

在单晶硅片上直接电化学沉积制备镍反 opal 光子晶体*

许 静

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要:采用电化学沉积工艺直接向组装在单晶硅片上的聚苯乙烯胶体晶体中填充金属 Ni, 成功制备了 Ni 的反 opal 光子晶体。采用线性扫描伏安法研究了单晶硅表面的化学刻蚀对 Ni 的电化学沉积过程的影响, 并采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射等对 Ni 反 opal 光子晶体的形貌和结构进行了观察分析, 对其光学性能进行了初步研究。研究表明, 对单晶硅片表面进行化学刻蚀有利于金属 Ni 的电化学沉积; 在 PS 胶体晶体模板中电化学生长的金属 Ni 呈多晶状态, 去除模板后形成了金属 Ni 的有序多孔结构。

关键词:光子晶体; 电化学沉积; Ni 反 opal

中图分类号: P353 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-2486(2012)05-0036-04

Fabrication of Ni inverse opal photonic crystals on silicon wafer by electrodeposition

XU Jing

(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Electrodeposition was used to fill the voids of PS colloidal crystals on silicon wafer with Ni and Ni inverse opal was obtained. The influence of chemical etching of silicon wafer on the electrodeposition of Ni was studied by using cyclic voltammetry scan. The resulted Ni inverse opal was characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. It showed that chemical etching of silicon surface is beneficial for the deposition of Ni on silicon wafer. Ni grown in the voids of PS colloidal crystals is the polycrystalline phase and the ordered porous structure of Ni is formed after the removing of the PS template.

Key words: photonic crystals; electrodeposition; Ni inverse opal

热光伏系统(TPV)是将高温辐射体的红外热辐射通过半导体 p-n 结直接转换成电能的装置, 具有理论效率高、能量输出密度大、可用热源多、可便携、无机械部件、可靠性高、将热能利用与发电相结合等独特优点^[1-2], 在民用发电、废热利用、太阳能光电转换系统、空间探测器能源系统等民用、军用及尖端科研领域中具有很大的应用潜力。目前, 如何通过辐射光谱选择性控制来提高热光伏系统的转换效率成为热光伏技术实用化的关键。近年来的研究表明^[3-4], 利用金属三维光子晶体结构控制辐射光谱的选择性是提高热光伏系统转换效率的重要途径之一。此外, 具有周期性多孔结构的金属反 opal 光子晶体还可应用于高效光源、化学传感和探测、声阻尼材料、催化材料和电池电极材料等。

制备金属反 opal 光子晶体通常以苯乙烯胶体晶体为模板, 采用纳米晶烧结法、化学浴法、电化学沉积法、化学气相沉积法等向模板中填充金

属或其先驱体, 然后再除去模板并将先驱体转化为金属^[5-6]。在这些填充方法中, 电化学沉积法具有可使填充物从模板底部向顶部沉积生长, 且沉积厚度可通过电化学工艺自如调控等优点而应用最广。目前, 文献报道的电化学方法^[3]都必须采用导电性能良好的衬底, 如表面镀有金膜的硅片。在硅片上镀金不仅增大了工艺难度和成本, 而且由于金的疏水性, 聚苯乙烯微球乳液在金表面不易组装形成高质量的胶体晶体模板。显然, 直接在单晶硅片上采用电化学方法来构建金属的反 opal 光子晶体不仅将显著降低工艺成本和难度, 对于相关金属光子晶体结构的器件化研究也极为有利。由于硅本身的导电性较差, 表面覆盖有苯乙烯胶体晶体模板后更增大了其电阻, 因此, 目前虽然有不少在硅电极上沉积金属膜^[7]的研究, 但迄今为止, 尚无采用电化学沉积工艺直接在硅片上制备金属光子晶体的报道。本文直接在单晶硅片上通过电化学沉积金属 Ni 成功获得了 Ni

