表面的速度越快,进而形成数量更多的细微孔洞有关。图1给出了36℃时获得的多孔硅粉累积孔容 PV 随孔径 D 的变化关系。当孔径较大时,其累积孔体积变化较小,相应的曲线变化较为平坦;随着孔径变小,累积孔体积急剧增加,特别是当孔径小于100 Å时,其曲线变化几乎呈指数关系,即金属硅粉化学浸蚀处理后,比表面积显著增大是由于产生了大量的纳米孔洞所致。

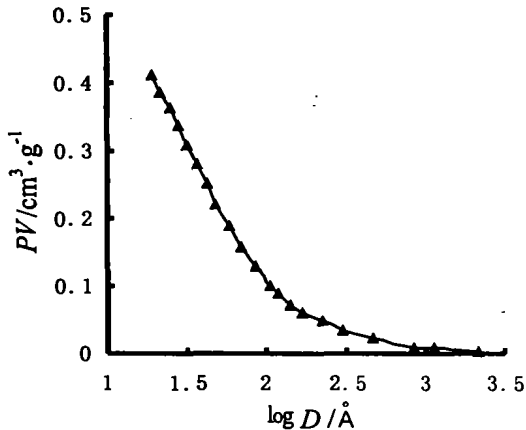


图1 36℃制备的多孔硅粉吸附累积孔容 PV 随孔径 D 的变化

2.2 化学浸蚀温度对多孔硅粉表面结构及形貌的影响

图2-4给出了SEM对金属硅粉在化学浸蚀前后的表面结构和形貌变化图。由图可清楚的看出:金属硅粉表面比较致密,几乎没有孔洞存在;但经过化学浸蚀后,表面孔洞数量显著增加;且温度越高,孔洞数量越多,相应的比表面积更大。这与BET测试结果是相一致的。图5进一步给出了STM的观测结果,发现采用化学浸蚀制备的多孔硅粉表面含有大量直径和深度均为几十个纳米的细微孔洞,使硅粉具备纳米材料的一些性质。



图2 金属硅粉的SEM图



图3 20℃制备的多孔硅粉的SEM图



图4 36℃制备的金孔硅粉的SEM图

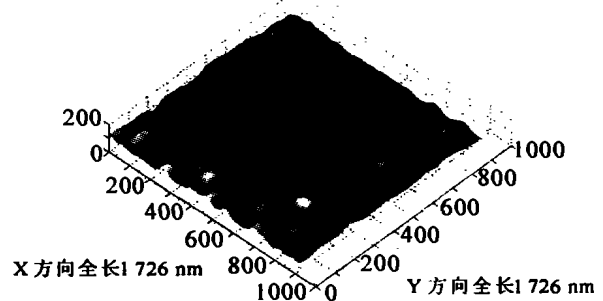
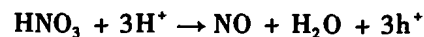
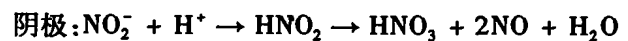
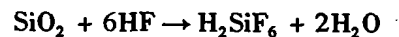
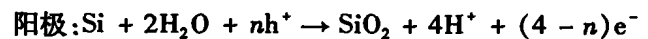


图5 36℃制备的多孔硅粉的STM

2.3 化学浸蚀反应机理探讨

作为一种多晶材料,金属硅粉表面不同区域处的电极电位是不一样的。一旦硅粉与化学浸蚀液接触,这些电极电位不同的区域将构成局部阳极和局部阴极,并发生电化学腐蚀。根据 Tzenov N 等^[9]对单晶硅片化学浸蚀的研究结果和本实验化学浸蚀液的组成情况,可知其反应过程可能为



式中 n 表示溶解一个硅原子所需的空穴载流子的数目。

由上式可知,局部阳极发生的是硅粉的溶解,同时会消耗由阴极迁移而来的空穴,氧化形成的 SiO_2 在 HF

的作用下变为氟硅酸;局部阴极发生的是亚硝酸的歧化反应和硝酸的还原,反应会产生空穴载流子并迁移到局部阳极;为了加速硝酸的阴极还原反应,需要采取有效措施移走还原产物 NO,如搅拌反应溶液等。

3 结论

笔者考察了化学浸蚀温度对多孔硅粉比表面积、孔径分布、表面结构形貌等理化性质的影响。实验结果表明:金属硅粉经化学浸蚀后,可以得到有纳米孔洞数量较多、比表面积较大的多孔硅粉;且浸蚀温度越高,纳米孔洞数量和比表面积也随之增大。

参考文献:

- [1] CANHAM L T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers[J]. Appl. Phys. Lett., 1990,57(10):1 046 - 1 048.
- [2] CANHAM L T, REEVES C L, NEWAY J P, et al. Derivatized mesoporous silicon with dramatically improved stability in simulated Human blood plasma[J]. Adv. Mater., 1999, 11(18): 1 505 - 1 507.
- [3] BARBOUR J C, DIMOS D, GUILINGER T R, et al. Control of photoluminescence from porous silicon[J]. Nanotech-

nology, 1992,3: 202 - 204.

- [4] KELLY M T, CHUN J K M, BOCARSLY A B. High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon[J]. Appl. Phys. Lett., 1994,64(13):1 693 - 1 695.
- [5] TSAI C, LI K H, SARATHY J. Thermal treatment studies of the photoluminescence intensity of porous silicon[J]. Appl. Phys. Lett., 1991,59(22): 2 814 - 2 816.
- [6] FATHAUER R W, GEORGE T, KSENDZOV A, et al. Visible luminescence from silicon wafers subjected stain etches [J]. Appl. Phys. Lett., 1992,60(8):995 - 997.
- [7] KOVALEV D, YU V, TIMOSHENKO, et al. Strong explosive interaction of hydrogenated porous silicon with oxygen at cryogenic temperatures [J]. Phys. Rev. Lett., 2001, 87(6): 1 - 4.
- [8] MIKULEC F V, KIRLAND J D, SAILOR M J. Explosive nanocrystalline porous silicon and its use in atomic emission spectroscopy[J]. Adv. Mater., 2002,14(1): 38 - 41.
- [9] DIMOVA-MALINOVSKA D, SENDOVA-VASSILEVAM, TZENOV N, et al. Preparation of thin porous silicon layers by stain etching[J]. Thin Solid Films, 1997, 297: 9 - 12

Effect of the Temperature on Properties of Porous Silicon Powder in Chemical Etching Process

LI XUE-ming¹, PAN Jin¹, DU Jun¹, YU WEI-e², NIE FU-de²

(1. Department of Applied Chemistry, Chongqing University, Chongqing 40044, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: As a novel functional material, porous silicon constituted by a nano-crystalline skeleton (quantum sponge) immersed in networks of pore, has a very large internal surface area and good biocompatibility. Because porous silicon can be easily synthesized directly by electrochemical anodization or chemical etching methods, it seems ideal for Si-based opto-electronic devices, biological and chemical sensors, new material support, biocompatible materials and in vivo electronics etc. The porous silicon powder is formed by chemical etching process, and the effect of temperature on the properties of porous silicon powder is also studied. By BET, SEM and STM, the properties of the porous silicon powder such as specific surface area, structure, morphology, poresize distribution are measured. The experimental results show that there are a lot of pores with diameters in the range of 1 ~ 100 nm in porous silicon powder, and the specific surface area increase obviously with higher chemical etching temperature.

Key words: chemical etching; porous silicon; nano-structured material

(责任编辑 吕赛英)