

# 一种新的可擦除光电化学成像记录器及其液固结特性

李艳玲 陆雪标 邱明新

(上海激光技术研究所, 上海 200233)

张昌言 蔺恩惠

(西北师范大学 化学系, 兰州 730070)

## 提 要

本文首次用激光作激励光源, 在 P 型硅片上成功地进行了光电化学成像沉积, 得到层次清晰的图像。该沉积系统可望作为一种新的可擦除图像记录器。同时本文对该体系的液-固结特性进行了研究, 对影响成像沉积质量的因素进行了讨论。

关键词: 光电化学, 成像记录器。

## 一、引 言

在传统的卤素-银盐照相材料中, 卤化银要完成三个功能: 1. 保证光敏性; 2. 形成潜像; 3. 显现可见像。第三阶段的显像过程实际上就是金属银在照相底板上的催化沉积。从曝光到显像, 直至定影, 步骤繁琐不能一次完成, 而且银盐的价格昂贵, 所以长期以来人们一直在致力于探索一些其他“无银”方法进行照相。

半导体表面光电化学成像沉积是近几年兴起的一门新的照相技术, 已有人在 n 型 ZnO 半导体板上获得了清晰的图像沉积<sup>[1]</sup>, 它利用在一定的偏电压下, 先激励半导体电极表面少数载流子参加的反应。当光学图像投射到半导体/电解液界面时, 光照强的部位光生少数载流子浓度大, 表面沉积速率也大, 所以沉积膜层的厚度分布与光学图像的光强分布对应, 从而一步实现照相。

本文用白炽灯和  $Ar^+$  激光作激励光源, 首次对 P-Si/NiCl<sub>2</sub> 体系的光电化学成像沉积进行了研究, 同时对该体系的液-固结势垒与其他参量的关系进行了测量和分析。后者的研究旨在为成像沉积提供最佳参量。这一结果可用于图像的记录与集成电路及光栅的制备。

## 二、P-Si/NiCl<sub>2</sub> 界面的液固结势垒

半导体浸在电解质溶液中, 由于固/液界面发生电荷转移, 形成液固结, 它由三部分组成: 半导体表面的空间电荷层, 紧靠界面的 Helmholtz 层和溶液中的 Gouy-Champan 层。当

电解液浓度大于  $0.1 \text{ mol/l}$  时, Gouy-Champan 层可忽略, 液固结势垒  $V_{LS}$  为:

$$V_{LS} = V_s + V_H, \quad (1)$$

其中  $V_s$  为半导体表面空间电荷层势垒,  $V_H$  为 Helmholtz 层势垒。  $V_H$  可表示为<sup>[2]</sup>

$$V_H = \frac{B}{|e|} - \frac{2.3}{|e|} KT (pH). \quad (2)$$

$V_H$  对电子转移不敏感, 为 pH 值和温度的函数,  $B$  为与溶液浓度及半导体材料有关的常数。半导体空间电荷层势垒的厚度很大, 为 Helmholtz 层的  $10^3$  倍,  $V_s$  可表示为<sup>[3]</sup>

$$V_s = V_{s0} - \frac{KT}{|e|} \ln[1 + I_p f(W, \alpha, N_p, D_p)]. \quad (3)$$

式中  $V_{s0}$  为无光照时半导体空间电荷层势垒, 第二项为光生电势  $V_{ph}$ ,  $I_p$  为光强,  $f$  是空间电荷层厚度  $W$ , 半导体的光吸收系数  $\alpha$ , 掺杂浓度  $N_p$  及空穴扩散系数  $D_p$  的函数。

考虑到成像沉积时反极化电压正好大于液固结势垒, 即所谓极限电势, 这时暗电流较小, 而光电流及光沉积速率有一定的数值, 光电流密度  $J$  可表达为:

$$J = \sigma[\varepsilon - V_s - V_H]/L, \quad (4)$$

式中  $\varepsilon$  为外加偏压,  $L$  为溶液中两电极间的距离,  $\sigma$  为溶液电导率。

镍的沉积速率可表达成(5)式。(4)式与(5)式在弱光强下可表达为光强的线性函数。

$$R = \frac{58.69}{2N_0} \cdot \frac{J}{|e|} \quad (\text{g/s} \cdot \text{cm}^2), \quad (5)$$