* 收稿日期: 2012-03-27

基金项目: 国家部委资助项目

作者简介: 许静(1971—), 女, 河南信阳人, 副教授, 博士, E-mail: xujin503@163.com

的反 opal 光子晶体。该法对于其他金属光子晶体结构的制备也有一定的借鉴性。

1 实验

1.1 苯乙烯(PS)胶体晶体模板的制备

选用衡阳科晶生产的 N 型抛光硅片 $<100>$ 为衬底(电阻率 45 - 50),使用前硅片经硫酸和双氧水的混合溶液(3:1)煮沸 10min,再用去离子水清洗干净,然后用高纯氮气吹干。苯乙烯微球为本实验室自制的,平均粒径约 300nm。

采用垂直沉积法^[4]制备 PS 胶体晶体,实验方法如下:以去离子水为分散剂,将苯乙烯微球配制成质量浓度为 0.5% 的悬浊液,然后将硅片衬底垂直插入悬浊液中,约 10h 后,随着溶剂的挥发,悬浊液在衬底上干燥成膜。由 300nm 左右的苯乙烯微球组装的胶体晶体薄膜呈粉红色。

1.2 电化学沉积金属 Ni

(1) 仪器与装置

电化学实验采用的仪器为 Autolab 电化学工作站(瑞士)。电解池用聚四氟乙烯材料加工而成,体积约 20ml。采用三电极体系:沉积有 PS 胶体晶体模板的硅片为工作电极,安装于电解池底部小圆孔中,电极面积约为 0.636cm^2 。金属镍片为对电极,参比电极为饱和甘汞电极 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$ (SCE)。实验时,以碘钨灯为光源,对电解池底部的硅片进行照射。

(2) 电解液的配制

分别称取 NiSO_4 、 H_3BO_3 、 NiCl_2 各 2.5g、3g、0.3g,溶于 100ml 去离子水中配制成金属镍的电解液。

(3) 实验过程

实验前,将工作电极(硅片或沉积有 PS 胶体晶体模板的硅片)先用 HF 和过量 NH_4F 组成的缓冲刻蚀溶液进行化学刻蚀,然后再用去离子水冲洗干净备用。将预处理过的硅片电极安装到电解池中,加入电解液,以碘钨灯为光源,选用线性扫描伏安法研究金属 Ni 的电化学沉积过程,采用恒电压法实现金属 Ni 的沉积。

1.3 PS 模板的去除

将 PS-Ni 复合 opal 浸泡在四氢呋喃溶液中,24h 左右即可除去 PS 模板,得到有序多孔 Ni 的反 opal 光子晶体。

1.4 测试和表征

采用德国生产的 D8 - Advance X 射线衍射仪(XRD)进行晶体的结构分析;采用 KYKY2000 型

扫描电子显微镜(SEM)进行样品的显微形貌扫描分析;采用 Lamda900 型光谱仪测试光子晶体样品的反射光谱。

2 结果与讨论

2.1 单晶硅表面化学刻蚀对 Ni 的电化学沉积过程的影响

采用 HF 和过量 NH_4F 组成的缓冲刻蚀溶液对硅片进行化学刻蚀处理主要是去除硅片表层的氧化物。光照下,未经化学刻蚀和经化学刻蚀过的单晶硅片电极在金属 Ni 的电解液中的循环伏安图分别如图 1(a)和 1(b)所示。由图可见,经刻蚀的硅片在 -0.7V 左右电流开始明显下降,说明发生了 Ni^{2+} 的还原反应,此后电流持续下降且没有回升;在电位回扫过程中,分别在 $+0.75\text{V}$ 和 $+1.75\text{V}$ 左右观察到明显的氧化峰, $+0.75\text{V}$ 的氧化峰与金属 Ni 的氧化有关,所加电位继续正移至 $+1.75\text{V}$ 时,电极表面开始析氧。而未经刻蚀的硅片在电位循环扫描过程中无明显的电流变化,说明没有发生任何氧化还原反应。从实验现象来看,经化学刻蚀过的单晶硅片电极表面有明显的金属光泽的薄膜生成,而未经刻蚀的硅片电极表面无任何物质生成。由此可见,硅片表面的化学状态对金属 Ni 的电化学沉积过程有重要影响,只有去除了硅片表面的氧化物,金属 Ni 才能够在硅片表面顺利生长。