式中  $N_0$  为阿佛加德罗常数,  $e$  为电子电荷。沉积速率取决于光强, 光照强的地方沉积速率大, 反之亦然, 形成成像沉积。由式所示, [沉积速率还与溶液浓度, 半导体掺杂浓度, 溶液温度及 pH 值有关。

### 三、实验和结果

本文的实验装置如图 1 所示。P 型硅半导体的背面先镀上一层镍导电层, 并用硅胶封住使导电层与溶液绝缘。铂片作硅片的对电极, 饱和甘汞电极作参考电极。光学图像投射

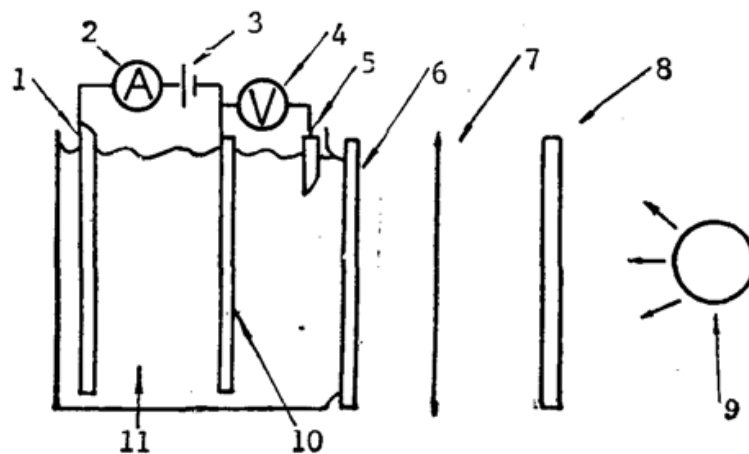


Fig. 1 Experimental set-up for imaging deposition.

- 1—Pt electrode; 2—galvanometer; 3—DC power supply; 4—potentiometer;  
5—saturated calomel electrode; 6—quartz window; 7—lens; 8—mask;  
9—light source; 10—silicon electrode; 11—electrolyte.

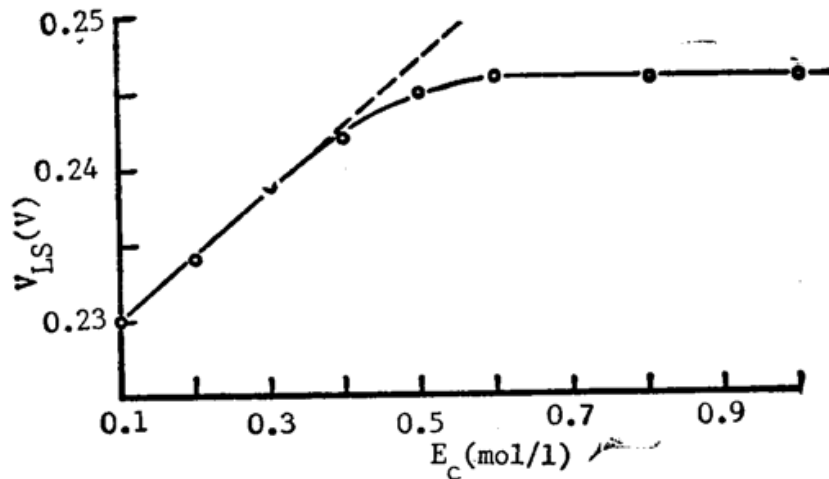


Fig. 2 Dependence of liquid-solid junction barrier potential on the concentration of electrolyte ( $N_p = 3.8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )