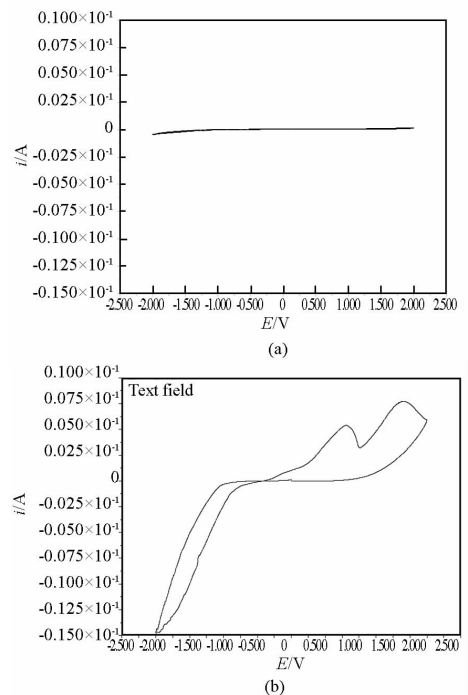


图1 未经化学刻蚀(a)和经化学刻蚀过(b)的单晶硅电极的循环伏安图

Fig. 1 Cyclic Voltammetry (CV) curves of the Si electrode before (a) and after (b) chemical etching

2.2 微观形貌分析

图 2(a)是制备的 PS 胶体晶体的扫描电镜照片,在平行于衬底方向,二氧化硅微球在大面积范围内按同一方向规整排列,是长程有序的,排列方式呈规整的三角形,三角形排列方式可能对应于类面心立方结构的(111)面;从照片上还可以观察到样品的边缘部分,规整排列的微球厚度大概在十层左右。填充 Ni 后的光子晶体样品的电镜照片如图 2(b)所示,微球表面变得粗糙,为一层均匀连续的 Ni 薄膜所覆盖,微球之间的空隙也几乎被填满,但微球的轮廓依稀可辨。

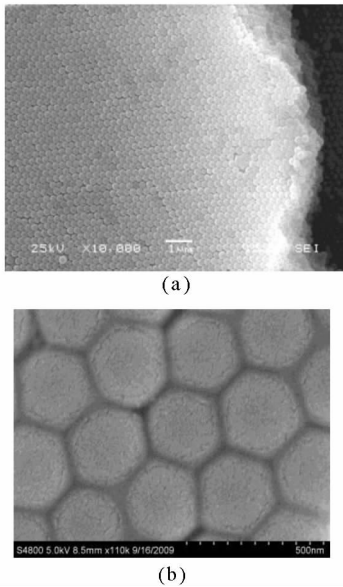


图 2 PS 胶体晶体(a)和胶体晶体中填充 Ni 后(b)的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM pictures of PS colloidal crystals before (a) and after electrodeposition of Ni (b)

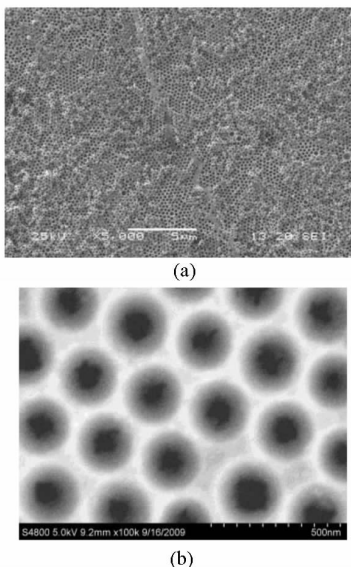


图 3 Ni 反 opal 光子晶体样品的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM pictures of Ni inverse opal

图 3 所示是去除 PS 模板后获得样品的电镜照片,图 3(a)是样品表面经打磨后的电镜照片,可见孔的直径约 300nm,排列长程有序,且孔之间已形成了连续的网络。图 3(b)则反映了样品底层即样品与硅衬底相结合部分的形貌,可见本实验条件下电化学生长的金属 Ni 颗粒非常细致,这不仅表明了 Ni 颗粒在 PS 胶体晶体模板的填充是均匀致密的,而且还证实了本实验条件下 Ni 是从胶体晶体模板底部向顶部沉积生长的,这是由电沉积的特点决定的。

2.3 结构分析

图 4 是采用恒压法在抛光硅片上制备的 Ni 反 opal 的 XRD 图谱。在 $2\theta = 44.497^\circ$ 、 51.851° 、 76.383° 等处有明显的金属 Ni 的衍射峰,分别对应于金属 Ni 的(111)、(200)、(220)等晶面,说明本实验条件下电沉积的 Ni 以多晶形式存在。但是, Ni 的衍射峰都很微弱,峰形有一定程度的展宽,这可能是由本实验室条件下沉积的 Ni 结晶程度不高造成的,也可能是 Ni 的颗粒细小造成的。在 $2\theta = 58^\circ$ 处的衍射峰则是衬底单晶硅的衍射峰。

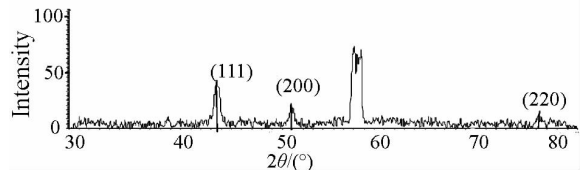


图 4 Ni 反 opal 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of Ni inverse opal

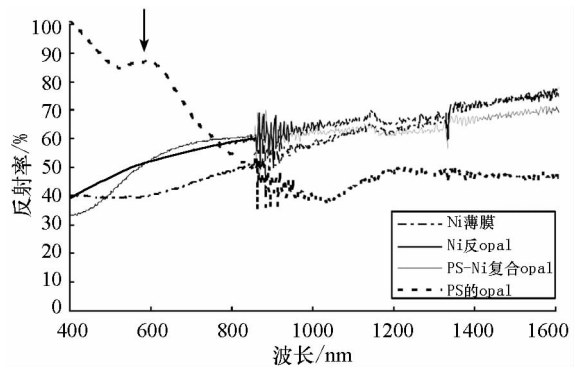


图 5 PS opal 和 Ni 反 opal 的反射光谱

Fig. 5 Reflectance spectrum of PS opal and Ni inverse opal

2.4 光学性能分析

采用 Lambda900 型光谱仪测试了光子晶体样品的反射光谱,所有光谱测试时均将入射光调整至垂直于样品的上表面,即从 $\langle 111 \rangle$ 面入射。图 5 分别是直径 300nm 的 PS 微球组成的 opal 光子晶体及其制备的 Ni 反 opal 光子晶体的反射光谱。PS 的 opal 光子晶体在 600nm 左右有明显的

布拉格反射峰(图中箭头所示),证明了 opal 样品具有规整的有序结构和显著的光子带隙特征。

根据布拉格定律,可计算出 opal 光子晶体反射光谱的中心波长:

$$\lambda = 2 d_{111} (\varepsilon_e - \cos^2 \theta)^{1/2} \quad (1)$$

其中 d 为 $\langle 111 \rangle$ 面晶面间距,对 fcc 结构, $d = 0.816a$, a 为球直径, θ 为入射光与样品表面的夹角(在空气中), ε_e 为样品的有效电介质常数,可按下式估算:

$$\varepsilon_e = f_1 \varepsilon_{\text{PS}} + f_2 \varepsilon_{\text{air}} \quad (2)$$

ε_{PS} 、 ε_{air} 分别为 PS 和空气的介电常数; f_1 、 f_2 分别为 PS 微球和空气占光子晶体总体积的百分比,且 $f_1 + f_2 = 1$ 。

对于本文中的 PS 光子晶体, $f_1 \approx 76\%$, $f_2 \approx 24\%$, $\varepsilon_{\text{PS}} = 1.5$, $\varepsilon_{\text{air}} = 1$, 微球粒径 a 为 300nm,代入式(1)可得反射峰位置 $\lambda_{\text{PS}} \approx 575\text{nm}$, 实验值为 586nm,与计算值基本吻合。