在硅/氯化镍溶液界面。无光照时,当硅片与铂对电极之间施加的反向偏压使回路电流为零时测得的外加偏压即为液固结势垒  $V_{LS}$ 。  $V_{LS}$  与光照时测得的无回路电流时的外加偏压之差值为光电势  $V_{ph}$ 。

图 2 给出在半导体掺杂浓度不变的条件下, P-Si/NiCl<sub>2</sub> 液固结势垒  $V_{LS}$  与电解液浓度  $E_c$  的关系。在  $E_c$  较小时,  $V_{LS}$  随  $E_c$  线性增加, 而当  $E_c$  较大时出现饱和。这是因为随着 NiCl<sub>2</sub> 浓度的增加, Ni<sup>2+</sup> 离子浓度呈饱和趋势, 液固结势垒与 Ni<sup>2+</sup> 离子浓度有关, 随 NiCl<sub>2</sub> 浓度的增加也呈饱和趋势。图 3 是在电解液浓度为 0.1 mol/l 时测得的液固势垒  $V_{LS}$  与半导体掺杂浓度  $N_p$  的关系曲线。  $V_{LS}$  随  $N_p$  的增大而单调增大。掺杂浓度的增加, 对 P 型半导体来说意味着空穴浓度的增加, 半导体的费米能级降低, 引起液固结势垒的增大, 最后达到饱和。

图 4 是在固定半导体掺杂浓度和电解液浓度的情况下测得的光电势  $V_{ph}$  与光照强度  $I_p$  的关系曲线。  $V_{ph}$  随  $I_p$  的增大而单调增大。由于光照时在半导体表面的空间电荷区内激发非平衡光生载流子, 在表面空间电荷区的内建电场作用下, 光生电子-空穴对发生分离, 使液固结势垒降低。弱光下  $V_{ph}$  与  $I_p$  近似线性关系, 强光下偏离了线性关系, 图 4 中的曲

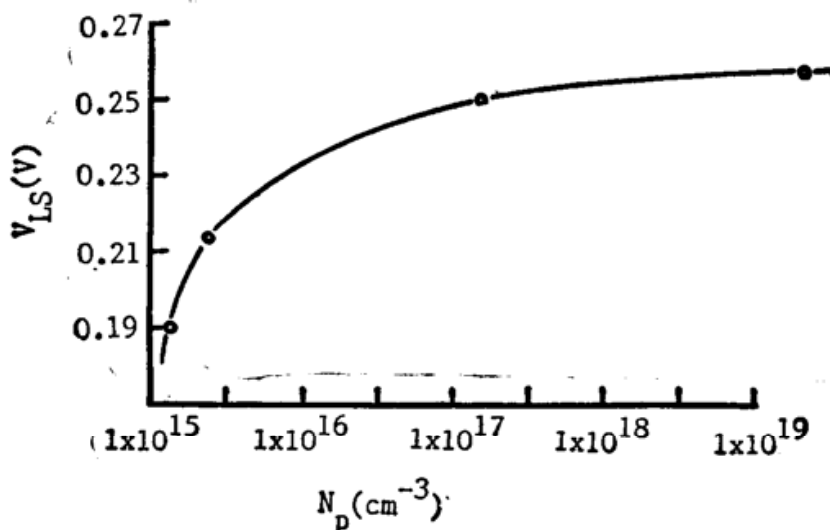


Fig. 3 Dependence of liquid-solid junction barrier potential on the doping concentration of the semiconductor ( $E_c = 0.1 \text{ mol/l}$ )

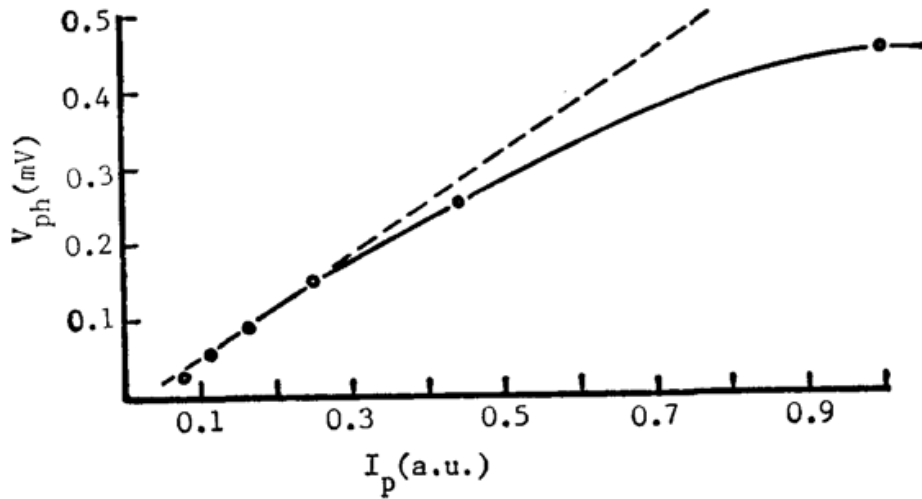


Fig. 4 Dependence of photo-potential on irradiated light intensity  
( $N_p = 3.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_c = 0.1 \text{ mol/l}$ )

线与公式(3)的结果一致。

由于 P-Si/NiCl<sub>2</sub> 液固结的内建电场是从硅指向溶液, 所以要在 P 型硅片表面实现少数载流子控制的光电化学成像沉积必须使硅片与铂电极之间施加的反向偏压  $\varepsilon$  (如图 1 所示) 足够大, 以抵消液固结的内建电场, 使半导体表面空间电荷层内的净电场由溶液指向半导体内, 从而使光生电子移向 P-Si/NiCl<sub>2</sub> 界面还原 Ni<sup>2+</sup> 离子。硅片表面的沉积反应为:



图 5 是在其它条件不变的情况下, 一分钟内镍膜沉积厚度与光照强度的关系曲线。沉积厚度随光强递增, 最后达到饱和, 这是因为光强较小时, 沉积速率较低, 而光强增大时, 沉积速率在起始的几秒钟内也变大, 但随着膜层的迅速增厚, 进入半导体内的光强却随之减弱, 沉积速率反而减小, 直至停止沉积。

图 6 是一组分别用白炽灯和扩束 Ar<sup>+</sup> 激光作照明光源, 在 P 型硅片上的成像沉积。所得像为正像, 即光照强的地方沉积厚度大, 反之亦然。图 7 是沉积镍膜的表面显微照片。

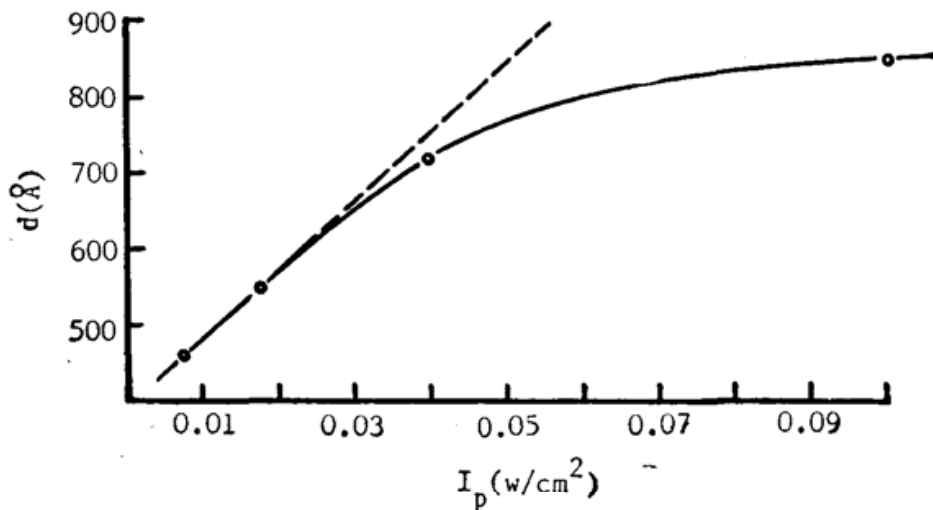


Fig. 5 Dependence of the thickness of deposited Ni film on irradiated light intensity within one minute with incandescent lamp as light source ( $N_p = 3.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_c = 0.1 \text{ mol/l}$ ),