值得注意的是,无论是 PS-Ni 复合 opal 光子晶体还是 Ni 反 opal 光子晶体的反射光谱中,均没有发现明显的光子晶体的布拉格反射峰,该现象在其他金属反 Opal^[8](如钨的反 opal)的研究中较为普遍,其主要原因如下:金属 Ni 在可见和近红外区具有较高的吸收,当金属 Ni 的填充率较高时,表层金属 Ni 的高吸收阻止了光子进入反 opal 结构的内部,从而导致了光子晶体初始禁带结构的破坏,因而观察不到光子晶体禁带的特征反射峰。此时,电磁波在 Ni 反 Opal 结构中的传播更类似于在单个金属 Ni 的球形空心腔结构中的传播行为,而与其三维有序结构无关。这种现象证明了采用本文工艺向 PSopal 中电化学沉积 Ni 具有较高的填充率。

图 5 还展示了单晶硅片上直接电化学沉积制备的金属 Ni 薄膜的反射光谱,可见在 1200 ~ 1600nm 范围, Ni 反 opal 的反射光谱形状和反射率与 Ni 膜较为接近,但在 400 ~ 1200nm 范围,二者形状有较大差别,前者的反射率也略高于 Ni 膜。这种差别是与 Ni 反 opal 中的球形腔结构有关,还是与 Ni 反 opal 结构的周期性金属表面结构有关,还有待于深入的研究。

3 结 论

采用溶剂蒸发法在单晶硅片上将单分散聚苯乙烯微球组装成胶体晶体,并采用电化学沉积直接向胶体微球的空隙中填充金属 Ni,去除模板后获得了金属 Ni 的反 opal 结构。研究表明,单晶硅表面的化学刻蚀对 Ni 的电化学沉积过程有重要影响;本实验条件下电化学沉积的金属 Ni 以多晶形式存在,颗粒细致,填充均匀致密,具有从胶体晶体模板底部向顶部沉积生长的显著特点。采用电化学沉积工艺直接在硅片上制备金属 Ni 光子晶体结构,不仅对于其他金属光子晶体的制备有一定的借鉴性,也可为金属光子晶体结构的器件化研究提供新的途径。

参考文献 (References)

- [1] 陈雪,宣益民. 热光伏技术基本原理与研究进展 [J]. 半导体光电, 2006, 27(4): 353-358.
CHEN Xue, XUAN Yimin. Principle and progress on thermophotovoltaic technology [J]. Semiconductor Optoelectronics, 2006, 27(4): 353-358. (in Chinese)
- [2] 方思麟,于书文,刘维峰,等. 基于 III-V 族半导体材料的热光伏电池研究进展 [J]. 半导体技术, 2008, 33(8): 649-653.
FANG Silin, YU Shuwen, LIU Weifeng, et al. Recent development of TPV based on III-V group semiconductor materials [J]. Semiconductor Technology, 2008, 33(8): 649-653. (in Chinese)
- [3] Yu X, Lee Y J, Furstenberg R, et al. Filling fraction dependent properties of inverse opal metallic photonic crystals [J]. Advanced Materials, 2007, 19, 1689-1692.
- [4] Li Y, Xie K, Xu J, et al. Mid infrared bandgap properties of 3-dimensional silicon inverse opal photonic crystal [J]. Applied Physics A Materials Science & Processing, 2010, 99(1): 117-123.
- [5] Norris D J, Vlasov Y A. Chemical approaches to three-dimensional semiconductor photonic crystals [J]. Advanced Materials, 2001, 13(6): 371-376.
- [6] Xia Y, Gates B, Yin Y, et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications [J]. Advanced Materials, 2000, 12(10): 693-716.
- [7] Oskam G, Long J G, Natarajan A, et al. Electrochemical deposition of metals onto silicon [J]. J. Phys. D: Appl. Phys., 1998, 31: 1927-1949.
- [8] Freymann G V, John S. Tungsten inverse opals; the influence of absorption on the photonic band structure in the visible spectral region [J]. Applied Physics Letters, 2004, 84(2): 224-230.