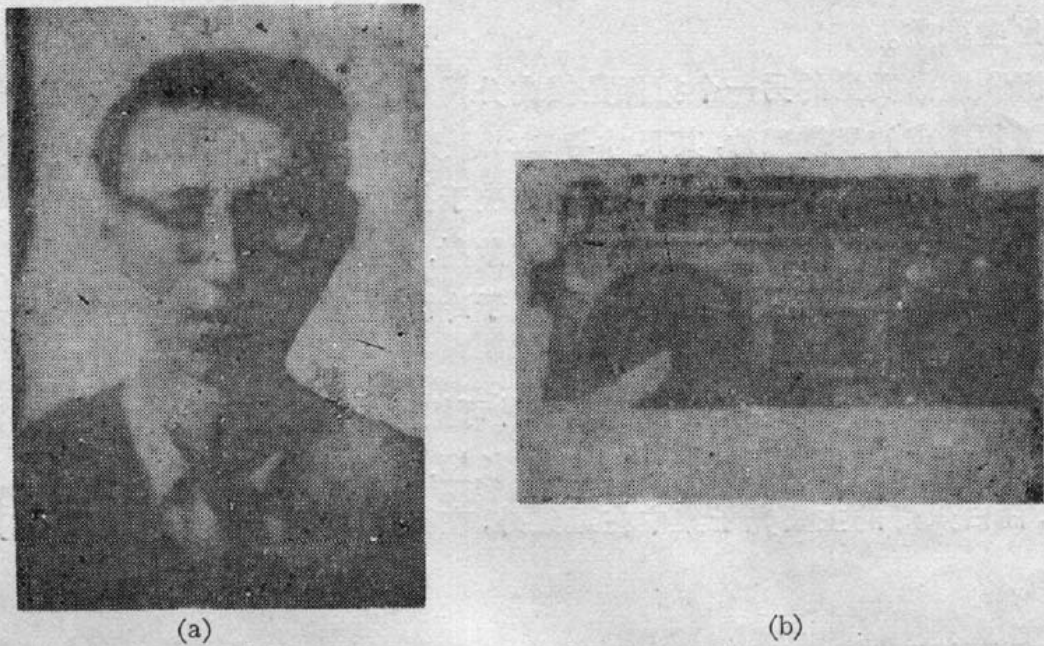


Fig. 6 Photograph of two image formed on two silicon singlecrystal electrode  
 a: incandescent lamp as light source; b:  $\text{Ar}^+$  laser as light source ( $I_p=0.04 \text{ W/cm}^2$ ,  
 $N_p=3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $E_c=0.1 \text{ mol/l}$ , deposition time=1 Min)

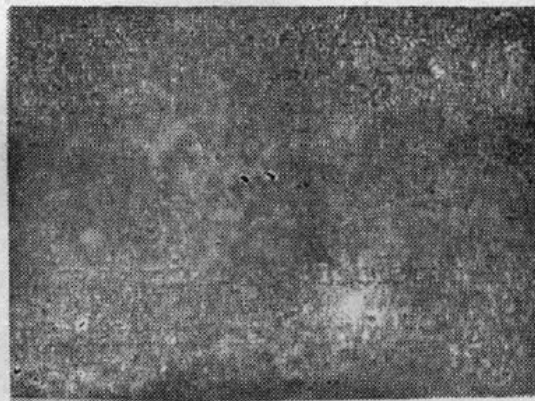


Fig. 7 Microscopic photograph of Ni film deposited  
 on silicon electrode ( $\times 2400$ )

#### 四、讨 论

P 型硅片上的成像沉积是在半导体/电解液界面处于“极限电势”下进行的, 这时界面电流除光电流外, 还有少量暗电流, 它起源于半导体无光照时平衡态少数载流子。提高 P 型半导体的掺杂浓度可降低暗电流, 但同时会使液固结势垒加大, 也即提高了沉积时的反向偏压, 则沉积的噪音(暗电流)也越大, 所以沉积时应对半导体的掺杂浓度和外加反向偏压作适当选择。此外, 沉积时间对图像的质量影响也较大。因为暗电流(即暗沉积)在沉积过程中基本保持不变, 而光电流(光沉积)随着沉积的进行而减小。沉积时间太短, 膜层厚度不足所显像, 沉积时间太长, 则膜层的厚度起伏不能反映光密度像中的光强起伏, 使

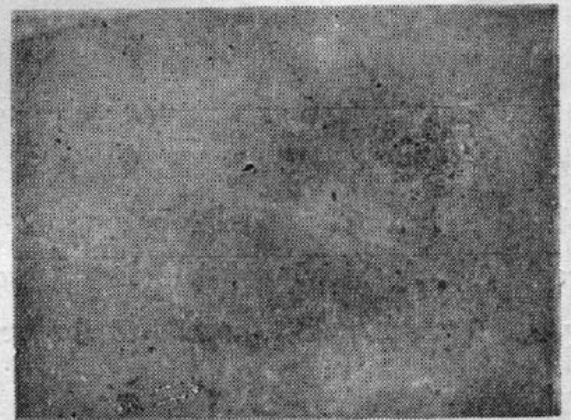


Fig. 8 Microscopic photograph of a deposited Ni spot with focused  $\text{Ar}^+$  laser as light source ( $\times 2400$ )

图像的对比度变差。

衡量沉积图像质量的另一个指标是横向分辨率。图 8 是硅片在聚焦  $\text{Ar}^+$  激光照射下产生的镍沉积斑点的显微照片,其尺寸与  $\text{Ar}^+$  激光的焦斑尺寸( $2W_0=10\mu\text{m}$ )基本一致,该结果说明光电化学成像沉积的分辨率主要取决于投射在硅片表面光密度像的分辨率。影响分辨率进一步提高的因素是光束在溶液中的散射,光生电子在半导体/电解液界面的扩散和沉积粒子的表面扩散。光电化学成像沉积属于冷沉积,其膜层的粘附性逊于一般的热沉积,但沉积图像经适当退火后可长期保存。

值得注意的是,光电化学成像沉积是一种可擦除的图像记录技术,只要把沉积时的外加偏压反接,即可擦除沉积的图像。 $\text{Ar}^+$  激光波长短,在硅片中的吸收系数大,光生载流子集中在硅表面,而白炽灯的主要光子集中在近红外,在硅片中穿透深,光生载流子分散,引起的噪音较大。

作者感谢陈逸清同志的有益讨论。

### 参 考 文 献

- [1] T. Inoue, A. Fujishima *et al.*; *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 1980, 127, No. 7, 1582.  
 [2] S. R. Morrison 著,赵璧英等译;《表面化学物理》,(北京大学出版社,北京,1984), 287。  
 [3] H. Reiss; *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, 1980, 125, No. 6, 937.

## A new erasable photoelectrochemical image recorder and its liquid-solid junction characteristic\*

LI YANLING, LU XUEBIAO, AND QIU MINGXIN

(Shanghai Institute of Laser Tehchnology, Shanghai 200233)

ZHANG CHANGYAN AND LIN EENHUI

(Department of Chemistry, North-west Normal University, Lanzhou 730070)

(Received 18 December 1989; revised 2 July 1990)

### Abstract

Laser is used as active light source for the first time in photoelectrochemical image deposition on P-type silicon substrate, and pictures with clear structures are obtained. This deposition system can be expected to be a new erasable picture recorder. Meanwhile, the liquid-solid junction characteristics of the depo-sition system are studied, and the factors affecting the quality of image deposition are discussed.

**Key words:** photoelectrochemistry, image recorder.

\* This project is supported by Naturel Science Foundation of China.